

00585



**ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE
METALOCARBENOS CÍCLICOS
Y SU PARTICIPACIÓN EN SISTEMAS AROMÁTICOS**

T E S I S

DOCTOR EN QUÍMICA

(QUÍMICA INORGÁNICA)

JORGE MORGADO MORENO

MÉXICO, D.F.

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

00585



**ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE
METALOCARBENOS CÍCLICOS
Y SU PARTICIPACIÓN EN SISTEMAS AROMÁTICOS**

T E S I S

DOCTOR EN QUÍMICA

(QUÍMICA INORGÁNICA)

JORGE MORGADO MORENO

JURADO:

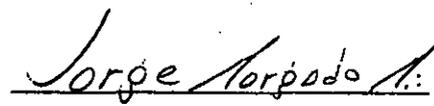
Presidente:	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Primer Vocal:	Dr. Cecilio Álvarez Toledano
Segundo Vocal:	Dr. Roberto Salcedo Pintos
Tercer Vocal:	Dr. Francisco Miguel de Jesús Castro Martínez
Secretario:	Dr. Juventino José García Alejandre
Primer Suplente:	Dr. Plinio Jesús Sosa Fernández
Segundo Suplente:	Dr. José Francisco Delgado Reyes

El presente trabajo de Tesis Doctoral se desarrollo en el Laboratorio 304 del departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema


Dr. José Antonio Chamizo Guerrero

Sustentante


M en C. Jorge Morgado Moreno

Life is what happens to you

While you're busy

Making others plans

(John Winston Lennon)

Índice

res → Resumen	
— Objetivos	
col = Metalocarbenos	1
Introducción	2
Objetivos	2
Metalocarbenos	3
Definición	3
Clasificación	4
Síntesis de metalocarbenos	7
Estructura y enlace	16
Propiedades espectroscópicas	20
Reactividad	21
Metalocarbenos como intermediarios de reacción y su participación en sistemas aromáticos	22
Referencias	29
col — 1,3-dialil-2-dimetilaminoimidazolidino como una fuente de metalocarbenos de Pd(II). Estructura molecular del <i>trans</i> -dicloro-bis(1,3-dialilimidazolidin-2-iliden)paladio(II) y cloro-tris(1,3-dialilimidazolidin-2-iliden)paladio(II)	33
Resumen	34

Introducción	34
Objetivos	35
Resultados y discusión	36
Sección experimental	57
Conclusiones	59
Referencias	60
CO3 — Síntesis y estructura de metalocarbenos de níquel(II)	61
preparados a partir de aminaes (1,3-disustituido-2-	
dimetilaminoimidazolidino)	
Resumen	62
Introducción	62
Objetivos	62
Resultados y discusión	63
Sección experimental	80
Conclusiones	82
Referencias	83
CO4 — Síntesis y estructura de cis-metalocarbenos de Paladio(II)	84
que contienen el ligante 1,3-Alilimidazolidin-2-ilideno.	
Estudio teórico de la transformación <i>trans</i> → <i>cis</i> en el	
sistema Pd-bis(carbeno)	
Resumen	85

Introducción	85
Objetivos	85
Resultados y discusión	86
Cálculos de orbitales moleculares	94
Sección experimental	113
Conclusiones	115
Referencias	116
Apéndice A	118
Apéndice B	119
Apéndice C	126

27X

Resumen

En este trabajo se presenta un procedimiento novedoso para preparar compuestos metal-carbeno (metalocarbenos).

Nuevos metalocarbenos de Paladio(II) y Níquel(II), que contienen el ligante 1,3-di(substituido)imidazolidin-2-ilideno ($\text{RNCH}_2\text{CH}_2(\text{R})\text{NC}$), abreviado como: L^{R} , donde R = Alil, para Pd(II) y Ni(II) o R = Propil, para Ni(II)), se prepararon y caracterizaron por espectroscopía de i.r., r.m.n. de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, análisis elemental de C, H y N, espectroscopía de masas y por difracción de rayos X.

Se observó el rearrreglo *trans* \rightarrow *cis* del compuesto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$. La estabilidad termodinámica relativa de los dos isómeros se calculó a través de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). Además, los resultados de DFT indican que el isómero *cis* es más estable que el *trans* por sólo 7.17 +/- 3.0 kcal/mol lo cual, concuerda con el rearrreglo observado. Esta isomerización se discute en términos de los orbitales moleculares calculados y de la transferencia de carga ligando a metal.

Debido a nuestro interés en la química de los metalocarbenos, utilizamos cálculos del tipo Hückel-Extendido (E-H) para analizar la participación de metalocarbenos en sistemas deslocalizados. El estudio se amplió a otros sistemas organometálicos. Los resultados de E-H sugieren que es posible evaluar, a través del concepto de dureza molecular, el grado de deslocalización y aromaticidad en diversos compuestos donde los metalocarbenos se encuentran involucrados.

Los resultados preliminares de este proyecto de investigación que se discuten en el capítulo uno se publicaron en: *Organometallics*. 1993, 12, 5005. Los del capítulo dos y tres en: *Transition Met. Chem.* 2000, 25, 161. Además, los del capítulo cuatro se enviaron a: *Inorg. Chem.* 2000.

Abstract

In this work a novel procedure on the preparation of metal-carbene compounds (metallocarbene) is described.

New Palladium(II) and Nickel(II) metallocarbene compounds containing the 1,3-di(substituted)imidazolidin-2-ylidene ligand (RNCH₂CH₂(R)NC:, abbreviated L^R, R = Allyl, with Pd(II) and Ni(II) or R = Propyl, with Ni(II)) were prepared and characterized by i.r. spectroscopy, ¹H, ¹³C{¹H} and ³¹P{¹H}-n.m.r., C, H and N microanalyses, mass spectra and X-ray study.

A *trans* → *cis* rearrangement of *trans*-[PdCl₂(L^{Allyl})₂] compound was observed. The relative thermodynamic stability of both isomers was calculated through density functional theory (DFT). Moreover, the DFT results indicates that the *cis* isomer is only 7.17 +/- 3.0 kcal/mol more stable than the *trans*; which is in agreement with the observed rearrangement. This isomerization is discussed in terms of the calculated molecular orbitals and ligand to metal charge transfers.

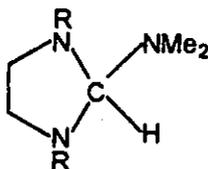
Due to our self-interest on the metalcarbene chemistry, The Extended-Hückel (E-H) calculations was used to analyze the participation of the metalcarbenes on deslocalized systems. The study was extended to other organometallic systems. Extended-Hückel suggests that it is possible to evaluate the extent of delocalization and aromaticity in several compounds where the metalcarbene compounds are involved through of hardness molecular concept.

Preliminaries results of this research project, discussed on chapter one, were published on *Organometallics*. 1993, 12, 5005. Results of chapters two and three on *Transition Met. Chem.* 2000, 25, 161. Furthermore, results of chapter four has been submitted: *Inorg. Chem.* 2000.

Objetivos

El presente trabajo, tiene como objetivo contribuir al conocimiento en el área de la química organometálica en lo referente a:

(a) El planteamiento de un método novedoso para preparar metalocarbenos a partir de materiales orgánicos como aminales*:



R = Alil, Propil

(b) El planteamiento de un procedimiento teórico para evaluar el carácter aromático de diversos metalaciclos en los cuales los metalocarbenos se encuentran involucrados.

*Aminales son diaminas *gem*, p.ej., la función aminal se caracteriza por la presencia de dos grupos amino mono- o di-sustituidas unidos al mismo átomo de carbono. Ver: Duhamel, L., in Patai, "The Chemistry of Functional Groups, Supplement F", Pt. 2, p. 849, Wiley, New York, 1982.

1 Capítulo

METALOCARBENOS

Introducción

Objetivos

Metalocarbenos

Definición

Clasificación

Síntesis de metalocarbenos

Estructura y enlace

Propiedades espectroscópicas

Reactividad

**Metalocarbenos como intermediarios de reacción
y su participación en sistemas aromáticos**

Referencias

Introducción

Los últimos treinta años han sido testigos de un extraordinario florecimiento en el campo de la Química Organometálica de los metales de transición la cual se reconoce como el puente entre la química orgánica y la química inorgánica¹.

Una de las propiedades más interesantes de los metales de transición es su capacidad para estabilizar moléculas de "vida" corta como ligantes en compuestos de coordinación. Esta propiedad, permite que moléculas altamente reactivas se puedan estudiar y caracterizar como parte de un compuesto que en principio es mucho más fácil de manejar.

El rápido desarrollo que se ha ido incrementando en esta área de la química claramente se demuestra con los compuestos conocidos como metalocarbenos (metal-carbeno) ejemplos de los cuales se conocen para la mayoría de los metales de transición. Así, estos compuestos se han transformado de curiosidades organometálicas en útiles materiales de síntesis en menos de tres décadas desde los primeros estudios de E.O. Fischer.

Objetivos

En este apartado, nuestro propósito es el de mostrar los aspectos más generales de los metalocarbenos, comenzando por su definición y clasificación. Después de presentar algunos métodos de síntesis, se abordan sus características estructurales para discutir cómo el fragmento carbénico se estabiliza por coordinación y examinar algunas de las evidencias espectroscópicas que nos ayudan en su formulación. Una vez familiarizados con estos compuestos finalizamos la sección mostrando, brevemente, algunos aspectos generales de su comportamiento químico.

Metalocarbenos

Definición

El término metalocarbenos se refiere a compuestos del tipo $L_nM:C(X)Y$, **1**, donde el fragmento carbénico ($:C(X)Y$) se encuentra coordinado, al menos en principio, mediante un doble enlace al centro metálico M, y L_n , representa a otros ligantes (moléculas o iones) coordinados a M. Los metalocarbenos, generalmente son especies neutras, aunque también se conocen especies catiónicas² y aniónicas³. El fragmento $:C(X)Y$, es neutro, dador de un par de electrones y ácido π .

Se conocen metalocarbenos estables para una gran parte de los elementos de la tabla periódica⁴⁻⁶ (Tabla 1.1.), donde X o Y o ambos en **1**, son elementos no metálicos como H, C, N, S y Cl. Esta característica no es mera coincidencia ya que como veremos más adelante, la interacción π que se presenta entre el átomo de carbono carbénico ($C_{\text{carbénico}}$) y los sustituyentes X o Y resulta ser un factor importante en la estabilidad del compuesto.

Tabla 1.1. Metales que forman metalocarbenos.

1																		18	
H	2																		He
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns													

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

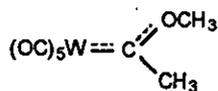
Clasificación

Generalmente los metalocarbenos se dividen en dos clases: los tipo Fischer y los tipo Schrock, llamados así en honor a sus descubridores. Sin embargo, en la literatura especializada⁷, con frecuencia se refieren a los primeros como compuestos metal-carbeno y a los segundos como alquilidenos debido a que estos últimos tienen uno o dos sustituyentes alquilo en el átomo de C_{carbénico}. Este tipo de nomenclatura⁸ es el más adecuado, ya que como se verá más adelante, hace hincapié en la diferencia fundamental de la reactividad que presentan estos compuestos.

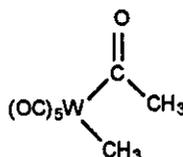
Sin embargo, aquí, utilizaremos el nombre genérico "metalocarbenos" para incluir a los dos tipos de compuestos con lo cual, queremos resaltar el hecho de que se trata de un fragmento carbénico (:C(X)Y) estabilizado por coordinación con un metal de transición

Metalocarbenos tipo Fischer⁹:

Alfred Maasböl y E.O. Fischer (Premio Nóbel de Química 1973) en 1964 informan que al tratar $W(CO)_6$ con $LiCH_3$ se produce un compuesto metal-acilato el cual, al ser protonado con HCl seguido de su alquilación con diazometano, da lugar a un producto inestable cuyo análisis y determinación de peso molecular indican que su composición es: $W(CO)_5C_3H_6O$. De la información espectroscópica de i.r y r.m.n. de protón dos estructuras fueron propuestas: un metalocarbeno hexacoordinado **2** y un compuesto acetil heptacoordinado **3**.



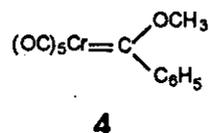
2



3

La naturaleza del compuesto **2** se confirmó posteriormente.

Los metalocarbenos tipo Fischer, son especies de 18 electrones en los cuales, el metal presenta estados de oxidación bajos (0, 1+ o 2+). Estos compuestos se encuentran estabilizados con diversos ligantes que tienen propiedades aceptoras pronunciadas (p.ej., monóxido de carbono), así como por la presencia de sustituyentes electronegativos unidos al átomo de C_{carbénico}. Un ejemplo representativo de este tipo de compuestos es el [(fenil)(metoxi)carbena]pentacarbonil cromo(0), 4, que es el primer metalcarbena que se caracterizó por difracción de rayos-X¹⁰.



Metalocarbenos tipo Schrock¹¹:

En 1973, en los laboratorios de la DuPont, Richard R. Schrock en su intento por preparar el compuesto pentaquisneopentiltantalato(V) de manera inesperada, en su lugar, obtiene el primer alquilideno¹² cuya identidad, reconoció rápidamente como se muestra en la Figura 1.1¹³.

106 Page No. TITLE Li.P. + Ta₂O₅ DATE 7-23-73

E 1338 Book No. PURPOSE Copy of Ta.P.?

P = neopentyl

(2) .5g Ta₂O₅ and .17g Li.P in 4 ml pentane placed wrapped in foil for 24 hr. Filtered to give a small amount of white solid which gave a very strong Cl⁻ test @ 14.0g. Orange filtrate stood overnight. wrapped in foil for 24 hr. but no additional solid formed. Stripped to yield an orange solid.

Now series 238 shows Cl_{1.5}'s close to those in Li neopentyl (237c1). Addition of Li neopentyl gave similar spectrum implying exchange. Only one different peak found in second case, others relatively unshifted.

* 9/11 - Now # 237c1' shows exchange prod. not likely

(b) Repeat @ 1.0g Ta₂O₅ & .34g Li.P standing 24 hr.

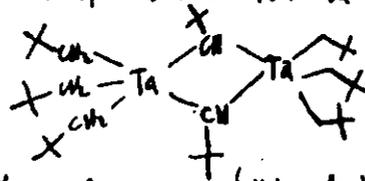
Filtration gave .19g LiCl (4.46 mmoles).

Stripping gave .85g orange solid (10661-1). Combined above product and sublimation attempted at 50°C, .5 μ.

Solid melted & sublimed to yield .3g orange sublimate @ mmr # 237d1 - unchanged.

Sent down for mass spec. A sample sent to chromatogram.

Mass spec shows 464 in the main. Could be



This is consistent with mmr: 1:27.6:9.

220 MHz (21501) very good show.

3.0-2.25; no 1.0, 1.0!!

Plus

(c) Up the scale (11.1 mmoles)

1.75g Li.P + 5.15g Ta₂O₅ 24 hr. - 50 ml pentane.

Filtration gave 1.06g LiCl (25.5 mmoles). Volume reduction to 5 ml gave orange crystals. known to C.F. & filtered (fine) and stood at -20°C overnight. A 6 ml volume gave orange

M.W. crystals; 4 ml gave 2.5g orange crystals. strip gave 1.8g; 464.5. Std 4.3g (84%) shows must be manipulation in volatility not great.

Md. wt (theoretical) = 472. Anal. Calcd for Ta₂O₅ Hg: C, 51.92; H, 4.11; Ta, 30.95.

EXPERIMENTER

R. Schrock

DATE 5-7-73 42.77

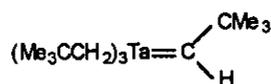
WITNESSED BY

J. J. 206c

DATE 12 10-73

Figura 1.1. Una de las páginas de la bitácora de laboratorio de R.R. Schrock.

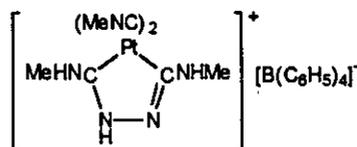
Los metalocarbenos tipo Schrock son especies de 10 a 16 electrones en los cuales, el metal presenta altos estados de oxidación (3+). Estos compuestos se encuentran estabilizados con ligantes que tienen propiedades dadoras pronunciadas (p.ej., el anión ciclopentadienuro), así como por la presencia de átomos de C y/o H como sustituyentes unidos al C_{carbénico}. Un ejemplo representativo de este tipo de compuestos es el [(tri-neopentil)(terbutil)iliden] tantalato(III), **5** (ver figura 1.1.).



5

Síntesis de metalocarbenos

A pesar de que el primer metalocarbeno **6**, se preparó en 1915 por Chugaev y Skanavy, éste no fue reconocido como tal sino hasta después de 50 años¹⁴



6

El interés en este tipo de compuestos, comienza con la síntesis directa y sistemática del primer metalocarbeno estable realizada por Fischer y Maasböl en 1964⁹ a partir del cual, se han desarrollado diversos métodos para preparar metalocarbenos.

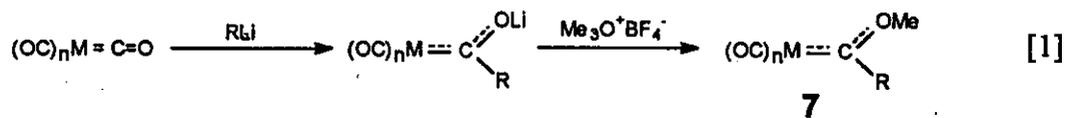
En este trabajo, se han seleccionado algunas estrategias de entre las muchas que se presentan en la literatura¹⁵, las cuales las podemos clasificar en tres grupos:

- a) *Precursores M-C.*
- b) *Precursores orgánicos.*
- c) *Transformación de un metalocarbeno en otro.*

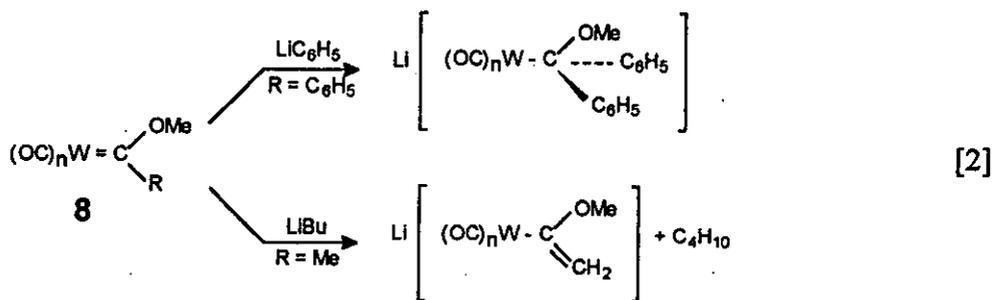
a) *Precursores M-C:*

Consideremos como material de partida un carbonilo metálico $[M(CO)_n]$. Cálculos semiempíricos de orbitales moleculares, indican que el átomo de carbono del CO se vuelve más positivo, si se compara con el CO libre, debido a la formación de un enlace metal-carbonilo con lo cual, el carbono del grupo CO es más susceptible a los ataques nucleofílicos¹⁶.

Aprovechando esta situación, en este método el ligante CO se convierte en un alcóxi- o arilóxicarbeno **7** mediante las adiciones sucesivas, a bajas temperaturas, de un nucleófilo, :Nu, (p.ej., LiR, un alquil litio) y un electrófilo, +E, (p.ej., $[Me_3O]^+BF_4^-$, alquilación con sales de oxonio), [1].

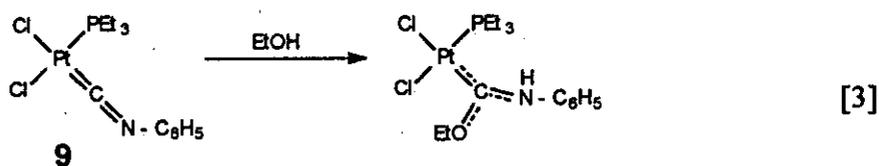


De cálculos de orbitales moleculares se sigue que el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) se encuentra energéticamente aislado y espacialmente localizado predominantemente en el átomo de carbono carbénico¹⁷ así, cuando el metalcarbano $(OC)_nM:C(OMe)R$ **8** se trata con LiR, este LiR no se adiciona en ninguno de los otros átomos de carbono de los demás carbonilos, en su lugar, la adición se lleva a cabo en el átomo de carbono carbénico para dar, por ejemplo: pentacarbonil[difenil(metóxi)metil]tungstenato. (1-) $[R = C_6H_5]$ ¹⁸ y un metalcarbano aniónico $[R = Me]$ ¹⁹, [2].

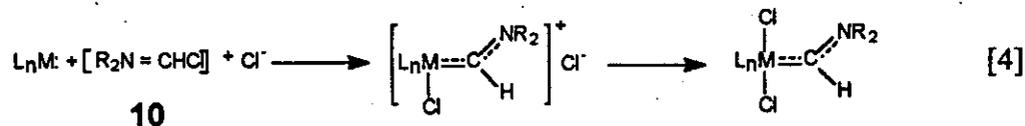


Así, aunque se conocen algunos ejemplos²⁰ de bis(carbenos) preparados a partir de carbonilos metálicos, estos compuestos usualmente no se preparan por este método.

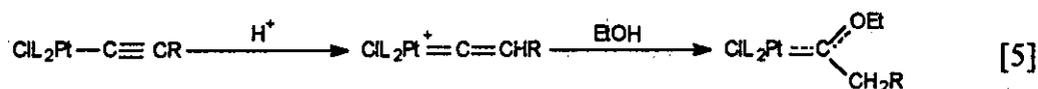
El grupo isonitrilo coordinado a metales de transición **9** reacciona con alcoholes y aminas primarias entre otros ligantes para producir alcoxi- y diaminometalocarbenos respectivamente, [3]. A través de esta ruta de síntesis se preparó el primer metalocarbeno conocido como la sal de Chugaev.



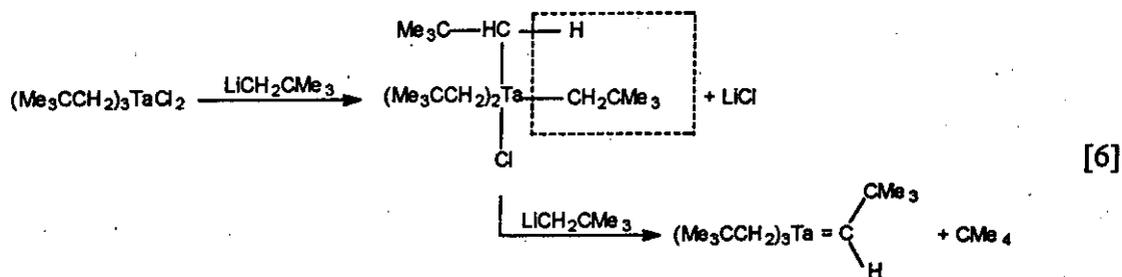
También, los compuestos neutros de imidoilo **10** se pueden convertir en metalocarbenos, [4].



La formación de compuestos catiónicos de Pt(II) con alquinos depende fuertemente de la naturaleza del sustrato a utilizar, los ligantes inicialmente presentes en el compuesto metálico, el disolvente y las condiciones de reacción, [5].



Por otra parte, la abstracción de un átomo o grupo unido al átomo de carbono situado en posición α de un sistema metal de transición-alquilo o de sus derivados, proporciona una ruta versátil y de gran importancia en la preparación de metalocarbenos tipo Schrock, [6].

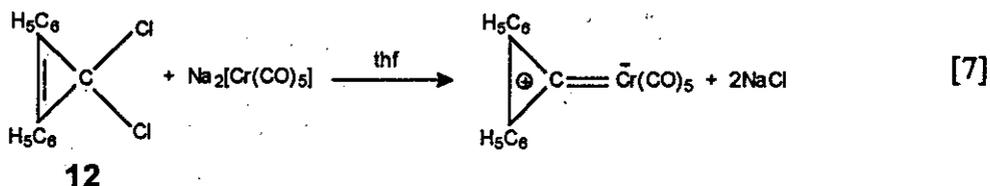


b) Precursores orgánicos:

Los métodos anteriores se basan en reacciones donde el enlace metal-carbono del metalocarbeno, en principio, se encuentra inicialmente presente en el precursor y posteriormente, por subsecuentes transformaciones dan origen al compuesto carbénico.

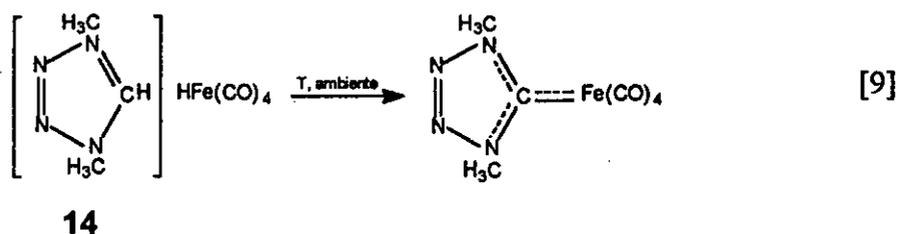
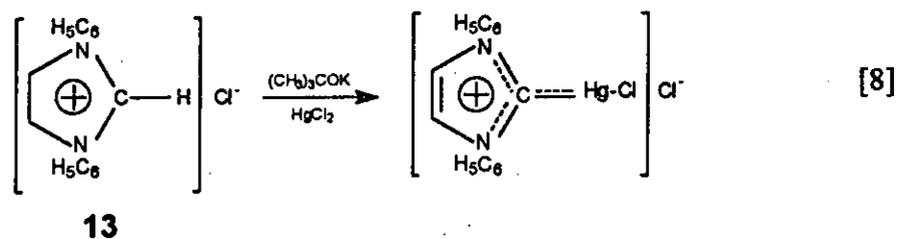
Una aproximación distinta, consiste en utilizar un precursor del ligante carbénico (:C(X)Y) el cual, al menos en principio, deberá unirse al compuesto metálico durante la síntesis y simultáneamente modificarse para dar origen al nuevo enlace metal-carbono. En este sentido, muy pocos precursores orgánicos se han utilizado previamente con éxito como fuente de carbenos.

La reacción de compuestos metálicos aniónicos con ciertas sales orgánicas o compuestos neutros que contienen enlaces altamente iónicos se han utilizado para preparar metalocarbenos. El primer informe de la síntesis exitosa de metalocarbenos por este procedimiento fue realizado en 1968 por Öfele²¹, al emplear el gem-diclorociclopropano (2,2-dicloro-1,3-difenilciclopropano) **12** como precursor de carbenos, [7].

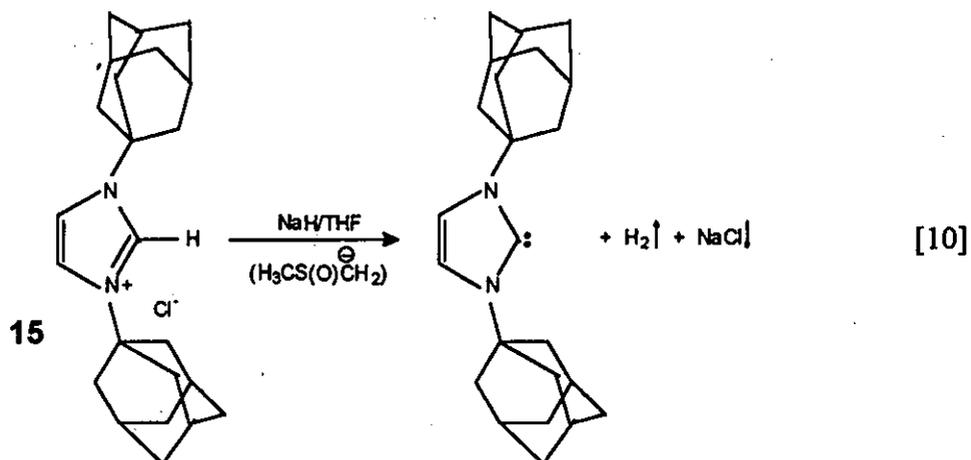


A través del mismo procedimiento, se han preparado metalocarbenos de hierro²² y paladio²³.

En el mismo año, Wanzlick y Öfele preparan metalocarbenos del tipo diamino carbeno cíclicos, derivados de sales de imidazolio 13 y pirazolio 14 con metales de transición²⁴, [8, 9].

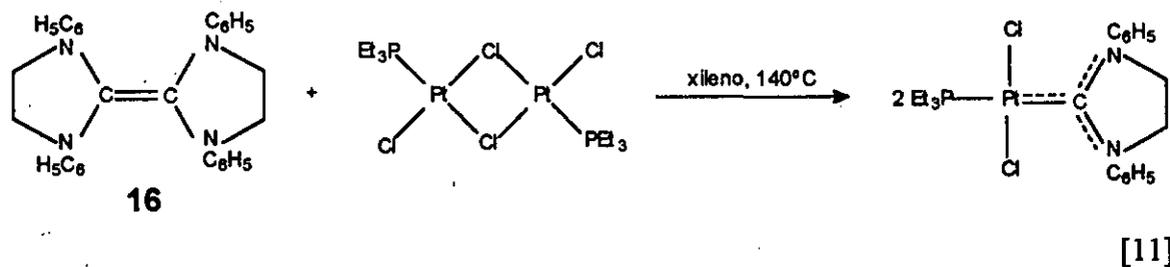


Posteriormente, Arduengo²⁵ y sus colaboradores preparan y caracterizan el primer carbeno libre tipo imidazolidino-2-ilideno a través, de la desprotonación con hidruro de sodio, del cloruro de bis(adamantil)imidazolio 15 en presencia de cantidades catalíticas de dimetilsulfóxido, [10].

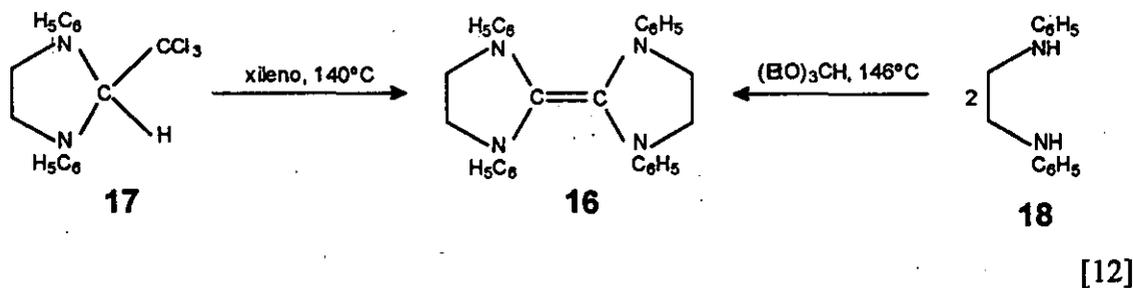


Actualmente, el utilizar sales de imidazolio y pirazolio como fuente de carbenos resulta un método versátil en la preparación de diversos mono- y bis-metalocarbenos²⁶.

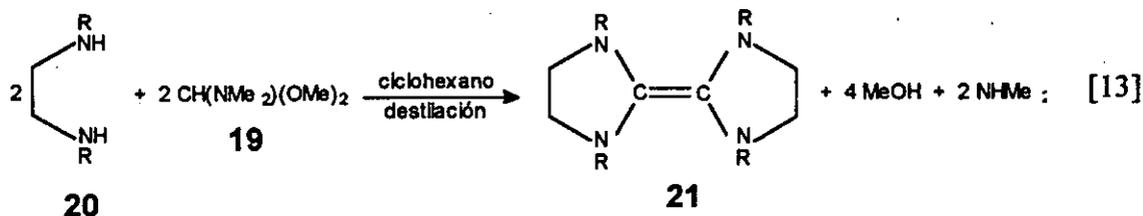
Por otra parte, un gran número de compuestos que contienen uno, dos, tres, cuatro y aún seis ligandos diaminocarbeno con la mayoría de los metales de transición, son accesibles a partir de olefinas ricas en electrones (abreviado como: ores y, representadas como: L^{R_2}) **16**²⁷ como se muestra en [11]²⁸.



De la reacción que se muestra en la ecuación [11], se puede ver, que uno de los materiales importantes para obtener estos metalocarbenos es precisamente la ore ($L^{C_6H_5}$) **16** la cual, se puede preparar con un 90% de rendimiento al calentar **17** en xileno. Alternativamente, el mismo compuesto se obtiene a partir de orto-formiato de etilo y la diamina **18** correspondiente²⁹, [12].

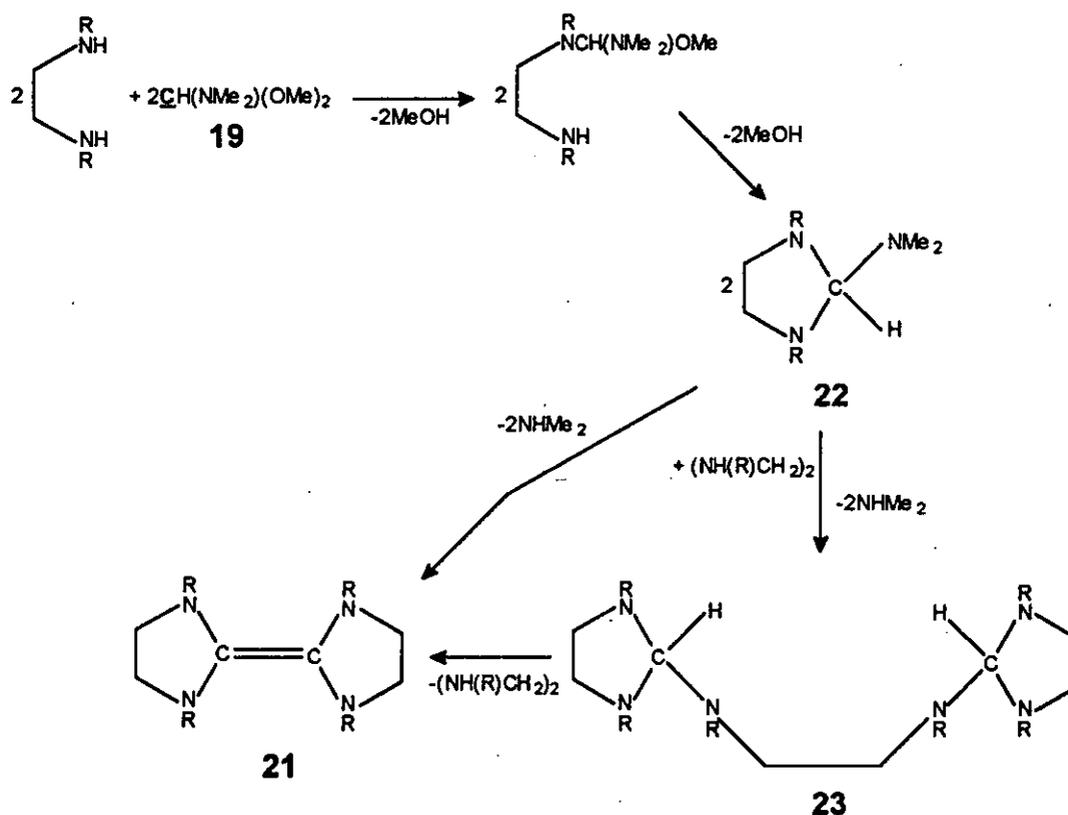


Un método general para tener acceso a ores³⁰, involucra el tratar el acetal **19** (N,N'-dimetilformamida dimetilacetal) con la diamina apropiada **20**, [13].



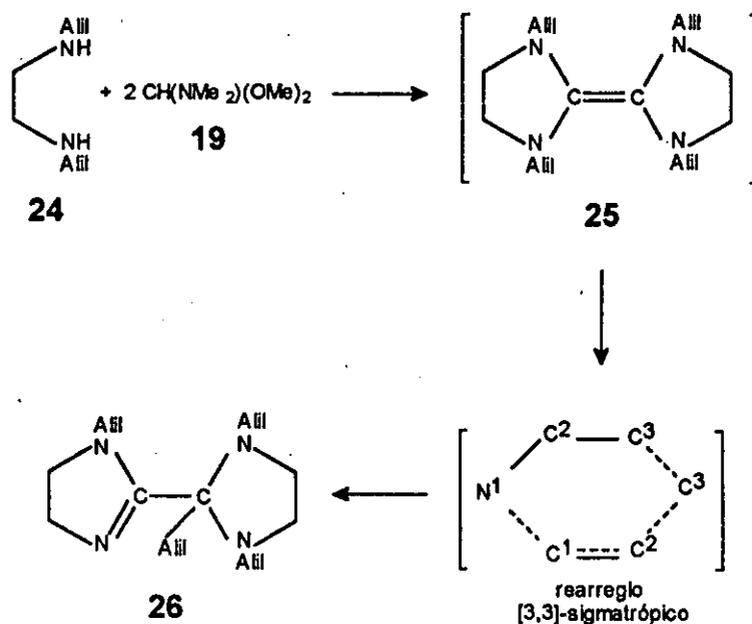
la formación de la ore 21 se favorece por la eliminación continua de MeOH y NHMe₂.

El mecanismo propuesto para la reacción anterior³¹ involucra una serie de ataques nucleofílicos sobre el carbono C del acetal 19 con pérdidas sucesivas de MeOH y NHMe₂ a través del aminal 22 (1,3-disustituido-2-dimetilaminoimidazolidino), la formación de la ore 21, se produce al calentar 23, Esquema 1.1.



Esquema 1.1. Mecanismo propuesto para la preparación de olefinas ricas en electrones (ores, p.ej., 21, L^R₂) de la reacción de diaminas y un acetal.

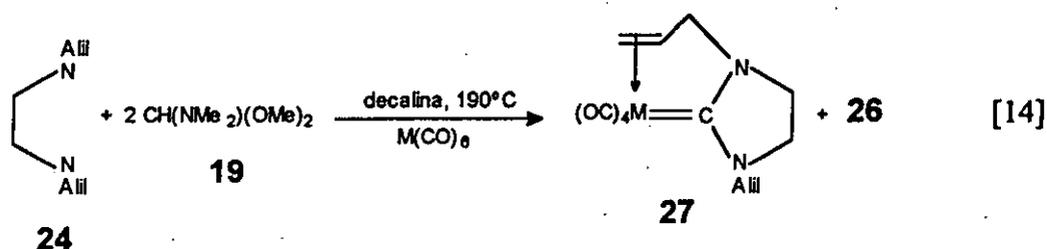
Ocasionalmente, factores estéricos, basicidad de la diamina y posibilidades de rearrreglos impiden la formación de la ore, por ejemplo, se ha observado que cuando la diamina **24** se pone a reaccionar con el acetal **19**, **26** es el único compuesto que se obtiene en vez de la ore **25**³². Se ha propuesto que la formación de **26** se desarrolla por el rearrreglo de **25** mediante un proceso intramolecular [3,3]-sigmatrópico³³ tipo amino-Claisen el cual, se favorece cuando la ore se encuentra funcionalizada con grupos con capacidad migratoria³⁴, p.ej., el grupo alilo, y temperatura elevada (100°C), Esquema 1.2.



Esquema 1.2. Rearreglo intramolecular [3,3]-sigmatrópico tipo amino-Claisen de ores.

De lo anterior se desprenden dos conclusiones: a través de este método i) no es posible obtener la olefina rica en electrones **25** y, ii) la preparación de metalocarbenos N,N'-alil sustituidos no es posible.

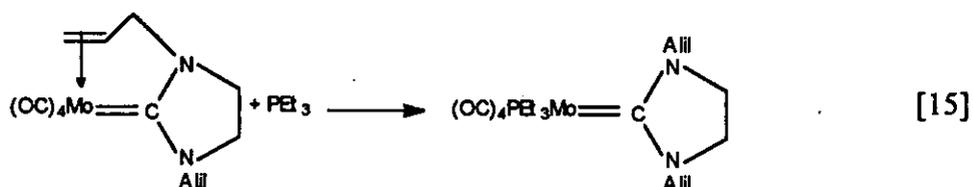
A pesar de estas observaciones, se han logrado preparar y caracterizar completamente los metalocarbenos quelato mixtos de la familia seis **27**³⁵, a través de una pequeña modificación al método general de síntesis, [14].



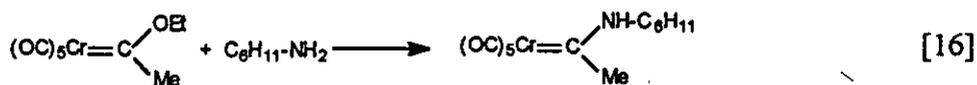
Sin embargo, los rendimientos han sido bajos p.ej., M = Cr(11%), Mo(28%) y W(4%). Estos resultados, se entienden si consideramos que el producto de rearrreglo **26** es el producto mayoritario.

c) Transformación de un metalocarbeno en otro:

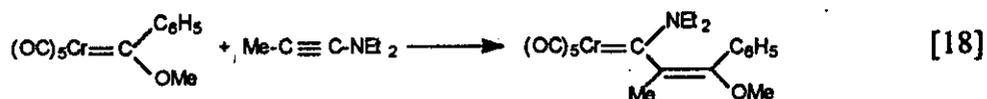
Las reacciones del ligante carbeno coordinado han sido objeto de una gran cantidad de estudios, en este método de síntesis, aprovechando las características y propiedades de los compuestos (ver más adelante p. 16), un metalocarbeno se transforma en otro al realizar reacciones en la esfera de coordinación del centro metálico conservando intacto el ligante carbénico, [15]³⁶.



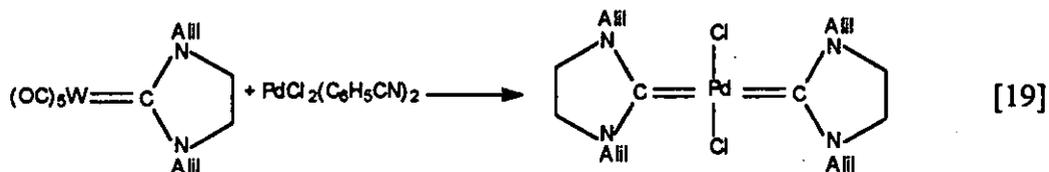
La sustitución de uno o los dos sustituyentes no metálicos unidos directamente al átomo de carbono carbénico se puede producir al tratar alcoximetallocarbenos y dihalometallocarbenos con aminas³⁷ ([16]) y dihidroxialcoholes³⁸, [17].



La inserción de un sustrato insaturado en el enlace metal-carbono, da la posibilidad de cambiar los sustituyentes unidos al átomo de carbono carbénico y además crecer cadenas, [18].



Ligantes que se encuentran débilmente coordinados a un centro metálico, dan la posibilidad de transferir el ligante carbénico a otro metal distinto³⁹, [19].



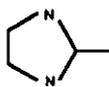
Estructura⁴⁰ y enlace

A partir de los datos estructurales obtenidos por la difracción de rayos-X de diversos metalocarbénos (Tabla 1.2.) se sabe que el átomo de carbono carbénico ($\text{C}_{\text{carbénico}}$) y sus tres sustituyentes M, X e Y se encuentran en un mismo plano, los ángulos de enlace alrededor del átomo de $\text{C}_{\text{carbénico}}$ sugieren que este carbono presenta carácter de hibridación sp^2 (Figura 1.2.).

Tabla 1.2. Parámetros estructurales de algunos metalocarbonos del grupo 10 (Ni, Pd y Pt), distancias en Å.

Compuesto	parámetro molecular (Å)	Información Seleccionada	Ref
$trans\text{-}[\text{NiCl}_2\{\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{CHCHNC}_6\text{H}_{11}\}]$	Ni-C _{carb} = 1.911 Ni-Cl = 2.181 C _{carb} -N = 1.354	i.r.y ¹³ C δ C _{carb} 169.9 ppm con Br 170.6	41
$\text{PdCl}_2\{\text{C}(\text{NHMe})\text{NHNHC}(\text{NHMe})\}$	Ambiente cuadrado Alrededor de Pd. Pd-C _{carb} = 1.86 Pd-Cl = 2.82		42
$cis\text{-}[\text{PdCl}_2\{\text{C}(\text{OMe})\text{NHMe}\}_2]$	Pd-C _{carb} = 1.953 y 1.972 C _{carb} -O = 1.316 y 1.343 C _{carb} -N = 1.32 y 1.29		43
$cis\text{-}[\text{PdCl}_2\{\text{CC}(\text{NMe}_2)\text{CNMe}_2\}\text{Bu}^n_3\text{P}]$	Pd-C _{carb} = 1.961 C _{carb} -C = 1.385, 1.380		44
$trans\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2})_2]$	Pd-C _{carb} = 2.026 Pd-Cl = 2.303		45
$trans\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{L}^{\text{Ph}})\text{PEt}_3]$	Ambiente cuadrado Alrededor de Pt. Pt-C _{carb} = 2.020 Pt-Cl = 2.311 Pt-P = 2.291 C _{carb} -N = 1.348	una banda ν(Pt-Cl) 340 cm ⁻¹	46
$cis\text{-}[\text{PtCl}_2(\text{L}^{\text{Ph}})\text{PEt}_3]$	Ambiente cuadrado Alrededor de Pt. Pt-C _{carb} = 2.009 C _{carb} -Pt-Cl = 2.381 Et ₃ P-Pt-Cl = 2.362 Pt-P = 2.234 C _{carb} -N = 1.327	dos bandas ν(Pt-Cl) 308, 277 cm ⁻¹	47
$:\text{CN}(\text{Bu}^t)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NBu}^t$	N-C-N = 109.44(9) ^o C-N = 1.348(3)	δC _{carbénico} 238 ppm	48

L = dihidroimidazolidilideno



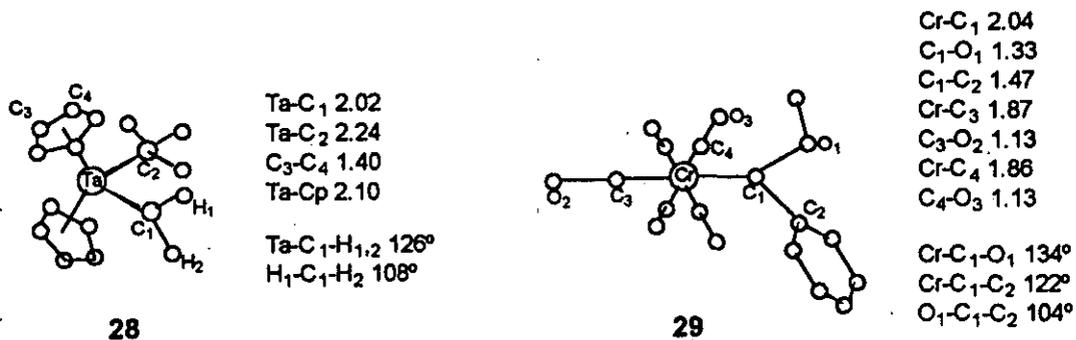
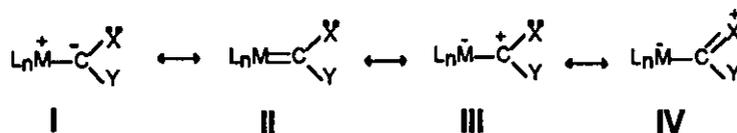


Figura 1.2. Estructura molecular de (28) $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ y (29) $(\text{OC})_3\text{Cr}(\text{OMe})\text{C}_6\text{H}_5$.

Si comparamos la distancia de enlace Ta-CMe₃ (2.24 Å) y Ta-CH₂ (2.02 Å) en 28, es claro que en este último se observa un acortamiento en la longitud del enlace metal-C₁ lo cual, como veremos en seguida, generalmente se atribuye a la presencia de un doble enlace metal-C_{carbénico}. En este sentido, la distancia del enlace Cr-C₁ (2.04 Å) en 29 es más corta que la observada para un enlace sencillo Cr-C (2.21 Å), lo cual, sugiere un cierto carácter de doble enlace. La longitud del enlace C₁-O₁ (1.33 Å), es más corta que la longitud de unión entre el oxígeno y el átomo de carbono del grupo metilo (1.46 Å) mostrando un carácter parcial de doble enlace C₁-O₁.

Estos rasgos estructurales y la reactividad que presentan los metalocarbenos (ver más adelante), se pueden entender en términos de las siguientes estructuras resonantes:



El fragmento :C(X)Y en los metalocarbenos tipo Fischer se puede considerar como un carbeno libre en estado singulete⁴⁹, el cual posee un par electrónico en un orbital con carácter sp^2 , que actúa como dador de densidad electrónica hacia el centro metálico mediante un enlace de tipo σ (Figura 1.3.a).

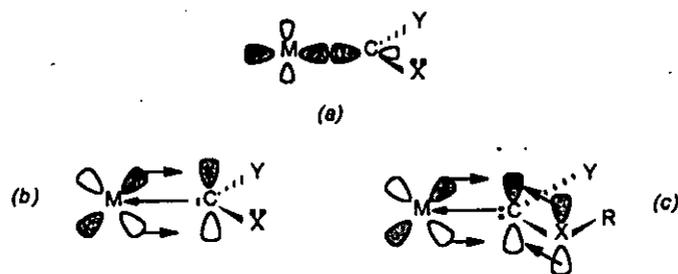


Figura 1.3. Enlace en metalocarbénos tipo Fischer, ($X = N, O, S, \text{Halógeno}$). (a) carbénico en estado electrónico singlete como un dador σ . (b) carbénico como un aceptor π . (c) competencia entre uno de los orbitales d llenos del metal y el par libre del átomo no-metálico X , por el orbital p_z vacío del átomo de $C_{\text{carbénico}}$

En esta interacción, el exceso de densidad electrónica que tiene que soportar el centro metálico se compensa por la subsecuente retrodonación de densidad electrónica, desde el orbital d lleno del metal al orbital p_z vacío del átomo de $C_{\text{carbénico}}$, a través de una interacción de tipo π (Figura 1.3.b.).

Este esquema de enlace sinérgico, que se produce con ligantes que presentan propiedades aceptoras pronunciadas como el grupo carbonilo, explica el hecho de que este tipo de ligantes estabilicen estados de oxidación bajos del centro metálico. Además, la presencia de electrones no-enlazantes en los sustituyentes X e Y (nitrógeno, oxígeno o azufre) compiten con el metal por el orbital p_z vacío del átomo de carbono carbénico (Figura 1.3.c.), provocando, la reducción del orden de enlace $M-C_{\text{carbénico}}$ y el aumento en el orden de enlace $C_{\text{carbénico}}-\text{átomo no-metálico}$ (esta interacción es más significativa en la secuencia $N-C_{\text{carbénico}} > O-C_{\text{carbénico}}$). En consecuencia, la densidad electrónica en el metal aumenta y el enlace $M-C_{\text{carbénico}}$ se polariza $M^{\delta-}-C^{\delta+}_{\text{carbénico}}$. Así, bajo este esquema de enlace, las estructuras canónicas dominantes son III y IV (p. 18).

En metalocarbénos tipo Schrock el fragmento $:C(X)Y$ se puede ver como un carbénico libre en estado electrónico triplete⁴⁹ donde los dos electrones del fragmento se encuentran desapareados ocupando distintos orbitales en el átomo de carbono (Figura 1.4.).



Figura 1.4. Enlace en metalocarbenos tipo Schrock (X y/o $Y = H$, alquilo, arilo).

El enlace en estos compuestos sería el resultado del acoplamiento de espín entre el $C_{\text{carbénico}}$ en estado triplete y los dos electrones del metal central. De esta forma se origina un doble enlace entre el metal y el ligante y la estructura resonante que domina es I y II (p. 18), para la cual, se predice un aumento en el orden de enlace $M-C_{\text{carbénico}}$. Como en este caso los sustituyentes X e Y únicamente presentan carácter de dadores de densidad electrónica, se produce un aumento de densidad en el $C_{\text{carbénico}}$ la cual no se ve compensada por la presencia de un centro metálico electropositivo con orbitales d parcialmente vacíos, provocando que el enlace $M-C_{\text{carbénico}}$ se polarice de manera inversa a los anteriores metalocarbenos, es decir, $M^{\delta+}-C^{\delta-}_{\text{carbénico}}$. Cálculos teóricos de orbitales moleculares de tipo *ab initio* apoyan estas ideas⁵⁰.

Propiedades espectroscópicas.

Una de las técnicas de mayor utilidad para la detección de metalocarbenos es la r.m.n. de ^{13}C . De la información disponible para distintos metalocarbenos se sabe que el desplazamiento químico para los átomos de carbono carbénico se presenta en un intervalo amplio de valores por ejemplo, cerca de 200 ppm para aminocarbenos y más de 400 ppm para siliciocarbenos. Estos valores son similares a los encontrados para carbocationes por ejemplo, el desplazamiento químico de Me_3C^+ es de 273 ppm a campo más bajo que el Me_3CCl lo cual indica la presencia de un átomo de carbono altamente desprotegido. Esto se encuentra en acuerdo con nuestra visión de considerar a los metalocarbenos de Fischer como centros electrofílicos⁵¹. Los desplazamientos químicos en metalocarbenos de Fischer,

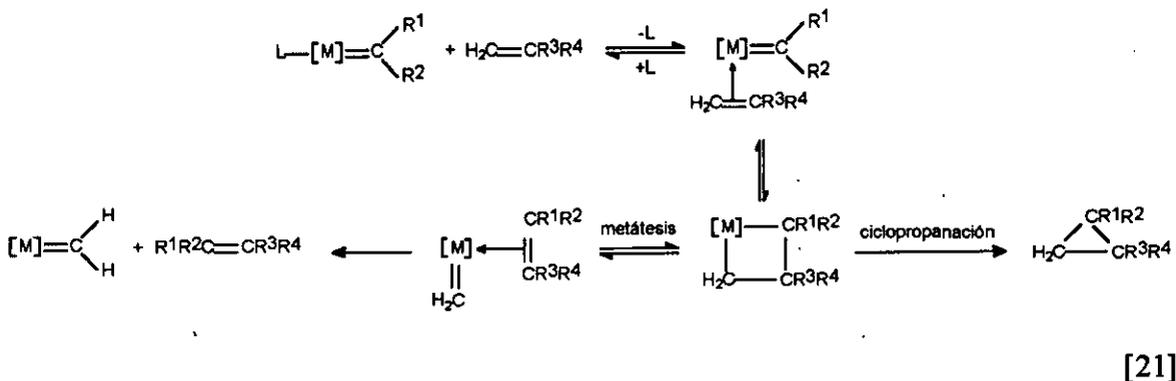
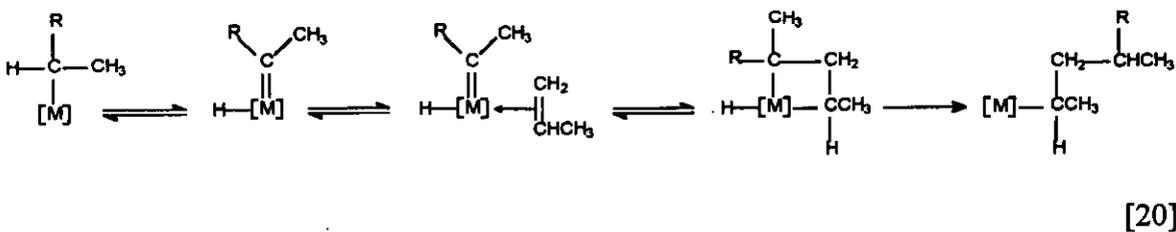
En los metalocarbenos tipo Fischer, la electrofilia del átomo de $C_{\text{carbénico}}$ lo hace un sitio susceptible de ser atacado por nucleófilos, $:\text{Nu}$ (1.3.a.). En contraste, electrófilos se pueden coordinar al sustituyente no-metálico del carbeno, lo cual resulta una vía de fácil acceso a compuestos metalocarbino ($\text{M}\equiv\text{C}$) (1.3.b.). Mediante reacciones de inserción, el fragmento carbénico puede ser desplazado por moléculas insaturadas (1.3.c.). Finalmente, como es sabido en la química de los carbonilos metálicos, otros ligantes pueden sustituir al CO (1.3.d.).

Por otro lado, como ya vimos en los metalocarbenos tipo Schrock, la polaridad del enlace $\text{M}-\text{C}_{\text{carbénico}}$ es inversa a la de los tipo Fischer así, su distribución de carga $\text{M}^{\delta+}-\text{C}_{\text{carbénico}}^{\delta-}$ es consistente con las adiciones electrofílicas que presenta el átomo de carbono carbénico (1.3.e.). Reacciones en la esfera de coordinación de estos compuestos dan la posibilidad de variar el número de electrones de valencia en el metal (1.3.f.).

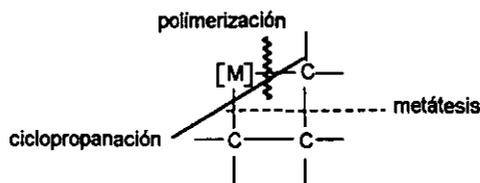
Metalocarbenos como intermediarios de reacción y su participación en sistemas aromáticos

Los metalocarbenos, presentan una química extensa⁵³. Se encuentran involucrados como intermediarios en muchas reacciones orgánicas promovidas por metales de transición⁵⁴.

En sus reacciones frente a alquenos y alquinos, de manera similar a compuestos carbino ($\text{LnM}\equiv\text{CR}$), los metalocarbenos participan en ciclos catalíticos como la polimerización de Ziegler y Natta⁵⁵ [20], de ciclopropanación⁵⁶ y la metátesis de olefinas⁵⁷ [21].



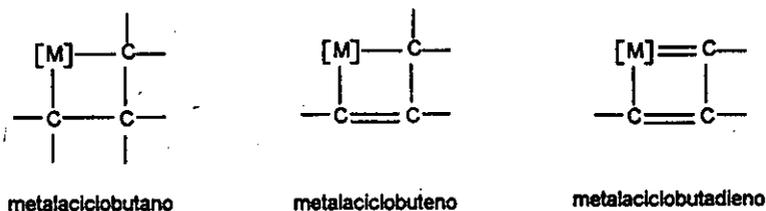
Estas reacciones se pueden interpretar a partir de un intermediario común: un metalciclo de cuatro miembros, donde el producto de reacción, dependerá de la manera en que se descomponga este metalciclo



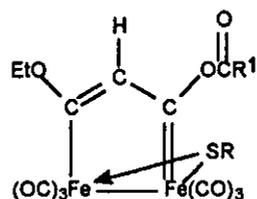
El producto de metátesis se formará a través de una ruptura (2+2) del ciclo, mientras que una ruptura (3+1) favorecerá la ciclopropanación. La polimerización de Ziegler y Natta, se puede desarrollar por medio de la abstracción del hidrógeno de un hidruro metálico para producir el rompimiento del ciclo y el subsecuente crecimiento de la cadena.

Dependiendo del tipo de especies involucradas: metalcarbena-alqueno, metalcarbena-alquino y carbino-alquino, el metalciclo formado corresponderá a un metalciclobutano, metalciclobuteno o bien, un metalciclobutadieno respectivamente.

Este último, se puede ver como un metalaciclocarbeno y postular, al menos en teoría, como un metalacilo aromático o con carácter aromático.



De hecho, se ha informado⁵⁸ de la participación de carbenos en metalaciclos como **30**, a los cuales, se les ha atribuido características propias de los compuestos aromáticos.



30

Para estimar la aromaticidad en diversos compuestos se han propuesto diversos criterios: la regla de Hückel⁵⁹, energía de resonancia por electrón π ^{60, 61}, teoría de gráficas^{62,63}, modelo magnético⁶⁴ y la retrodonación en metalaciclos⁶⁵ entre otros⁶⁶⁻⁶⁸.

Uno de estos criterios que se han explorado, es el de la dureza molecular, la cual, mide la estabilidad y reactividad molecular por lo que, como proponen Zhou, Parr y Garst^{69, 70}, se podría utilizar como una medida de la aromaticidad de las moléculas.

La dureza molecular⁷¹, η , de una especie química se define como

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A)$$

donde I es el potencial de ionización y A la afinidad electrónica. De acuerdo con el teorema de Koopmans⁷², la expresión anterior se puede formular⁷⁰ como

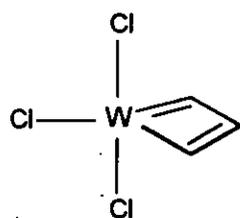
$$\eta = \frac{1}{2}(E_{LUMO} - E_{HOMO})$$

donde E_{LUMO} y E_{HOMO} son la energía del orbital molecular más bajo desocupado y la energía del orbital más alto ocupado respectivamente. Así, conociendo los niveles de energía de diversos compuestos, se ha evaluado el grado de aromaticidad que se presenta en distintos metalaciclocarbenos y el estudio se ha extendido a otros compuestos organometálicos⁷³.

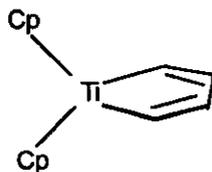
En la Tabla 1.3 se muestran los valores de la dureza absoluta que se han calculado⁷³ a través de cálculos del tipo Hückel Extendido⁷⁴ para algunos metalacillos de cuatro $W(C-t-BuCMeCMe)Cl_3$ ⁷⁵, cinco $(Cp)_2TiC_4H_4$ ⁶⁵, $\mu-EtOC=CHC(OC(O)Me)=(\mu-tBuS)Fe_2(CO)_6$ ⁷⁶, $CpCo(PH_3)C_4H_4$ ⁶⁵ y seis $IrCHC(Me)CHC(Me)CH(PEt_3)_3$ ⁷⁷ átomos en el anillo.

También, aparecen los valores para heterobencenos del grupo cinco⁷⁸ (fosfabenceno, arzabenceno y estibabenceno) y heterociclopentadienos (ciclosililpentadienilo⁷⁹, tiofeno y selenofeno).

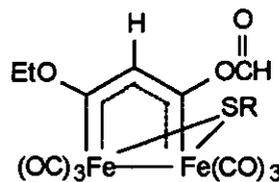
Como se puede apreciar, todas las moléculas consideradas presentan un anillo plano con deslocalización y enlaces con carácter múltiple⁸⁰, los anillos se encuentran integrados por átomos de carbono y un heteroátomo excepto $\mu-EtOC=CHC(OC(O)Me)=(\mu-tBuS)Fe_2(CO)_6$ que contiene dos átomos metálicos.



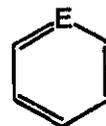
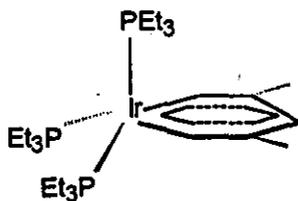
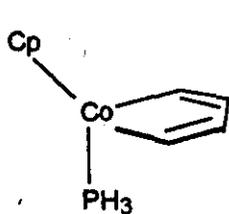
$W(C-t-BuCMeCMe)Cl_3$



$Cp_2TiC_4H_4$



$\mu-EtOC=CHC(OC(O)Me)=(\mu-tBuS)Fe_2(CO)_6$



P = fosfabenceno

As = arzabenceno

Sb = estibabenceno

Tabla 1.3. Valores de dureza absoluta para los metalacilicocarbonos $\text{W(C-t-BuMeCMe)Cl}_3$, $\mu\text{-EtOC=CHC(OC(O)Me}=(\mu\text{-tBuS)Fe}_2(\text{CO})_6$ y $\text{IrCHC(Me)CHC(Me)CH(PEt}_3\text{)}_3$ y algunas moléculas orgánicas y organometálicas.

Compuesto	Energía orbital		Dureza absoluta (eV)
	LUMO	HOMO	
Ciclopentadienilo	-6.82	-11.96	2.56
Benceno	-8.27	-12.81	2.27
Ciclosililpentadienilo	-6.42	-10.76	2.18
Tiofeno	-7.86	-12.20	2.17
Selenofeno	-8.15	-12.28	2.06
Fosfabenceno	-9.43	-12.75	1.66
$\text{W(C-t-BuMeCMe)Cl}_3$	-8.25	-11.40	1.57
Arsabenceno	-9.28	-12.41	1.56
$\text{CpCo(PH}_3\text{)C}_4\text{H}_4$	-9.40	-11.90	1.25
Estibabenceno	-9.62	-11.95	1.16
$(\text{Cp}_2\text{TiC}_4\text{H}_4)$	-10.10	-12.09	1.00
Fe_2^a	-9.60	-11.41	0.91
Ir^b	-9.66	-10.86	0.60
Ciclobutadieno	-10.70	-10.70	0.00

^a $\mu\text{-EtOC=CHC(OC(O)Me}=(\mu\text{-tBuS)Fe}_2(\text{CO})_6$, ^b $\text{IrCHC(Me)CHC(Me)CH(PEt}_3\text{)}_3$.

En esta Tabla, el cálculo de benceno, ciclopentadienilo y ciclobutadieno se incluyen con el propósito de comparar los valores de dureza que se obtienen.

Si en la Tabla 1.3 se traza una línea divisoria que arbitrariamente corresponde al valor de 1.28 (la mitad del valor entre ciclopentadienilo (2.56) y ciclobutadieno (0.00)), se pueden distinguir las especies aromáticas de las que no lo son. Por lo tanto, de estos parámetros vemos que aquellos compuestos que presentan un valor de dureza más alto resultan ser las especies con mayor carácter aromático, mientras que las especies más blandas a pesar de presentar enlaces deslocalizados no se pueden considerar como moléculas aromáticas.

Estos resultados se encuentran en acuerdo con el hecho de que la aromaticidad decrece en una familia conforme aumenta el tamaño del heteroátomo en todos los anillos⁷⁸; ciclopentadienilo > ciclosilipentadienilo; tiofeno > selenofeno; fosfabencen > arsabenceno > estibabenceno.

De manera adicional, cualitativamente también, se encuentra en acuerdo con el criterio orbital de presentar una máxima deslocalización⁶⁵. Por ejemplo, la conjugación π se puede observar alrededor de todos los anillos en concordancia con la retrodonación electrónica de los orbitales d del metal a los orbitales π^* vacíos de la cadena orgánica en $W(C-t-BuCMeCMe)Cl_3$ pero no en $\mu-EtOC=CHC(OC(O)Me=(\mu-tBuS)Fe_2(CO)_6$ donde el HOMO corresponde preferentemente al orbital de enlace metal-metal (Figuras 1.5 y 1.6).

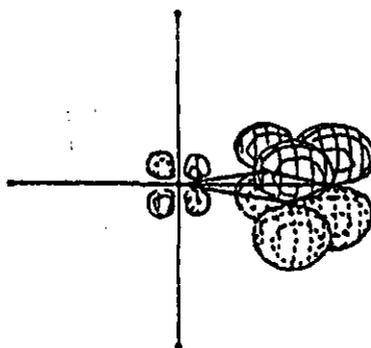


Figura 1.5. Diagrama obtenido con CACAO donde se muestra la conjugación en el metalociclopropano $W(C-t-BuCMcMe)Cl_3$.

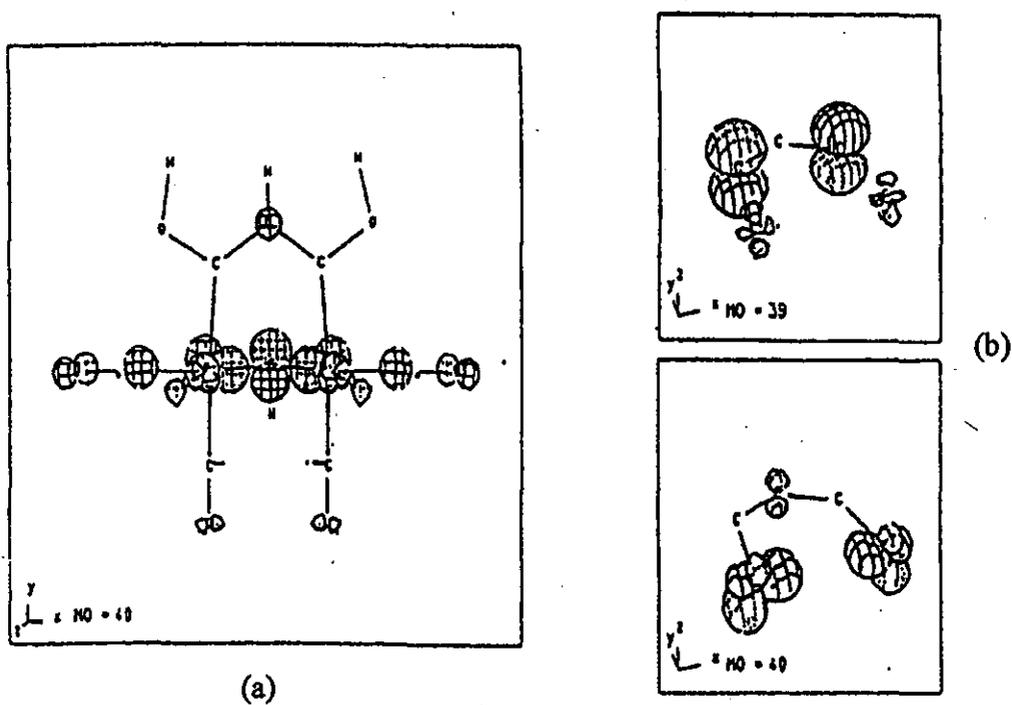


Figura 1.6. Diagrama obtenido con CACAO para el compuesto $\mu-EtOC=CHC(OC(O)ME)_2-(\mu-t-BuS)Fe_2(CO)_6$, donde se muestra: (a) el HOMO completo, (b) esquema parcial del HOMO y del LUMO

Referencias

- (1) Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 555; Chamizo, J.A.; Morgado, J. (eds.), *Química Organometálica*. Facultad de Química. México. 1996.
- (2) Brookhart, M.; Tucker, J.R.; Husk, G.R., *J.Am.Chem.Soc.*, 1983, 105, 258.
- (3) Casey, C.P.; Anderson, R.L., *J.Am.Chem.Soc.*, 1974, 96, 1230.
- (4) Arduengo, A.J., III; Davidson, F.; Krafczyk, R.; Marshall, W.J.; Tamm, M. *Organometallics* 1998, 17, 3375.
- (5) Schumann, H.; Glanz, M.; Winterfeld, J.; Hemling, H.; Kuhn, N.; Kratz, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1733; Herrmann, W.A.; Munck, F.C.; Artus, G.R.J.; Runte, O.; Anwarder, R. *Organometallics* 1997, 16, 682.
- (6) Raubenheimer, S. Cranje, P.H. van Rooyen, P.J. Oliver, J.G. Toerien. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 672. y sus referencias. Para una revisión de carbenos estables con metales de transición, ver: Herrmann, W.A.; Köcher, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 2162. y sus referencias.
- (7) Elschenbroich, Ch.; Salzer, A., *Organometallics: a concise introduction*, 2nd, rev. ed. VCH, Federal Republic of Germany, (1992); (Chapter 14).
- (8) Las reglas de nomenclatura IUPAC reservan el término carbeno para describir al ligante libre (:C(X)Y), y recomiendan nombrar todos los compuestos con metales de transición de carbenos como alquilidenos sustituidos p.ej., $C_6H_5(CH_3O)CCr(CO)_5$, [(fenil)(metoxi)iliden]pentacarbonilcromo(0) o de manera alternativa: [(fenil)(metoxi)carbeno]pentacarbonilcromo(0).
- (9) Fischer, E.O.; Maasböl, A., *Angew.Chem.*, 1964, 76; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 1964, 3, 580.
- (10) Mills, O.S.; Redhouse, A.D., *J.Chem.Soc., A* 1968, 642.
- (11) Schrock, R.R., *J.Am.Chem.Soc.*, 1974, 96, 6796; Schrock, R.R, *Acc.Chem.Res.*, 1979, 12, 98.
- (12) Schrock, R.R. *J. Organomet. Chem.* 1986, 300, 249.
- (13) Nugent, W.A.; Mayer, J.M. *Metal-Ligand Multiple Bonds*. John Wiley & Sons, Inc. USA. 1988. Chapter 1, p. 13.
- (14) Rouschias, G.; Shaw, B.L., *Chem.Comm.*, 1970, 183; Burke, A.; Balch, A.L.; Enemark, J.H., *J.Am.Chem.Soc.*, 1970, 92, 2555; Butler, W.M.; Enemark, J.H, *Inorg.Chem.*, 1971, 10, 2416; Rouschias, G.; Shaw, B.L., *J. Chem.Soc. (A)*, 1971, 2097.
- (15) Revisiones de preparación de metalocarbenos: Fischer E.O. *Adv.Organomet. Chem.* 1976, 14, 1; Felhammer, W.P.; Bartel, K.; Plaia, U.; Völkl, A.; Liu, A.T. *Chem. Ber.* 1985, 118, 2235; Felhammer, W.P.; Bartel, K.; Weinberger, B.; Plaia, U. *Chem. Ber.* 1985, 118, 2220; Brown, F.J. *Prog. Inorg. Chem.* 1980, 27, 1; Fischer, H. In *The Chemistry of the Metal-Carbon Bond*, Hartley, F.R., and Patai, S., Eds.; Wiley: New York, 1982; Vol. 1, p. 185; Dötz, K.H.; Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F.R.; Schubert, U.; Weiss, K. *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie: Deerfield Beach, Florida, 1983; Casey, C.P. In *Reactive Intermediates*; Jones, M; Jr.; Moss, R.A., Eds.; Wiley: (a) New York, 1981; Vol. 2, p. 135. (b) New York, 1985; Vol. 2, p. 150; Gallop, M.A.; Roper, W.R. *Adv. Organomet. Chem.* 1986, 25, 121.

- (16) Caulton, K.G.; Fenske, R.F., *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 1273.
- (17) Block, T.F.; Fenske, R.F.; Casey, C.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 441; Block, T.F.; Fenske, R.F. *J. Organomet. Chem.* 1977, 139, 235.
- (18) Fischer, E.O.; Held, W.; Kreissl, F.R.; Frank, A.; Huntner, G. *Chem. Ber.* 1977, 110, 656; Casey, C.P.; Burkhardt, T.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1973, 95, 5833; Casey, C.P.; Burkhardt, T.J. Bunnell, C.A.; Calabrese, J.C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2127; Fischer, E.O.; Held, W.; Kreissl, F.R. *Chem. Ber.* 1977, 110, 3842.
- (19) Casey, C.P.; Boggs, R.A.; Anderson, R.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 8947.
- (20) Fischer, E.O.; Kreissl, F.R.; Kreiter, C.G.; Meineke, E.W. *Chem. Ber.* 1972, 105, 2558.
- (21) Ófele, K. *Angew. Chem.* 1968, 80, 1032.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, 7, 950.
- (22) Gompper, R.; Batmann, E. *Angew. Chem.* 1978, 90, 490.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 456.
- (23) Ófele, K. *J. Organomet. Chem.*, 1970, 22, C9.; Weiss, R.; Priesner, C. *Angew. Chem.* 1978, 90, 491.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 457.
- (24) Ófele, K.; Kreiter, C.G. *Chem. Ber.*, 1972, 105, 529; Schonherr, H.J.; Wanzlick, H.-W. *Chem. Ber.*, 1970, 103, 1037.
- (25) Arduengo, A.J.; Harlow, R.L.; Kline, M.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 361.
- (26) Arduengo, A.J.; Rasika-Dias, H.V.; Harlow, R.L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 5530; Arduengo, A.J.; Rasika-Dias, H.V.; Dixon, D.A.; Harlow, R.L.; Klooster, W.T.; Koetzle, T.F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 6812; Herrmann, W.A.; Goossen, L.J.; Kocher, C.; Artus, G.J. *Angew. Chem.* 1996, 108, 2980; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2805; Regitz, M. *Angew. Chem.* 1991, 103, 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 674; Regitz, M. *Angew. Chem.* 1996, 108, 791; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 725.
- (27) Lappert, M.F. *J. Organomet. Chem.*, 1988, 358, 185.
- (28) Lappert, M.F.; Cardin, D.J.; Çetinkaya, B.; Muir, K.W.; Lj. Manojlović-Muir. *Chem. Commun.*, 1971, 400.
- (29) Wanzlick, H.-W.; Schikova, E. *Chem. Ber.*, 1961, 94, 2389.
- (30) Winberg, H.E.; Carnahan, J.E.; Coffman, D.D.; Brown, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 2055.
- (31) Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Chamizo, J.A.; Hitchcock, P.B.; Jasim, H.A.; Küçükbaya, H.; Lappert, M.F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* 1998, 1, 2047.
- (32) Chamizo, J.A.; Lappert, M.F. *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 4684.
- (33) Un rearrreglo sigmatrópico se define como la migración, en un proceso intramolecular no catalizado, de un enlace σ adyacente a uno o más sistemas π hacia una nueva posición en la molécula, con el sistema π reorganizado en el proceso.
- (34) March, J. *Advanced Organic Chemistry*. Third Edition. John Wiley & Sons, (1985) 1013.
- (35) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Álvarez, C.; Toscano, R.A. *Transition Met. Chem.*, 1995, 20, 508.
- (36) Chamizo, J.A.; Hitchcock, P.B.; Jasim, H.A.; Lappert, M.F. *J. Organomet. Chem.* 1993, 451, 89.
- (37) Denise, B.; Dubost, P.; Parlier, A.; Rudler, H.; Daran, J.C.; Vaissermann, J.; Delgado, F.; Arevalo, A.R.; Toscano, R.A.; Alvarez, C. *J. Organomet. Chem.* 1991, 418, 377.

- (38) Clark, G.R.; Hoskins, S.V.; Roper, W.R. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C9.
- (39) (a) Liu, S-T.; Hsieh, T-Y.; Lee, G.H.; Peng, S-M.; *Organometallics*. **1998**, *17*, 993. (b) Ku, R-Z.; Huang, J-C.; Cho, J-Y.; Kiang, F.M.; Reddy, K.R.; Chen, Y-C.; Lee, K.J.; Lee, J-H.; Lee, J.H.; Peng, S-M.; Liu, S-T. *Organometallics*. **1999**, *18*, 2145.
- (40) Revisión de estructuras de metalocarbenos: Schubert, U. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *55*, 261.
- (41) Herrmann, W.A.; Gerstberger, G.; Spiegler, M. *Organometallics*, **1997**, *16*, 2209.
- (42) Butler, W.M.; Enemark, J.H. *Inorg. Chem.*, **1971**, *10*, 2146.
- (43) Domiano, P.; Musatti, A.; Nardelli, M.; Predieri, G. *J. Chem. Soc., Dalton*. **1975**, 2165.
- (44) Wilson, R.D.; Kamitori, Y.; Ogoshi, H.; Yoshida, Z.-I.; Iberg, J.A. *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *173*, 199.
- (45) Chamizo, J.A.; Lappert, M.F., in "Advances in Metal Carbene Chemistry". U.Schubert (ed.), Kluwer Academic Publisher, Bavaria (1989).
- (46) Cardin, D.J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M.F.; Manojlović-Muir, L.J.; Muir, K.W. *Chem. Comm.*, **1971**, 400. Manojlović-Muir, L.J.; Muir, K.W. *J. Chem. Soc., Dalton*. **1974**, 2427.
- (47) Cardin, D.J.; Cetinkaya, B.; Cetinkaya, E.; Lappert, M.F.; Manojlović-Muir, L.J.; Muir, K.W. *J. Organometallic Chem.*, **1972**, *44*, C59. Struchkov, Yu.T.; Aleksandrov, G.G.; Pukhnarevich, V.B.; Sushehins-Kaya, S.P.; Voronkov, M.G. *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *172*, 269.
- (48) Denk, M.K.; Thadani, A.; Hatano, K.; Lough, A.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2607.
- (49) March, J. *Advanced Organic Chemistry*. Fourth Edition. John Wiley & Sons. **1992**. Chapter 5. Las designaciones singulete y triplete se refieren a la multiplicidad de espín del estado electrónico. La multiplicidad de espín se calcula a través de la expresión $2S+1 = \text{multiplicidad}$, donde S es el espín total para todos los electrones. Para un par de electrones, el espín del primer electrón se le asigna arbitrariamente el valor de $+\frac{1}{2}$, mientras que al segundo el de $-\frac{1}{2}$. Para todo par electrónico $S = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$. Si todos los electrones en una especie se encuentran apareados, $S=0$, y la multiplicidad es $2(0) + 1 = 1$, lo cual significa un singulete. Por otro lado, si dos electrones se encuentran desapareados, $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. La multiplicidad es $2(1) + 1 = 3$, lo cual indica un triplete.
- (50) Taylor, T.E.; Hall, M.B., *J. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 1576.
- (51) Si comparamos ahora el desplazamiento químico del carbocatión del trimetil metano, Me_3C^+ (273 ppm) con el observado para el metalocarbeno $(\text{Cp})_2(\text{Cl})\text{Ta}=\text{C}(\text{H})(\text{CMe}_3)$ (274 ppm) para el cual se propone que la polarización del enlace es $\text{M}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$, nos muestra las limitaciones de esta analogía.
- (52) Fischer, E.O., in *Advances in Metal Carbene Chemistry*; U.Schubert (ed.), Kluwer Academic Publisher, Bavaria (1989), ppl.
- (53) Cardin, D.J.; Çetinkaya, B.; Lappert, M.F. *Chem. Rev.*, **1972**, *72*, 545.
- (54) Dötz, K.H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 587.; Casey, C.P. In *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*; Alper, H., Ed.; Academic Press: New York, 1976; Vol. 1. Chapter 3.; Wulff, W.D. *Organometallics* **1998**, *17*, 3116.
- (55) Ivin, K.J. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 604.
- (56) Casey, C.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6097.

- (57) Imamoglu, Y. (ed.), *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts*. Kluwer Academic Publishers. Netherlands. 1990; (b) Ivin, K.J. *Olefin Metathesis*. Academic Press, London 1983.
- (58) Seyferth, D.; Hooke, B.J.; Dewan, C.J. *Organometallics.*, 1987, 6, 1816.
- (59) (a) Streitwieser, A.Jr. *Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry*. Wiley, New York, 1961; (b) Lloyd, D. *Carbocyclic Non-benzenoid Aromatic Compounds*. Elsevier, New York, 1966; (c) Cook, M.L.; Katritzky, A.R.; Linda, P. *Adv. Heterocyclic Chem.* 1074, 17, 255.
- (60) Dewar, M.J.S.; de Llano, C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, 91, 789.
- (61) Hess, B.A., Jr.; Schaad, L.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93, 305.
- (62) Gutman, I.; Milum, M.; Trinajstić, N. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 1692.
- (63) Aihara, J. *Scientific American*. 1992, March, 44.
- (64) Lazzarretti, P. Ring currents in: W.J. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe (eds.), *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 36, Elsevier Science, Netherlands, 2000, p. 1.
- (65) Hoffmann, R.; Thorn, D.L. *Nouv. J. Chem.* 1979, 3, 39.
- (66) Lloy and Marshall. *Angew. Chem.* 84, 477.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1972, 11, 404.
- (67) Minkin, V.J.; Glukhovtsev, M.N.; Simkin, B.Y. *Aromaticity and Antiaromaticity: Electronic and Structural Aspects*, Wiley, New York, 1994.
- (68) Simkin, B. Ya.; Minkin, V.I.; Glukhovtsev, M.N. *Adv. Heterocycl Chem.* 1993, 56, 303.
- (69) Zhou, Z.; Parr, R.G.; Garst, J.F. *Tetrahe. Lett.* 1988, 29, 4843.
- (70) Zhou, Z.; Parr, R.G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 7371.
- (71) (a) Parr, R.G.; Pearson, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7512; (b) Pearson, R. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 1986, 83, 8440.
- (72) (a) Koopmans, T. *Physica*, 1933, 1, 104; (b) Rauk, A.; Allen, L.C.; Clementi, E. *J. Chem. Phys.* 1970, 52, 4133.
- (73) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Sosa, P. *Organometallics.* 1993, 12, 5005.
- (74) (a) Hoffmann, R.; Lipscomb, W.N. *J. Chem. Phys.* 1962, 36, 2179, 3489; 1962, 37, 1397; (b) Hoffmann, R. *J. Chem. Phys.* 1963, 39, 1397.
- (75) Schrock, R.R.; Penderson, S.F.; Churchill, M.R.; Wasserman, H.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 6808.
- (76) Hooke, B.J.; Dewan, C.J.; Seyferth, D. *Organometallics.* 1987, 6, 1816.
- (77) Blecke, J.R.; Xie, Y.F.; Peng, W.J.; Chiang, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 4118.
- (78) Ashe, A.J. *Acc. Chem. Res.* 1978, 11, 153.
- (79) Damewood, J.R. *J. Org. Chem.* 1986, 51, 5028.
- (80) La planaridad no es necesariamente una condición para la aromaticidad como lo indica el futboleno (ver referencia 62).

Capítulo 2

1,3-dialil-2-dimetilaminoimidazolidino como una fuente de metalocarbenos de paladio(II). Estructura molecular del *trans*-diclorobis(1,3-dialilimidazolidin-2-iliden) paladio(II) y clorotris(1,3-dialilimidazolidin-2-iliden) paladio(II).

Resumen

Introducción

Objetivos

Resultados y discusión

Sección experimental

Conclusiones

Referencias

Resumen

En este capítulo, se revisa la reacción del amina $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCNMe}_2(\text{H})]$ **32** con el compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ para generar los productos mono-, bis-, y tris-metalocarbena de Pd(II). En general, los compuestos son cristalinos, estables y monoméricos. Los ligandos cloruro del compuesto trans-dicloro-bis(carbena) son reemplazables por ligandos aniónicos (Br^- , I^-) y neutros (L^{Alil}). La estructura de dos de estos compuestos se estableció por el estudio de rayos-X de cristal único.

Introducción

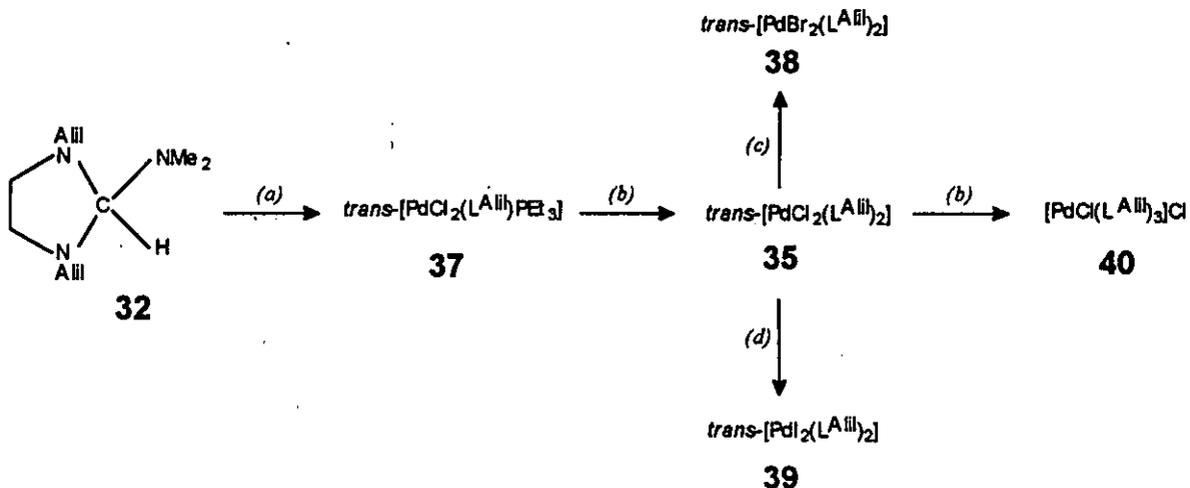
Se conocen diversos metalocarbena para los elementos de la familia diez (Ni, Pd y Pt)¹, sin embargo, hasta el momento no se conoce ningún bis-metalocarbena de paladio preparado a partir de ores. El compuesto análogo de platino, invariablemente presenta una geometría *cis*².

Compuestos con fórmula $[\text{PdCl}_2(\text{alqueno})_2]$ son conocidos y se pueden preparar al tratar diclorobis(benzonitrilo)paladio(II) $[\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$ **31** en un disolvente inerte como benceno y el sustrato adecuado³. Ya que aminales como **32**, se sabe que son intermediarios en la preparación de ores (p.ej., **22** en el Esquema 1.1., p. 13) recientemente⁴ se ha intentado sin éxito, estabilizar la ore **25** (L^{Alil}_2 , Esquema 1.2., p. 14) a través de la protección del doble enlace del grupo alilo por quelación (**33**, **34**). Sin embargo, de manera inesperada, los compuestos **33** y **34** no se obtienen. En su lugar, la reacción a temperatura ambiente entre **31** y **32** (proporción 1:1) produce el bis-metalocarbena **35** (21%) y en mayor cantidad (79%), otro compuesto, que de manera tentativa, fue asignado como **36**, Esquema 2.1.

material orgánico que sirva como fuente de carbenos el cual, podría proporcionar una nueva ruta general de síntesis para metalocarbenos.

Resultados y discusión

En un intento por mejorar los rendimientos y poner de manifiesto la capacidad del aminor 32 como una fuente del ligante carbénico, se logró preparar de manera sistemática e independiente el ya conocido⁴ compuesto *trans*-[PdCl₂(L^{AlII})₂] 35 a partir de [PdCl₂(PEt₃)₂] y el nuevo metalocarbeno *trans*-[PdCl₂(L^{AlII})(PEt₃)] 37 en condiciones suaves de reacción, Esquema 2.2.



Esquema 2.2. Nueva ruta de síntesis para preparar compuestos diaminocarbeno cíclicos. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Reactivos y condiciones: (a) [PdCl₂(PEt₃)₂], benceno; (b) aminor 32, benceno; (c) LiBr, acetona; (d) NaI, acetona.

N,N'-bis(alil)etilendiamina es un compuesto conocido⁵, su caracterización espectroscópica (r.m.n. de ¹H⁶ y ¹³C{¹H}) se muestra en detalle en el Apéndice B. Ya que, en general, la posición y número de señales de los grupos alilo (-CH₂CH:CH₂) y etilénicos (N(CH₂)₂N) presentes en la diamina se conservan en el aminor 32 (1,3-dialil-2-dimetilaminoimidazolidino), para facilitar la discusión, las señales del ligante L^{AlII} (1,3-

dialilimidazolidin-2-ilideno) presente en todos los compuestos los hemos asignado por comparación con los resultados espectroscópicos obtenidos para esta diamina.

El espectro de r.m.n de ^1H del compuesto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Aii}})\text{PEt}_3]$ **37** muestra un singlete para los protones del anillo de imidazolidino (3.68 ppm.), las señales esperadas para Me, CH_2 (centrados en 0.91 y 1.62 ppm para PEt_3) y el grupo alilo (CH_2 anillo, 3.6; $\text{CH}_2=$, 5.1; $=\text{CHR}$, 5.5; $-\text{CH}_2-\text{N}$, 4.2 ppm), Figura 2.3., p. 48. Su espectroscopía vibracional muestra $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ como una banda en 333.1 cm^{-1} lo cual, sugiere⁷, que los dos átomos de cloro se encuentran *trans* uno con respecto al otro. Su espectro de r.m.n. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 2.4., p. 49) muestra una sola señal en 20.29 ppm lo que confirma, la presencia del ligante PEt_3 . Una señal a campo bajo (191.0 ppm) en su espectro de ^{13}C , sugiere, la presencia de un átomo de carbono cuaternario. En su espectro de masas no se observa el ion molecular, sin embargo, claramente muestra picos que se pueden asignar a la pérdida sucesiva de dos átomos de Cl. En adición, su análisis elemental soporta la formulación propuesta.

El compuesto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Aii}})_2]$ **35** se obtiene como cristales de color amarillo después de ser recristalizado de cloroformo. Su espectroscopía de r.m.n. de ^1H muestra el patrón esperado para los protones del ligante L^{Aii} (Figura 2.5., p. 50). Su espectro de r.m.n de ^{13}C (Figura 2.6., p. 51) presenta la señal del átomo de carbono carbénico a 199.0 ppm. Una banda en su espectro de i.r. en 352.5 cm^{-1} debida a $\nu(\text{Pd}-\text{Cl})$ sugiere una conformación *trans*, Figura 2.7., p. 52.

Análisis Cristalográfico de 35

La estructura molecular de **35**⁸, se determinó además, de manera independiente a través de su estudio por difracción de rayos-X el cual, confirma la formulación propuesta. Las distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la Figura 2.1. y la información cristalográfica en la Tabla 2.1., p. 44. La estructura molecular de **35** muestra la geometría cuadrada esperada en el metal⁴ además, revela la conformación *trans*

de los ligantes L^{AII} . Los sustituyentes Pd, N(1) y N(2) que se encuentran rodeando al átomo de carbono carbénico ($C_{\text{carbénico}}$) son coplanares, los ángulos alrededor del $C_{\text{carbénico}}$ [Pd(1)-C(1)-N(2) 125.6(2), Pd(1)-C(1)-N(2) 125.7(2), N(1)-C(1)-N(2) 108.6(2)^o] sugieren, en acuerdo con observaciones previas, un carácter sp^2 en el átomo de carbono enlazado al metal⁹. La longitud del enlace Pd- $C_{\text{carbénico}}$ [2.032(2) Å] se encuentra en el intervalo del valor común que se conoce para otros metalocarbonos de Pd⁹. La distancia promedio $C_{\text{carbénico}}$ -N es más corta, [1.321(3) Å], comparada con la distancia C-N encontrada en la acetanilida libre [1.354(3) Å]¹⁰, lo cual sugiere que se presenta un cierto carácter de doble enlace entre estos átomos.

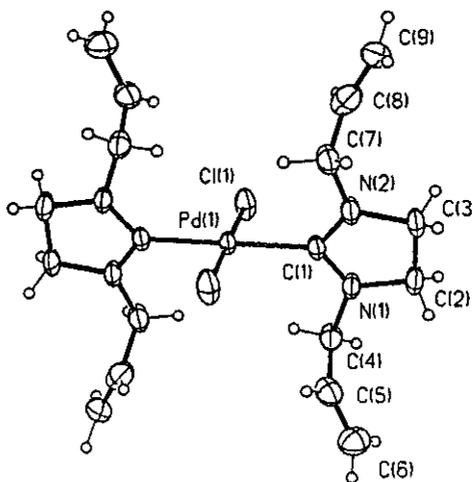
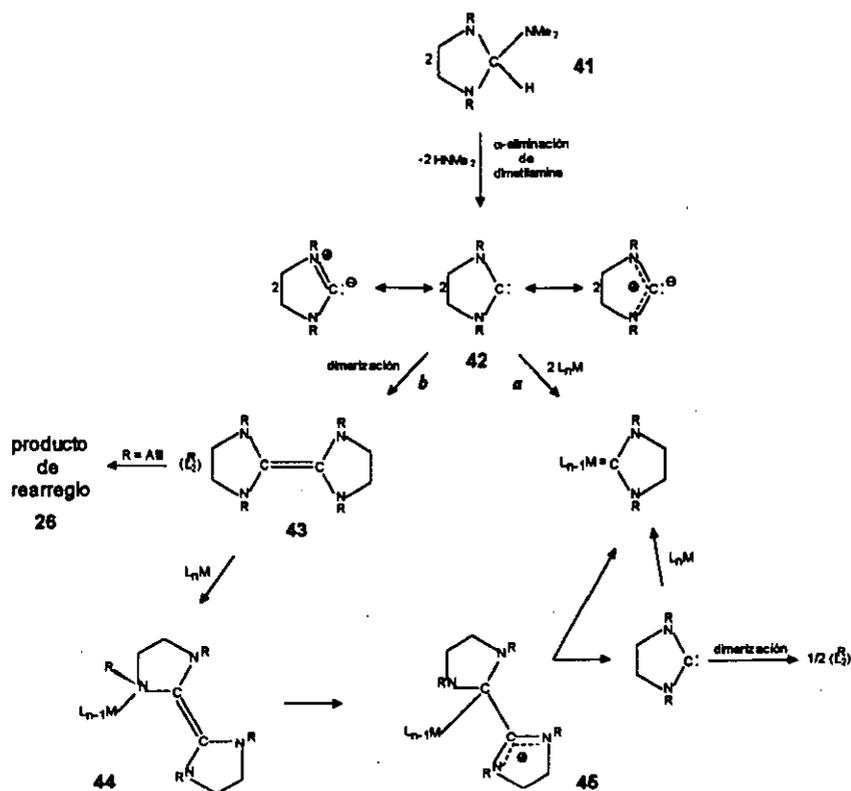


Figura 2.1. Estructura molecular de 35, las desviaciones estándar estimadas, se encuentran entre paréntesis. **Longitudes de Enlace (Å).** Pd(1)-Cl(1) 2.306(1), Pd(1)-C(1) 2.032(2), C(1)-N(1) 1.323(3), C(1)-N(2) 1.323(4). **Ángulos de Enlace (°).** Cl(1)-Pd(1)-C(1) 90.7(1), Cl(1)-Pd(1)-Cl(1A) 180.0(1), C(1)-Pd(1)-Cl(1A) 89.3(1), Cl(1)-Pd(1)-C(1A) 89.3(1), C(1)-Pd(1)-C(1A) 180.0(1), Cl(1A)-Pd(1)-C(1A) 90.7(1), Pd(1)-C(1)-N(1) 125.6(2), Pd(1)-C(1)-N(2) 125.7(2), N(1)-C(1)-N(2) 108.6(2).

Basándonos en los trabajos realizados por el grupo de Lappert¹¹ es probable que la formación de los metalocarbonos aquí descritos se pueda desarrollar siguiendo alguno de los dos caminos que se muestran en el Esquema 2.3. Las dos rutas, tienen en común la formación de un carbeno libre 42, generado por la α -eliminación de dimetilamina en 41. La

ruta *a*, aún sin explorar, sugiere el ataque nucleofílico de **42** al compuesto metálico $L_nM(II)$ con la subsecuente eliminación de un ligante *L* para dar origen al metalocarbeno. La otra ruta alternativa *b*, establecida en su totalidad, sugiere la formación de la olefina rica en electrones (ore, L^R_2) **43** generada a través de la dimerización de **42**. Lappert, también, ha sugerido, que la interacción de la ore **43** con compuestos L_nM de metales de transición genera un compuesto metal-N-olefina **44**, el cual puede rearrreglarse a un compuesto C-enlazado **45**, este compuesto **45**, podría fragmentarse para dar origen al metalocarbeno con la expulsión de un fragmento carbénico libre ($:L^R$) estabilizado por resonancia de la misma forma que **42**. Finalmente, este fragmento carbénico podría dimerizar o ser capturado por otro centro metálico para así generar el metalocarbeno, Esquema 2.3. De nuestras observaciones, la ruta *b* parece ser la menos probable ya que la olefina rica en electrones L^{Alil}_2 o de manera más precisa su producto de rearreglo (**26**, en el Esquema 1.2. del capítulo uno, p. 14) no se observa.



Esquema 2.3. Rutas sugeridas para la formación de metalocarbenos a partir de un amina.

Reacciones de sustitución de cloruros

Con el propósito de confirmar la asignación para $\nu(\text{Pd-X})$ y probar la reactividad del metalocarbeno *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Aii}})_2]$ **35**, desarrollamos las reacciones que se muestran en el Esquema 2.2. El compuesto *trans*-**35** en acetona, reacciona rápidamente con un exceso de LiBr y NaI a temperatura ambiente para generar el bromuro *trans*- $[\text{PdBr}_2(\text{L}^{\text{Aii}})_2]$ **38** y el yoduro *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{L}^{\text{Aii}})_2]$ **39** correspondientes.

En la Tabla 2.2. (p. 45) se enlistan las frecuencias observadas y la asignación propuesta de las bandas de i.r. La banda en 352.5 cm^{-1} de **35** se puede asignar a la vibración Pd-Cl, ya que esta banda es fuerte y no se presenta en sus análogos de bromo **38** e yodo **39** entonces, la banda en 231.7 cm^{-1} para **38** se puede asignar a la vibración Pd-Br. La banda persiste en **37** en 333.1 cm^{-1} . Debido a que **35**, **37** y **38** muestran sólo una banda de absorción $\nu(\text{Pd-X})$ se sugiere que estos compuestos presentan un arreglo *trans*⁷. La Tabla 2.2., también muestra, que las bandas que se encuentran en la región de 1600 y 1500 cm^{-1} , se pueden asignar con seguridad debidas a la olefina libre y CN_2 respectivamente.

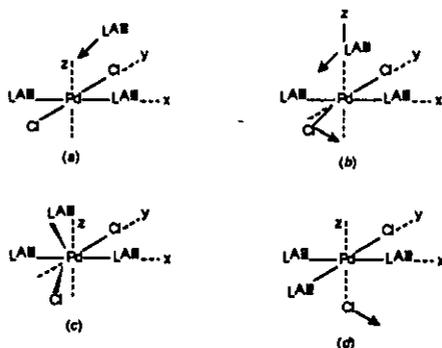
La espectroscopía de r.m.n. de ^1H y ^{13}C son muy similares entre estos compuestos, su asignación se muestra en la Tabla 2.3., p. 46 y Tabla 2.4., p. 47. El espectro de r.m.n. de ^1H para el compuesto *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{L}^{\text{Aii}})_2]$ **39** (Figura 2.8., p. 54) muestra las señales esperadas para los protones del anillo de imidazolidino y el grupo alilo.

La señal de los átomos de carbono del ligante L^{Aii} no muestran diferencias apreciables en su espectro de ^{13}C (Tabla 2.4., p. 47). Una señal en 198.2 ppm en el espectro HETCOR (Figura 2.8., p. 54) del compuesto *trans*- $[\text{PdI}_2(\text{L}^{\text{Aii}})_2]$ **39**, confirma la presencia del átomo de carbono carbénico al no mostrar correlación con alguno de los protones presentes en la molécula, ver por ejemplo, Apéndice B.

A partir de metalocarbenos neutros, con frecuencia se pueden preparar compuestos catiónicos al sustituir un halogenuro por un ligante neutro¹².

Así, la capacidad del aminor 32 como fuente de carbenos se pone nuevamente de manifiesto cuando una disolución del bis(carbeno) 35 se trata a temperatura ambiente con 32, el nuevo tris-carbeno 40 se obtiene como único producto, Esquema 2.2.

La espectroscopía de r.m.n. de ¹H para 40 resulta un poco más complicada en comparación con los resultados obtenidos para los cuatro compuestos anteriores los cuales, son muy similares (Figuras 2.3., p.48.; 2.5., p.50 y 2.8. p. 54). Las señales en 40 para los protones del anillo y el grupo alilo muestran claramente la presencia de dos fragmentos L^{Alil} distintos (Figura 2.9., p. 55) lo cual, se confirmó al observar su espectro de r.m.n. de ¹³C en el que se pueden ver dos señales a campo alto debidas a los átomos cuaternarios en relación 1:2 (Figura 2.10., p. 56). Este resultado se puede explicar si consideramos que ha ocurrido la sustitución de uno de los ligantes Cl en el compuesto cuadrado *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] 35 inicial, lo cual, probablemente se produce debido a la distinta influencia *trans* de los ligantes Cl⁻ y L^{Alil} es decir, generalmente se reconoce que las reacciones de sustitución en compuestos cuadrados usualmente proceden a través de un estado de transición que sea una bipirámide trigonal (mecanismo asociativo)¹³, Esquema 2.4. Cuando el ligante entrante se aproxima al compuesto, la simetría de su orbital donador resulta apropiada para traslaparse con el orbital p_z vacío del metal, Esquema 2.4.a.



Esquema 2.4. Camino asociativo utilizado para la sustitución de un ligando por otro en un centro de reacción cuadrado.

En este punto, el ligante entrante puede desplazarse a cualquiera de las cuatro direcciones posibles: hacia cualquiera de los ligantes L^{Alil} o hacia los ligantes Cl. Sin embargo, basándonos en un razonamiento termodinámico, se puede admitir con cierta seguridad que el ligante entrante L^{Alil} se moverá hacia el ligante menos fuertemente enlazado (Esquema 2.4.b.), por ejemplo el Cl (M-C_{carbénico} 2.032 y Pd-Cl 2.306 Å, ver Figura 2.1., p. 38).

De los datos de r.m.n. de $^{13}C\{^1H\}$ que se informan en la literatura para metalocarbenos que contienen dos ligantes carbeno: *trans*-[W(CO)₄(L^{Me})₂], δ 215.4; *cis*-[W(CO)₄(L^{Me})₂], δ 211.4; *trans*-[Mo(CO)₄(L^{Me})₂], δ 225.3; *cis*-[Mo(CO)₄(L^{Me})₂], δ 222.9; *trans*-[Mo(CO)₄(L^{Et})₂], δ 223.7; *cis*-[Mo(CO)₄(L^{Et})₂], δ 220.2 y tres ligantes carbeno: [OsCl₂(L^{Me})₃]Cl, δ 179.6 (asignado a dos ligantes carbénicos *trans* entre sí), δ 174.9 (asignado a un ligante *cis*.) se sabe, que la señal del átomo de C_{carbénico} que se encuentra a campo más bajo corresponde a dos ligantes carbénicos L^R que se encuentran *trans* entre sí mientras que la señal que se asigna para el ligante carbénico que se encuentra en posición *cis* se localiza a campo más alto. Sin embargo, en el compuesto **40**, la señal de mayor intensidad que se encuentra a campo alto (190.4 ppm) se puede asignar a dos fragmentos L^{Alil} que se encuentran *trans* entre sí mientras que la señal a campo bajo (198.9 ppm) de menor intensidad al fragmento L^{Alil} que se encuentra *trans* al átomo de cloro (Figuras 2.9., p. 55 y 2.10., p. 56). Este resultado resulta inesperado, sin embargo, se encuentra en concordancia con los desplazamientos químicos observados para los ligantes L^R en el caso del compuesto [Rh(CO)(L^{Me})₃]Cl (δ 212.7, señal asignada a dos ligantes L^{Et} mutuamente *trans*, δ 218.5, señal asignada a un ligante L^{Et} *cis*)¹⁴.

Análisis Cristalográfico de **40**

La formulación de **40** se estableció de manera definitiva por el estudio de difracción de rayos-X de monocristal⁸. Las distancias interatómicas y ángulos de enlace más importantes se muestran en la Figura 2.2. A pesar de que la calidad de la información cristalográfica¹⁵, no es lo buena que se quisiera, la estructura molecular de **40** muestra un

arreglo cuadrado lo cual se confirma por los ángulos que se presentan alrededor del átomo central. La presencia de dos fragmentos carbénicos (L^{Alil}) *trans* entre sí y otro *trans* a Cl, explican la mezcla de señales en la r.m.n. de 1H y las señales dobles que se observan en la r.m.n. de ^{13}C a campo bajo. Los sustituyentes que rodean al átomo de carbono carbénico son coplanares. Los ángulos alrededor de cada uno de ellos [C(1) 107.0(9), 126.0(6) 127.0(7); C(11) 108.7(5), 126.7(6), 124.5(5); C(21) 110.3(6), 124.1(5), 125.5(6)°] sugieren un carácter sp^2 en los átomos de carbono enlazados al metal.

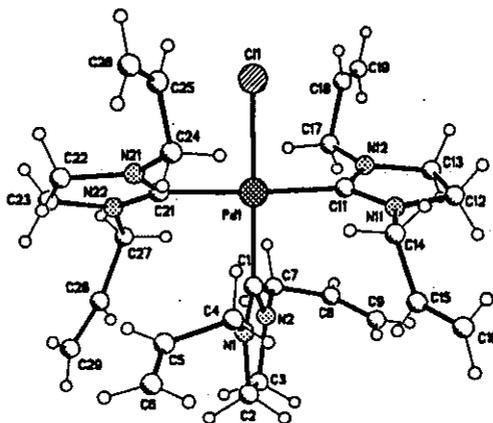


Figura 2.2. Estructura molecular de 40, las desviaciones estándar estimadas se encuentran entre paréntesis. Longitudes de Enlace (Å). Pd(1)-C(1) 2.002(11), Pd(1)-C(11) 2.029(6), Pd(1)-C(21) 2.053(6), Pd(1)-Cl(1) 2.357(3), C(1)-N(2) 1.332(11), C(1)-N(1) 1.351(10), C(11)-N(12) 1.328(8), C(11)-N(11) 1.345(10), C(21)-N(22) 1.305(8), C(21)-N(21) 1.328(10). Ángulos de Enlace (°). C(1)-Pd(1)-C(11) 91.6(4), C(1)-Pd(1)-C(21) 91.4(4), C(11)-Pd(1)-C(21) 176.7(3), C(1)-Pd(1)-Cl(1) 179.07(19), C(11)-Pd(1)-Cl(1) 88.5(3), C(21)-Pd(1)-Cl(1) 88.5(3), N(2)-C(1)-N(1) 107.0(9), N(2)-C(1)-Pd(1) 126.0(6), N(1)-C(1)-Pd(1) 127.0(7), N(12)-C(11)-N(11) 108.7(5), N(12)-C(11)-Pd(1) 126.7(6), N(11)-C(11)-Pd(1) 124.5(5), N(22)-C(21)-N(21) 110.3(6), N(22)-C(21)-Pd(1) 125.5(6), N(21)-C(21)-Pd(1) 124.1(5).

Tabla 2.1. Información cristalográfica experimental para 35 y 40.

	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (L ^{Ally}) ₂] 35	[PdCl(L ^{Ally}) ₃]Cl 40 ^a
Fórmula	C ₁₈ H ₂₈ N ₄ Cl ₂ Pd	C ₂₇ H ₄₂ Cl ₂ N ₆ Pd
Peso molecular	477.74	627.97
Color	Amarillo	Incoloro
<i>a</i> (Å)	8.424(1)	8.7918(10)
<i>b</i> (Å)	8.368(1)	12.731(2)
<i>c</i> (Å)	15.372(2)	14.533(2)
α (°)		84.307(12)
β (°)	97.53(1)	79.944(11)
γ (°)		85.725(12)
V (Å ³)	1074.2(2)	1591.1(4)
Z	2	2
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Temperatura (°K)	295	298
No. de reflec. observadas	2461	3317
(<i>F</i> > 4 σ(<i>F</i>))		
Parám. Refinados	116	353
R ₁ fin (datos observados)	0.034	0.0637
WR ₂ fin (todos los datos)	0.0556	0.1910

^aCompleto a 55.7% a 2θ = 55°

Tabla 2.2. Información espectroscópica de infrarrojo y masas de los nuevos compuestos.

Compuesto	ν (cm ⁻¹)			EM(m/z)	
	CH ₂ =CH	CN ₂	M-X	[M ⁺ -X]	[M ⁺ -2X]
[Alil-NHCH ₂] ₂ ⁺	1642.4				
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (L ^{Alil})PEt ₃] 37	1652.2	1518.7	333.31	410	375
<i>trans</i> -[PdCl ₂ (L ^{Alil}) ₂] ⁺ 35	1643.3	1519.8	352.5	442	407
<i>trans</i> -[PdBr ₂ (L ^{Alil}) ₂] 38	1646.1	1521.1	231.7	487	407
<i>trans</i> -[PdI ₂ (L ^{Alil}) ₂] 39	1645.7	1517.3		534	407
[PdCl(L ^{Alil}) ₃]Cl 40	1645.0	1514.3	385.3	593	443 [M ⁺ -X-L ^{Alil}]

^aLa información de la diamina (N,N'-bis(alil) etilendiamina) y del bis-carbeno 35 se incluyen para comparar.

Tabla 2.3. Información espectroscópica de r.m.n. de ^1H para los nuevos compuestos^a.

Compuesto	CH_2 anillo	$\text{CH}_2=$	$=\text{CH-R}$	$-\text{CH}_2\text{-N}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-P}$
$[\text{Alil-NHCH}_2]_2^b$	2.7 (s, 4H)	5.11 (m, 4H)	5.89 (m, 2H)	3.25 (dos t, 4H)	
<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})\text{PEt}_3]$ 37	3.6 (s, 4H)	5.1 (m, 4H)	5.5 (m, 2H)	4.2 (dos t, 4H)	0.9 (q, 9H, $J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2}=7.5\text{Hz}$). 1.6 (m, 6H)
<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]^b$ 35	3.4 (s, 8H)	5.1 (m, 8H)	6.0 (m, 4H)	4.5 (dos t, 8H)	
<i>trans</i> - $[\text{PdBr}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 38	3.52 (s, 8H)	5.27 (m, 8H)	6.08 (m, 4H)	4.55 (dos t, 8H)	
<i>trans</i> - $[\text{PdI}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 39	3.52 (s, 8H)	5.27 (m, 8H)	6.08 (m, 4H)	4.42 (dos t, 8H)	
$[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{Alil}})_3]\text{Cl}$ 40	3.5 (m, 12H)	5.25 (m, 12H)	6.0/5.8 (m, 6H) ^c	4.5 (m, 12H)	

^aDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a SiMe_4 como referencia interna en CDCl_3 ; 299.94 MHz. ^bPara comparar. ^cAsignado a dos ligantes L^{Alil} *trans*/asignado a un ligante L^{Alil} *cis*. Abreviaturas: s: singulete, t: triplete, q: quintuplete m: multiplete.

Tabla 2.4. Información espectroscópica de r.m.n. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los nuevos compuestos^a.

Compuesto	$\text{CH}_{2\text{millo}}$	$\text{CH}_2=$	$=\text{CH-R}$	$-\text{CH}_2-\text{N}$	$\text{C}_{\text{carbénico}}$
$[\text{Alil}-\text{NHCH}_2\text{L}]^b$	48.5	115.3	136.7	52.1	
<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})\text{PEt}_3]$ 37	48.1	120.9	129.7	52.9	191.0
<i>trans</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]^b$ 35	48.0	118.8	133.7	52.7	199.0
<i>trans</i> - $[\text{PdBr}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 38	48.0	118.8	133.7	52.7	199.0
<i>trans</i> - $[\text{PdI}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 39	48.1	118.9	133.0	52.2	198.2
$[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{Alil}})_3]\text{Cl}^c$ 40	48.0 47.8	118.8 119.4	133.6 132.6	52.7 53.6	199.0 190.4

^aDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a CDCl_3 como referencia interna; 75.42 MHz. ^bPara comparar. ^cAsignado a un ligante L^{Alil} *cis*/asignado a dos ligantes L^{Alil} *trans*, la relación de intensidad *cis/trans* es 1:2.

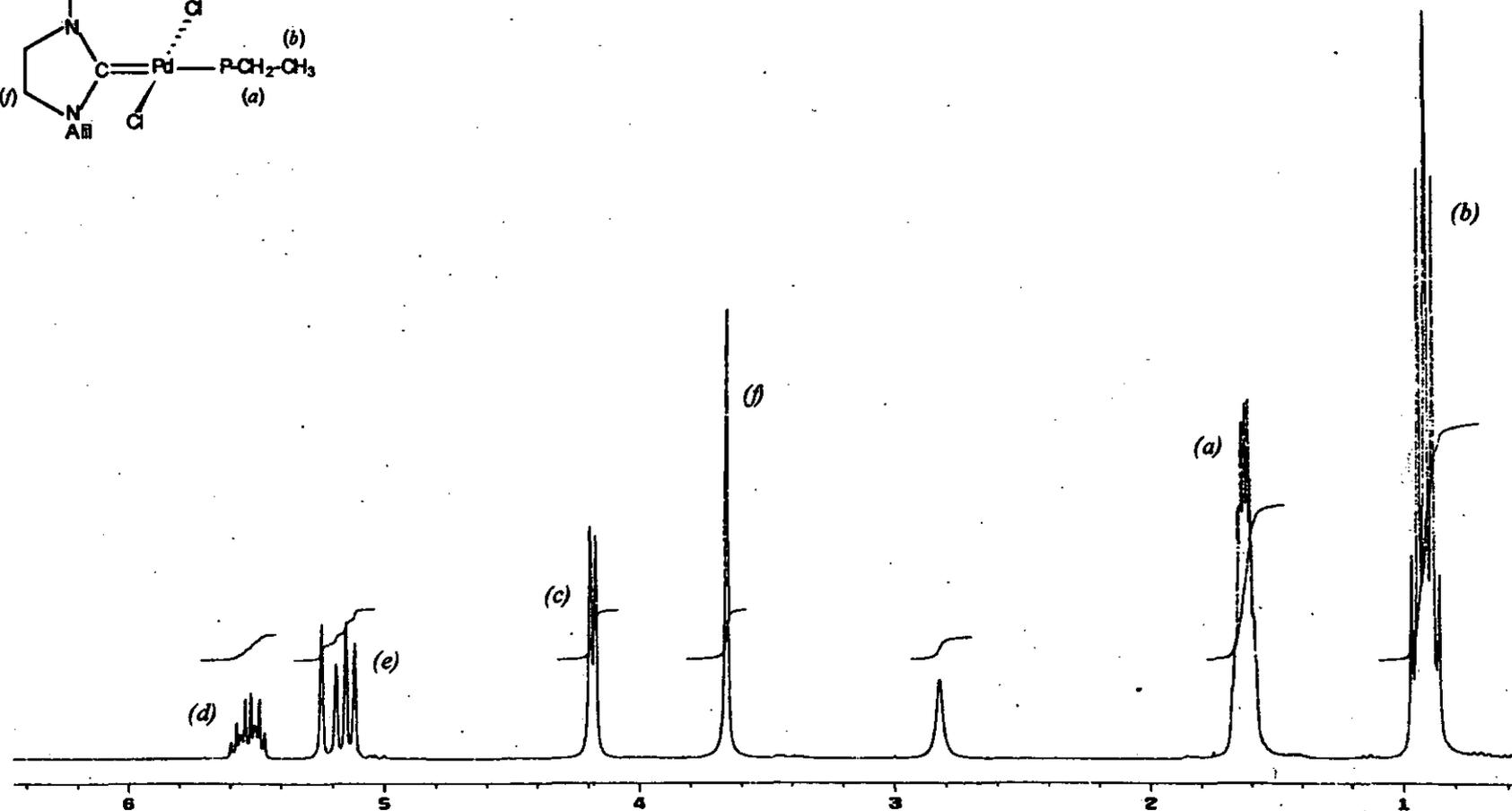
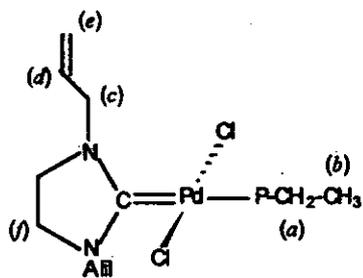


Figura 2.3. Espectro de r.m.n. de ^1H del compuesto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{All}})\text{PEt}_3]$ 37 en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 300 MHz; 25°C.

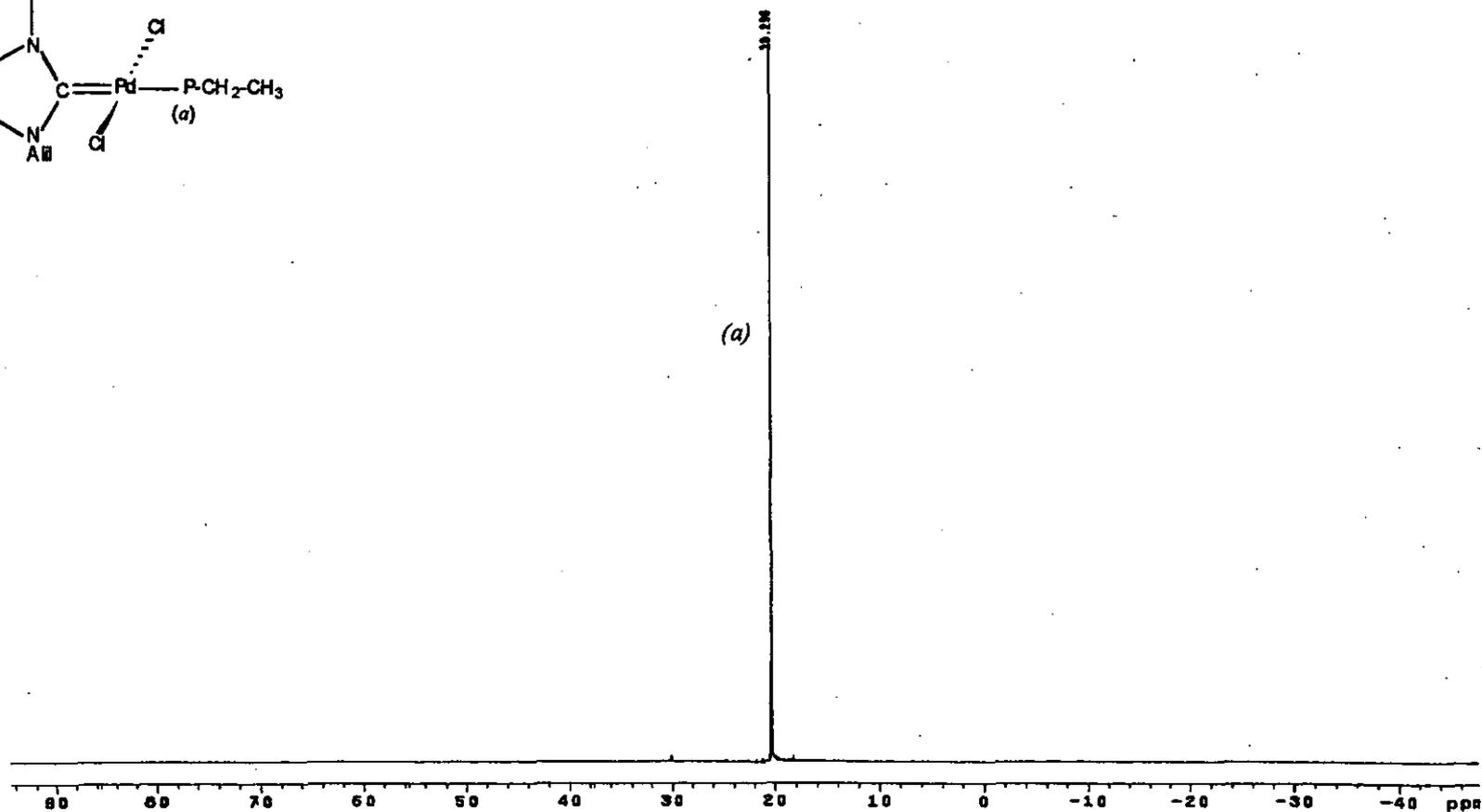
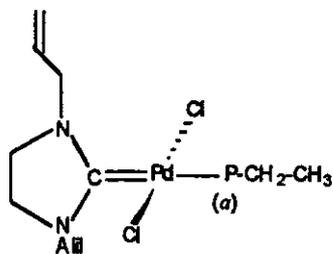


Figura 2.4. Espectro de r.m.n. de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})\text{PEt}_3]$ 37 en CDCl_3 ; H_3PO_4 (85 %) = 0; 121.7 MHz; 25°C.

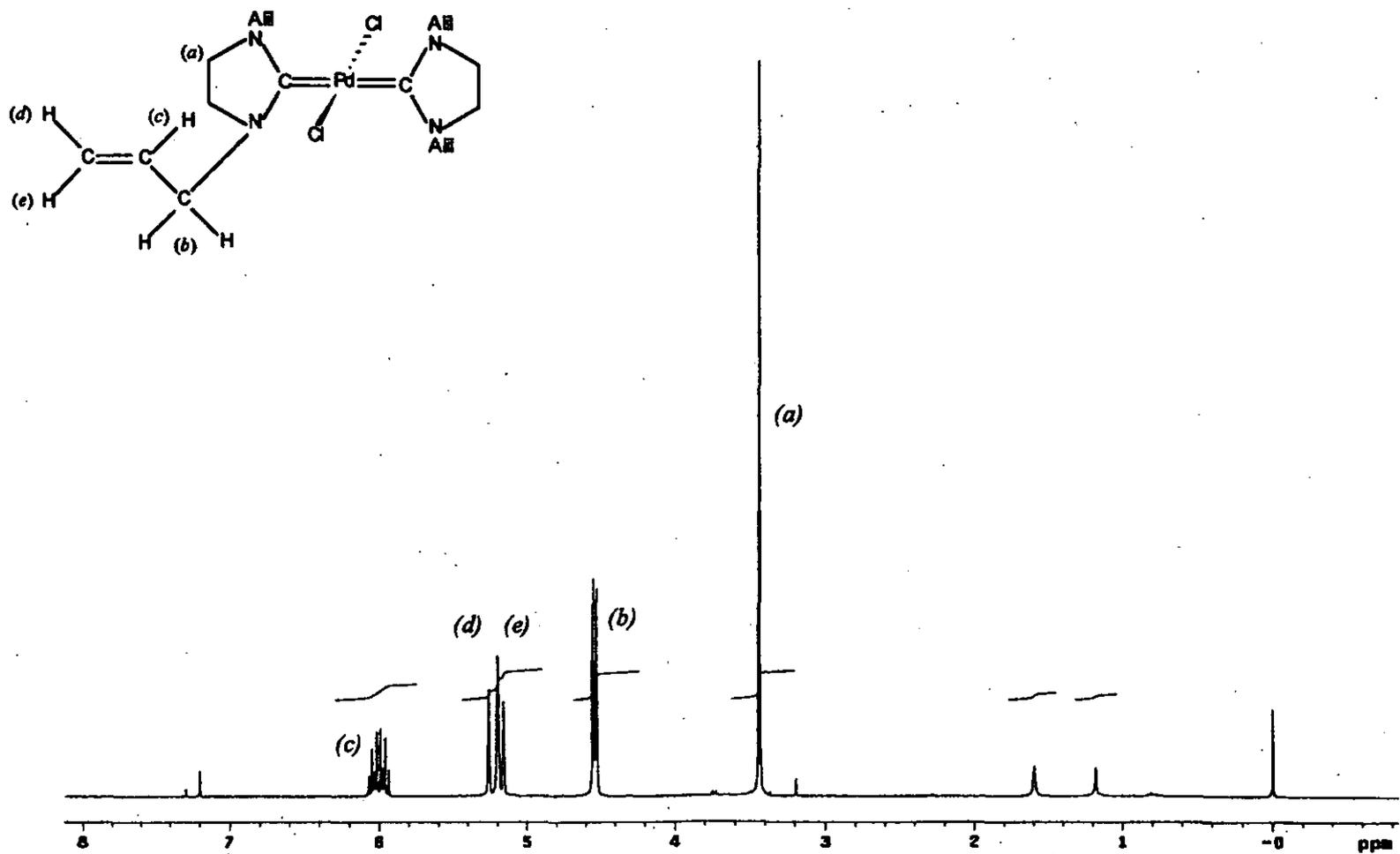


Figura 2.5. Espectro de r.m.n. de ^1H del compuesto $trans\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Allyl}})_2]$ 35 en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 300 MHz; 25°C.

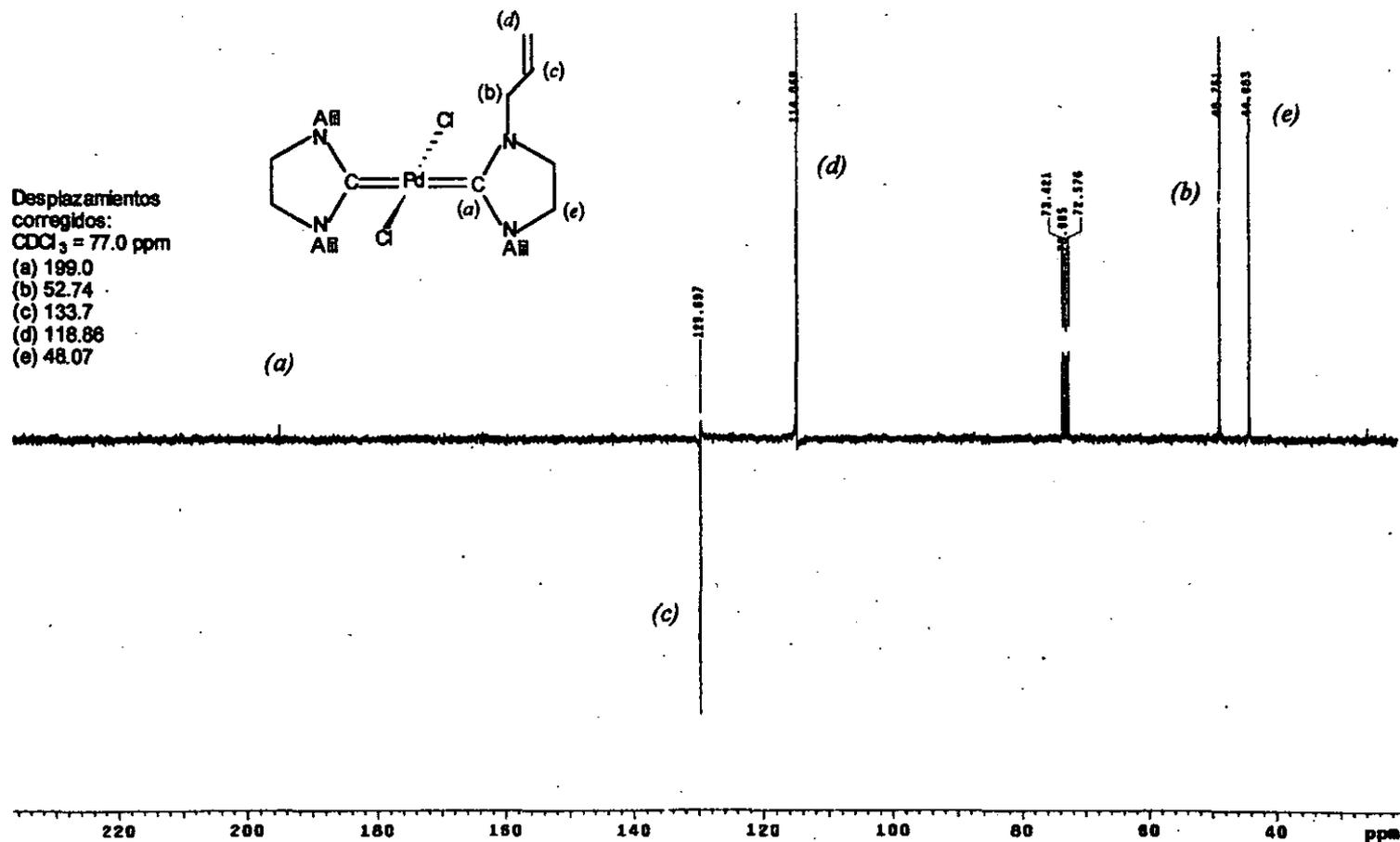


Figura 2.6. Espectro de r.m.n. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (APT) del compuesto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 35 en CDCl_3 ; 75 MHz; 25°C.

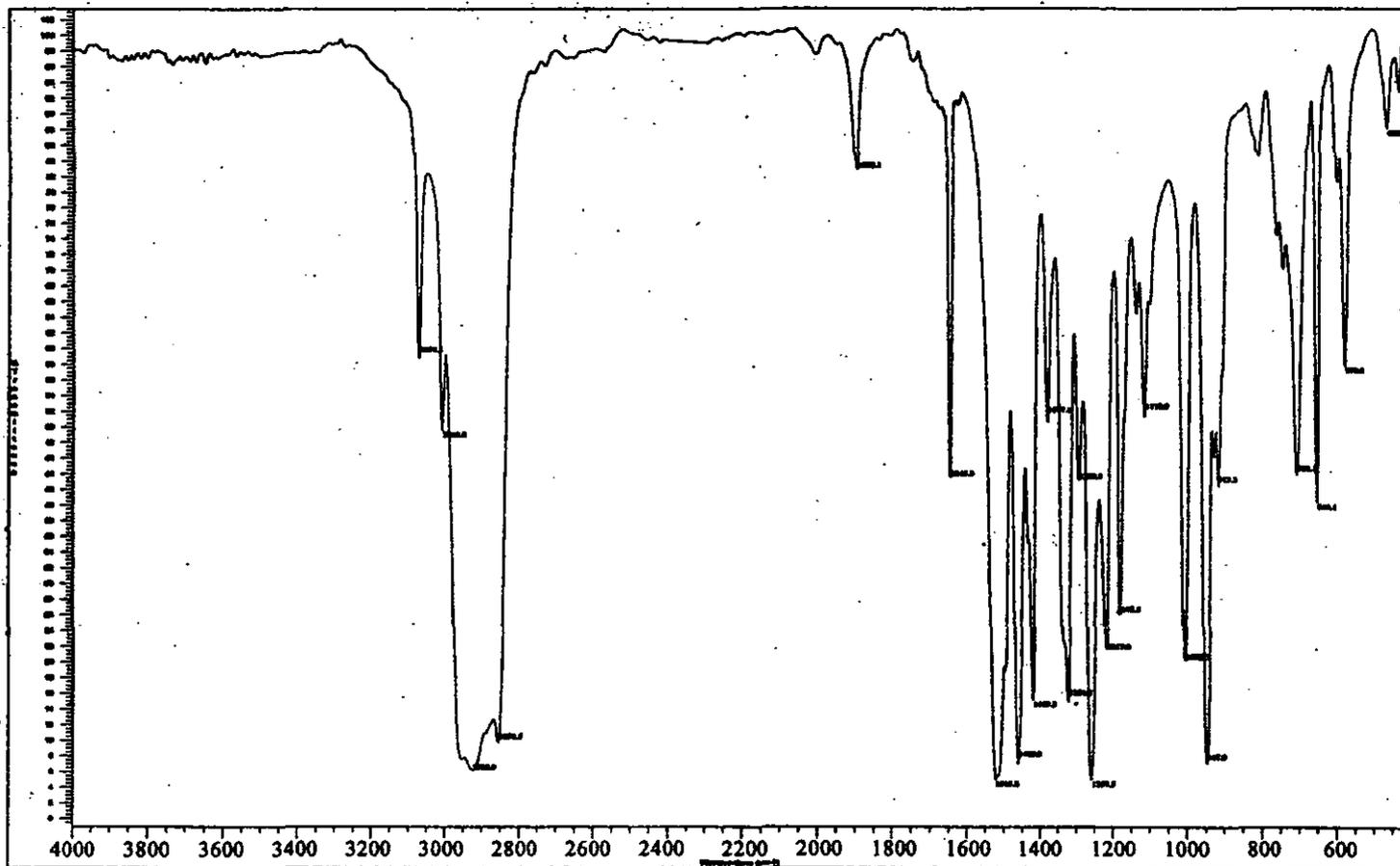


Figura 2.7. Espectro de i.r. ($4000-500\text{ cm}^{-1}$) del compuesto $trans-[PdCl_2(L^{Alil})_2]$ 35 en Nujol.

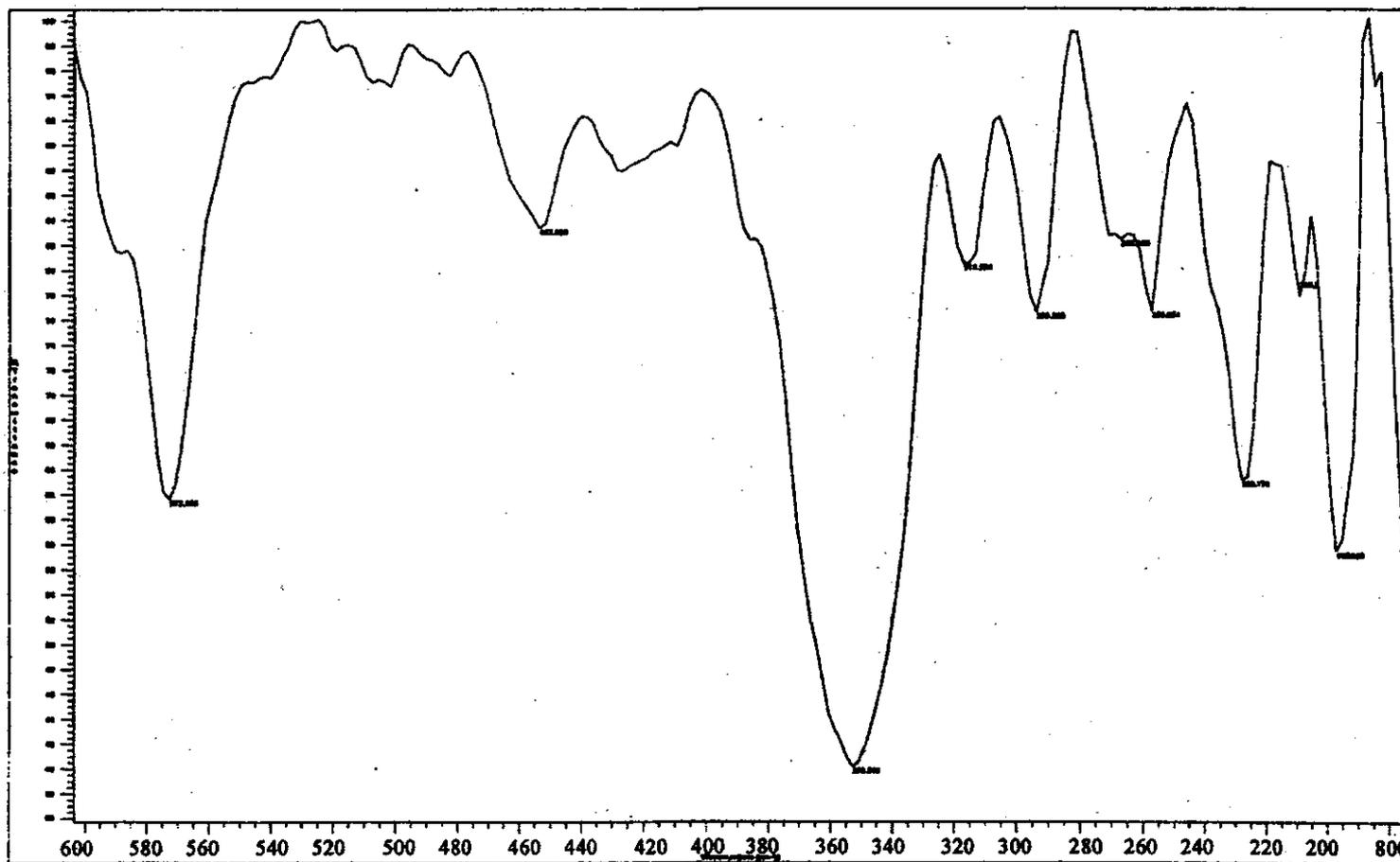


Figura 2.7. (continuación). Espectro de i.r. ($600\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) del compuesto $\text{trans-[PdCl}_2(\text{L}^{\text{III}})_2]$ 35 en Nujol.

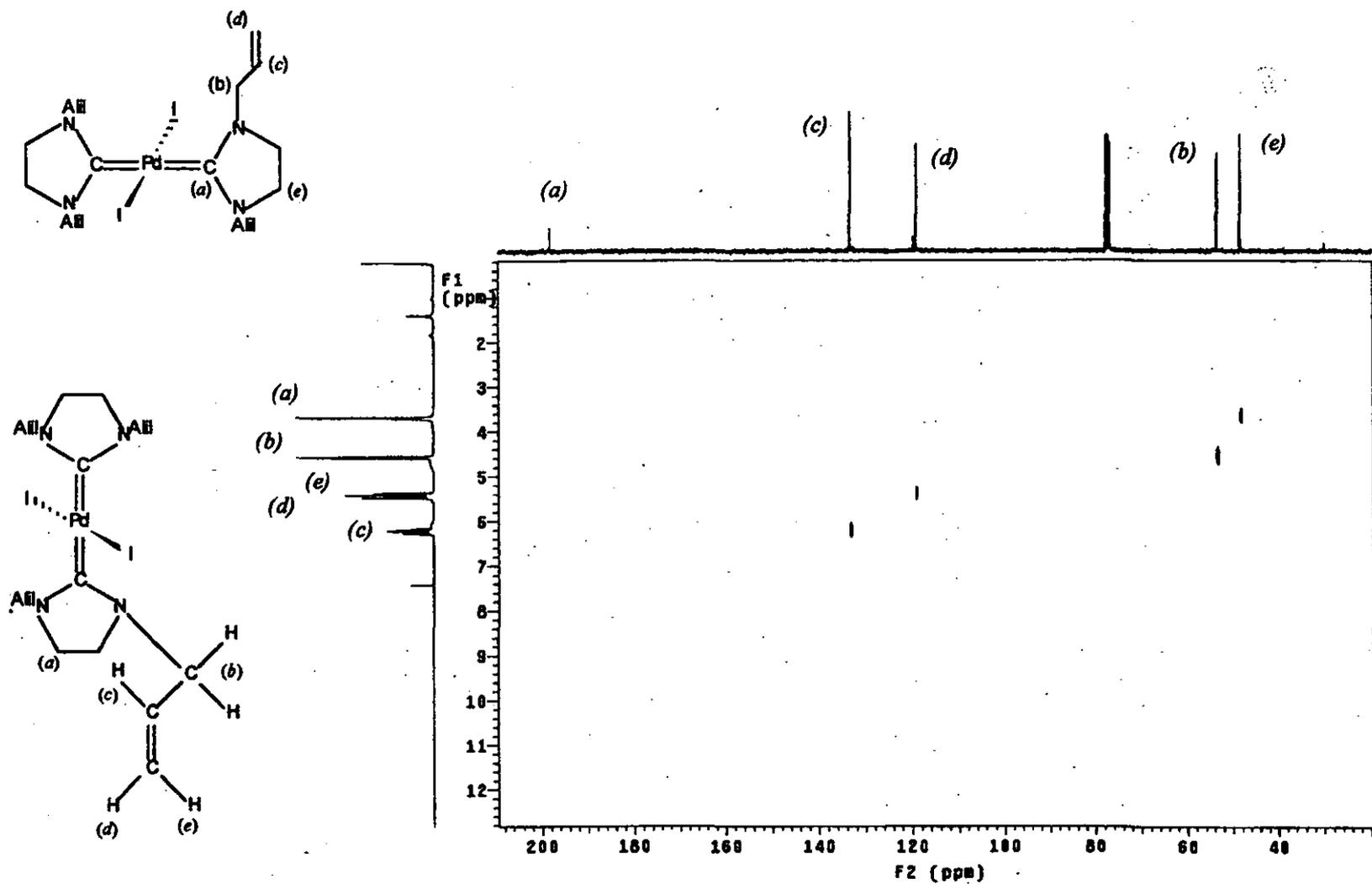


Figura 2.8. Espectro HETCOR del compuesto $trans-[PdI_2(L^{All})_2]$ 39 en $CDCl_3$; 300 MHz 1H ; 75.5 MHz $^{13}C\{^1H\}$; 25°C.

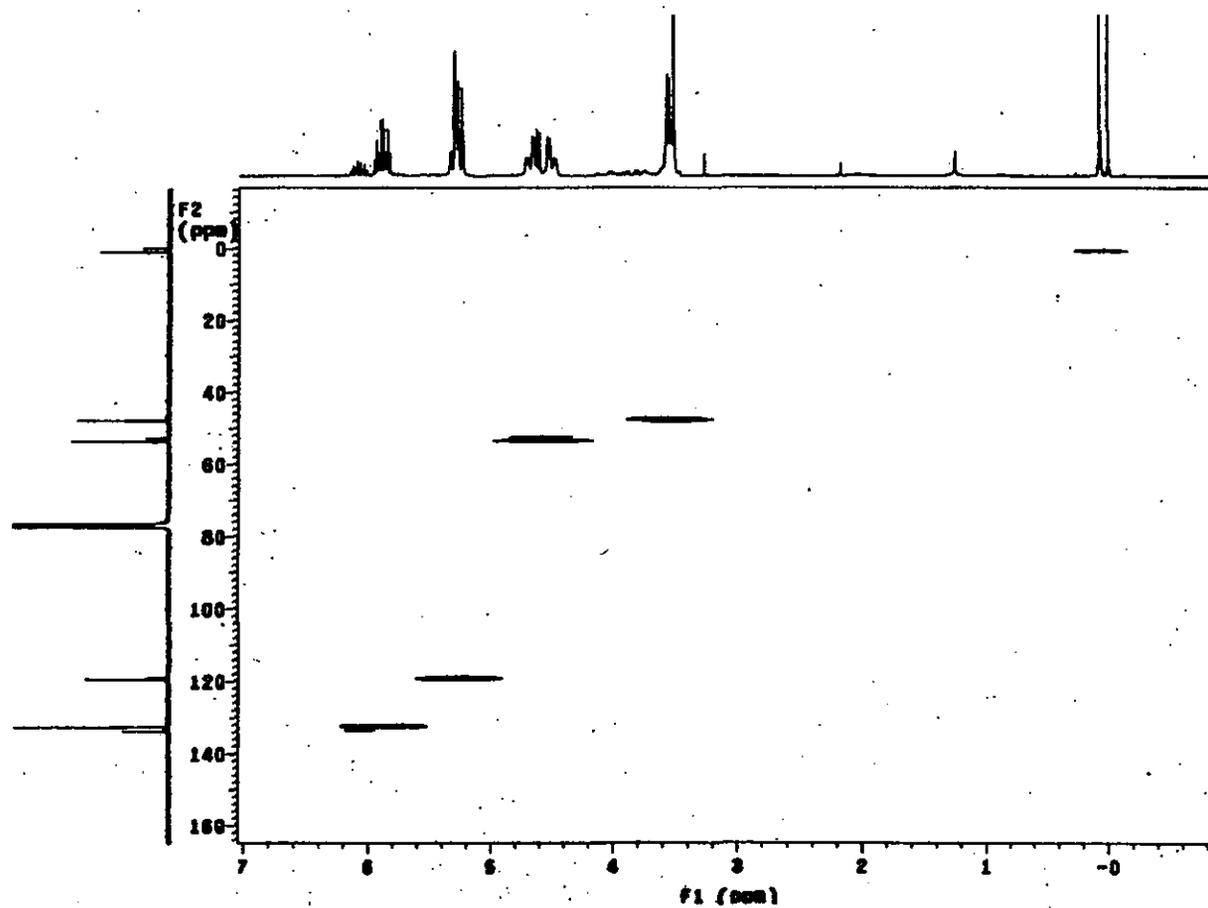


Figura 2.9. Espectro HETCOR del compuesto $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{Allyl}})_3]\text{Cl}$ 40 en CDCl_3 ; 300 MHz ^1H ; 75.5 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; 25°C.

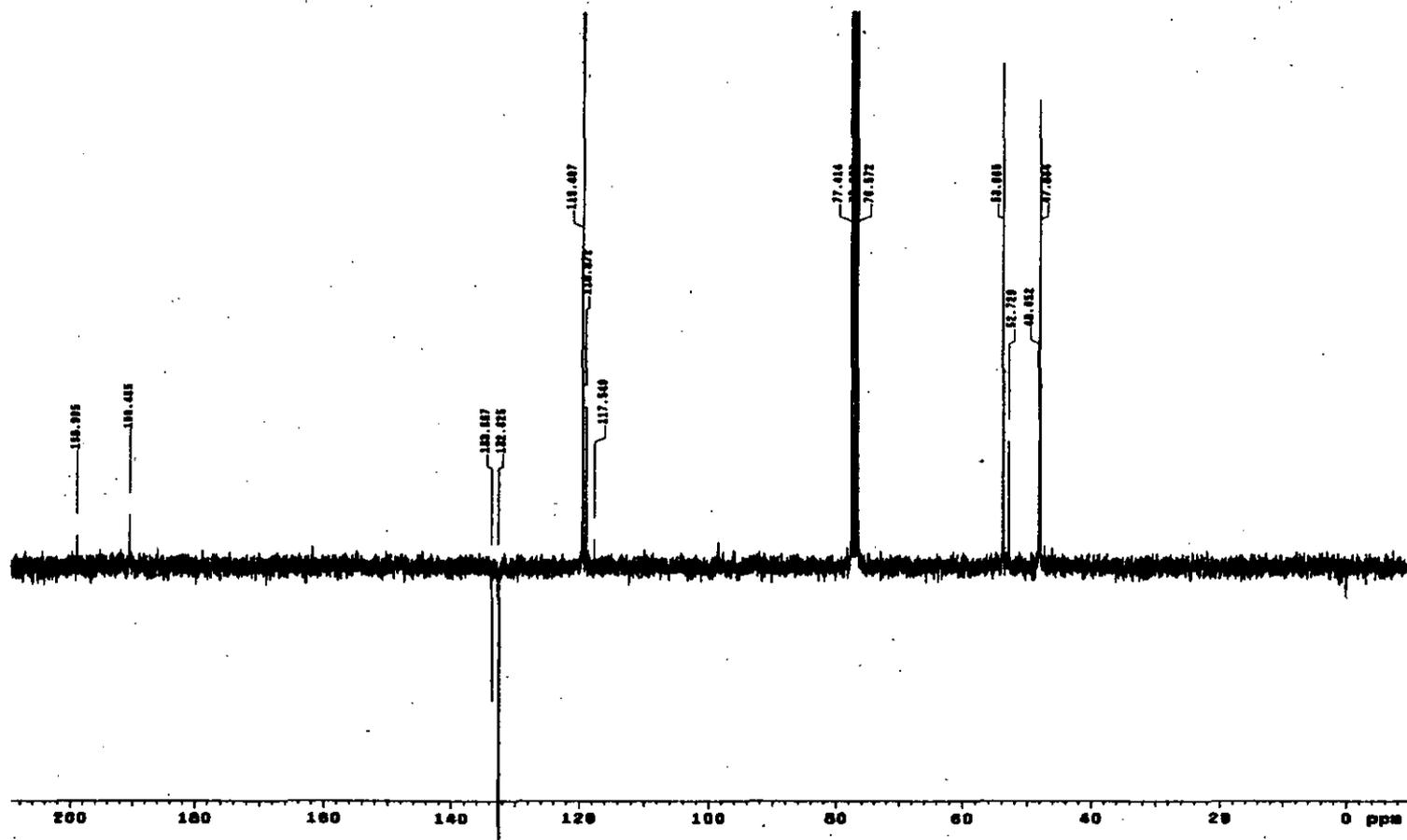


Figura 2.10. Espectro de r.m.n. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (APT) del compuesto $[\text{PdCl}(\text{L}^{\text{Allyl}})_3]\text{Cl}$ 40 en CDCl_3 ; 75 MHz; 25°C.

Sección experimental

Procedimiento general

Todos los experimentos se realizaron rutinariamente a través de la técnica Schlenk utilizando atmósfera de argón, disolventes secos, desgasificados y recién destilados. El amina $[\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCNMe}_2(\text{H})]$ **32**¹⁶ y el compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ ¹⁷ se prepararon por los procedimientos informados. LiBr y NaI, se utilizaron como se recibieron (Aldrich Chemical Co.).

Los espectros de i.r. en el intervalo de 4000-200 cm^{-1} se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet Magna 750 FT-IR utilizando las muestras en suspensión de Nujol y ventana de KBr. Los espectros de r.m.n. de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian NOVA-300 en CDCl_3 . TMS se utilizó como estándar interno para ^1H (300.2 MHz) y el pico central del disolvente en δ 76.90 se utilizó para la espectroscopía de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz). Los espectros de masas se obtuvieron en un Jeol JMS-SX102A a 70 eV., a través de la técnica de impacto electrónico. Los puntos de fusión, se determinaron en un equipo electrothermal melting point apparatus y no se corrigieron. El análisis elemental del compuesto **37** se realizó en Galbraith Laboratories, Inc. EUA.

*Determinación de la Estructura Cristalina de 35 y 40*⁸.

La información cristalográfica para **35** y **40** se resume en la Tabla 2.1., p. 40. La información de rayos-X para los dos compuestos se colectó en un difractómetro Siemens P4/PC utilizando radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Se monitorearon tres reflexiones estándar después de 97 medidas. Las estructuras cristalinas se obtuvieron por métodos directos y sucesiva síntesis de Fourier utilizando los sistemas SHEXTL 5.03 y SHELX 97¹⁸.¹⁹, se refinaron por el método de mínimos cuadrados para la matriz completa con los parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos distintos a hidrógeno.

Reacción de 1,3-dialil-2-dimetilaminoimidazolidino, 32. (a) Con diclorobis(trietilfosfina)paladio(II). Una disolución amarilla de $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (0.25 g, 0.60 mmol) en benceno (25 mL) se trató con una disolución del amina **32** (0.134 g, 0.69 mmol) en benceno a temperatura ambiente y con agitación vigorosa. La coloración de la mezcla disminuye. Después de 1.5 h, se elimina el disolvente por medio de *vacío*. El producto de color amarillo pálido, se lava con benceno frío (3x5 mL) y se lleva a sequedad para dar el compuesto *trans-dicloro(1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II), 37*, (0.19 g, 71.0 %). p.f.: 183.0°C (desc.). Anal. Calcd. para $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PPd}$: C, 40.4; H, 6.5; N, 6.2. Encdo: C, 40.7; H, 6.5; N, 6.4. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -r.m.n. $\delta(\text{ppm})$: 20.2 (s, PEt_3).

(b) *Con el compuesto trans-dicloro 37.* Empleando el procedimiento (a) anterior, el compuesto *trans* de paladio **37** (0.2 g, 0.44 mmol) y el amina **32** (0.109 g, 0.56 mmol) producen cristales de color amarillo del compuesto *trans-dicloro-bis(1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II), 35*, (0.19 g, 88.7 %). p.f.: 188.4°C (desc.). Anteriormente con otro procedimiento ⁴ se había obtenido el mismo compuesto con un 21 % de rendimiento.

Reemplazo de cloruro.

(a) *Reacción con bromuro de litio.* Una disolución del compuesto *trans-35* (0.05 g, 0.10 mmol) en acetona (25 mL) se trató con un exceso de LiBr acuoso a temperatura ambiente y con agitación vigorosa por 24 h. Después de eliminar el disolvente por medio de *vacío*, el producto residual, se lava con agua (3x5 mL). Recristalización de $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_6$ producen cristales de color amarillo del *trans-dibromo-bis(1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II), 38*, (0.039 g, 68.9 %). p.f.: 204.0°C (desc.).

(b) *Reacción con yoduro de sodio.* Empleando el procedimiento (a) anterior, cristales de color anaranjado del compuesto *trans-diiodo-bis(1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II), 39*, (0.102 g, 77.2 %). p.f.: 198.2°C (desc.), se prepararon de NaI (0.16 g) y el amina **32** (0.093g, 0.20 mmol).

(c) *Reacción con el aminor 32*. Una disolución en benceno (5 mL) del aminor 32 (19 mg, 0.10 mmol) se adicionó a una suspensión de color amarillo del compuesto *trans-35* (42.0 mg, 0.087 mmol) en benceno (25 mL). El color de la mezcla gradualmente se desvanece. Después de mantener la agitación por 5 h. a temperatura ambiente se forma un precipitado de color blanco. El sólido se filtra, se lava con benceno frío (3x5 mL) y se seca por medio de vacío. Se pasa por una columna de sílica y se eluye con una mezcla de CHCl₃/acetona. La fracción mayoritaria de CHCl₃ se colecta y se lleva a sequedad. La recristalización con CHCl₃, produce cristales incoloros del compuesto *clorotris(1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II)*, **40**, (45.0 mg, 82.3 %). p.f.: 180.0°C (desc.).

Conclusiones

En la primera parte de este trabajo mencionamos las dificultades que se presentan, bajo el método de olefinas ricas en electrones, para producir metalocarbenos. Dichas dificultades surgen al tratar de emplear una olefina que presente sustituyentes con capacidad migratoria y temperaturas de reacción relativamente altas, estas condiciones, favorecen el rearrreglo de la olefina ocasionando que los rendimientos sean bajos.

1. Los resultados preliminares obtenidos en este apartado, sugieren, que al emplear un aminor como material de partida y desarrollar las reacciones a temperaturas relativamente bajas se evita el producir la olefina rica en electrones y su posterior producto de rearrreglo con lo cual se mejoran los rendimientos.
2. El emplear un aminor como fuente de carbenos también, nos da la posibilidad de preparar de manera sistemática nuevos compuestos que contienen uno (compuesto **37**), dos (compuestos **38** y **39**) y tres (compuesto **40**) ligantes carbeno.

Referencias

- (1) Lappert, M.F. *J. Organomet. Chem.*, 1975, 100, 139.
- (2) Lappert, M.F.; Çetinkaya, B.; Dixneuf, P. *J. Chem. Soc., Dalton.*, 1974, 1827.
- (3) Maitlis, P.M. *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, London, 1971, Vol. 1, pp 45.
- (4) referencia 45, capítulo uno.
- (5) Boon, W.R. *J. Chem. Soc.*, 1947, 307.
- (6) Para su asignación de r.m.n de ^1H e i.r.: Hussain, M.H.; Lee, E.J. *J. Heterocyclic Chem.*, 1971, 8, 507.
- (7) Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectral of Inorganic and Coordination Compounds*. Third Edition. John Wiley & Sons, Inc. United States of America (1978).
- (8) La estructura cristalina de 40, y de manera independiente la estructura de 35 fué resuelta y refinada por el Dr. Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.
- (9) ver Tabla 1.2., p. 17 capítulo uno y sus referencias.
- (10) Brown, J.C. *Acta Crystallog.*, 1966, 21, 442.
- (11) Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Pye, P.L. *J. Chem. Soc., Dalton*, 1977, 2160.
- (12) Cardin, D.J.; Çetinkaya, B.; Doyle, M.J.; Lappert, M.F. *Chem. Soc. Rev.*, 1973, 2, 99; Busetto, L.; Polazzi, A.; Crociani, B.; Belluco, U.; Badley, E.M.; Kilby, B.J.L.; Richards, R.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1972, 1800.
- (13) Henderson, R.A. *The Mechanisms of Reactions at Transition Metal Sites*. Oxford University Press. Inc., New York (1993).
- (14) Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Pye, P.L. *J. Chem. Soc., Dalton*, 1978, 826.
- (15) Debido a la descomposición durante la colección de los datos.
- (16) referencia 31, capítulo uno.
- (17) Chatt, J.; Venanzi, L.M. *J. Chem. Soc.*, 1957, 2351.
- (18) Sheldrick, G.M. *SHELXTL-plus*, release 5.03, Siemens Analytical X-ray Instrumens. Inc., Madison, WI, USA (1995).
- (19) Sheldrick, G.M. *SHELX97 Users Manual*, University of Göttingen, Germany (1997).

3 Capítulo

Síntesis y estructura de metalocarbenos de níquel(II) preparados a partir de aminaes (1,3-disustituido-2-dimetilaminoimidazolidino).

Resumen

Introducción

Objetivos

Resultados y discusión

Sección experimental

Conclusiones

Referencias

Resumen

La reacción de 1,3-dialil- o 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino con $[\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ produce los nuevos metalocarbenos *trans*- $[\text{NiX}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ (X= Cl, Br, e I) y *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ respectivamente. Se sugiere la formación del compuesto tetraédrico $[\text{NiX}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$. La estructura molecular de dos compuestos (47, 48) se determinó por su estudio de difracción de rayos-X de cristal único.

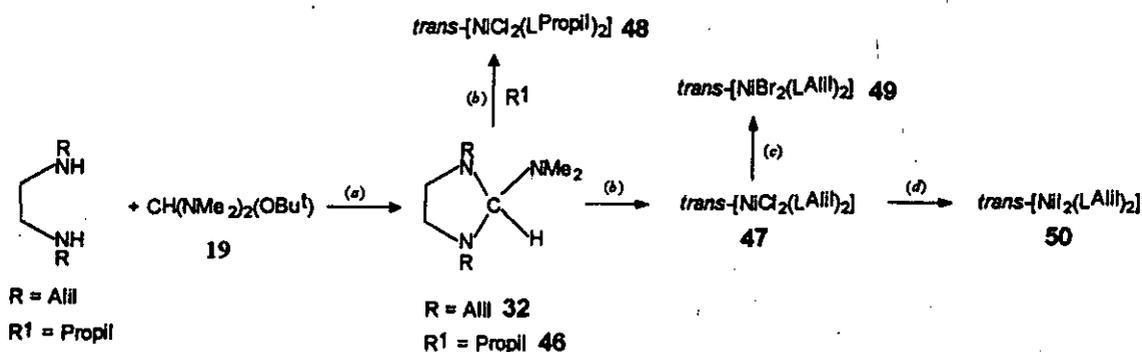
Introducción

Las diversas investigaciones en cuanto a síntesis, reactividad y la caracterización estructural de metalocarbenos se han ido incrementando debido, principalmente, a las numerosas reacciones catalíticas y estequiométricas en las cuales estos compuestos se encuentran involucrados¹.

Se conoce un gran número de metalocarbenos derivados de olefinas ricas en electrones para la mayoría de los metales de transición, incluyendo compuestos de níquel(0) y níquel(II)^{2,3}.

Objetivos

En el capítulo anterior mostramos la capacidad que presenta el amina 1,3-dialil-2-dimetilaminoimidazolidino 32 para ser utilizado como un precursor orgánico carbenoide a través del cual, *trans*-metalocarbenos de paladio(II) que contienen el fragmento L^{Alil} como ligante son ahora accesibles en condiciones experimentales suaves. Aquí, extendemos nuestro estudio a compuestos de níquel(II), preparados a partir del amina 32 (R = Alil) y del amina 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino 46 (R¹ = Propil), Esquema 3.1.



Esquema 3.1. Ruta de síntesis para preparar nuevos compuestos diaminocarbena cíclicos de Ni(II). Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Reactivos y condiciones: (a) R = Alil, referencia 15, R¹ = Propil referencia 11; (b) $[NiCl_2(P(C_6H_5)_3)]$, proporción 1:1, thf; (c) LiBr, acetona; (d) NaI, acetona.

Resultados y discusión

En el capítulo dos mencionamos que cuando $[PdCl_2(C_6H_5CN)_2]$ reacciona con el amina 32 (Esquema 2.1., capítulo dos, p. 35) en proporción 1[Pd]:1[32] se produce el compuesto 35 $trans-[PdCl_2(L^{Alil})_2]$, y en mayor proporción (79%) el compuesto polimérico 36 $trans-[PdCl(L^{Alil})_n]$.

Siguiendo el mismo procedimiento sintético, cuando una suspensión del compuesto diclorobis-(trifenilfosfina)níquel(II) $[NiCl_2(P(C_6H_5)_3)_2]$ en tetrahidrofurano se trata con el amina 32 (proporción 1[Ni]:1[32]) con agitación vigorosa a temperatura ambiente, se observa una reacción instantánea que produce, además de un aceite azul y trifenilfosfina, un producto cristalino de color anaranjado el cual, hemos formulado como el compuesto *trans-*

[NiCl₂(L^{Alil})₂] 47 (Esquema 3.1.) con base en su información espectroscópica y al estudio de difracción de rayos-X de cristal único (Tabla 3.1., p. 71 y Figura 3.1.).

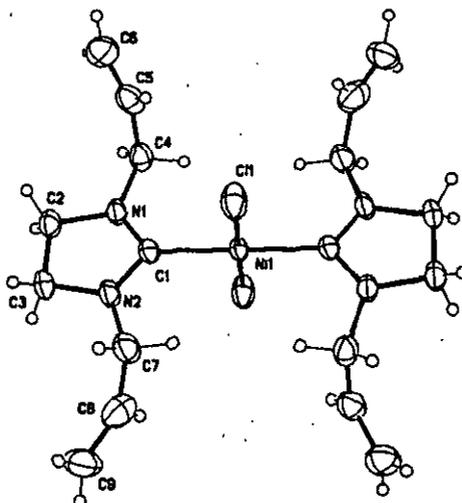


Figura 3.1. Estructura molecular de 47. Longitudes de Enlace (Å). Ni(1)-Cl(1) 2.1751(9), Ni(1)-C(1) 1.917(3), C(1)-N(1) 1.330(4), C(1)-N(2) 1.324(4), C(3)-N(2) 1.467(3), N(2)-C(7) 1.460(4), C(4)-C(5) 1.487(5), C(5)-C(6) 1.290(5), C(7)-C(8) 1.440(5), C(8)-C(9) 1.318(6). Ángulos de Enlace (°). Cl(1)-Ni(1)-C(1) 90.61(9), Cl(1)-Ni(1)Cl(1)#1 180.0, C(1)-Ni(1)-Cl(1)#1 89.39(9), Cl(1) -Ni(1)-C(1)#1 89.39(9), C(1)-Ni(1)-C(1)#1 180.0, Cl(1)#1-Ni(1)-C(1)#1 90.61(9), Ni(1)-C(1)-N(1) 125.7(2), Ni(1)C(1)-N(2) 126.0(2), N(1)-C(1)-N(2) 108.3(2).

Su espectro de infrarrojo muestra absorciones características debidas al ligante L^{Alil} (1643.3, CH₂=CH; 1508.5, CN₂) y una banda de absorción en 391.7 cm⁻¹, la cual hemos asignado a la vibración Ni-Cl (Tabla 3.2., p. 72). El compuesto 47 es diamagnético y su espectro de r.m.n. de ¹H muestra señales características debidas al grupo alilo, y un singlete para los protones del anillo de imidazolidino (Tabla 3.3., p. 73). La información de r.m.n. de ¹³C (Tabla 3.4., p. 74) incluye una señal a campo bajo en 200.07 ppm debida a la presencia

de un átomo de carbono cuaternario y, a campo más alto, cuatro señales debidas al ligante L^{Aii} . En su espectro de masas (FAB^+) no se observa el ion molecular; sin embargo, picos atribuibles a la pérdida de dos ligantes cloruro se identifican rápidamente. El análisis de su estructura cristalina (Tabla 3.1., p. 71 y Figura 3.1.) revela, que 47 es isoestructural con el bis(metalocarbeno) 35 *trans*- $[PdCl_2(L^{Aii})_2]$ que informamos previamente en el capítulo dos (ver Figura 2.1., p. 38).

En disolución, compuestos de Ni(II) muestran una tendencia considerable a isomerizar⁴: tetraedro (paramagnético)-cuadrado (diamagnético), estos isómeros, tienden a presentar colores que varían entre el azul-verde y amarillo-rojo respectivamente. En este sentido, el aceite de color azul que se obtiene como subproducto en la preparación de 47 muestra, en su espectro de infrarrojo (Tabla 3.2., p. 72) una banda de absorción en 1656.8 y otra en 1521.8 cm^{-1} , las cuales, en comparación con 47, se pueden asignar a los grupos $CH_2=CH$ y CN_2 del ligante L^{Aii} respectivamente.

Compuestos de Ni(II) de fórmula general MX_2L_2 ($X =$ halógeno y $L =$ fosfina) que presentan un arreglo estructural distinto se pueden diferenciar, en general, por la región y número de señales $\nu(M-X)$ que aparecen en su espectro de infrarrojo por ejemplo, *trans*- $[NiCl_2(PEt_3)_2]$, una banda en 403 cm^{-1} ; *cis*- $[NiCl_2(1,2-bis(difenilfosfino)etano)]$, dos bandas, 341 y 328 cm^{-1} ; *tetraédrico*- $[NiCl_2(P(C_6H_5)_3)_2]$, dos bandas, 341 y 305 cm^{-1} . En contraste con el compuesto 47, *trans*- $[NiCl_2(L^{Aii})_2]$, este compuesto azul muestra dos bandas intensas en la región del infrarrojo lejano (403.2 y 388.1 cm^{-1}) las cuales probablemente se deban a absorciones Ni-Cl.

Este compuesto azul es paramagnético y su espectro de r.m.n. de ^1H muestra señales anchas, las cuales no se pueden asignar. Sin embargo, en su espectro de r.m.n. de ^{13}C (Tabla 3.4., p. 74) se puede observar una señal en 239.8 ppm que sugiere la presencia de un átomo de carbono cuaternario. En su espectro de masas (Tabla 3.2., p. 72), se pueden identificar rápidamente, picos atribuibles a la pérdida de dos ligantes Cl. Estas observaciones, sugieren, que probablemente este compuesto de color azul corresponde al arreglo tetraédrico del compuesto 47.

Con el propósito de explorar la posibilidad de emplear otros aminaes como fuentes de carbenos, partiendo del amina 46 ($\text{R}^1 = \text{Propil}$) y $[\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ (proporción 1[46]:1[Ni]), se preparó y caracterizó estructuralmente (Tabla 3.1., p. 71 y Figura 3.2.) el nuevo compuesto *trans*-bis(metalcarbeno) 48, *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$, el cual, es isoestructural a los compuestos *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 38 y *trans*- $[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 47.

Análisis Cristalográfico de 47 y 48

La estructura de 47 y 48 se confirmó por su análisis de difracción de rayos-X de monocristal (Figuras 3.1 y 3.2). La unidad simétrica de 47 y 48 consiste de un átomo de níquel localizado en la intersección de dos ejes, uno para el ligante L^{Alil} y otro para el Cl, dando la fórmula química $\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2$ y $\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Propil}})_2$. Los ángulos alrededor del átomo de níquel ($90.61(9)^\circ$, $89.39(9)^\circ$, $90.61(9)^\circ$, $89.39(9)^\circ$ en 47; $89.99(7)^\circ$, $90.01(7)^\circ$, $89.99(7)^\circ$, $90.01(7)^\circ$ en 48) sugieren una coordinación cuadrada, este arreglo geométrico se encuentra en acuerdo con el diamagnetismo observado de las moléculas. La longitud del enlace Ni-C(1) ($1.917(3)$ Å en 47 y $1.916(2)$ Å en 48) es apropiada para un enlace Ni-C_{carbénico}⁵. Los ángulos alrededor del átomo de carbono carbénico (N(1)-C(1)-N(2), $108.3(2)$, N(1)-C(1)-Ni(1), $125.7(2)$ y N(2)-C(1)-Ni(1), $126.0(2)^\circ$ en 47 y N(1)-C(1)-N(2), $108.5(2)$, N(1)-C(1)-

Ni(1), 125.74(18) y N(2)-C(1)-Ni(1), 125.78(19)° en **48**) sugieren, como previamente se ha observado⁵, una hibridación sp^2 para este átomo. Los sustituyentes Ni, N(1) y N(2) que se encuentran unidos al C_{carbónico} se encuentran en un mismo plano. La longitud del enlace Ni-Cl, 2.1751(9) Å en **47** y 2.1786(7) Å en **48**, es ligeramente más corta comparada con la distancia informada⁶ en el compuesto $[\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ (2.2075(2) Å), lo cual sugiere una pobre aceptación π y una marcada donación σ del ligante L^{Alil} . Los dos anillos equivalentes de cinco miembros de los ligantes L^{Alil} y L^{Propil} se encuentran en una conformación plana. De manera similar al compuesto relacionado de paladio (II) **35**, $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$, el ángulo dihedral entre los anillos de imidazolilideno es de 0°. Todas las distancias y ángulos en el fragmento L^{Alil} se encuentran en el intervalo esperado y son similares, por ejemplo, a las observadas para $\text{trans-}[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$.

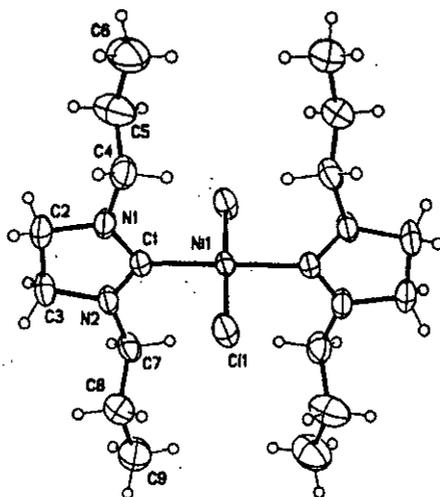
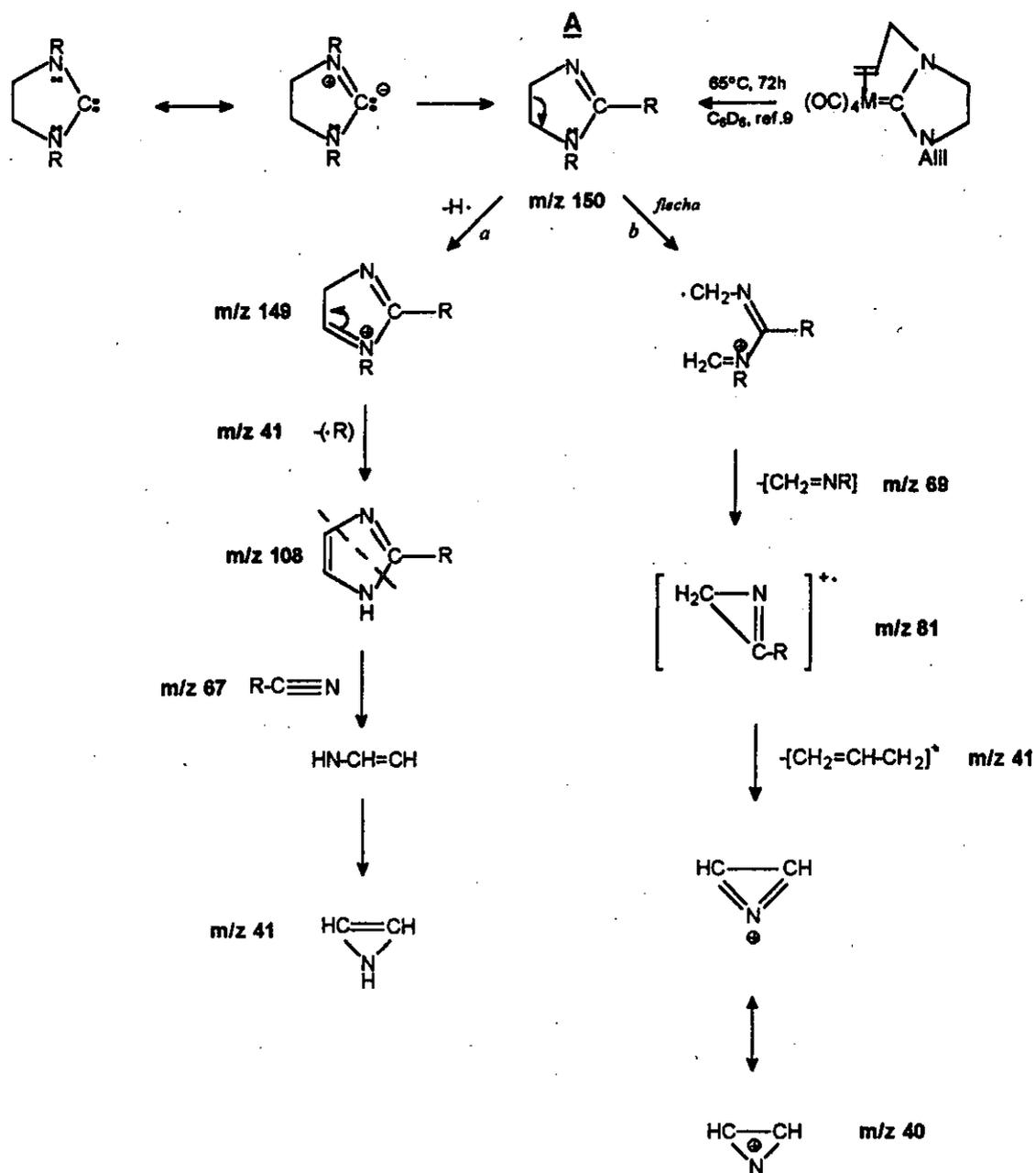


Figura 3.2. Estructura molecular de **48**, las desviaciones estándar estimadas, se encuentran entre paréntesis. **Longitudes de Enlace (Å).** Ni(1)-C(1) 1.916(2), Ni(1)-Cl(1) 2.1786(7), C(1)-N(1) 1.326(3), C(1)-N(2) 1.330(3). **Ángulos de Enlace (°).** C(1)#1-Ni(1)-C(1) 180.00(13), C(1)#1-Ni(1)-Cl(1) 89.99(7), C(1)-Ni(1)-Cl(1) 90.01(7), C(1)#1-Ni(1)-Cl(1)#1 90.01(7), C(1)-Ni(1)-Cl(1)#1 89.99(7), Cl(1)-Ni(1)-Cl(1)#1 180.00(4), N(1)-C(1)-N(2) 108.5(2), N(1)-C(1)-Ni(1) 125.74(18), N(2)-C(1)-Ni(1) 125.78(19).

De manera similar con el compuesto *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] **35** informado en el capítulo dos, los ligantes Cl en el compuesto *trans*-[NiCl₂(L^{Alil})₂] **47** se pueden substituir por Br e I. Así, cuando una disolución de **47** en acetona se trata con un exceso de LiBr o NaI, el bromuro **49** y el yoduro **50** correspondientes se obtienen como sólidos cristalinos de color anaranjado y rojo respectivamente.

La información espectroscópica de los nuevos metalocarbenos se resume en las Tablas 3.2.-3.4. Los espectros de masas de los compuestos se encuentran en acuerdo con su formulación propuesta como derivados dihalogenados de níquel, mostrando picos atribuibles a la pérdida inicial de unidades correspondientes a $m/z = [M^+ - X]$, $[M^+ - 2X]$ en adición al ion molecular correspondiente, Figura 3.3., p. 75.

La espectroscopía de masas de metalocarbenos carbonílicos, (OC)_nM:C(X)Y indican, en la mayoría de los casos, la presencia del ion molecular seguido de las pérdidas sucesivas de los ligantes carbonilo. Se ha sugerido⁷, que la posterior fragmentación depende, entre otros factores, de la naturaleza del ligante carbénico, en este sentido, ya que los compuestos preparados a lo largo de este trabajo presentan un ligante carbénico común (L^{Alil}) en el Esquema 3.3, se muestra un patrón de fragmentación que probablemente siguen los compuestos preparados.



Esquema 3.3. Mecanismo de fragmentación sugerido para el ligante carbénico L^{AlII} .

Se conocen fragmentos estables diamino carbénico cíclicos libres⁸ los cuales, debido a la presencia de pares de electrones libres en los átomos de nitrógeno se pueden estabilizar por resonancia. Estas especies se podrían reorganizar para generar el heterociclo **A** como se ha sugerido⁹ al calentar el compuesto $(OC)_4M_0$: $\boxed{CN(C_3H_5)CH_2CH_2N(C_3H_5)}$ en benceno.

El heterociclo **A** ($m/z = 150$) se puede fragmentar siguiendo la ruta *a* o *b* para generar los picos observados a 149, 107, 81 y 41 (m/z) propuesto para especies similares¹⁰.

La Figura 3.3. (p. 75), por ejemplo, muestra el espectro de masas (EI^+) del compuesto *trans*- $[NiI_2(L^{AIII})_2]$ 50 en el que se puede ver claramente un pico en 612 (m/z) correspondiente al ion molecular, dos señales sucesivas de 127 unidades sugieren la pérdida de dos ligantes I. El pico a 358 (m/z) probablemente corresponde a la especie $[Ni(L^{AIII})_2]$. La pérdida de los ligantes L^{AIII} , dará origen a tres picos adicionales: 208, 149 y 59 (m/z).

Además de su análisis por espectroscopía infrarroja (Figura 3.4., p. 76), la estereoquímica de estos compuestos se puede determinar rápidamente al examinar su espectro de r.m.n. de 1H , Figura 3.5., p. 78. Los protones CH_2 del anillo de imidazolidino se observan como una señal sencilla (singulete) mientras que los protones $N-CH_2-R$ como una señal doble. Estas observaciones son similares a los resultados obtenidos para los compuestos *trans* de paladio preparados en el capítulo dos de este trabajo (ver Figura 2.8., p. 54)

La espectroscopía de r.m.n. de $^{13}C\{^1H\}$ para los compuestos muestra una señal alrededor de 200 ppm debida a la presencia de un átomo de carbono cuaternario, Tabla 3.4., p. 74 y Figura 3.6., p. 79. Si comparamos el desplazamiento del átomo de carbono carbénico ($\delta C_{carbénico}$) de estos compuestos con los observados en otros metalocarbenos similares de paladio y platino se puede ver un desplazamiento a campo alto del carbono carbénico al reemplazar Ni (200.0 ppm en *trans*- $[NiCl_2(L^{AIII})_2]$ 47) por Pd (199.0 ppm en *trans*- $[PdCl_2(L^{AIII})_2]$ 35) por un lado, y Pd (190.4 ppm en *cis*- $[PdCl_2(L^{AIII})_2]$, ver capítulo cuatro, p. 104) por Pt (179.0 ppm en *cis*- $[PtCl_2(L^{AIII})_2]$)^{11,12} por el otro cual, nos recuerda al desplazamiento similar producido al reemplazar un metal de transición ligero por uno pesado en metalocarbenos quelato mixtos del grupo seis¹³: Cr 235.1, Mo 223.4 y W 216.8 ppm en $(OC)_4M:CN(C_3H_5)CH_2CH_2N(C_3H_5)$. Una disminución en el traslapamiento entre orbitales $d-\pi$ se sugiere¹⁴ como la responsable de esta tendencia.

Tabla 3.1. Información cristalográfica experimental para 47 y 48.

	<i>trans</i> -[NiCl ₂ (L ^{All}) ₂] 47	<i>trans</i> -[NiCl ₂ (L ^{Propil}) ₂] 48
Fórmula	C ₁₈ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ Ni	C ₁₈ H ₃₆ Cl ₂ N ₄ Ni
peso molecular	430.05	438.12
Color	Anaranjado	Anaranjado
<i>a</i> (Å)	8.2912(9)	7.6632(6)
<i>b</i> (Å)	8.2332(9)	10.6340(8)
<i>c</i> (Å)	15.6529(14)	14.2834(12)
β (°)	97.898(8)	91.853(7)
V (Å ³)	1058.38(19)	1163.35(16)
Z	2	2
sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
grupo espacial	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Temperatura (°K)	298	298
no. de reflec. Observadas (<i>F</i> _o > 4 σ(<i>F</i> _o))	1453	2106
Scan	θ / 2θ	ω
parám. Refinados	115	116
R ₁ ^a fin (datos observados)	0.0358	0.0448
wR ₂ ^b fin (todos los datos)	0.0524	0.105

Tabla 3.2. Información espectroscópica de infrarrojo y masas de los nuevos compuestos.

Compuesto	ν (cm ⁻¹)			EM(m/z)		
	CH ₂ =CH	CN ₂	M-X	[M ⁺]	[M ⁺ -X]	[M ⁺ -2X]
[Alil-NHCH ₂] ₂ ^a	1642					
<i>trans</i> -[NiCl ₂ (L ^{Alil}) ₂] 47	1643.3	1508.5	391.2	430	395	358
<i>tetraed</i> -[NiCl ₂ (L ^{Propil}) ₂]	1656.8	1521.8	403.2 388.1			
<i>trans</i> -[NiCl ₂ (L ^{Propil}) ₂] 48	1642.3	1508.5	390.0			362
<i>trans</i> -[NiBr ₂ (L ^{Alil}) ₂] 49	1643.1	1503.1	387.7	518	438	358
<i>trans</i> -[NiI ₂ (L ^{Alil}) ₂] 50	1647.2	1508.4		612	485	358

^aLa información de la diamina (N,N'-bis(alil)etilendiamina) se incluye para comparar.

Tabla 3.3. Información espectroscópica de r.m.n de ^1H para los nuevos compuestos^a.

Compuesto	$\text{CH}_2_{\text{millo}}$	$\text{CH}_2=$	$=\text{CH-R}$	$-\text{CH}_2-\text{N}$
$[\text{Alil-NHCH}_2]_2^b$	2.7 (s, 4H)	5.1 (m, 4H)	5.8 (m, 2H)	3.2 (dos t, 4H)
<i>trans</i> - $[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 47	3.3 (s, 8H)	5.3 (m, 8H)	6.1 (m, 4H)	5.1 (dos t, 8H)
<i>trans</i> - $[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Propil}})_2]^c$ 48	2.6 (s, 8H)	1.1 (t, 12H, CH_3)	1.9 (m, 8H, CH_2)	4.6 (m, 8H)
<i>trans</i> - $[\text{NiBr}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 49	3.3 (s, 8H)	5.2 (m, 8H)	6.1 (m, 4H)	5.0 (dos t, 8H)
<i>trans</i> - $[\text{NiI}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 50	3.3 (s, 8H)	5.3 (m, 8H)	6.1 (m, 4H)	4.8 (dos t, 8H)

^aDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a SiMe_4 como referencia interna en CDCl_3 ; 299.94 MHz. ^bPara comparar. ^cEn C_6D_6 . Abreviaciones: s: singlete, t: triplete, m: multiplete.

Tabla 3.4. Información espectroscópica de r.m.n. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los nuevos compuestos^a.

Compuesto	$\text{CH}_{2\text{anillo}}$	$\text{CH}_2=$	$=\text{CH-R}$	$-\text{CH}_2\text{-N}$	$\text{C}_{\text{carbónico}}$
$[\text{Alil-NHCH}_2]_2^b$	48.5	115.3	136.7	52.1	
<i>trans</i> - $[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 47	47.7	118.7	133.8	52.6	200.0
<i>tetraedral</i> - $[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$	49.0	122.9	131.5	53.7	239.8
<i>trans</i> - $[\text{NiCl}_2(\text{L}^{\text{Propil}})_2]^c$ 48	48.0	11.9(CH_3)	21.9($-\text{CH}_2-$)	51.9	202.1
<i>trans</i> - $[\text{NiBr}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 49	48.1	118.7	133.1	53.5	193.8
<i>trans</i> - $[\text{NiI}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 50	48.3	118.9	133.1	53.3	207.9

^aDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a CDCl_3 como referencia interna; 75.42 MHz. ^bPara comparar. ^cEn C_6D_6 .

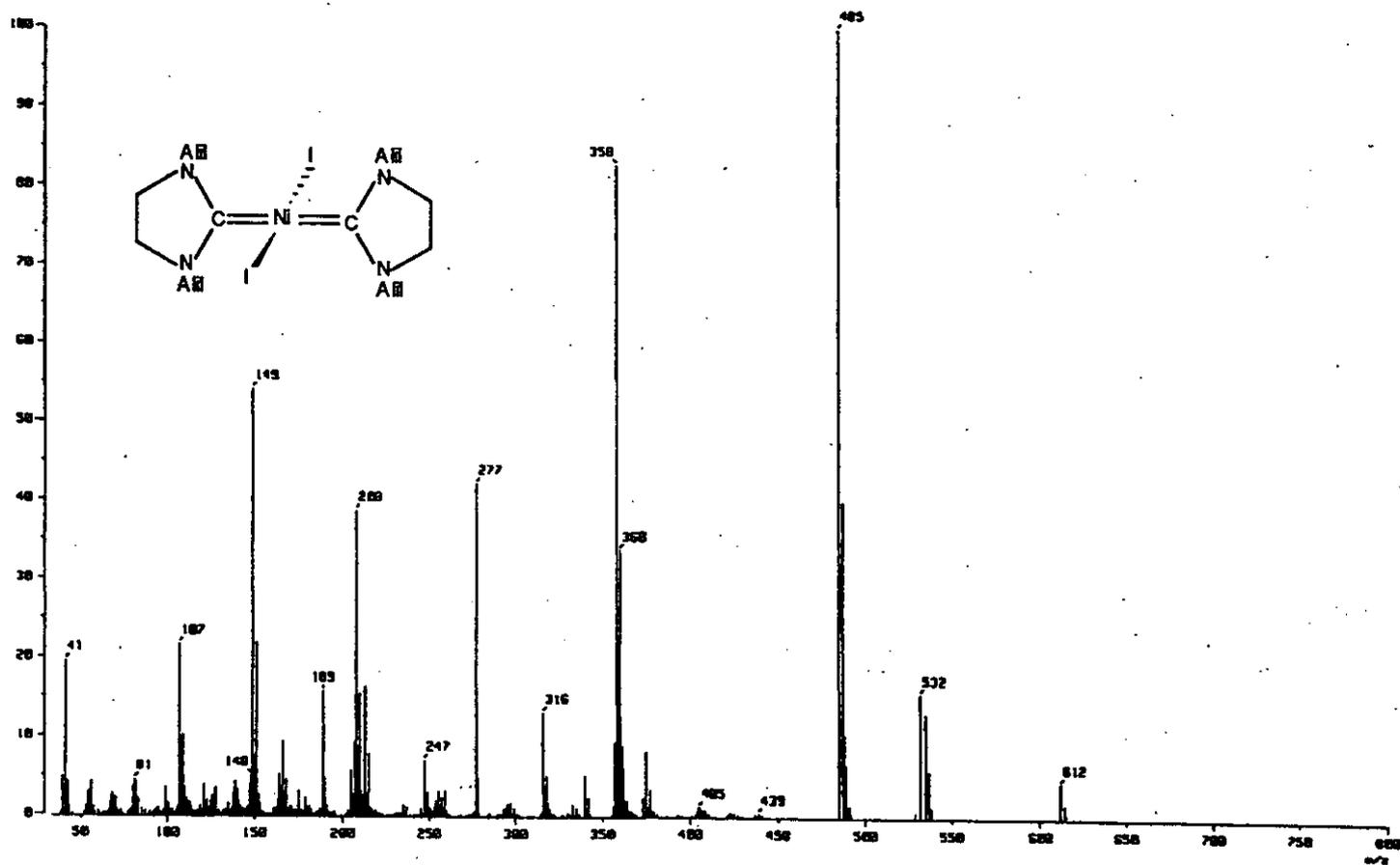


Figura 3.3. Espectro de masas (EI^+) del compuesto $trans-[NiL_2(L^{Alil})_2]$ 31. (m/z): $[M^+]$ 612, $[M^+-I]$ 485, $[M^+-2I]$ 358, $[M^+-2I-L^{Alil}]$ 208, $[M^+-2I-2L^{Alil}]$ 59, $[L^{Alil}]$ 149.

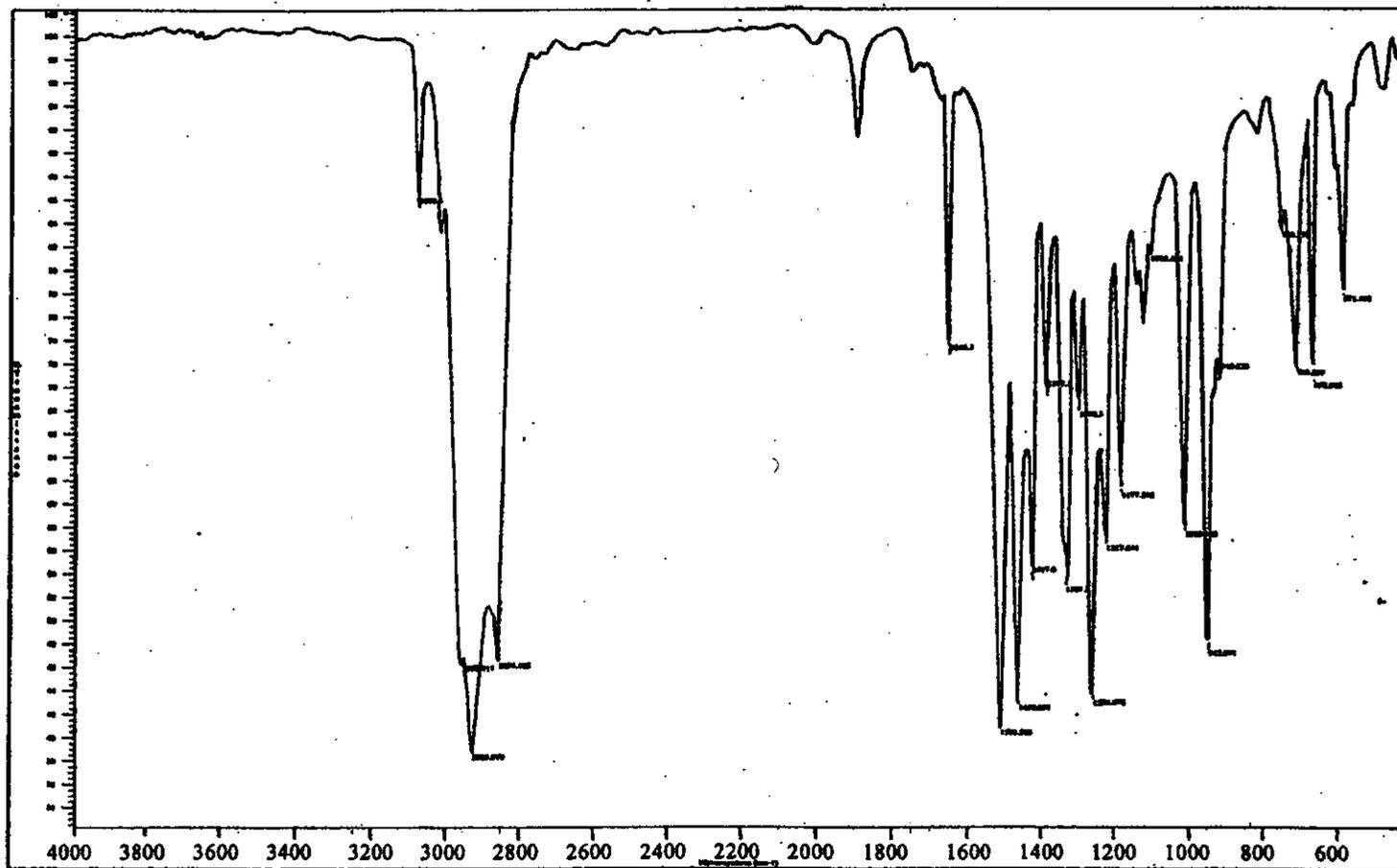


Figura 3.4. Espectro de i.r. ($4000-600\text{ cm}^{-1}$) del compuesto $trans-[NiCl_2(L^{AlII})_2]$ 47 en Nujol.

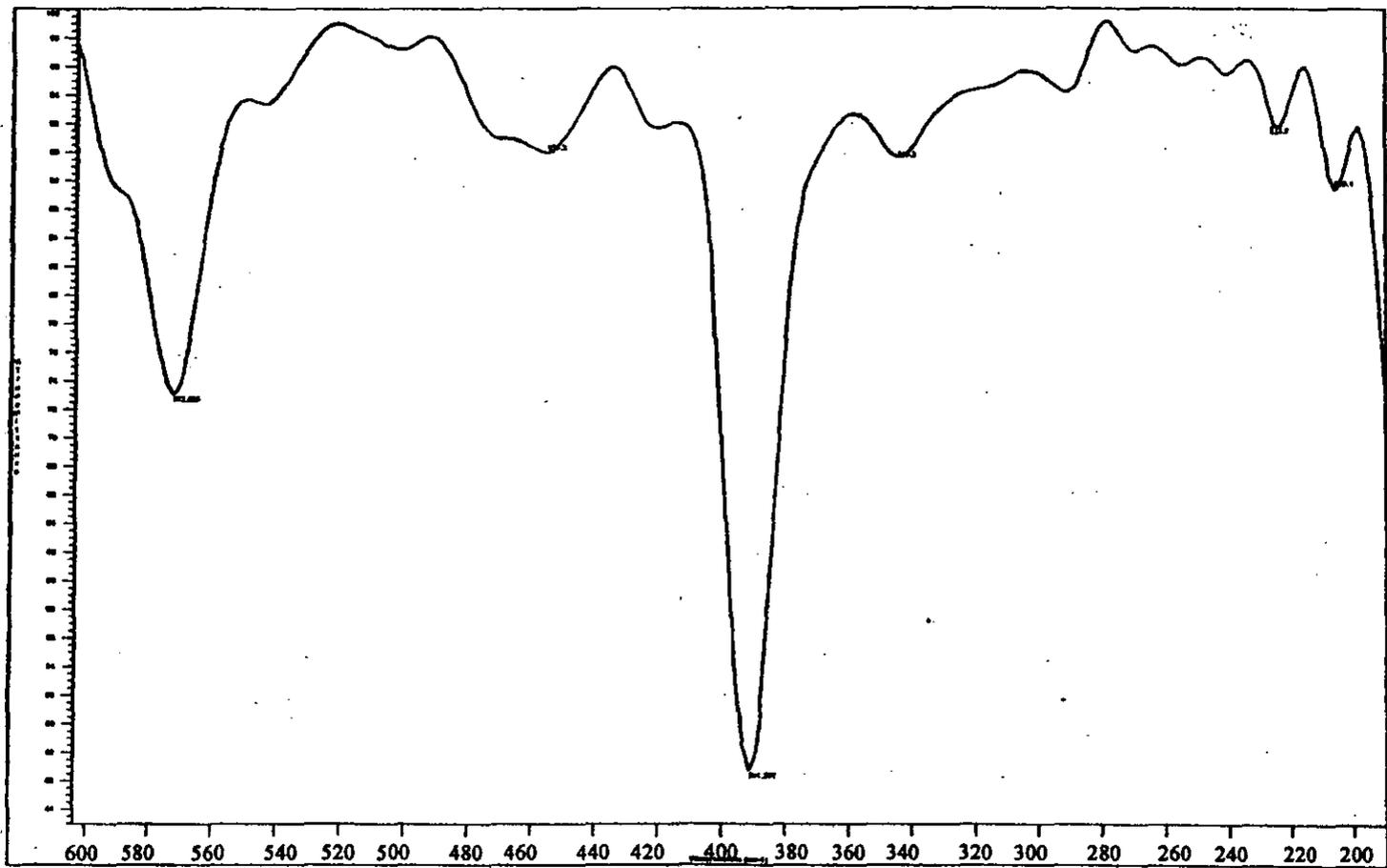


Figura 3.4. (continuación). Espectro de i.r. (600-200 cm⁻¹) del compuesto *trans*-[NiCl₂(L^{Alil})₂] 47 en Nujol.

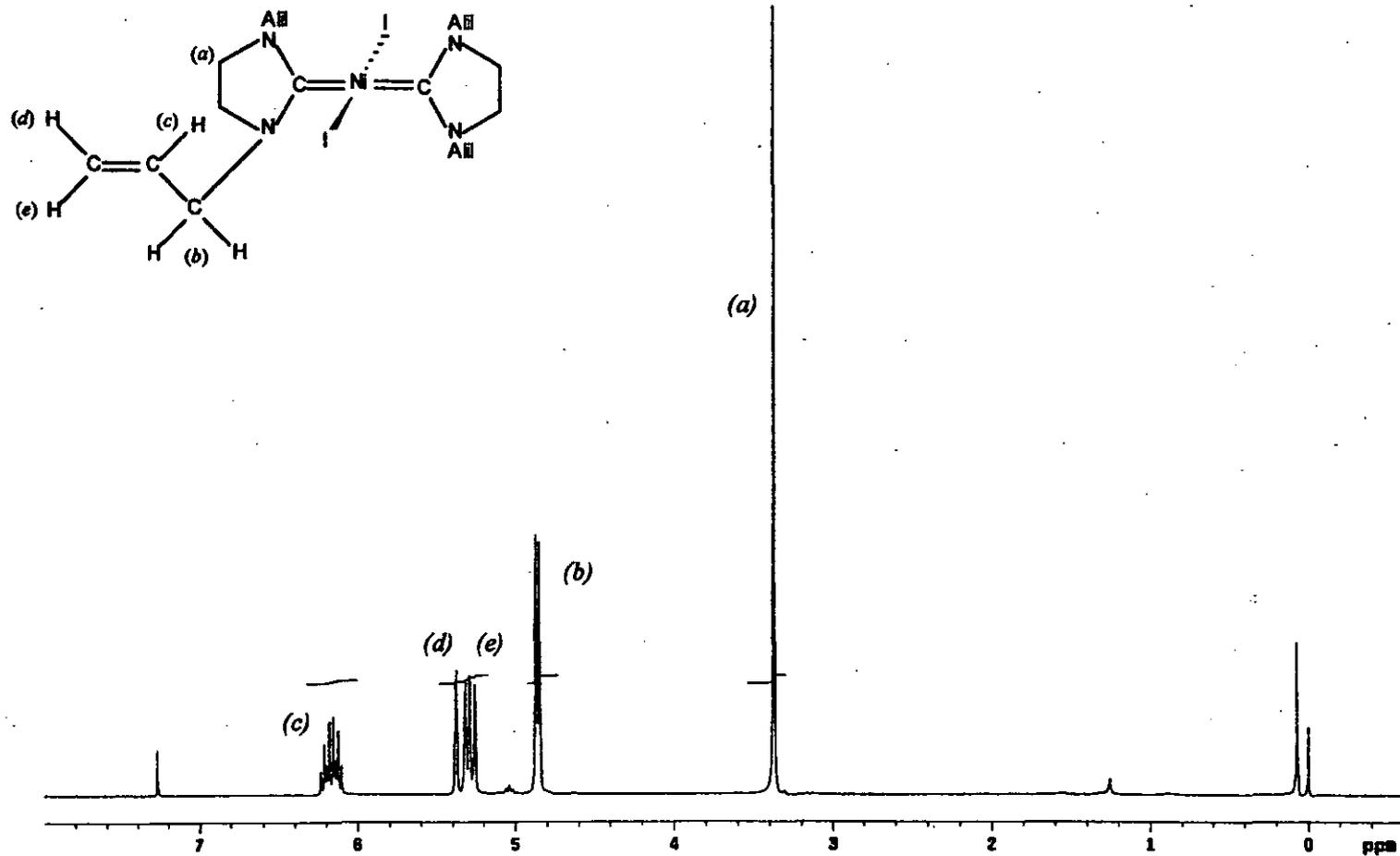


Figura 3.5. Espectro de r.m.n. de 1H del compuesto $trans-[NiI_2(L^{Alil})_2]$ 31 en $CDCl_3$; $SiMe_4 = 0$; 300 MHz; 25°C.

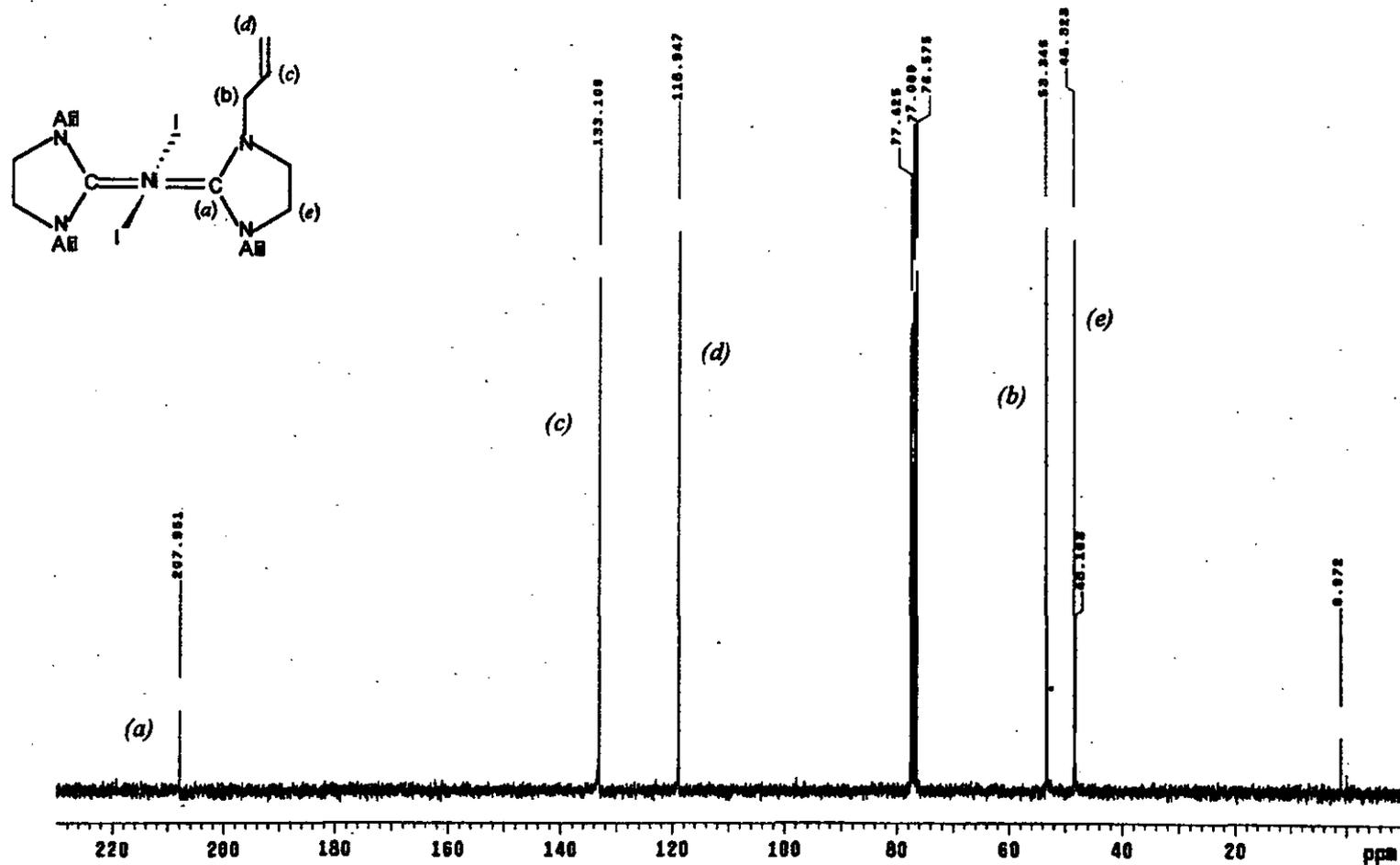


Figura 3.6. Espectro de r.m.n. de $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $trans-[Ni_2(L^{Alil})_2]$ 31 en $CDCl_3$; 75 MHz; 25°C.

Sección experimental

Procedimiento general

Todos los experimentos se realizaron rutinariamente a través de la técnica Schlenk utilizando atmósfera de argón, disolventes secos, desgasificados y recién destilados. Los aminaes $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCNMe}_2(\text{H})]$ **32**¹⁵, $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCNMe}_2(\text{H})]$ **46**¹¹ y el compuesto $[\text{NiCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2]$ ¹⁶ se prepararon por los procedimientos informados. LiBr y NaI, se utilizaron como se recibieron (Aldrich Chemical Co.).

Los espectros de i.r. en el intervalo de 4000-200 cm^{-1} se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet Magna 750 FT-IR utilizando las muestras en suspensión de nujol y ventana de KBr. Los espectros de r.m.n. de ^1H - y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian NOVA-300 o en un Bruker DMX500 en CDCl_3 . TMS se utilizó como estándar interno para ^1H (300.2 MHz) y el pico central del disolvente en δ 76.90 se utilizó para la espectroscopía de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz). Los espectros de masas se obtuvieron en un Jeol JMS-SX102A a 70eV., a través de la técnica de impacto electrónico. Los puntos de fusión, se determinaron en un equipo electrothermal melting point apparatus y no se corrigieron.

Determinación de la estructura cristalina de 47 y 48.

La información cristalográfica para **47** y **48** se resume en la Tabla 3.1., p. 71. La información de rayos-X para los dos compuestos se obtuvo en un difractómetro Siemens P4/PC utilizando radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Se monitorearon tres reflexiones estándar después de 97 medidas. Las estructuras cristalinas se obtuvieron por métodos directos y sucesiva síntesis de Fourier utilizando los sistemas SHELXTL5.03¹⁷ y SHELX97¹⁸, se refinaron por el método de mínimos cuadrados para la matriz completa con los parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos distintos a hidrógeno.

Reacción de 1,3-dialil-2-dimetilaminoimidazolidino, 32. Con diclorobis(trifenilfosfina)níquel(II), proporción 1:2. Una pequeña cantidad del aminor 32 (4.4 mmol) se adicionó, con agitación vigorosa, a una suspensión del compuesto de níquel(II) (1.85 mmol) en tetrahidrofurano (20 mL). Inmediatamente, se forma una disolución cristalina de color ámbar. Después de 2h., la mezcla se filtra. Cristales de color anaranjado del compuesto *trans*-dicloro-bis(1,3-dialilimidazolidin-2-iliden)níquel(II), 47, (460 mg, 59%). p.f. 186.0°C(desc.) se depositan en el fondo cuando la mezcla se trata con hexano.

Reacción de 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino, 46. Con diclorobis(trifenilfosfina)níquel(II), proporción 1:1. En las mismas condiciones como en la preparación de 47, el compuesto de níquel(II) (1.2 g, 1.85 mmol) y el aminor 46 (0.4 g, 2.0 mmol) se mantienen en agitación por 2h. Después de este tiempo, aparece un aceite de color azul (0.10 g, 25.3%) el cual, se separa por filtración y se seca por medio de vacío. Cristales de color anaranjado del compuesto *trans*-dicloro-bis(1,3-dipropilimidazolidin-2-iliden)níquel(II), 48, (250 mg, 61.7%). p.f. 205.5°C(desc.), se depositan en el fondo cuando las aguas madres se tratan con hexano.

Reemplazo de cloruro. (a) *Reacción con bromuro de litio.* Una disolución del compuesto *trans*-dicloro-bis(metalocarbeno) 47 (60 mg, 0.14 mmol) en acetona (20 mL) se trató con un exceso de una disolución acuosa de LiBr (cerca de 10 gotas) a temperatura ambiente por 24 h. Después de eliminar el disolvente, lavar el residuo con agua (3 x 5 mL) y recristalizar de CHCl₃ se obtiene el compuesto *trans*-dibromo-bis(1,3-dialilimidazolidin-2-iliden)níquel(II) 49, como cristales de color anaranjado. (51 mg, 60%). p.f. 160.0°C(desc.).

(b) *Reacción con yoduro de sodio.* Siguiendo el procedimiento anterior, cristales de color rojo del compuesto *trans*-diyodo-bis(1,3-dialilimidazolidin-2-iliden)níquel(II) 50, se prepararon de NaI. (57.6 mg, 67.0%). p.f. 245.0°C(desc.).

Conclusiones

1. El sustrato empleado (aminal), no sólo reacciona con compuestos de Pd(II) sino además, con Ni(II). Con este último, hemos preparado cuatro nuevos compuestos que contienen el ligante 1,3, dialilimidazolidin-2-ilideno (L^{Alil}) de los cuales, uno de ellos, se sugiere que presenta un arreglo tetraédrico.
2. La preparación del nuevo compuesto **48** *trans*- $[NiCl_2(L^{Propil})_2]$ sugiere la posibilidad de emplear otros aminaes N-funcionalizados para preparar metalocarbénos con lo cual, el potencial del método se puede extender.

Referencias

- (1) a) Schubert,U. (ed.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1989.; b) Dötz,K.H. *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- (2) Lappert,M.F. *J.Organomet.Chem.* 1988, 358, 185.
- (3) referencia 53, capítulo uno.
- (4) Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry. Fifth Edition.* John Wilry & Sons. U.S.A. (1988) p. 747.
- (5) a) Sellmann,D.; Prechtel,W.; Knoch,F.; Moll,M. *Organometallics.* 1992, 11, 2346; b) Sellmann,D.; Prechtel,W.; Knoch,F.; Moll,M. *Inorg.Chem.* 1993, 32, 538; c) Anderson,O.P.; Packard,A.B. *Inorg.Chem.* 1978, 17, 1333; d) Dean,W.K.; Charles,R.S.; VANDerveer,D.G. *Inorg.Chem.* 1977, 16, 3328; e) Xu,D.; Miki,K.; Tanaka,M.; Kasai,N.; Vasuoka,N.; Wada,M. *J.Organomet.Chem.* 1989, 371, 267.
- (6) Brammer, L.; Stevens, E.D. *Acta Crystallogr.,Sec.C* 1989, 45, 400.
- (7) Müller, J.; Connor, J.A. *Chem. Ber.* 1969, 102, 1148.
- (8) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F.P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.*, 2000, 100, 39.
- (9) referencia 36, capítulo uno.
- (10) Porter, Q.N. *Mass spectrometry of heterocyclic compounds.* Second Edition. John Wiley & Sons. USA 1985, p. 695.
- (11) Morgado, J.; Zúñiga, MaJ. Trabajo sin publicar.
- (12) referencia 39b, capítulo uno.
- (13) referencia 35, capítulo uno.
- (14) Cardi, D.J.; Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Lappert, M.F. *J.Chem. Soc., Dalton*, 1973, 1982.
- (15) referencia 31, capítulo uno.
- (16) Venanzi,L.M. *J.Chem.Soc.* 1958, 719.
- (17) Fait,J. (1991). XSCANS Users Manual, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA.
- (18) Sheldrick,G.M. (1995). SHELXTL-plus, release 5.03, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, USA.

4 Capítulo

Síntesis y estructura de *cis*-metalocarbenos de paladio(II) que contienen el ligante 1,3-alilimidazolidin-2-ilideno. Estudio teórico de la transformación *trans* → *cis* en el sistema Pd-bis(carbeno).

Resumen

Introducción

Objetivos

Resultados y discusión

Cálculos de orbitales moleculares

Sección experimental

Conclusiones

Referencias

Resumen

En el capítulo dos, describimos la síntesis y caracterización de una serie de compuestos *trans* de Pd(II) que contienen el ligante L^{Alil} (1,3-alilimidazolidin-2-ilideno). Ahora informamos la síntesis y caracterización de cuatro nuevos compuestos que presentan un arreglo *cis*. Se muestra, además, la estructura de dos de ellos (51 y 52). La transformación *trans* → *cis* del compuesto *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] 35 fue observada. La estabilidad termodinámica relativa de estos isómeros (35 y 52) se estudió utilizando cálculos con la Teoría de Funcional de la Densidad (DFT).

Introducción

Se conocen diversos compuestos de fórmula general [MX₂(carbeno)₂] con metales del grupo 10 (Ni, Pd y Pt)¹. Todos ellos, como es de esperar para un centro metálico (II) d⁸ en general, muestran una geometría cuadrada². La isomerización *cis* → *trans* en compuestos [PdR₂L₂] es una reacción importante en la química de compuestos organopaladio(II)³. El interés en sistemas similares, *cis*-[PdX₂(carbeno)₂] ha resurgido recientemente al observarse su actividad catalítica en sistemas homogéneos⁴. De interés particular para nosotros, es el compuesto de paladio *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] 35, Esquema 4.1., informado en el capítulo dos, ya que se tienen evidencias de que este compuesto sufre con facilidad una isomerización *trans* → *cis*.

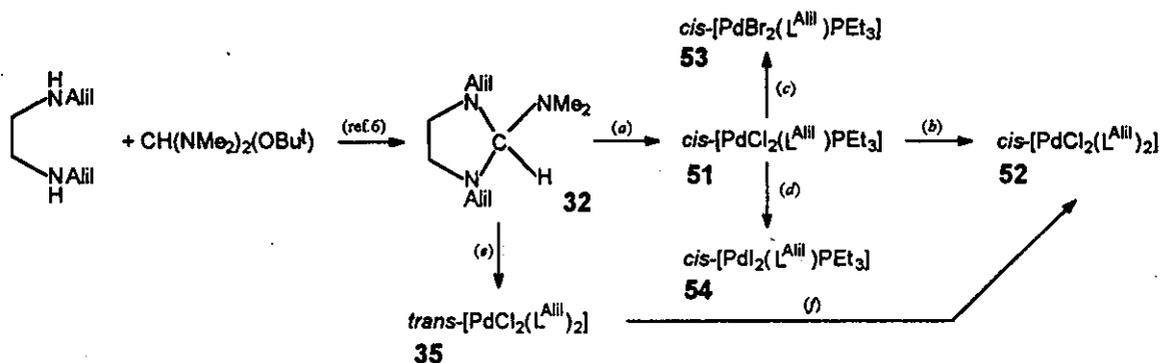
Objetivos

Los metalocarbenos *cis*-[PtCl₂(CO)L^{Et}] y *cis*-[PtCl₂(L^{Alil})₂] son conocidos⁵ y se pueden preparar, por transferencia del ligante carbénico L^R, a partir del carbonilo metálico correspondiente p.ej., [W(CO)₅L^R]. Con esta idea, el objetivo en este capítulo, es el de explorar la posibilidad de emplear el amina 32 (Esquema 4.1) para preparar, de manera

directa, metalocarbenos de Pd(II) que contengan el ligante L^{Alil} y, que además, presenten un arreglo *cis*.

Resultados y discusión

En el capítulo dos de este trabajo, señalamos que los compuestos *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})PEt₃] **36** y *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] **35** se pueden preparar en condiciones suaves de reacción y con buen rendimiento al tratar el compuesto [PdCl₂(PEt₃)₂] con el amina **32**. Ahora, mostramos que manteniendo las mismas condiciones de reacción, si se utiliza el compuesto dimérico di- μ -clorodiclorobis(trietilfosfina)dipaladio(II) [Pd₂Cl₄(PEt₃)₂], se pueden preparar de manera sistemática los nuevos isómeros *cis*-[PdX₂(L^{Alil})PEt₃] **51**, **53**, **54** y *cis*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] **52**, Esquema 4.1.



Esquema 4.1. Síntesis de *cis*-mono y -bis(metalocarbenos). Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente. Reactivos y condiciones: (a) Pd₂Cl₄(PEt₃)₂; (b) amina **32**; (c) LiBr, acetona; (d) NaI, acetona; (e) *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})PEt₃]; (f) benceno, agitación 48 h.

Se reconoce que los carbenos libres (p.ej., L^R) exhiben una nucleofilicidad pronunciada (ver capítulo uno de este trabajo) además, se sabe ampliamente, que el compuesto [Pd₂Cl₄(PEt₃)₂] reacciona rápidamente con diversos ligantes nucleofílicos para formar compuestos mononucleares, en este sentido, cuando el compuesto [Pd₂Cl₄(PEt₃)₂] se

trata con el amina 32, el nuevo *cis*-metalocarbena 51 se obtiene en alto rendimiento, Esquema 4.1. El compuesto 51 presenta un análisis elemental idéntico al observado para el compuesto *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})PEt₃] 37 preparado como se indica en el capítulo dos, lo cual sugiere, en acuerdo con observaciones previas⁷, que 51 corresponde al isómero *cis* de 37. Su estudio por difracción de rayos-X de cristal único (Tabla 4.3., p. 100 y Figura 4.1., p. 89) y la información espectroscópica adicional confirma su formulación. Reacciones de sustitución análogas a las desarrolladas en los compuestos *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] 35 (Esquema 2.1. del capítulo dos, p. 35) y *trans*-[NiCl₂(L^{Alil})₂] 47 (Esquema 3.1. del capítulo tres, p. 63), también se observan en el compuesto *cis*-[PdCl₂(L^{Alil})PEt₃] 51, Esquema 4.1.

En contraste con sus análogos *trans*, los compuestos *cis* presentan colores claros (blanco-amarillo pálido) y son poco solubles en disolventes como benceno. Esta diferencia en solubilidad, se puede atribuir al carácter polar de los compuestos.

Los espectros de infrarrojo de los compuestos *cis*-[PdCl₂(L^{Alil})PEt₃] 51, *cis*-[PdBr₂(L^{Alil})PEt₃] 53 y *cis*-[PdI₂(L^{Alil})PEt₃] 54 (Tabla 4.5., p. 102), exhiben absorciones características para el ligante L^{Alil}, la banda en 333.1 cm⁻¹ debida a la vibración Pd-Cl en el compuesto *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})PEt₃] 37 ahora, se observa como una señal doble en 302.9, 284.4 cm⁻¹ lo cual, sugiere, que los ligantes cloruro en 51 se encuentran en una posición *cis* uno con respecto al otro⁸ (Figura 4.6., p. 105). El espectro de masas de los compuestos, se encuentra en acuerdo con su formulación propuesta como derivados dihalogenados de paladio, mostrando picos consecutivos correspondientes a $m/z = [M^+ - X]$, $[M^+ - 2X]$, Tabla 4.5., p. 102.

El espectro de r.m.n. de protón de estos compuestos se examinó con el propósito de confirmar su estereoquímica. El espectro de r.m.n. de protón de un grupo etilo aislado⁹ consiste de un triplete con intensidad relativa 1:2:1 para los protones metilo y un cuarteto con intensidad relativa 1:2:2:1 para los protones del metileno. En los compuestos preparados, la resonancia de los protones metilo aparece como dos tripletes con intensidad relativa 1:2:1 en los isómeros *cis* (p.ej., 51, δ 1.24, 9H, $J_{CH_3-CH_2} = 7.5$, $J_{P-CH_3} = 17.7$ Hz) y

como cinco líneas en el isómero *trans* (p.ej., **36**, δ 0.9, 9H, $J_{\text{CH}_3\text{-CH}_2} = 7.5$ Hz) las cuales, se pueden producir por superposición de los dos tripletes.

La mayor diferencia que se observa en la r.m.n. de ^1H para todos los compuestos *trans* y *cis* se manifiesta en el ligante L^{Aii} , los protones CH_2 del anillo de imidazolidino se observaron como dos señales dobles para todos los isómeros *cis*, mientras que la señal doble observada en el compuesto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Aii}})\text{PEt}_3]$ **35** para los protones $\text{N-CH}_2\text{-R}$ ahora, se manifiesta como cuatro señales (Figura 4.7., p. 107). Su asignación se muestra en la Tabla 4.6., p. 103.

Los espectros de r.m.n. de ^{13}C para los compuestos *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Aiii}})\text{PEt}_3]$ **51**, *cis*- $[\text{PdBr}_2(\text{L}^{\text{Aiii}})\text{PEt}_3]$ **53** y *cis*- $[\text{PdI}_2(\text{L}^{\text{Aiii}})\text{PEt}_3]$ **54** (Figura 4.8., p. 108 y Tabla 4.7., p. 104) muestran una señal a campo bajo ($\delta = 193.3$ en **51**, $\delta = 193.0$ en **53**, $\delta = 194.7$ en **54**) lo cual sugiere, que un átomo de carbono carbénico se encuentra presente.

Un desplazamiento a campo bajo en la resonancia de ^{31}P ocurre cuando el ligante PEt_3 se coordina (el P del ligante libre resuena a -20.1 ppm)¹⁰, y al cambiar el halógeno de Cl a I el desplazamiento es hacia campo alto, en **51** (PEt_3 *trans* a Cl) δ P = 30, en **53** (PEt_3 *trans* a Br) δ P = 29 y en **54**, (PEt_3 *trans* a I) δ P = 24. Estas observaciones se pueden explicar si consideramos el incremento en la polarización del ligante halógeno que sigue el orden $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$. Dicha polarización producirá un mayor movimiento de densidad electrónica del halógeno hacia el centro metálico y, en consecuencia, incrementará la protección alrededor del átomo de fósforo.

Análisis Cristalográfico de 51

La estructura molecular de **51**¹¹, se determinó a través de su estudio de difracción de rayos-X, el cual confirmó la estructura propuesta. Las distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la Figura 4.1. y la información cristalográfica en la Tabla 4.3., p. 100. La Figura 4.1., muestra un plano cuadrado alrededor del átomo de paladio. El átomo de carbono carbénico se encuentra aproximadamente tetragonal, mientras

que el plano N-C-(Pd)-N se encuentra a 93.5° del plano de coordinación del paladio (PdCl₂P). La longitud del enlace Pd-C (1.972(4) Å) resulta un poco más corta comparada con la distancia esperada para un enlace sencillo Pd-C, la longitud del enlace promedio Pd-C(sp²) metal-σ-vinilo en *cis*-bis[1,2-bis(trifluorometil)-3-acetil-4-oxopentil-1-enil-O,C]paladio(II)¹² es de 1.993 Å. Basándonos en la longitud del enlace Pd-Cl (Pd-Cl(1) 2.3685(2), Pd-Cl(2) 2.3636(12) Å) es posible estimar la influencia *trans* del ligante carbeno la cual, resulta casi idéntica al de una fosfina terciaria, un hecho que también, se ha observado para el ligante L^{C₆H₅} en el compuesto *cis*-[PtCl₂(L^{C₆H₅})PEt₃]¹³.

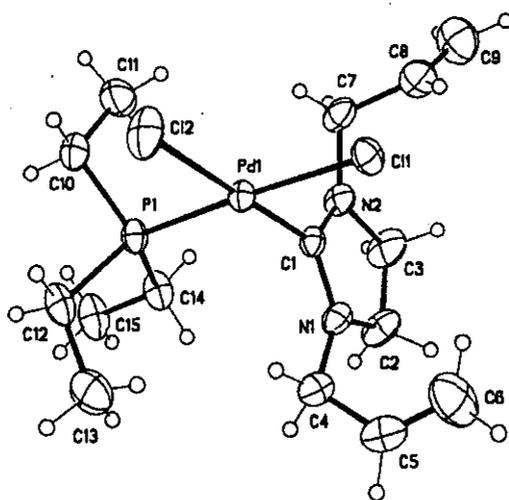


Figura 4.1. Estructura molecular de 51, las desviaciones estándar estimadas se encuentran entre paréntesis. **Longitudes de Enlace (Å).** Pd-Cl(2) 2.3636(12), Pd-C(1) 1.972(4); Pd-Cl(1) 2.3685(12), Pd-P 2.2524(12), C(1)-N(1) 1.328(5), C(1)-N(2) 1.334(5), N(1)-C(2) 1.474(6), C(2)-C(3) 1.474(6), C(3)-N(2) 1.474(6). **Ángulos de Enlace (°).** C(1)-Pd-C(2) 178.39(13), P-Pd-Cl(1) 177.71(4), Cl(2)-Pd Cl(1) 93.79(5), Cl(1)-Pd-C(1) 87.00(12), Pd-C(1)-N(1) 125.2(3), Pd-C(1)-N(2) 125.4(3), N(1)-C(1)-N(2) 109.4(4)

También, de manera sistemática, logramos preparar y caracterizar estructuralmente (Tabla 4.3., p. 100 y Figura 4.2., p. 92) el compuesto *cis*-bis(carbeno) 52, [PdCl₂(L^{Alil})₂]. Este bis(carbeno), es el resultado de dos reacciones, una estratégica (*b*) y otra inesperada (*f*), Esquema 4.1., p. 86. Los dos métodos, producen 52 con buen rendimiento. Sin embargo, en el segundo caso (*f*), observamos que 52 se puede preparar directamente a

través del rearrreglo *trans* → *cis* de 35 en condiciones suaves de reacción lo cual, merece un comentario adicional.

Como ya vimos en el capítulo dos (Figura 2.5., p. 50), el espectro de r.m.n de ^1H para el compuesto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 35 consiste de un singulete para los protones del anillo de imidazolideno, las señales características del grupo alilo y una señal para los átomos de carbono carbénico en 199.0 ppm en su espectro de r.m.n de ^{13}C (Figura 2.6., capítulo dos, p.51).

Cuando una disolución de color amarillo del compuesto *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 35 en benceno se agita a temperatura ambiente, el color de la disolución disminuye. El espectro de ^{13}C muestra dos señales para los átomos de carbono cuaternario a 190.4 (señal en mayor proporción) y 199.0 ppm (Figura 4.9., p. 109), mientras que la resonancia de ^1H se hace más complicada, Figura 4.10., p. 110. Con base en la información presentada en la Tabla 1.2. del capítulo uno, p. 17, esta observación, sugiere, que un rearrreglo parcial a la configuración *cis* ha ocurrido. Continuando con la agitación por varias horas, el espectro de ^{13}C ahora muestra una sola señal para el átomo de carbono cuaternario (Figura 4.11., p 111) en 190.4 ppm mientras que la única señal para los protones del anillo se desdobra en su espectro de ^1H , Figura 4.12., p. 112. Esto se puede explicar si asumimos una configuración *cis*.

Un rasgo interesante de los espectros que se muestran en la Figura 4.9., p. 109, es la posición que guardan las señales debidas a los átomos de $\text{C}_{\text{carbénico}}$ (cuaternarios), es decir, la señal debida al isómero *trans* se encuentra a campo más bajo con respecto al isómero *cis*, lo cual, como lo sugiere la información que se muestra en la Tabla 4.1., se podría utilizar como diagnóstico para asignar estructuras.

Tabla 4.1. Desplazamientos químicos [δ (ppm) ($C_{\text{carbénico}}$)] en parejas de compuestos *cis-trans*.

Compuesto	<i>trans</i>	<i>Cis</i>	Referencia
$\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2$	199.0	190.46	Este trabajo
$\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Me}})\text{PBu}^n_3$	200.5	195.1	14
$\text{PtCl}_2(\text{L}^{\text{Me}})\text{AsEt}_3$	188.6	175.1	
$\text{PtCl}_2(\text{L}^{\text{Me}})\text{PEt}_3$	197.3	177.8	
$\text{PtCl}_2(\text{L}^{\text{Me}})\text{PPt}^n_3$	195.8	178.0	
$\text{PtCl}_2(\text{L}^{\text{Me}})\text{PBu}^n_3$	196.5	178.0	

L = dihidroimidazolidilideno



La posición de las bandas, se puede explicar si consideramos la mayor influencia *trans* del ligante carbénico en el isómero *cis*.

Análisis Cristalográfico de 52

Se reconoce ampliamente que compuestos del tipo $[\text{PdX}_2\text{PR}_2]$ ($X = \text{halógeno}$), tienden a presentar un arreglo *trans* debido, principalmente, a que las fosfinas monodentadas producen una alta repulsión estérica. En contraste, a pesar de la pobreza de los datos colectados¹⁵ (Tabla 4.3., p. 100), los parámetros estructurales del compuesto *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 52 (Figura 4.2.), muestran, en acuerdo con otros resultados experimentales⁴, que los dos ligantes L^{Alil} se encuentran en un arreglo *cis* y que éstos, están ortogonales al plano PdCl_2 lo cual probablemente ayuda a aliviar la congestión estérica. El valor promedio de las dimensiones de los anillos, comparan de manera favorable con las determinadas experimentalmente para su isómero *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 35, (Tabla 4.4., p. 101). Las longitudes de los enlaces $\text{Pd-C}_{\text{carbénico}}$, se encuentran en el intervalo común observado para otros metalocarbenos (1.95-2.07 Å)¹⁶⁻²⁰. En conexión, la longitud del enlace Pd-Cl es mayor que la encontrada en el complejo 35, reflejando una mayor influencia *trans* del ligante carbénico.

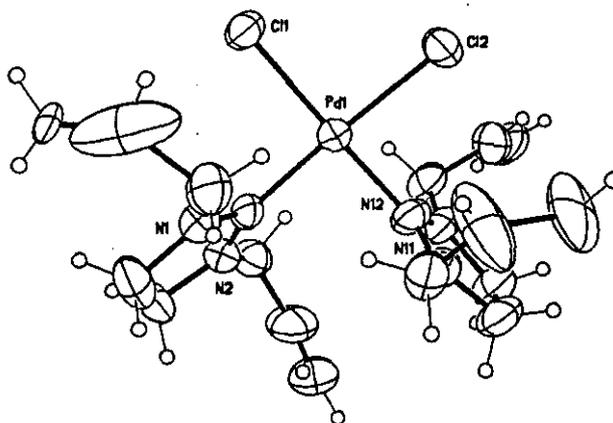
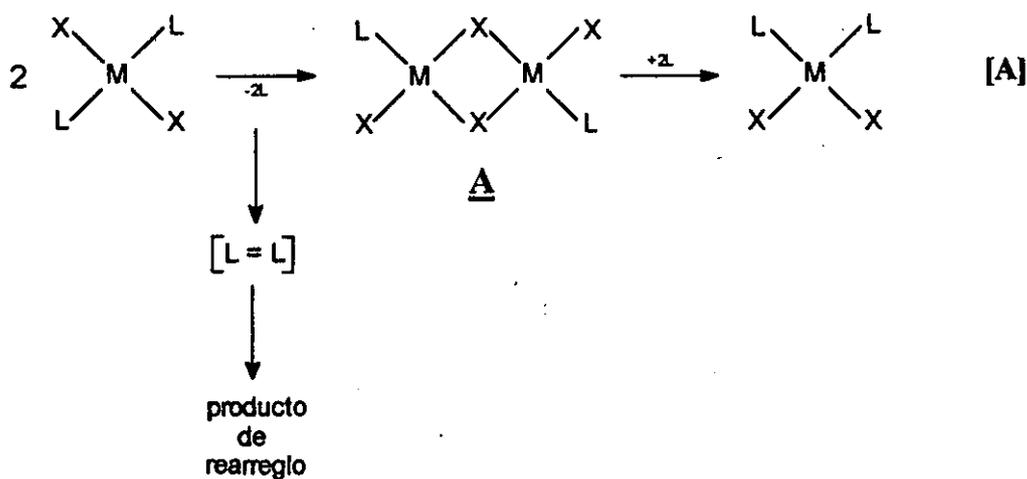
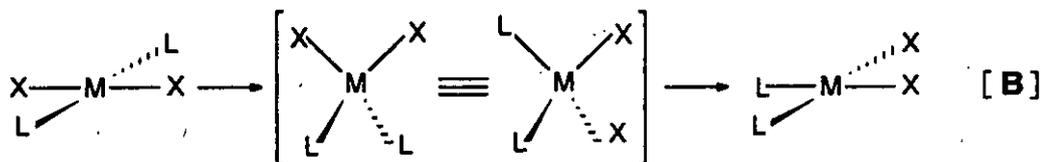


Figura 4.2. Estructura molecular de **52**, las desviaciones estándar estimadas se encuentran entre paréntesis. **Longitudes de Enlace (Å).** Pd-C(1) 1.997(13), Pd-C(11) 1.993(13), Pd-Cl(2) 2.342(4), Pd-Cl(1) 2.365(3), C(1)-N(1) 1.307(16), C(1)-N(2) 1.304(16), N(1)-C(2) 1.471(17), C(2)-C(3) 1.50(2), C(3)-N(2) 1.465(16). **Ángulos de Enlace (°).** C(1)-Pd-Cl(2) 175.8(4), C(11)-Pd-Cl(1) 173.8(5), C(1)-Pd-C(11) 91.2(5), C(11)-Pd-Cl(1) 86.6(4), Pd-C(1)-N(1) 123.0(12), Pd-C(1)-N(2) 128.5(10), N(1)-C(1)-N(2) 108.5(12).

Seguendo los trabajos de Ellis y colaboradores²¹, es probable que el arreglo *trans*-**35** → *cis*-**52** procede a través de dos posibles rutas: A, Esquema 4.2. y B, Esquema 4.3.



Esquema 4.2. Rearreglo *trans* → *cis* involucrando la disociación del ligante L (L=carbeno).



Esquema 4.3. Rearreglo *trans* → *cis* involucrando un intermediario tetraédrico. La geometría cuadrada se puede convertir en la tetraédrica por disminución de los ángulos *trans*-L(X)-M-L(X), L = carbeno, X = Cl.

La ruta A del Esquema 4.2. o algún mecanismo relacionado²², involucraría la formación de dos fragmentos carbénicos libres ($:L^{Alil}$) los cuales, por acoplamiento, implicaría la formación de la olefina rica en electrones L^{Alil}_2 y, como ya vimos (capítulo uno, p. 14) su posterior rearreglo. La formación del compuesto **A**, para el que se conoce un ejemplo preparado por otra ruta de síntesis⁵, o el producto de rearreglo de la ore L^{Alil}_2 experimentalmente no los detectamos por lo cual la ruta A podríamos descartarla. La ruta B del Esquema 4.3. involucra un intermediario tetraédrico, el cual podría verse favorecido en ausencia de disolvente²³ o bien, probablemente, en presencia de un disolvente de baja polaridad y poco poder coordinante²⁴ como benceno. Aunque se han propuesto²⁵ arreglos tetraédricos para Pd(II) y Pt(II), hasta donde sabemos, no se ha podido demostrar su existencia sin embargo, como se ha sugerido²¹, un intermediario tetraédrico podría proporcionar una ruta de baja energía para el proceso de isomerización.

Debido a sus implicaciones en reacciones catalíticas, el rearreglo *trans* → *cis* es de interés esencial. Aunque se han informado diversos ejemplos de isomerización *cis* → *trans*²⁶, se han observado²⁷⁻²⁹ muy pocos casos de isomerización *trans* → *cis*. Al respecto, algunos estudios tanto experimentales³⁰ como teóricos³¹ se han desarrollado con la intención de tener una idea más clara de este proceso de isomerización.

Cálculos de orbitales moleculares

Introducción

La teoría de orbitales moleculares a nivel Hückel y de cálculos *ab initio* ha tenido un papel fundamental a la hora de predecir estructuras, energías u otras propiedades de compuestos conocidos o desconocidos. Con frecuencia, la información proporcionada por un solo cálculo es considerable en comparación con la proporcionada por un solo experimento.

Desde sus inicios con los trabajos de Thomas y Fermi en los años 20's hasta nuestros días, el método de Funcional de la Densidad (DFT, *Density Functional Theory*)^{32, 33} considerado por algunos grupos de investigación³⁴ como un método *ab initio*, ha ganado popularidad entre los químicos debido, principalmente, a la posibilidad de estudiar sistemas grandes a un costo computacional muy bajo además de los excelentes resultados que se obtienen si se compara con los métodos *ab initio* tradicionales³⁵. Como resultado de esto, Funcional de la Densidad ha sido de gran utilidad en el estudio de diversos sistemas orgánicos³⁶, inorgánicos³⁷ y organometálicos³⁸ en particular, la estructura molecular y el enlace en metalocarbonos que contienen uno³⁹ o dos⁴⁰ ligantes carbénicos han sido explorados a través de este método.

Se han desarrollado muchos trabajos teóricos en compuestos mono(carbeno)⁴¹ pero muy pocos en compuestos bis(carbeno)⁴². En estos últimos, en trabajos independientes, a través del análisis conformacional de los sistemas *trans*-bis(carbeno) a nivel *ab initio* por un lado y *cis*-bis(carbeno) a nivel semiempírico por el otro, se han trazado una serie de requerimientos que debe de cumplir el arreglo de los ligantes carbeno y su interacción orbital con el metal para decidir, en cada caso por separado, cual es la orientación de los ligantes carbeno que produce el compuesto más estable por ejemplo, las conformaciones donde los carbonos se encuentran alternados (B y D) son más estables que cuando se encuentran en el mismo plano (A y C), Figura 4.3.

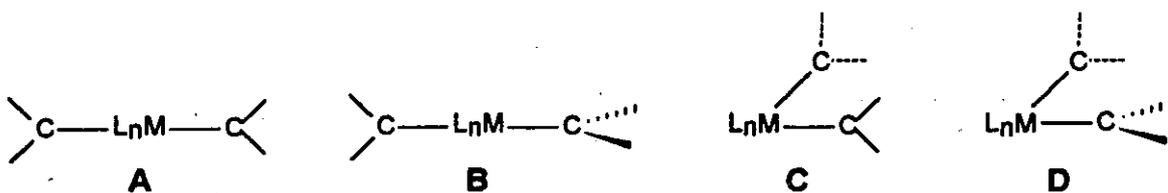


Figura 4.3. Algunas de las conformaciones propuestas que pueden presentar los sistemas bis(carbeno).

Sin embargo, un estudio comparativo entre los dos isómeros y de los factores que controlan su transformación *trans* → *cis* no se ha realizado.

En este sentido, con el propósito de tener una descripción más cuantitativa de los rasgos estructurales, energéticos y electrónicos de estos isómeros, hemos desarrollado una serie de cálculos teóricos utilizando la Teoría de Funcional de la Densidad (DFT). Los detalles computacionales se encuentran en el Apéndice C.

El procedimiento consiste en calcular las moléculas *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] **35**, *cis*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] **52** y un sistema tetraédrico modelado como el compuesto [PdCl₂(L^{Alil})₂] **55**. Los parámetros moleculares calculados se confrontan con la información experimental obtenida por difracción de rayos-X para los compuestos *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] y *cis*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] para después comparar la energía relativa de los tres compuestos (*trans-tetraedro-cis*). La comparación de los resultados correspondientes, se utiliza para explorar los factores, que probablemente, influyen en la estabilidad de los mismos.

Resultados y discusión

La Figura 4.4. muestra un dibujo de la estructura molecular optimizada del *trans*-35, *cis*-52 y *tetraédrico*-55. La Tabla 4.4. (p. 101), contiene algunos parámetros estructurales calculados, además de, algunos resultados experimentales útiles para su comparación. En esta Tabla 4.4., se puede ver que se tiene una excelente correlación entre los valores calculados y los determinados en el cristal. En particular, la distancia Pd-C_{carbénico} en el compuesto *trans*-35 se predice correctamente 2.029 Å comparado con el valor experimental, 2.032(2) Å. Además, se reproduce el arreglo de los ligandos que rodean al átomo de paladio.

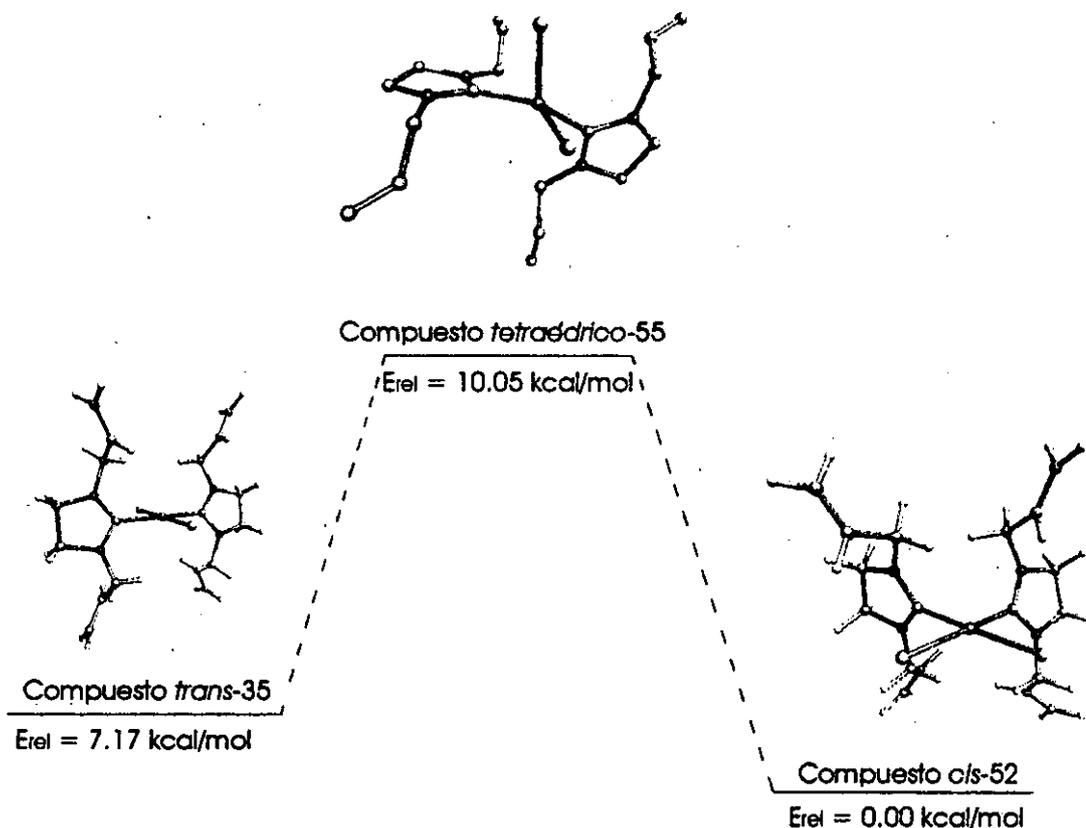


Figura 4.4. Diagrama de energía para la conversión de *trans* a *cis* a través de un intermediario tetraédrico calculado a nivel LSD. E_{rel} se refiere a la energía total relativa con base en el compuesto más estable.

Aún más interesante que el acuerdo entre las geometrías experimentales y las predichas con DFT, es la información energética que estos cálculos proporcionan. El compuesto **52**, isómero *cis*, resulta más estable que su isómero *trans*-**35** por sólo 7.17 kcal mol⁻¹ (Figura 4.4.) lo que sugiere que la formación preferida de **35** sobre **52** se encuentra cinéticamente controlada. Un valor similar de estabilidad se ha informado²³ para los isómeros *cis-trans* del compuesto PtCl₂(NH₃)₂ para el cual, la energía total del isómero *trans*-[PtCl₂(NH₃)₂] es 3.1 kcalmol⁻¹ menor que la del isómero *cis*-[PtCl₂(NH₃)₂]. Considerando que el método de cálculo que hemos utilizado presenta un intervalo de error de 3 kcalmol⁻¹, la diferencia de energía total *trans*-**35** y *cis*-**52** nos da confianza en la estabilidad observada del compuesto *cis*-[PdCl₂(L^{AIII})₂] **52**. Así, este resultado de energía total sugiere que, bajo las condiciones experimentales mostradas en este trabajo, el compuesto *trans*-[PdCl₂(L^{AIII})₂] se rearrreglará al compuesto *cis*-[PdCl₂(L^{AIII})₂] lo cual, como hemos mostrado sucede. Los cálculos también sugieren que un intermediario tetraédrico podría estar involucrado en la transformación *trans* → *cis*.

La forma y energía de los orbitales más importantes de las geometrías optimizadas de **35** y **52** se muestran en la Figura 4.5. La contribución del metal al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) en los dos isómeros es principalmente $d_{x^2-y^2}$. Los dos orbitales se pueden ver como una interacción σ -antienlazante a la combinación σ con los ligantes Cl y carbeno. Un poco más abajo en energía se encuentra el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) el cual, para el isómero *trans*, es principalmente un orbital d_{yz} del metal junto con orbitales π^* en los átomos de Cl. El HOMO del isómero *cis*, tiene una contribución d_{xy} del metal, un orbital σ en los carbenos y un componente π en los átomos de Cl.

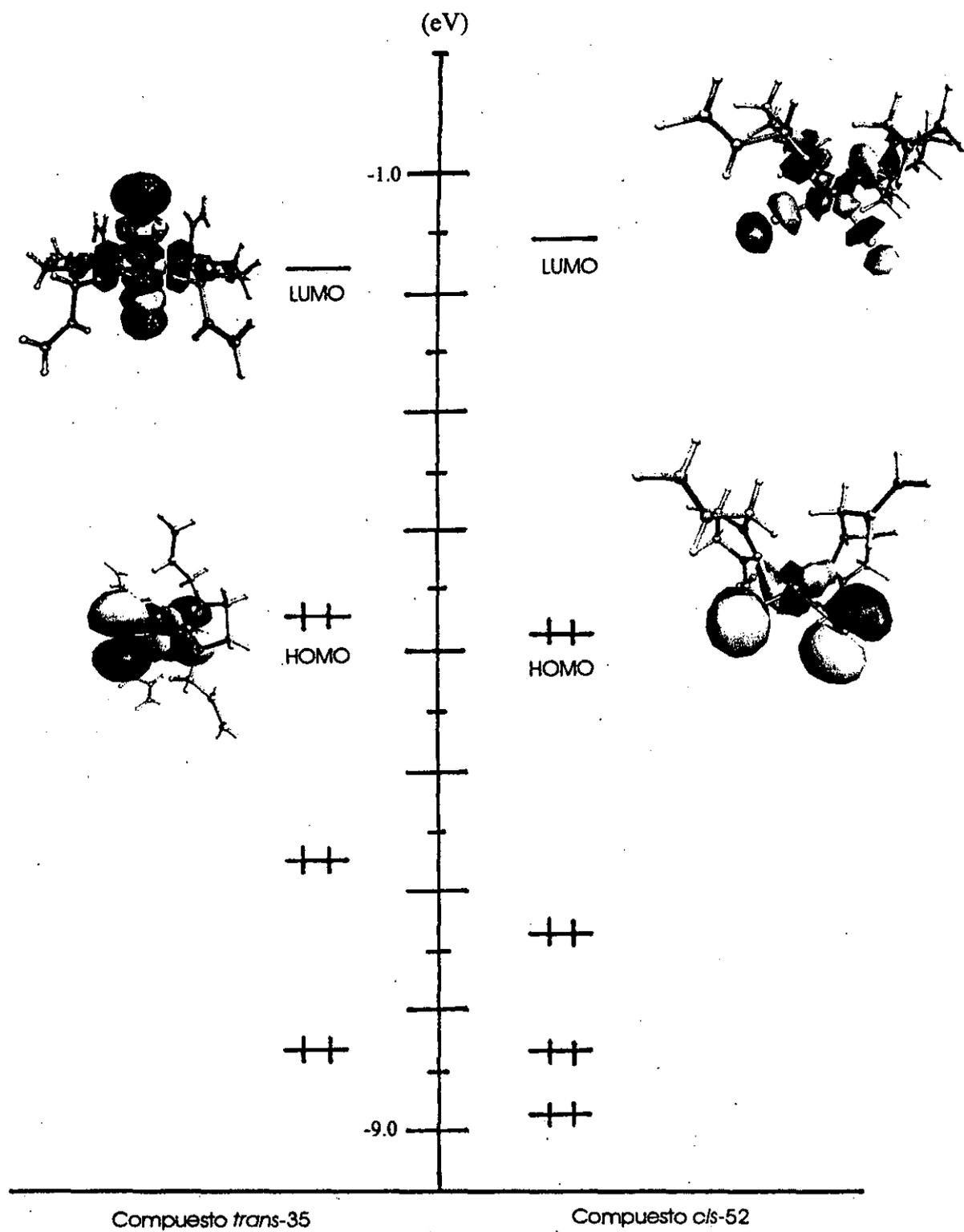


Figura 4.5. Diagrama de energía de algunos de los orbitales moleculares para el compuesto *trans*-35 (lado izquierdo) y *cis*-52 (lado derecho), donde se muestra, en ambos casos, el LUMO y el HOMO.

El análisis poblacional de Mulliken⁴³ es una herramienta útil para determinar el número de electrones asociados con un orbital o átomo particular. Esta distribución electrónica es de gran utilidad para estimar, entre otros, momentos dipolares y sitios de ataques nucleofílicos y electrofílicos⁴⁴. En este sentido con el propósito de establecer el peso relativo que tiene el efecto *trans* en la estabilización de los dos isómeros, hemos empleado el análisis poblacional de Mulliken. Los resultados se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Población electrónica en cada átomo.

Átomo	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (L ^{AlII}) ₂] 35	<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ^{AlII}) ₂] 52
	carga neta	carga neta
Pd	-0.26	-0.22
C _{carbénico}	0.05	0.03
Cl	-0.35	-0.37

En esta tabla se puede ver que en el metal central hay una pérdida de 0.04 unidades de carga en el isómero *cis* mientras que los átomos de carbono carbénico ganan 0.02 unidades de carga en el mismo isómero, esto sugiere que, un factor adicional para la estabilidad relativa del compuesto *cis*-53, parece ser el mayor grado de retrodonación Pd → C_{carbénico}. Esta transferencia de carga, podría reducir la población electrónica en el orbital *d* del metal y, en consecuencia, la repulsión electrostática que experimentan los átomos de cloro-*trans*.

Tabla 4.3. Información cristalográfica experimental para 51 y 52.

	<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ^{Alil})PEt ₃] 51	<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ^{Alil}) ₂] 52
Fórmula	C ₁₃ H ₂₉ Cl ₂ N ₂ PPd	C ₁₈ H ₂₈ N ₄ PdCl ₂
peso molecular	445.67	477
Color	Incoloro	Incoloro
<i>a</i> (Å)	14.2828(13)	9.9933(15)
<i>b</i> (Å)	7.8117(12)	18.080(4)
<i>c</i> (Å)	17.865(3)	13.9517(19)
β (°)		104.594(12)
V (Å ³)	1993.3(5)	2439.4(8)
Z	4	4
sistema cristálinico	Ortorómbico	Monoclínico
grupo espacial	<i>Pca</i> ₂₁	<i>P2</i> ₁ / <i>c</i>
Temperatura (°K)	298	298
no. de reflec. Observadas (<i>F</i> _o > 4.0 σ(<i>F</i> _o))	2804	1920
Scan	θ / 2θ	ω
parám. Refinados		
Completo a	99.8 % a 2θ = 60.00°	99.9 % a 2θ = 48.00°
R ₁ ^a fin (datos observados)	0.0284	0.082
wR ₂ ^b fin (todos los datos)	0.0725	0.2518

$${}^a R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, \quad {}^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/4}$$

Tabla 4.4. Longitudes (Å) y Ángulos de enlace (°) para los compuestos *cis*-[PdCl₂(L^{Alil})₂], 52 y *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂], 35. Para comparar, se incluyen algunos de los resultados teóricos obtenidos de las correspondientes geometrías optimizadas con el método de funcional de la densidad (DFT) a nivel local (LSD).

Parámetro	<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ^{Alil}) ₂], 52		Parámetro	<i>trans</i> -[PdCl ₂ (L ^{Alil}) ₂], 35	
	Experimental (RX)	Teórico (DFT)		Experimental (RX)	Teórico (DFT)
<i>Long. de enlace.</i>			<i>Long. de enlace.</i>		
Pd-C(1)	1.997(13)	1.9742	Pd-C(1)	2.032(2)	2.029
Pd-C(11)	1.993(13)	1.9836	Pd-Cl(1)	2.306(1)	2.321
Pd-Cl(2)	2.342(4)	2.3196	C(1)-N(1)	1.323(3)	1.336
Pd-Cl(1)	2.365(3)	2.3178	C(1)-N(2)	1.323(4)	1.335
C(1)-N(1)	1.307(16)	1.3456	N(1)-C(2)	1.468(4)	1.4572
C(1)-N(2)	1.304(16)	1.3394	C(2)-C(3)	1.525(5)	1.5305
N(1)-C(2)	1.471(17)	1.4695	C(3)-N(2)	1.468(3)	1.4596
C(2)-C(3)	1.50(2)	1.5340			
C(3)-N(2)	1.465(16)	1.4649			
<i>Áng. de enlace.</i>			<i>Áng. de enlace.</i>		
C(1)-Pd-Cl(2)	175.8(4)	173.011	C(1)-Pd-C(1A)	180.0(1)	179.99
C(11)-Pd-Cl(1)	173.8(5)	175.31	Cl(1)-Pd-Cl(2)	180.0(1)	179.99
C(1)-Pd-C(11)	91.2(5)	94.98	C(1)-Pd-Cl(1)	90.7(1)	90.63
C(11)-Pd-Cl(2)	86.6(4)	88.15	C(1A)-Pd-Cl(1)	89.3(1)	89.36
Pd-C(1)-N(1)	123.00(12)	123.75	Pd-C(1)-N(1)	125.7(2)	124.87
Pd-C(1)-N(2)	128.5(10)	127.11	Pd-C(1)-N(2)	125.6(2)	126.14
N(1)-C(1)-N(2)	108.5(12)	108.96	N(1)-C(1)-N(2)	108.86(2)	108.97

Tabla 4.5. Información espectroscópica de infrarrojo y masas de los nuevos compuestos.

Compuesto	ν (cm ⁻¹)			EM(m/z)	
	CH ₂ =CH	CN ₂	M-X	[M ⁺ -X]	[M ⁺ -2X]
[Alil-NHCH ₂] ₂ ^a	1642.4				
<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ^{Alil})PEt ₃] 51	1647.1	1516.0	302.9 284.4	410	375
<i>cis</i> -[PdCl ₂ (L ^{Alil}) ₂] 52	1639.4	1514.1	402.7 386.5	442	407
<i>cis</i> -[PdBr ₂ (L ^{Alil})PEt ₃] 53	1647.1	1523.1	270.1 230.6	455	375
<i>cis</i> -[PdI ₂ (L ^{Alil})PEt ₃] 54	1643.3	1517.9		501	375

^aLa información de la diamina (N,N'-bis(alil)etilendiamina se incluye para comparar.

Tabla 4.6. Información espectroscópica de r.m.n de ^1H para los nuevos compuestos^a.

Compuesto	CH_2 _{amilo}	$\text{CH}_2=$	$=\text{CH-R}$	$-\text{CH}_2-\text{N}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{P}$
$[\text{Alil-NHCH}_2]_2^b$	2.7 (s, 4H)	5.1 (m, 4H)	5.8 (m, 2H)	3.2 (dos t, 4H)	
<i>cis</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})\text{PEt}_3]$ 51	3.6 (d, 4H)	5.3 (m, 4H)	6.0 (m, 2H)	4.6 (m, 4H)	1.24 (dos t, 9H, $J_{\text{CH}_3\text{CH}_2}=7.6$ Hz, $J_{\text{P-CH}_3}=17.6$ Hz); 1.91
<i>cis</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 52	3.5 (d, 8H)	5.2 (m, 8H)	5.8 (m, 4H)	4.5 (m, 8H)	
<i>cis</i> - $[\text{PdBr}_2(\text{L}^{\text{Alil}})\text{PEt}_3]$ 53	3.5 (d, 4H)	5.2 (m, 4H)	5.9 (m, 2H)	4.4 (m, 4H)	1.14 (dos t, 9H, $J_{\text{CH}_3\text{CH}_2}=7.5$ Hz, $J_{\text{P-CH}_3}=17.3$ Hz); 1.88
<i>cis</i> - $[\text{PdI}_2(\text{L}^{\text{Alil}})\text{PEt}_3]$ 54	3.5 (d, 4H)	5.2 (m, 4H)	5.9 (m, 2H)	4.3m	1.12 (dos t, 9H, $J_{\text{CH}_3\text{CH}_2}=7.8$ Hz, $J_{\text{P-CH}_3}=17.4$ Hz); 1.96

^aDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a SiMe_4 como referencia interna en CDCl_3 ; 299.94 MHz. ^bPara comparar. Abreviaturas: s:singulete, t: triplete, m: multiplete.

Tabla 4.7. Información espectroscópica de r.m.n. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para los nuevos compuestos^a.

Compuesto	CH_2 anillo	$\text{CH}_2=$	$=\text{CH-R}$	$-\text{CH}_2\text{-N}$	$\text{C}_{\text{carbénico}}$
$[\text{Alil-NHCH}_2]_2^b$	48.5	115.3	136.7	52.1	
<i>cis</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})\text{PEt}_3]$ 51	48.1	120.2	132.1	54.0	193.3 otros: $J_{\text{P-CH}_2}=31.9$ Hz
<i>cis</i> - $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 52	47.8	119.1	132.6	53.6	190.4
<i>cis</i> - $[\text{PdBr}_2(\text{L}^{\text{Alil}})\text{PEt}_3]$ 53	48.1	120.1	131.9	53.8	193.0 otros: $J_{\text{P-CH}_2}=31.1$ Hz
<i>cis</i> - $[\text{PdI}_2(\text{L}^{\text{Alil}})\text{PEt}_3]$ 54	48.3	120.2	131.6	53.9	194.7 otros: $J_{\text{P-CH}_2}=31.0$ Hz

^aDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a CDCl_3 como referencia interna; 75.42 MHz. ^bPara comparar. Abreviaturas: s: singulete, m: multiplete.

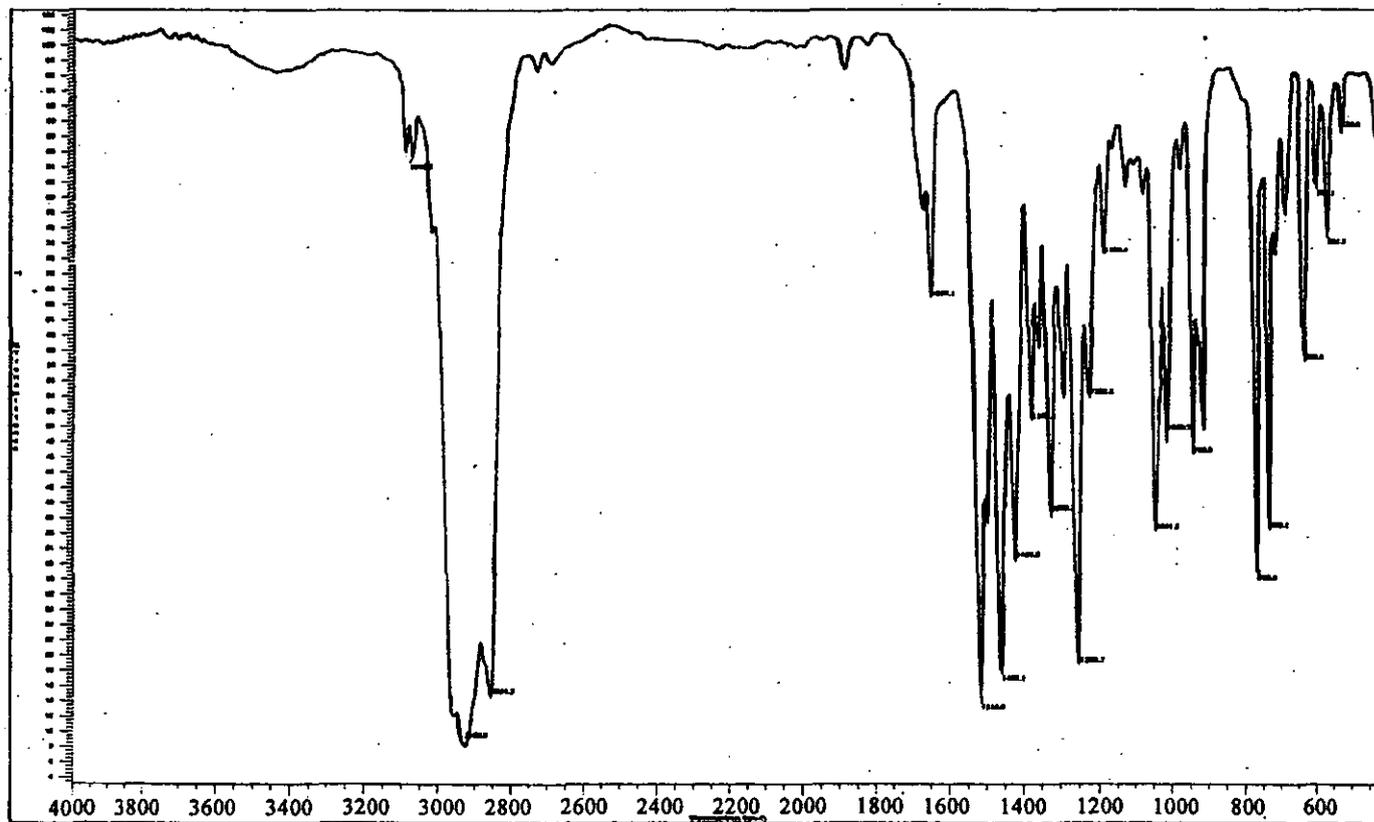


Figura 4.6. Espectro de i.r. (4000-600 cm⁻¹) del compuesto *cis*-[PdCl₂(L^{Allyl})PEt₃] 51 en Nujol.

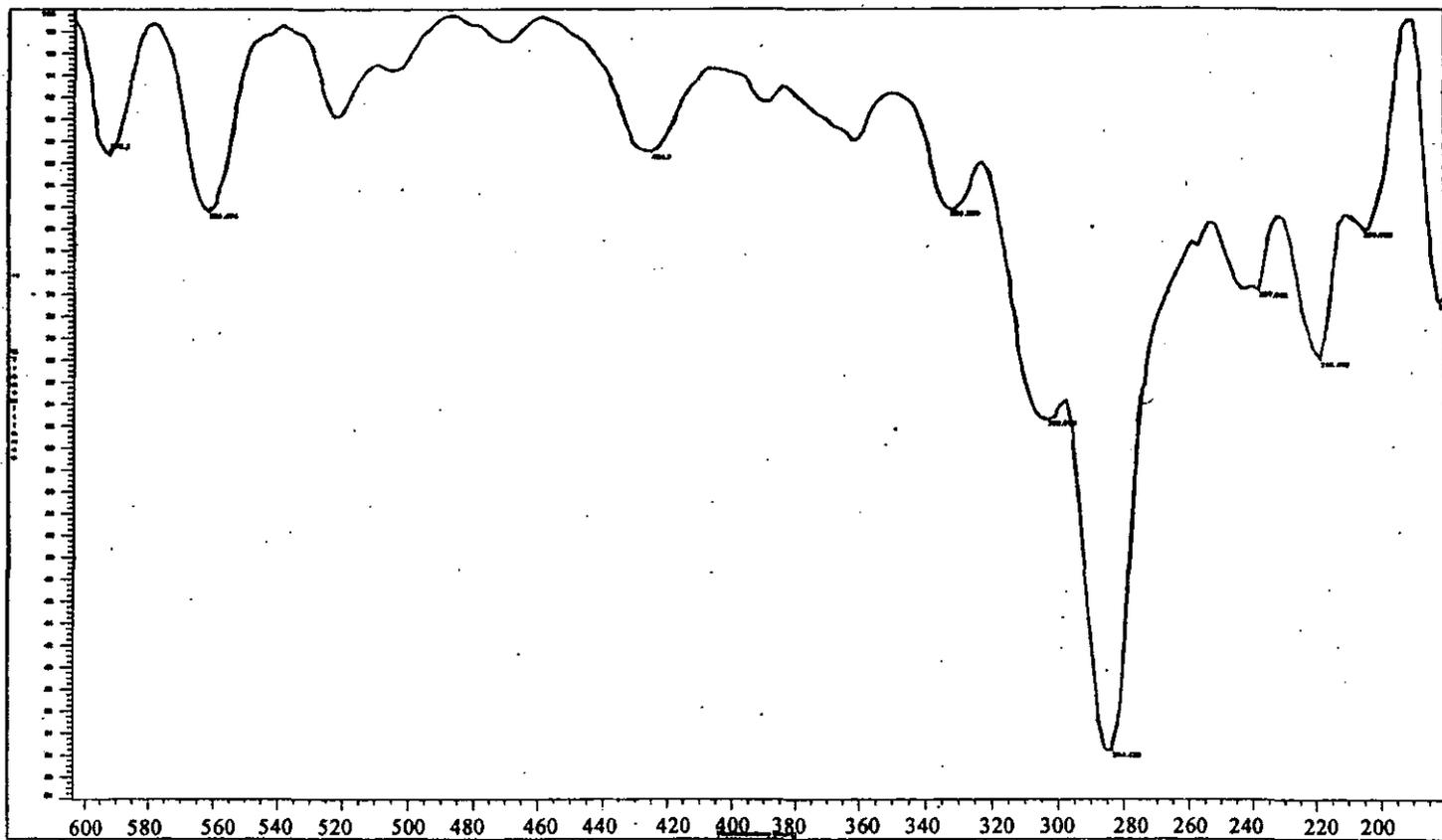


Figura 4.6. (continuación). Espectro de i.r. (6000-200 cm⁻¹) del compuesto *cis*-[PdCl₂(L^{AlII})PEt₃] 51 en Nujol.

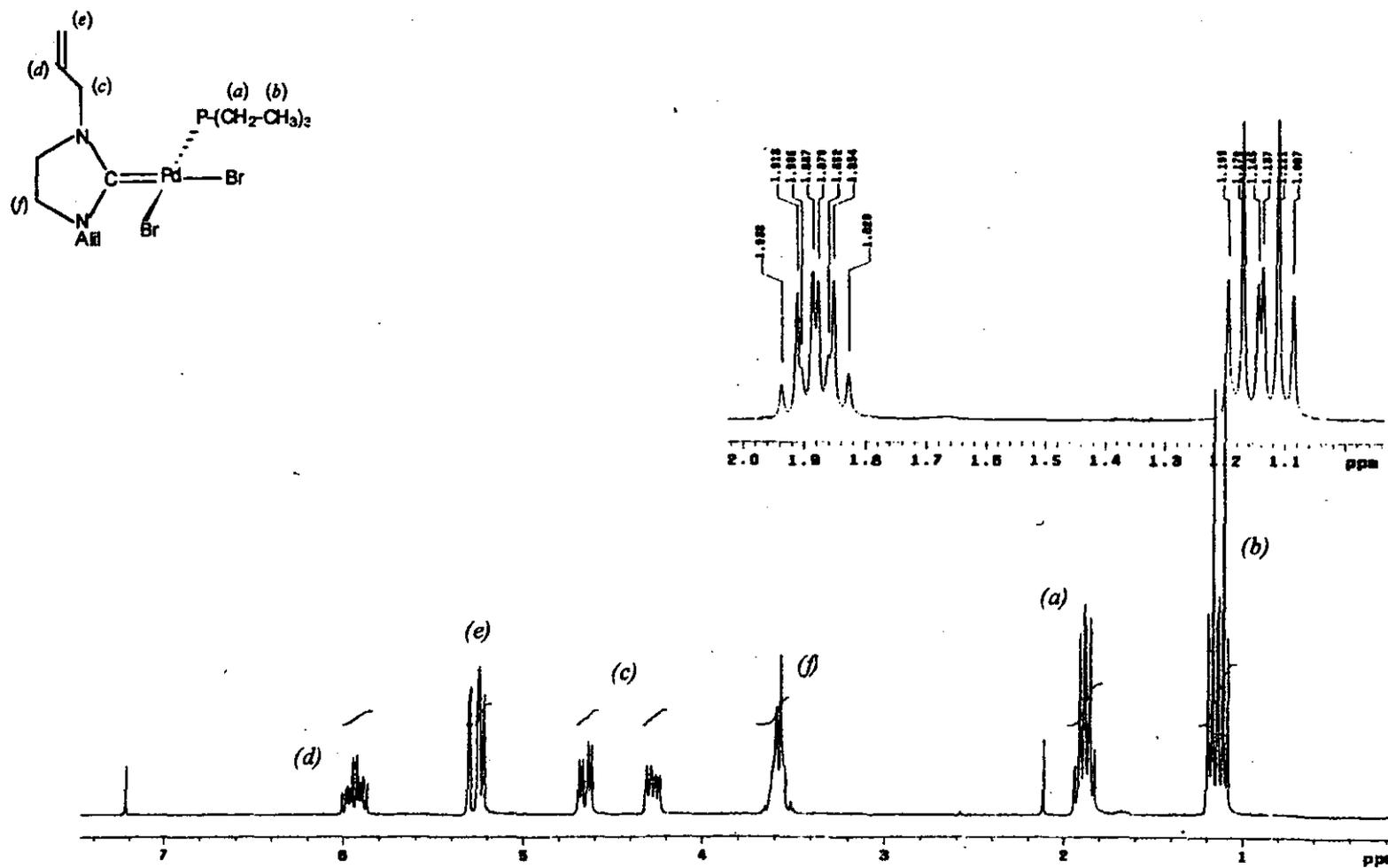


Figura 4.7. Espectro de r.m.n. de ^1H del compuesto $cis\text{-}[\text{PdBr}_2(\text{L}^{\text{Allyl}})\text{PEt}_3]$ 53 en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 300 MHz; 25°C .

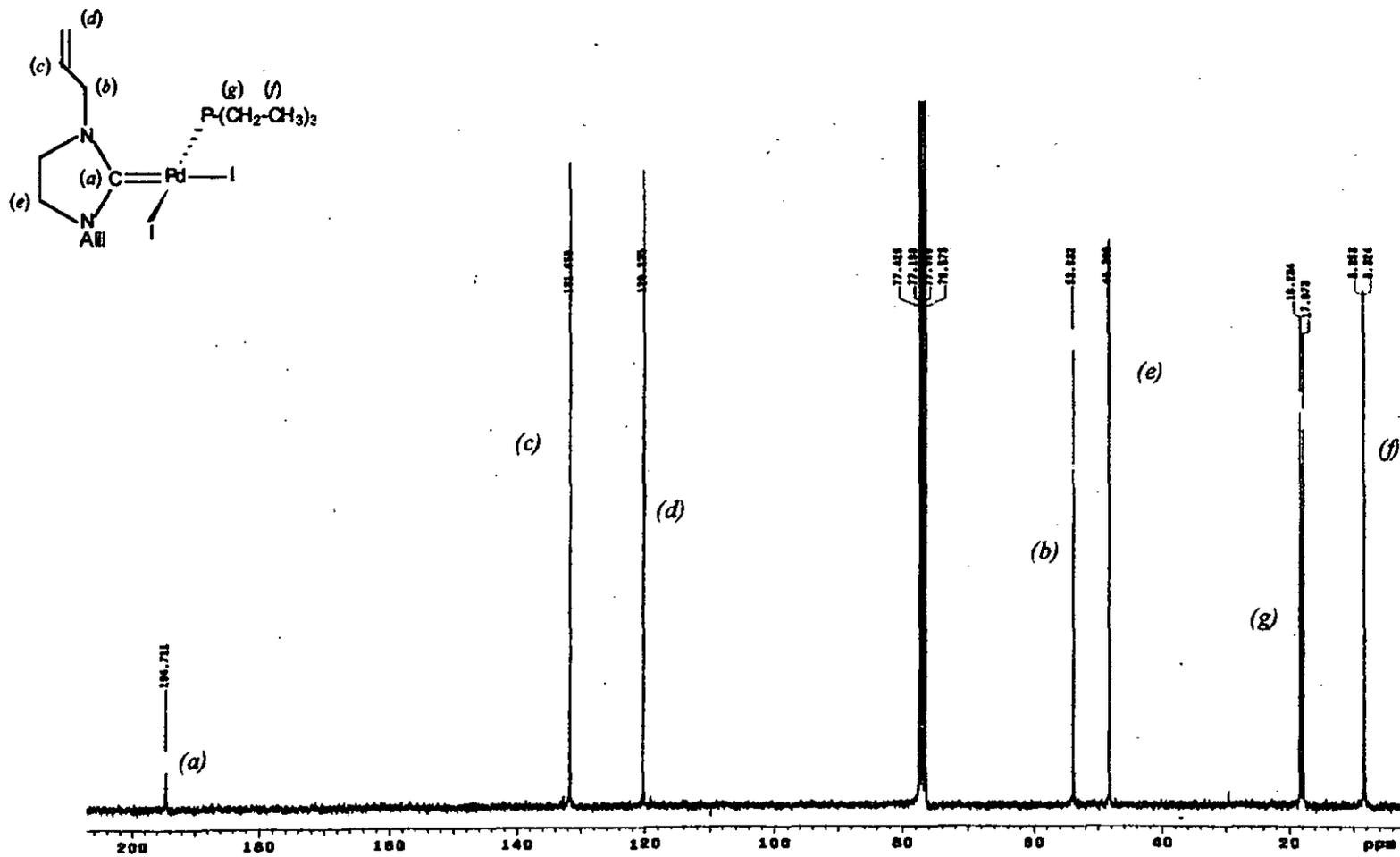


Figura 4.8. Espectro de r.m.n. de ¹³C{¹H} del compuesto *cis*-[PdI₂(L^{Alil})PEt₃] 54 en CDCl₃; 75.5 MHz; 25°C.

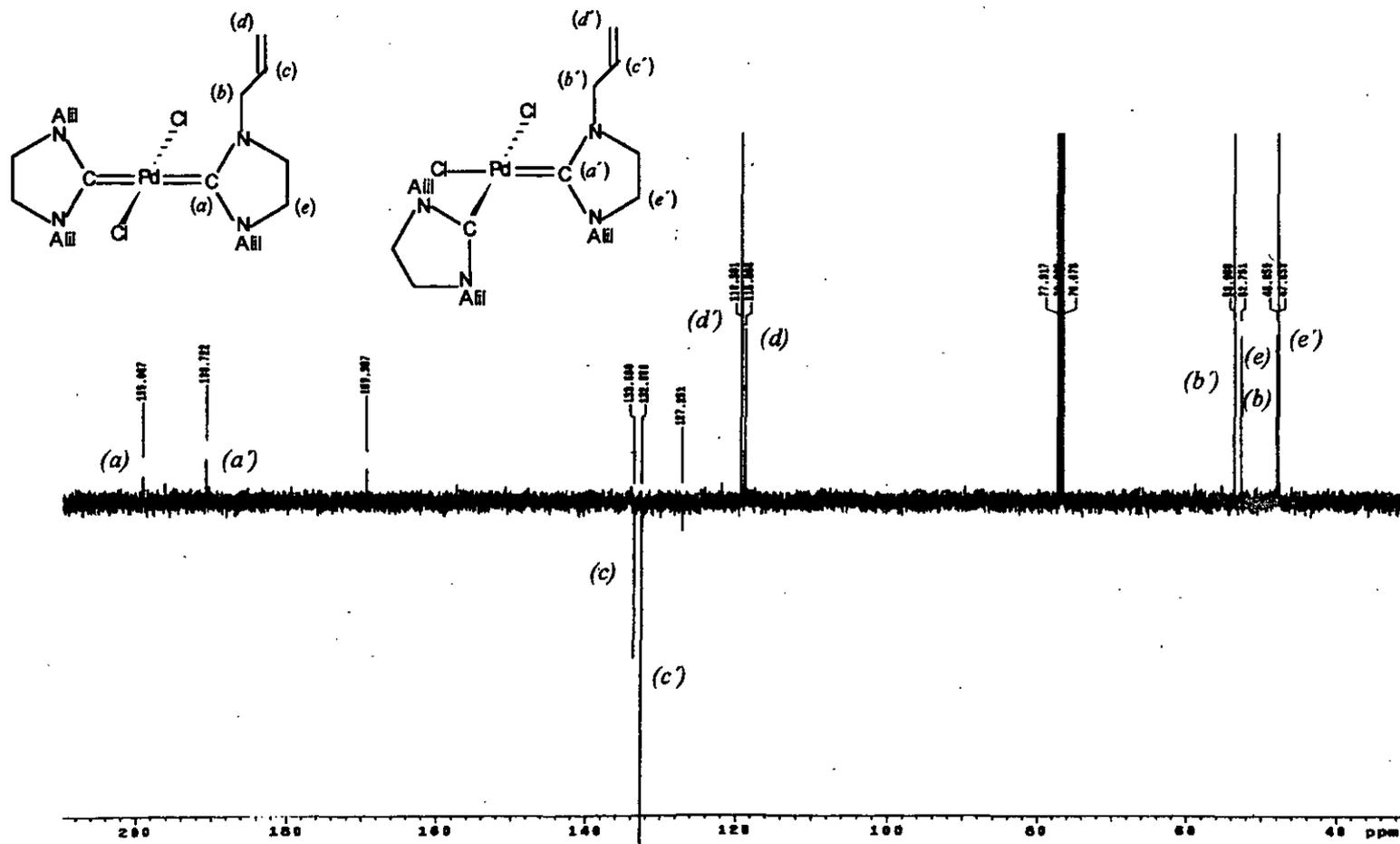


Figura 4.9. Espectro de r.m.n. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (APT) en mezcla de los compuestos *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{AlII}})_2]$ 35 y *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{AlII}})_2]$ 52 en CDCl_3 ; 75.5 MHz; 25°C.

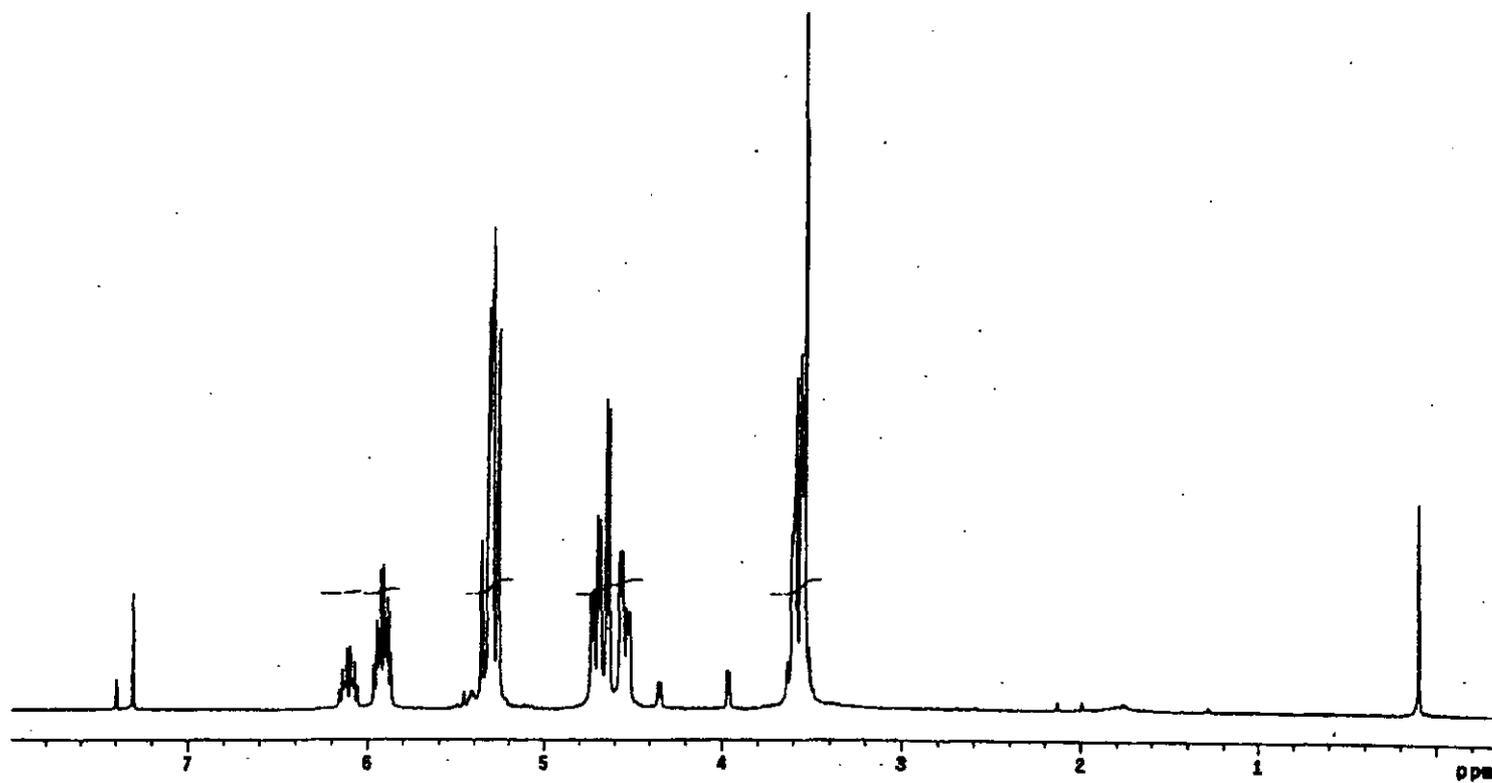


Figura 4.10. Espectro de r.m.n. de ^1H en mezcla de los compuestos *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ **35** y *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ **52** en CDCl_3 ; 75.5 MHz; 25°C.

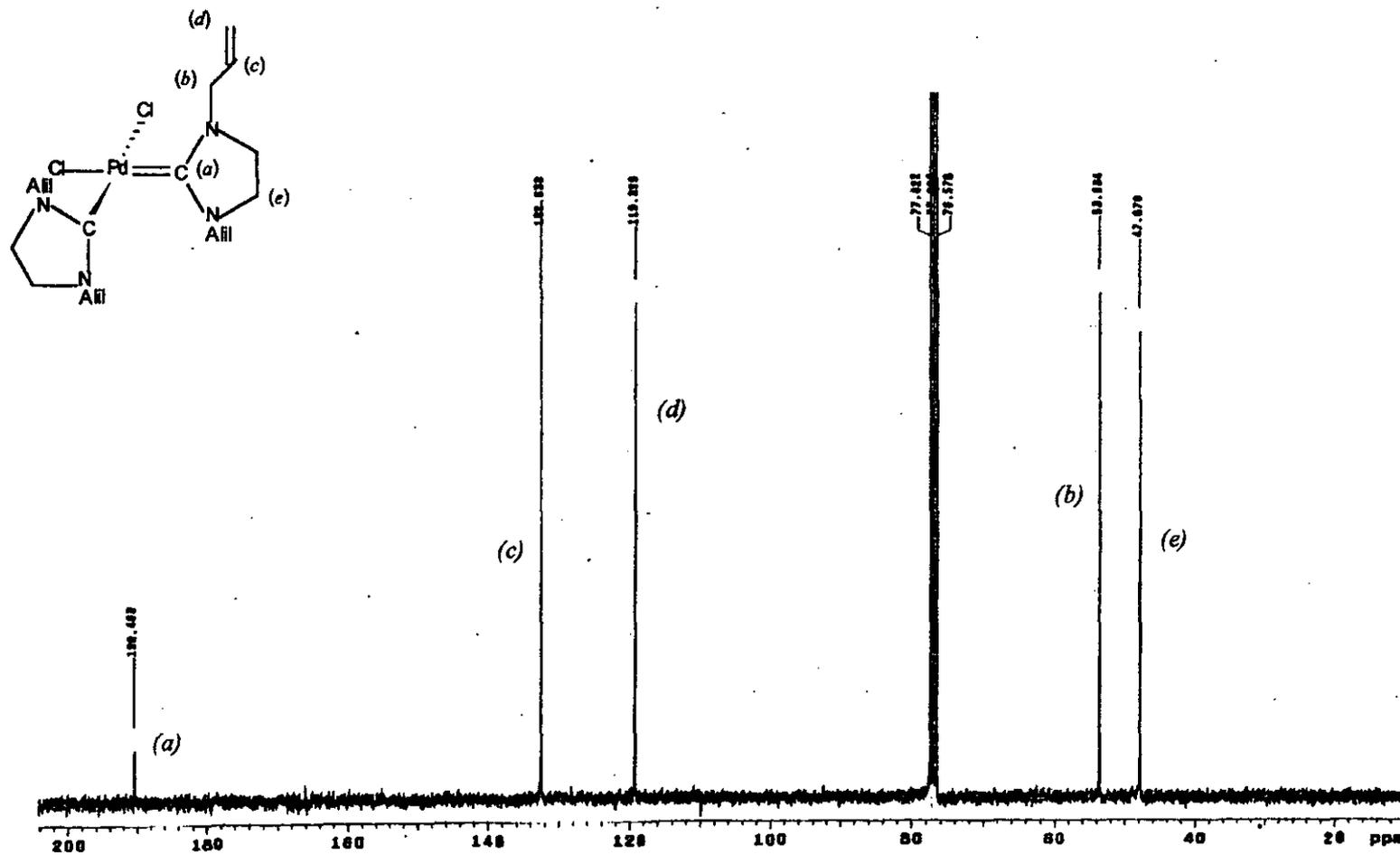


Figura 4.11. Espectro de r.m.n. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $cis\text{-}[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ 52 en CDCl_3 ; 75.5 MHz; 25°C.

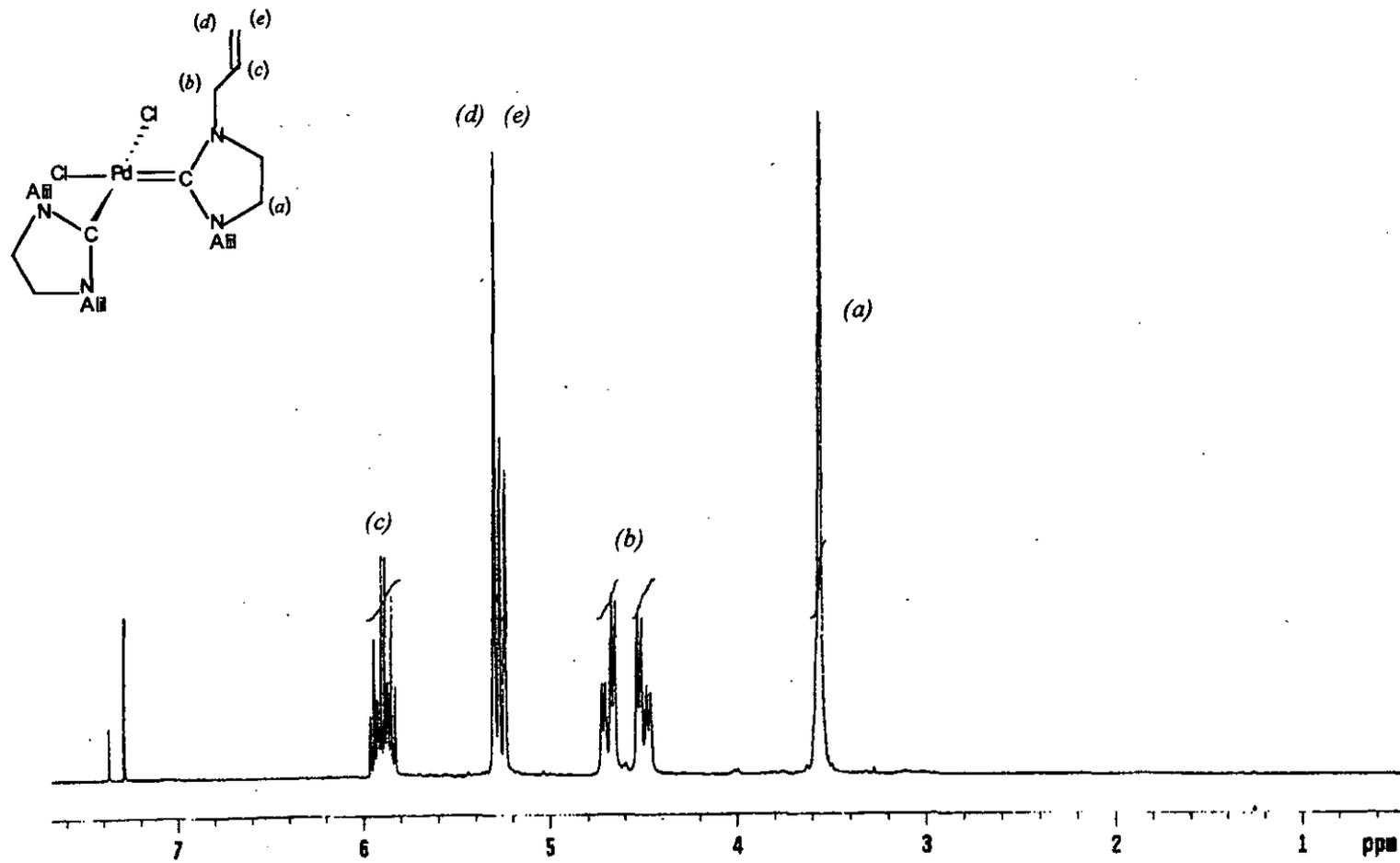


Figura 4.12. Espectro de r.m.n. de 1H del compuesto $cis-[PdCl_2(L^{Alil})_2]$ 52 en $CDCl_3$; $SiMe_4 = 0$; 300 MHz; 25°C.

Sección experimental

Procedimiento general

Todos los experimentos se realizaron rutinariamente a través de la técnica Schlenk utilizando atmósfera de argón, disolventes secos, desgasificados y recién destilados. El compuesto **35** se preparó como se describe en el capítulo dos de este trabajo. El aminal $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCNMe}_2(\text{H})]$ **32**⁴⁵ y el compuesto $[\text{Pd}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2]$ ⁴⁶ se prepararon por los procedimientos informados. LiBr y NaI, se utilizaron como se recibieron (Aldrich Chemical Co.).

Los espectros de i.r. en el intervalo de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet Magna 750 FT-IR utilizando las muestras en suspensión de Nujol y ventana de KBr. Los espectros de r.m.n. de ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian NOVA-300 en CDCl_3 . TMS se utilizó como estándar interno para ^1H (300.2 MHz) y el pico central del disolvente en δ 76.90 se utilizó para la espectroscopia de r.m.n. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz). Los espectros de masas se obtuvieron en un Jeol JMS-SX102A a 70 eV., a través de la técnica de impacto electrónico. Los puntos de fusión, se determinaron en un equipo electrothermal melting point apparatus y no se corrigieron. El análisis elemental del compuesto **51** se realizó en Galbraith Laboratories, Inc. EUA.

*Determinación de la Estructura Cristalina de 51 y 52*¹¹.

La información cristalográfica para **51** y **52** se resume en la Tabla 4.3. La información de rayos-X para los dos compuestos se colectó en un difractómetro Siemens P4/PC utilizando radiación $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073\text{ \AA}$). Se monitorearon tres reflexiones estándar después de 97 medidas. Las estructuras cristalinas se obtuvieron por métodos directos y sucesiva síntesis de Fourier utilizando los sistemas SHELXTL 5.03 y SHELX 97⁴⁷, se refinaron por el método de mínimos cuadrados para la matriz completa con los parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos distintos a hidrógeno.

Reacción de 1,3-dialil-2-dimetilaminoimidazolidino, 32. (a) *Con diclorobis(trietilfosfine)- μ -diclorodipaladio(II).* Una disolución en benceno (5 mL) del amina 32 (0.074 g, 0.38 mmol) se adicionó, con agitación vigorosa, a una suspensión del compuesto de paladio (0.098 g, 0.16 mmol) en benceno (25 mL). Inmediatamente, se forma una disolución cristalina de color anaranjado. El color de la mezcla se desvanece de manera gradual y, se forma un precipitado de color blanco. Después de 1.0 h, se filtra y se lava con éter etílico. Se seca por medio de vacío y el producto residual se identifica como el compuesto *cis-dicloro(1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II) 51*, (0.10 g, 70.12 %). p.f: 194-195 °C. Anal. Calcd. Para C₁₅H₂₉Cl₂N₂PPd: C, 40.4; H, 6.5; N, 6.2. Encdo: C, 40.5; H, 6.5; N, 6.3. ³¹P{¹H}-r.m.n. δ (ppm): 30.0 (s, PEt₃).

(b) *Con el compuesto cis-dicloro 51.* Empleando el mismo procedimiento (a), El compuesto *cis* de paladio 51 (0.2 g, 0.44 mmol) y el amina 32 (0.109 g, 0.56 mmol) producen el compuesto *cis-dicloro-bis-(1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II), 52*, (0.19 g, 93 %) P.f: 140.0 °C,. El mismo compuesto se puede obtener por la isomerización del compuesto *trans-bis(carbeno) 35* como se muestra en seguida: Una disolución del compuesto *trans-35* puro se mantuvo en agitación a temperatura ambiente en benceno. El color de la disolución inicialmente amarillo desaparece después de 48 horas. Cristales blancos del isómero *cis 52* se depositan en el fondo cuando la reacción se enfría a -30°C, los cristales se filtran y se lavan con benceno frío y se secan por medio de vacío.

Reemplazo de Cloruro. (a) *Reacción con bromuro de litio.* Una disolución del compuesto *cis-dicloro 51* (0.039 g, 0.088 mmol) en acetona (10 mL), se trató con un exceso de una disolución acuosa de LiBr (cerca de 10 gotas) a temperatura ambiente por 24 h. Después de eliminar el disolvente, lavar el residuo con agua (3 x 5 mL) y recristalizar de (CHCl₃) se obtiene el compuesto *cis-dibromo(1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II) 53*, (0.033 g, 70.1 %). p.f: 198.0 °C, dec. ³¹P{¹H}-r.m.n. δ (ppm): 29.0 (s, PEt₃).

(b) *Reacción con yoduro de sodio*. Siguiendo el procedimiento anterior, el compuesto *cis*-*diyodo(1,3-dialilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II)* **54**, se preparó de NaI. (0.045 g, 81.3 %). p.f. 00.0°C. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -r.m.n. $\delta(\text{ppm})$: 24.0 (s, PEt_3).

Conclusiones

1. Empleando el amina $[\text{C}_3\text{H}_5\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{C}_3\text{H}_5)\text{NCNMe}_2(\text{H})]$, en este capítulo se prepararon cuatro nuevos compuestos de Pd(II) que presentan un arreglo *cis*.
2. Se ha informado que el tratamiento térmico del compuesto *trans*- $[\text{MCl}_2(\text{L}^{\text{Me}})\text{PEt}_3]$ (M = Pd y Pt), produce una mezcla de isómeros *cis* y *trans* en equilibrio térmico²⁹, sugiriendo, que los dos isómeros son de estabilidad comparable. Nuestros cálculos se encuentran en excelente acuerdo con esta observación: los isómeros *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ **52** y *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{L}^{\text{Alil}})_2]$ **35** son de estabilidad comparable, difiriendo en energía por no más de $7.17 \pm 3 \text{ kcal mol}^{-1}$. El compuesto *cis* **52** es, hasta el momento, más estable que su análogo *trans* **35** al menos, en el presente nivel de teoría.

Referencias

- (1) referencia 41, capítulo uno; Butler, W.M.; Enemark, J.H. *Inorg.Chem.*, 1971, 10, 2416.
- (2) Greenwood, N.N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the elements*. First edition. Chapter 27. Pergamon Press: Great Britain (1984).
- (3) Cross, R.J. *Adv.Inorg.Chem.* 1989, 34, 219.
- (4) Herrmann, W.A.; Elison, M.; Fischer, J.; Kocher, Ch.; Artus, G.R.L. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 1995, 34, 2371.
- (5) referencia 39, capítulo uno.
- (6) referencia 31, capítulo uno
- (7) referencia 46, capítulo uno.
- (8) Maitlis, P.M. *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, London, 1971, Vol. 1, pp 46.
- (9) Fergusson, J.E.; Heveltdt, P.F. *Inorg. Chem. Acta.* 1978, 31, 145.
- (10) Gorestein, D.G. In *Phosphorous-31 NMR Principles and Applications*. Gorestein, D.G (Ed.), Academic Press, Inc. USA, 1984. p 16.
- (11) Las estructuras cristalinas de 51 y 52 fueron resueltas y refinadas por el Dr. Sylvain Bernès, USAI, FQ-UNAM, México, D.F.
- (12) Orchi, M.; Schmidt, P.J. *Coordination Chem.Rev.*, 1968, 3, 345.
- (13) Badley, E.M.; Chitt, J.; Richards, R.L.; Sim, G.A. *Chem. Comm.*, 1969, 1327.
- (14) Cardin, D.J.; Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Lappert, M.F. *J. Chem. Soc., Dalton.* 1973, 1982.
- (15) Debido a la descomposición durante la adquisición de los datos.
- (16) Wilson, R.D.; Kamitori, Y.; Ogoshi, H.; Yoshida, Z.-I.; Ibers, J.A. *J.Organomet.Chem.* 1979, 173, 199.
- (17) Modinos, A.; Woodward, P. *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* 1974, 2065.
- (18) Domiano, P.; Musatti, A.; Nardelli, M.; Predieri, G. *J.Chem.Soc., Dalton Trans*, 1975, 2165.
- (19) Clark, H.C.; Milne, C.R.C.; Pyne, N.C. *J.Am.Chem.Soc.*, 1978, 100, 1164.
- (20) Bettler, W.M.; Enemark, J.H. *Inorg.Chem.*, 1971, 10, 2416.
- (21) Ellis, R.; Weil, T.A.; Orchi, W.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 1078.
- (22) Anderson, G.K.; Cross, R.J. *Chem. Soc. Rev.*, 1980, 9, 185.
- (23) Kukushkin, Yu. N. *Platinum Metals Rev.*, 1991, 35, 28.
- (24) Basolo, F.; Pearson, R.G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2nd edn., Wiley, New York, 1967.
- (25) Kukushkin, Yu. N. *Platinum Metals Rev.*, 1991, 35, 28.
- (26) Herrmann, W.A.; Fischer, J.; Öfele, K.; Artus, G.R.L. *J.Organomet.Chem.*, 1997, 530, 259.
- (27) Thomas, R.E.; Orchin, W.M. *J.Am.Chem.Soc.*, 1970, 92, 1078.
- (28) Adden, E.A.; Johnson, N.P.; Rosevear, D.T.; Wilkinson, W. *Chem. Comm.*, 1971, 171.
- (29) Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Lappert, M.F. *J.Chem.Soc., Dalton.* 1973, 906.
- (30) Redfield, D.A.; Cary, L.W.; Nelson, J.H. *Inorg.Chem.*, 1975, 14, 50.

- (31) Albright, T.A.; Burdett, J.K.; Whangbo, M.H. *Orbitals Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, 1985; p 304.
- (32) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys.Rev.* 1964, 136, B864; Kohn, W.; Sham, L.J. *Phys.Rev.*, 1965, 140, A1133.
- (33) Parr, R.G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press: USA (1989).
- (34) Wimmer, E. in *Density Functional Methods in Chemistry*, Labanowski, J.K and Andzelm, J.W eds, Springer-Verlag, New York, 1991.
- (35) Mire, L. W.; Wheeler, S. D.; Wagenseller, E.; Marynick, D.S. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 3099.
- (36) (a) Castro, M.; Salahub, D.R. *Phys. Rev. B* 1993, 47, 10955. (b) Houk, K. N.; Condroski, K. R.; Pryor, W. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 2964. (d) Sun, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 3611.
- (37) (a) Adam, K. R.; Atkinson, I. M.; Lindoy, L. F. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 480. (b) Bendix, J.; Deenth, R. J.; Weyhermüller, T.; Bill, E.; Wierhardt, K. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 930. (c) Delf, Ch. D.; Stranger, R. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 491.
- (38) (a) Ziegler, T. *Can. J. Chem.* 1995, 73, 743. (b) Drouin, B. J.; Dannemiller, J. J.; Kukolich, S. G. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 827. (b) Cacelli, I.; Poli, R.; Quadrelli, E. A.; Rizzo, A.; Smith, K. M. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 517. (c) Niu, X.; Gopal, L.; Masingale, M. P.; Braden, D.A.; Hudson, B.S.; Sponsler, M.B. *Organometallics.* 2000, 19, 649. (d) Constatine, S.P.; Cox, H.; Hitchcock, P.B.; Lawless, G.A. *Organometallics.* 2000, 19, 317. (e) Lieber, S.; prosenc, M-H.; Brintzinger, H-H. *Organometallics.* 2000, 19, 377. (f) Jensen, V.R.; Angermund, K.; Jolly, P.W. *Organometallics*, 2000, 19, 403. (g) Uddin, J.; Boehme, Ch.; Frenking, G. *Organometallics*, 2000, 19, 571. (h) Haaland, A.; Scherer, W.; Volden, H.V.; Verne, H.P.; Gropen, O.; McGrady, G.S.; Downs, A.J.; Dierker, G.; Herrmann, W.A.; Roesky, P.W.; Geisberger, M.R. *Organometallics*, 2000, 19, 22.
- (39) Jacobsen, H.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 775.
- (40) Green, J.C.; Scurr, R.G.; Arnold, P.L.; Cloke, G.N. *Chem. Commun.* 1997, 1963.
- (41) Volatron, F.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 2173 y sus referencias 14, 16 y 17.
- (42) Hoffmann, R.; Wilker, C.N.; Eisenstein, O. *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 632. Nakamura, S.; Dedieu, A. *Theor. Chim. Acta.* 1984, 64, 461. Cauchy, D.; Jean, Y.; Eisenstein, O.; Volatron, F. *Organometallics.* 1988, 7, 829.
- (43) Mulliken, R.S. *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 1833; *ibid.* 1955, 23, 1841; *ibid.* 1955, 23, 2338; *ibid.* 1955, 23, 2343.
- (44) Bachrach, S.M. in *Reviews in Computational Chemistry*, Volume V. Kenny B. Lipkowitz and Donald B. Boyd, Editors.; VCH; New York, 1994.
- (45) referencia 31, capítulo uno.
- (46) referencia 16, capítulo dos.
- (47) referencias 17 y 18, capítulo dos.

A Apéndice

Agradecimientos

Sin la intención de seguir algún orden, deseamos agradecer su apoyo al Dr. José Antonio Chamizo Guerrero, Dr. Hugo Torrens Miquel, Dr. Juventino García Alexandre, Dr. Plinio Sosa Fernández, Dr. Ramón Vilar Compte, Dra. Alma Rosa Arevalo Salas, M en C. Carolina López Suero, Dr. Cecilio Álvarez Toledano, Q. Georgina Duarte Lisci. M en C. José Luis Gallegos Pérez. Q.F.B. Oscar Salvador Yáñez Muños, Q.F.B. Rosa Isela Del Villar Morales, Dr. Silvain Bèrnes, M. en C. Atilano Gutierrez, Q. Virginia Jauregui, Dr. Alain Queré Toret, M. en C. Fernando Colmenares Landin, Dr. Francisco Miguel Castro Martínez, Q. Alfonso T. García, Q. Andrés Cisneros, Dr. J. Jesús Hernández Trujillo, Dr. Marcelo Galván, Dr. Roberto Salcedo Pintos, Dr. José Francisco Delgado Reyéz, Dr. Hugo A. Jiménez V, Sra. Patricia Vargas Valencia, Sr. Marcos Ordaz Téllez, y a mis colaboradoras estudiantes: María de Jesús Zúñiga González, Adriana Guadalupe Zepeda Frías y María del Carmen Romero Quiroz.

Finalmente, agradecemos a la DGPA, al CONACYT y al SNI por su apoyo financiero.

B

Apéndice

Espectroscopía de r.m.n. de ^1H

De acuerdo con el material presentado a lo largo de todo el trabajo se puede deducir que la resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ son herramientas útiles para elucidar la estructura de los compuestos que aquí se preparan. Realmente son un instrumento tan poderoso que merecen un comentario más detallado.

En esta discusión nos ocuparemos solamente de la resonancia magnética nuclear de protón (r.m.n. ^1H) de uno de los materiales de inicio: el compuesto N,N'-bis(alil)etilendiamina ($\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2\text{NCH}_2$)₂ ya que, en general, la posición y número de señales de los grupos $\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ - y $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$ se conservan hasta la formación de los metalocarbenos finales.

El espectro de r.m.n. de ^1H para la N,N'-bis(alil)etilendiamina en CDCl_3 (Figura B.1.) consiste de cuatro señales principales: una señal sencilla (singulete) a campo alto (δ 2.72) que integra para 2H, dos tripletes centrados en 3.25 ppm que integran para 2H, un multiplete en el intervalo de 5.06-5.19 ppm que también integra para 2H y finalmente, un multiplete a campo más bajo centrado en 5.89 ppm que integra para 1H.

En el espectro se puede observar un sistema ABCX_2 de los protones alílicos en el que se pueden reconocer cuatro tipos de acoplamiento: *gem* (entre *d* y *e*), *cis* (entre *d* y *f*),

trans (entre *e* y *f*) y el alílico. Este último generalmente se manifiesta como una interacción a través de cuatro enlaces, o sea entre un protón vinílico y un grupo metilo (CH₃), metileno (CH₂) o metino (CH) unido al mismo doble enlace que el protón vinílico.

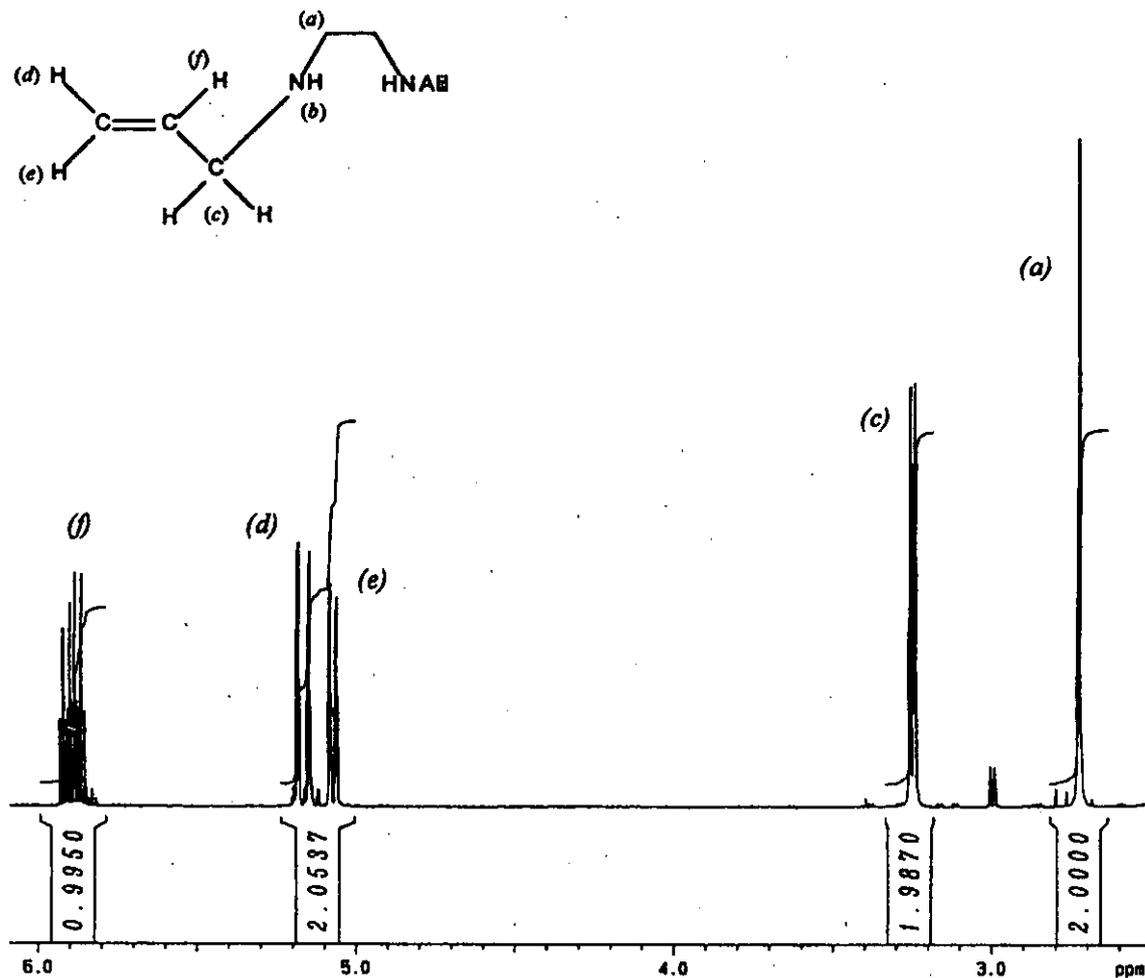


Figura B.1. Espectro de r.m.n de ¹H de *N,N'*-bis(allyl)etilendiamina; CDCl₃; SiMe₄ = 0; 500 Mhz; 25°C.

Con estas consideraciones el patrón de desdoblamiento teórico para cada protón individual se muestra en la Figura B.2.

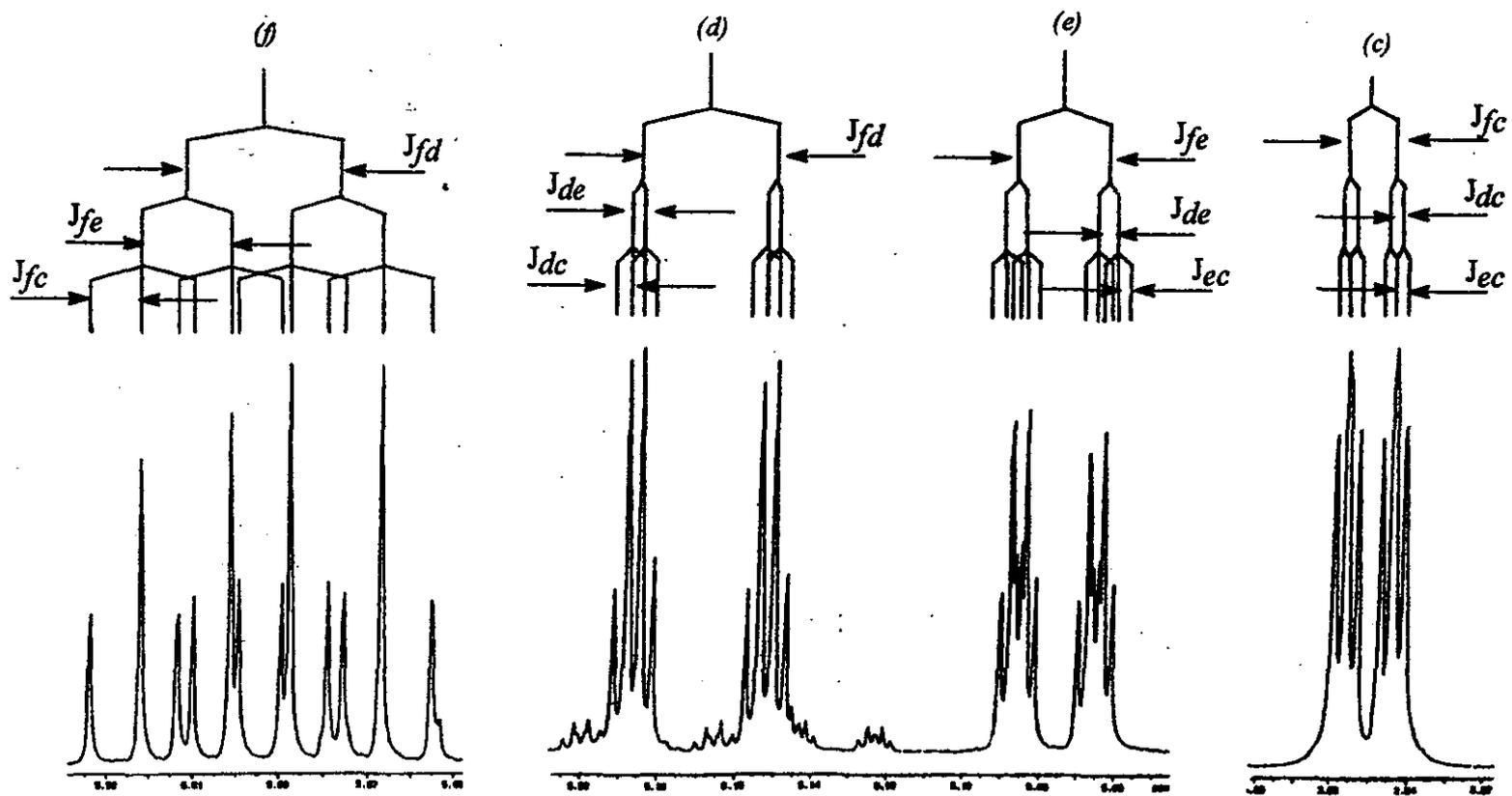


Figura B.2. Patrón de desdoblamiento teórico para los protones de la *N,N'*-bis(alil)etilendiamina. Desplazamientos químicos (δ) en ppm: (a) 2.7, singlete; b) N-H, banda ancha (no se muestra); c) 3.25, dos triplete; d) 5.16, multiplete; e) 5.07, multiplete; f) 5.89, multiplete. Costantes de acoplamiento (J) en Hz: J_{H} = 6.0; J_{dc} = 1.6; J_{ec} = 1.3; J_{H} = 17.1; J_{H} = 10.2; J_{dc} = 1.5.

Los acoplamientos mencionados anteriormente quedan ilustrados por su espectro de correlación homonuclear COSY (proton-proton correlation spectroscopy), Figura B.3.

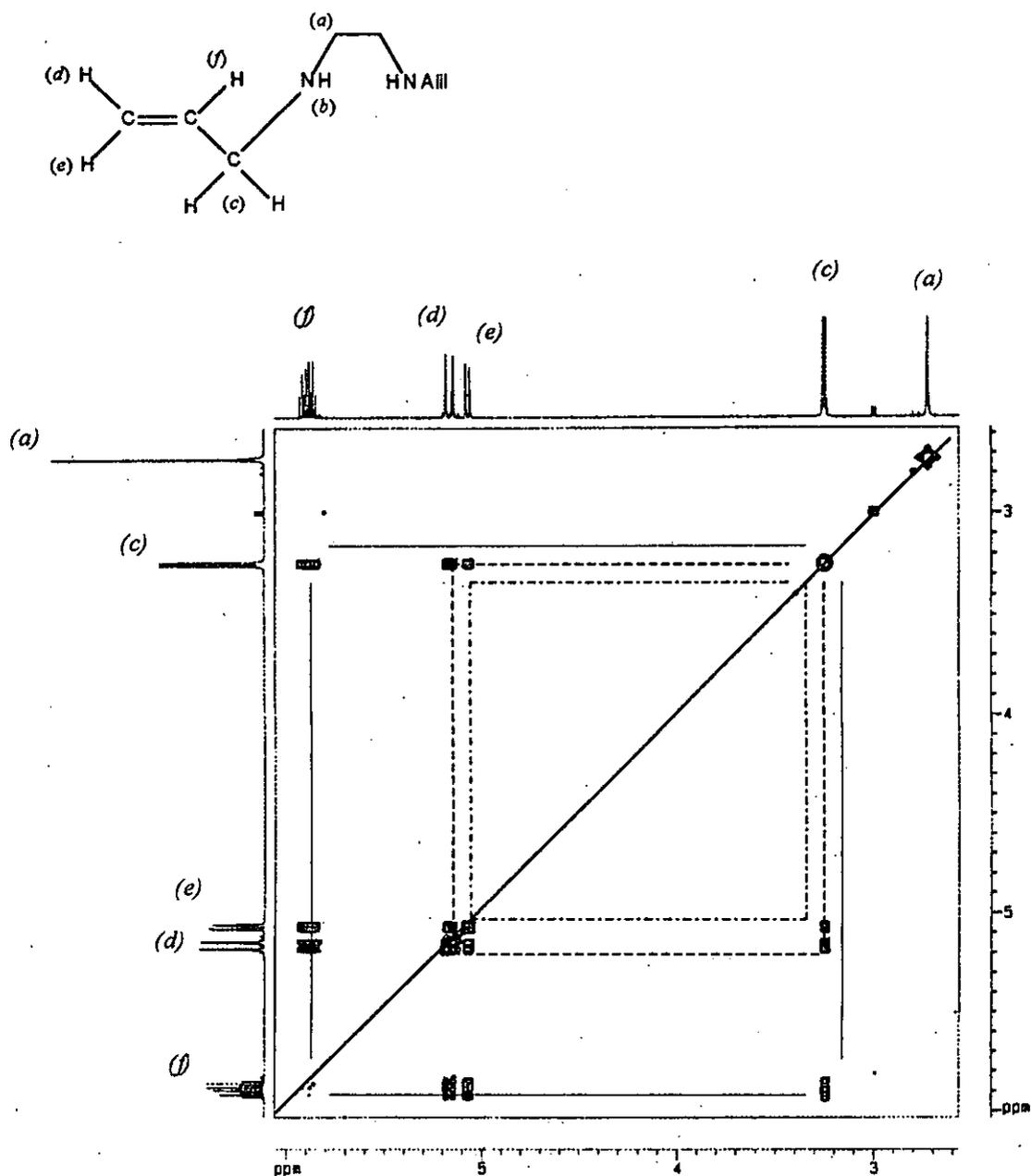
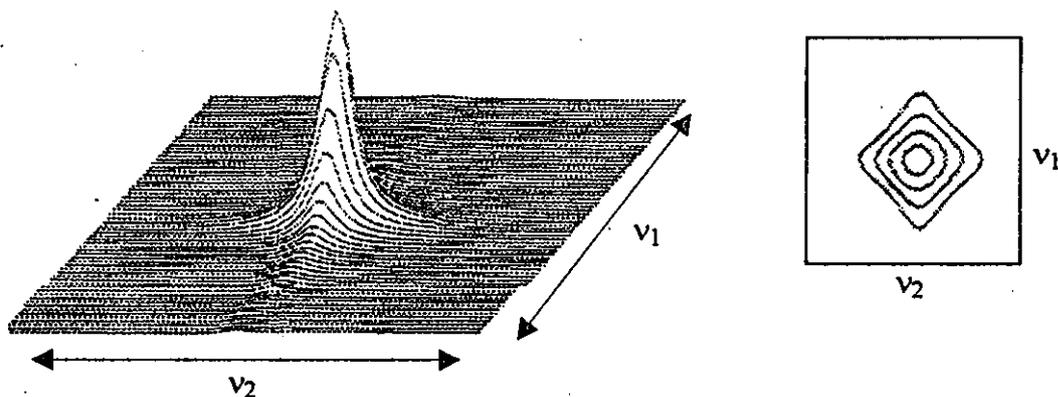


Figura B.3. Espectro COSY de la N,N'-bis(allyl)etilendiamina; CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 500 Mhz; 25°C .

En esta figura se puede ver que un experimento COSY produce un espectro en dos dimensiones (2-D) en el cual todas las conectividades H-H se pueden determinar.

El espectro de protón de la diamina se muestra primero a lo largo del eje vertical, y después, se repite a lo largo del eje horizontal. Con las señales repetidas, una vez más el espectro de protón aparece a lo largo de la diagonal como contornos que representan las intensidades de los picos que se encuentran perpendiculares al plano de la página:



A los contornos que se encuentran fuera de la diagonal se les denomina picos de entrecruzamiento y se ubican simétricamente en ambos lados de la diagonal. Estos picos de entrecruzamiento, indican cuando un protón se encuentra acoplado con otro, es decir, en que momento se ha establecido una correlación entre protones. Así, en la Figura B.3., se puede ver por ejemplo, que Hc se encuentra acoplado a Hf (línea continua), a Hd (línea discontinua) y a He (línea de círculos) con lo cual, se originan los dos tripletes que se observan a 3.25 ppm para Hc.

El contorno que se encuentra en la parte superior derecha del espectro, muestra que Ha no se encuentra acoplado (correlacionado) con ninguno de los otros protones, por esta razón, se observa como un singulete a 2.72 ppm. Su espectro de r.m.n. de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 muestra, como es de esperar, cuatro señales principales, su asignación se puede establecer inequívocamente a través de su espectro de correlación heteronuclear HETCOR, Figura B.4.

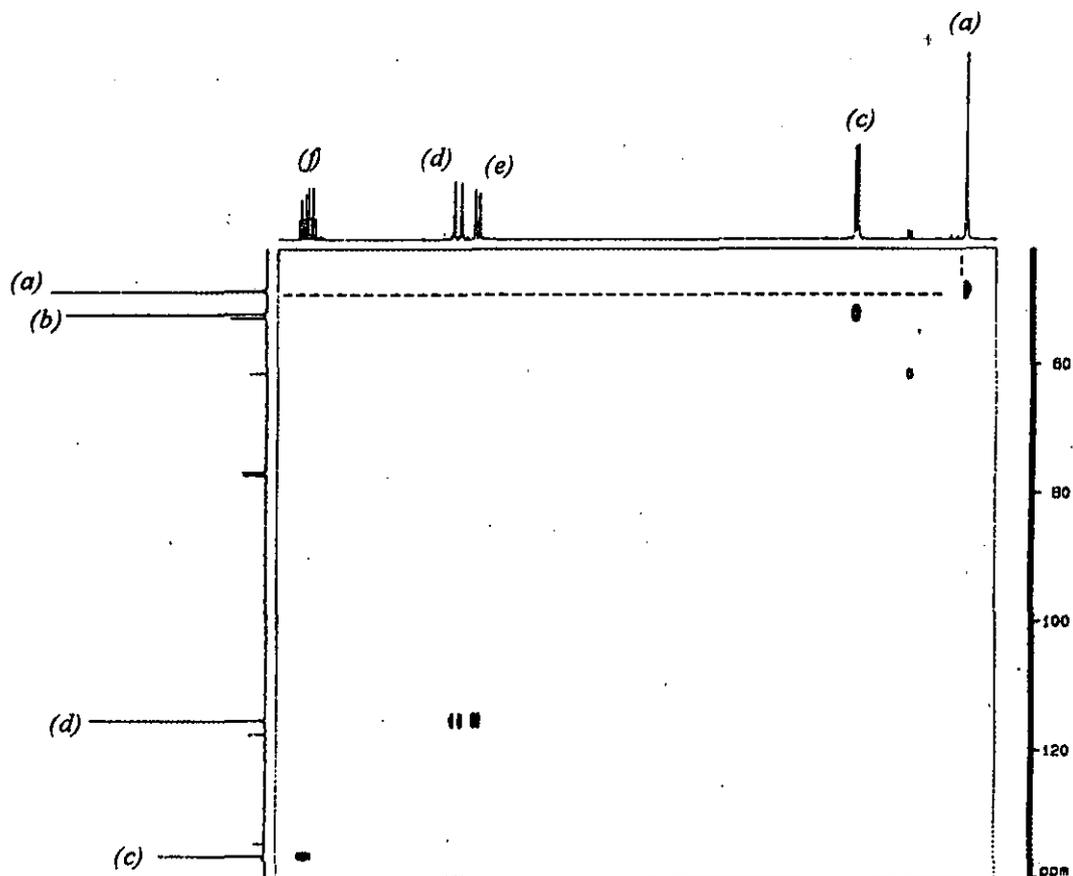
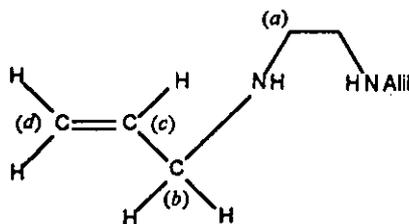


Figura B.4. Espectro HETCOR de la N,N'-bis(allyl)etilendiamina; CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 500 Mhz; 25°C .

El espectro HETCOR correlaciona los picos de un espectro de protón (^1H) con los picos de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En este experimento es posible identificar qué protones se encuentran unidos a cada carbono. El espectro de protón se presenta en el eje horizontal y

el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el eje vertical. La correlación $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ se identifica rápidamente por el contorno que se encuentra en la intersección de una línea horizontal dibujada a partir de uno de los picos por ejemplo, C^a y una línea vertical dibujada a partir de un pico o multiplete del espectro de ^1H . Así, la asignación del C^a como un carbono que tiene unido dos H y que además pertenece al grupo etilénico puente, queda corroborada. La naturaleza de los carbonos C^{b-d} se puede asignar siguiendo el mismo procedimiento.

C

Apéndice

Procedimiento Computacional

Funcionales de la densidad (DFT)

Nuestro estudio se realizó con cálculos a primeros principios del tipo todos los electrones con el programa Dgauss (Density-Gaussian)¹: Método que se basa en DFT y utiliza una Combinación Lineal de Orbitales Tipo Gaussian (LCGTO). Aquí, la aproximación de densidad de espín local (LSDA) se incluyó como en Vosko *et al*². Se utilizaron series de base orbital DZVP2 ((63321/5211*/41+) para Pd y (721/51/1*) para N y C, y (41/1*) para H), explícitamente optimizada para cálculos con DFT³. Se emplearon bases orbitales auxiliares de tipo Gaussian para describir la densidad de carga (CD) y el potencial de intercambio-correlación (XC)^{4,5}. Se utilizó una malla delgada (ésta es una malla muy fina que permite el calculo de gradientes o parámetros estructurales de muy alta calidad). Las geometrías de las moléculas *trans*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] 35, *cis*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] 53 y *tetrahedral*-[PdCl₂(L^{Alil})₂] 55 se optimizaron a través de minimizar la norma del gradiente, con una incertidumbre de 10⁻⁵ u.a., las longitudes y ángulos de enlace se refinaron simultáneamente. Un criterio alto de convergencia se utilizó para la energía total, con una tolerancia de 10⁻⁷ u.a. y de 10⁻⁵ u.a. para la densidad electrónica.

Se utilizaron técnicas de visualización como las implementadas en UniChem⁶ para visualizar la estructura molecular calculada. UniChem, también proporciona una plataforma

para el desarrollo de los cálculos los cuales se realizaron en una supercomputadora Cray-YMP4/496.

Referencias

- (1) Andzelm, J. in *Density Functional Methods in Chemistry*. S. Labanowski and J. Andzelm, (eds.), Springer, New York, 1991.
- (2) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200.
- (3) Godbout, N.; Salahub, D.R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* 1992, 70, 560.
- (4) St-Amant, A.; Salahub, D.R. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 169, 387.
- (5) Salahub, D.D.; Fournier, R.; Mlynarsky, P.; Papai, I.; St-Amant, A.; Ushio, J. in *Density Functional Methods in Chemistry*. S. Labanowski and J. Andzelm, (eds.), Springer, New York, 1991.
- (6) Dixon, D.A.; Fitzgerald, B.; Ræuchle, T. Visualization Approacher un Quantum Chemistry Using Unichems, in *Data Visualization in Molecular*. Addison-Weley, New York, 1995.