

Jesús Castillo Blum.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

PREPARACION, ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD DE
AMINOCARBENOS DE CROMO Y MOLIBDENO
FRENTE A DIFENILACETILENO

T E S I S
DOCTOR EN QUÍMICA
(QUÍMICA INORGÁNICA)
JOSE FRANCISCO DELGADO REYES



MEXICO, D. F.

1993

JURADO:


Presidente	Dr. Juan Manuel Fernández González
1er. Vocal	Dra. Ma. de Jesús Rosales Hoz
2do. Vocal	Dra. Angeles Paz Sandoval
3er. Vocal	Dr. Rafael Moreno Esparza
Secretario	Dra. Silvia Castillo Blum
Suplente	Dr. Ignacio Rodríguez Robles
Suplente	Dr. José Antonio Chamizo Guerrero

El presente trabajo de Tesis Doctoral se desarrollo en el laboratorio L 2-3 del Instituto de Química-UNAM.

Sustentante:

FRANCISCO DELGADO R.
M. en C. José Francisco Delgado Reyes

Director de Tesis:


Dr. Cecilio Alvarez Toledano

A mis padres y hermanos

A mi esposa

Soledad Medina Alanis

A mis hijos

Francisco Humberto Delgado Medina

María Isabel Delgado Medina

Mi especial agradecimiento al Dr. Cecilio Alvarez Toledano por haberme otorgado la oportunidad de formarme bajo su tutela y por su amistad brindada.

A los amigos y a todas aquellas personas que directa o indirectamente colaboraron para la realización de ésta tesis.

Finalmente, quiero agradecer al H. Jurado asignado por sus valiosos comentarios y sugerencias al presente trabajo.

ABSTRACT

In this thesis the preparation of aminocarbene complexes of general structure $(CO)_5M=C(NHR)(CH_3)$ [$M=Cr$, $R=cyclohexyl$, $cyclopropyl$ or $benzyl$] is described, which upon an insertion reaction with diphenylacetylene followed by a 1,4 hydrogen shift, produce imine complexes. In the case of $R=benzyl$, as well as of imine complexes, a tetraphenylcyclopentadiene derivative is also obtained, it results from the coupling of two diphenylacetylene molecules and the carbene moiety; its structure has been determined by an X-ray diffraction study.

The preparation of new chelated aminocarbene complexes with the structure $(CO)_4M=C(NHR)(R')$ [$M=Cr$ or Mo , $R'=Me$ or Ph , $R=2-pyridinyl$] is described too. The structure of the tetracarbonyl[(2-aminopyridine)(methyl)carbene] $Cr(0)$ complex was confirmed by an X-ray diffraction study. The complexes of chromium have shown a lower reactivity than the molybdenum complexes, this last one gave new pyrrolinones through alkyne/CO insertion followed by a 1,2 hydrogen shift. The formation of products depends on the nature of metal and/or substituent group at the N-atom.

The results described on this work were published on two papers: *J. Organomet. Chem.*, 1991, 418, 377 and *Chem. Soc. Rev.*, 1991, 20, 503.

RESUMEN

En la presente tesis se describe la preparación de complejos aminocarbénicos con estructura general $(CO)_5M=C(NHR)(CH_3)$ [M= Cr, R= ciclohexilo, ciclopropilo o bencilo]. Los cuales reaccionaron con difenilacetileno formando complejos imino, mediante la inserción del alquino seguido de una migración [1,4] de hidrógeno. Para el caso del complejo aminocarbénico donde R= CH_2Ph , además del complejo imino, se formó un derivado del tetrafenilciclopentadieno, a partir del acoplamiento de dos moléculas de difenilacetileno y el fragmento del carbeno orgánico. La estructura de este compuesto se determinó a través del estudio de difracción de Rayos X.

Asimismo, se indica la preparación de nuevos complejos quelato aminocarbénicos de estructura $(CO)_4M=C(NHR)(R')$ [M= Cr o Mo, R'= Me o Ph, R= 2-piridinilo]. La estructura del complejo tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil)carbeno] de cromo(0) se determinó por el estudio de difracción de Rayos X. Los complejos quelato de Cr(0) mostraron una menor reactividad con respecto a los de Mo(0), estos últimos forman nuevas pirrolidonas a través de la inserción tanto de difenilacetileno como de CO, seguida de una migración [1,2] de hidrógeno. La formación de los diferentes productos depende de la naturaleza tanto del metal como del radical enlazado al nitrógeno.

Los resultados descritos en esta tesis generaron dos publicaciones en revistas Internacionales: *J. Organomet. Chem.*, 1991, 418, 377 y *Chem. Soc. Rev.*, 1991, 20, 503.

INDICE

	. pag.
Resumen	
Objetivos	
Introducción.....	1
1.-Estructura de Carbenos.....	1
1.1.-Carbenos Orgánicos.....	1
1.2.-Carbenos Metálicos.....	2
1.2.1.-Metal-carbenos.....	3
1.2.2.-Metal-alquilidenos.....	6
2.-Antecedentes.....	8
3.-Generalidades.....	14
4.-Métodos de Obtención de Complejos de Fischer.....	15
5.-Reactividad de Complejos de Fischer.....	15
5.1.-Reacciones de Benzanelación.....	17
5.2.-Complejos Carbénicos como Intermediarios en Reacciones Catalíticas.....	22
5.2.1.-Reacción de Metátesis de Olefinas.....	22
6.-Preparación de Aminocarbenos.....	24
7.-Reacciones de Aminocarbenos frente a Alquinos.....	26
CAPITULO II	
Discusión de Resultados.....	34
1.-Síntesis de Complejos Alcoxycarbénicos.....	34
2.-Síntesis de Complejos Aminocarbénicos (no quelato).....	35
3.-Síntesis de Complejos Aminocarbénicos (quelato).....	39
4.-Reactividad de los Complejos Aminocarbénicos (no quelato).....	47
5.-Reactividad de los Complejos Aminocarbénicos (quelato).....	57

5.-Reactividad de los Complejos Aminocarbénicos (quelato).....	57
Conclusiones.....	63
Parte Experimental.....	67
Referencias.....	84
Apéndice.....	89

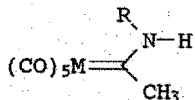
OBJETIVOS.

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

i.- La síntesis y caracterización estructural de nuevos aminocarbenos de Fischer derivados de aminas primarias, conteniendo como centro metálico al cromo y al molibdeno, con las siguientes características estructurales:

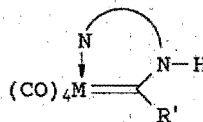
a) que no formen compuestos quelato

b) que formen compuestos quelato



M= Cr

R = Ciclohexilo, Ciclopropilo, Bencilo.



M= Cr, Mo

R' = Me, Ph

ii.- La reactividad química de los nuevos aminocarbenos con difenilacetileno, analizando la influencia tanto del metal como de los ligantes, en la formación de los correspondientes productos.

CAPITULO I

INTRODUCCION.

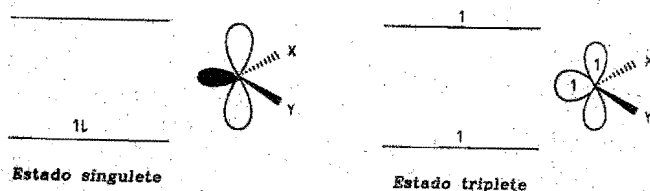
Una de las propiedades más importantes de los metales de transición es su habilidad para estabilizar moléculas de tiempo de vida media corto (carbenos, nitrenos, etc.), cuando estas actúan como ligantes en compuestos de coordinación, teniendo este hecho dos ventajas primordiales: primero, la molécula reactiva puede ser caracterizada y estudiada como ligante de un complejo estable, el cual en principio es más fácil de manipular, siendo esto atractivo especialmente para los químicos que se interesan en el mecanismo, espectroscopia y estructura de tales especies; segundo, el fragmento metálico se puede considerar como un grupo protector, ya que generalmente puede ser desplazado fácilmente cuando se desee.

A partir del descubrimiento del primer complejo carbénico de metales de transición reportado por E.O. Fischer¹, la química de estos compuestos ha evolucionado gradualmente desde los aspectos estructurales hasta la posibilidad de que sean utilizados como sintones, bastante versátiles en síntesis^{2,3}.

1.- ESTRUCTURA DE CARBENOS.

1.1.- Carbenos Orgánicos.

Los carbenos orgánicos son intermediarios neutros de carbono divalente, donde el átomo de carbono se encuentra enlazado a dos sustituyentes (X, Y) y contiene dos electrones en los orbitales restantes. Comúnmente los carbenos pueden encontrarse en estado singulete (estructura semejante a un carbanión) o en estado triplete (estructura similar a un radical libre). *Esquema 1*



Esquema 1

El comportamiento químico de los carbenos orgánicos depende de la energía relativa de los diferentes estados, de los sustratos y del método de generación. Esta clase de compuestos se utilizan en síntesis orgánica y muy particularmente, en la preparación de anillos pequeños. Las fuentes clásicas son: diazocompuestos, cetenas e hidrazonas⁴, a partir de las cuales se induce su formación bajo condiciones térmicas o fotoquímicas y en forma reciente, a partir de compuestos metálicos⁵.

1.2.- CARBENOS METALICOS.

Esquemáticamente, los carbenos metálicos resultan de la combinación de un carbeno orgánico (:CXY) y de un fragmento metálico (MLn), *Figura 1*.

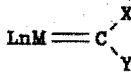


Figura 1

decir en el estado basal presenta un orbital σ con dos electrones y un orbital π vacío. Esta condición es necesaria cuando el carbono divalente, tiene como sustituyentes un heteroátomo (O, S, N) y un radical alquilo o arilo o bien dos halógenos, y

b) un fragmento metálico que posea un orbital $d\sigma$ ó s vacío y un orbital $d\pi$ doblemente ocupado; es decir, el metal puede pertenecer al grupo VI ó VII (Cr, Mo, W, Mn, etc.), los que comúnmente se encuentran en estado de oxidación de cero. Los ligantes unidos al metal son en general donadores de dos electrones (por ejemplo, CO, PR_3) que hacen que este adopte una configuración electrónica de espín bajo.

El enlace formado, entre la parte carbénica y el metal es del tipo σ -donador- π aceptor (Figura 3).

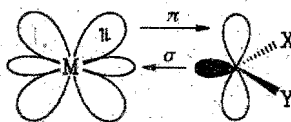


Figura 3

La estabilidad de los carbenos metálicos se ha atribuido, en gran parte, a la donación de electrones de no enlace del heteroátomo hacia el orbital π vacío del carbono carbénico (estructura c, Figura 4).

Las estructuras cristalinas determinadas mediante estudios de difracción de Rayos X de varios compuestos de Fischer confirman lo anterior, y hacen posible proponer los siguientes híbridos de resonancia: estructuras a, b y c (Figura 4).

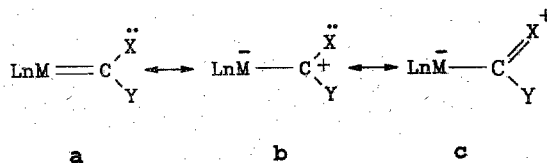


Figura 4

De acuerdo con el primer complejo carbénico caracterizado por difracción de Rayos X, el pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno] de cromo (0) (Figura 5), se observa que:

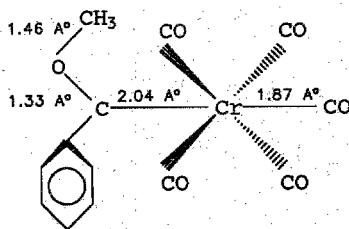


Figura 5

-el carbono carbénico y los tres átomos unidos a él (Cr, C y O) son coplanares.

-la distancia del enlace Cr-Carbénico de 2.04 Å, es más pequeña que para un enlace simple Cr-C (2.21 Å), lo cual indica un cierto carácter de doble enlace (estructura a, Figura 4) que puede explicarse debido a la débil retrodonación $d\pi-p\pi$ entre orbitales d llenos del cromo y el orbital p vacío del átomo de carbono carbénico.

-la longitud del enlace Ccarbénico-O de 1.33 Å, es más corta que la longitud de unión entre el oxígeno y el carbono del metilo (1.46 Å), mostrando un carácter parcial de doble enlace Ccarbénico-O, $p\pi-p\pi$. El radical metilo es coplanar con el Ccarbénico, y el ángulo interorbital es de 121° .

1.2.2. - METAL - ALQUILIDENO

Entre este tipo de compuestos se encuentran los complejos carbénicos de Schrock: $[(Cp)_2(Me)Ta=CH_2]$, de Grubbs: $[(Cp)_2Ti=CH_2]$, y de Osborn: $[Br_2(tBuCH_2CO)_2W=CH(tBu)]$.

Estos complejos se forman por la combinación de:

- un grupo $:CXY$ en estado triplete, es decir contiene dos electrones desapareados, uno de ellos se encuentra en un orbital σ y el otro en un orbital π . El carbono divalente puede estar enlazado a dos radicales alquilo, a dos átomos de hidrógeno o a un radical alquilo y un hidrógeno;
- un fragmento organometálico, en donde el metal contiene un orbital $d\sigma$ y $d\pi$ cada uno con un electrón desapareado. Este requisito de tener electrones no apareados, implica generalmente que el metal se encuentre en estados de oxidación altos; tal característica la pueden presentar los metales como el Ta, Nb, etc. De esta manera se forma una doble ligadura covalente entre los dos fragmentos (Figura 6).

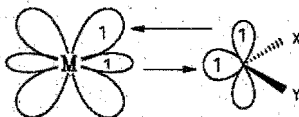
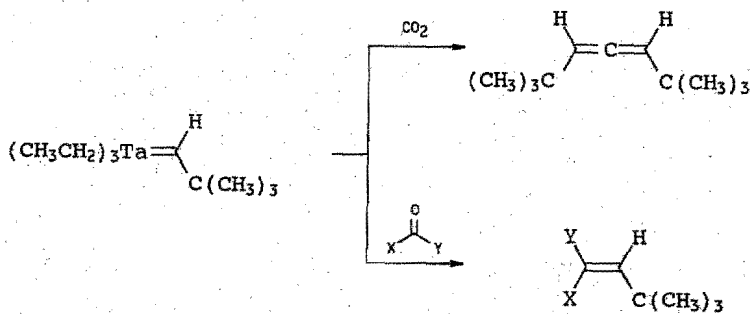


Figura 6

Las características principales de los metal-alquilidenos son: que no contienen el heteroátomo típico de los carbenos de Fischer, y que presentan una polarización en donde, la carga positiva es asignada al metal y la carga negativa al carbono carbénico (M^+-C^- carbénico) pudiendo reaccionar en forma similar a un reactivo de Wittig⁶ (Esquema 2).



Esquema 2

Tanto los complejos metal-carbeno como los metal-alquilideno de metales de transición presentan una gran variedad de reacciones químicas, encontrando una amplia aplicación como catalizadores en diferentes reacciones⁷⁻⁹ y como sintones para la preparación de moléculas orgánicas¹¹⁻¹³.

2.-ANTECEDENTES.

Durante los últimos 28 años la síntesis y el estudio de la reactividad de moléculas con enlaces múltiples entre carbono y metales de transición ha sido una de las áreas de gran desarrollo en la química organometálica, siendo E.O. Fischer¹ quien tiene el mérito de haber preparado y desarrollado la química de los primeros complejos carbénicos de metales de transición.

El interés por este tipo de compuestos radica en su utilidad como modelos para interpretar reacciones catalizadas por metales de transición, tales como: la polimerización de Ziegler-Natta⁷, la reacción de Fischer-Tropsch⁸, la ciclopropanación⁹ y la metátesis de olefinas¹⁰, teniendo también una amplia aplicación como sintones¹¹⁻¹³ en la preparación de diferentes productos.

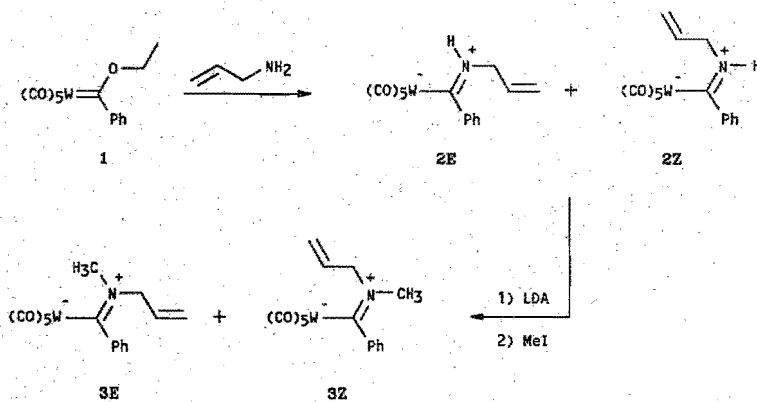
Entre los antecedentes directos al presente trabajo se pueden citar los siguientes:

a) En nuestro grupo de investigación existe un marcado interés por la química de los complejos aminocarbénicos, sobre todo en lo concerniente a reacciones térmicas de cicloadición. Precisamente uno de los resultados que motivaron estudios posteriores en este campo, fue el aislamiento y caracterización total de los primeros diastereoisómeros E y Z de complejos de Fischer¹⁴. El estudio realizado sobre la síntesis y reactividad de aminocarbénicos de wolframio conteniendo una doble ligadura libre y/o coordinada al centro metálico sirvió como antecedente directo para plantear el objetivo del presente trabajo Doctoral.

En dicho estudio se prepararon diferentes aminocarbénicos de wolframio, obteniéndolos en forma de una mezcla de diastereoisómeros E y Z, debido a la existencia de un doble enlace parcial entre el nitrógeno y el carbono

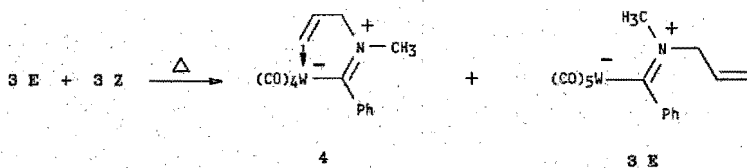
carbénico, esta mezcla sólo se había podido poner en evidencia¹⁵ mediante estudios de RMN¹H.

Así, cuando el complejo 1 se hizo reaccionar con alilamina produjo la mezcla de isómeros 2E y 2Z (Esquema 3), la cual después de un tratamiento sucesivo con amiduro de diisopropililitio (LDA) y yodometano (CH₃I) forma una nueva mezcla inseparable, por cromatografía en columna sobre sílica gel, de isómeros 3E y 3Z.



Esquema 3

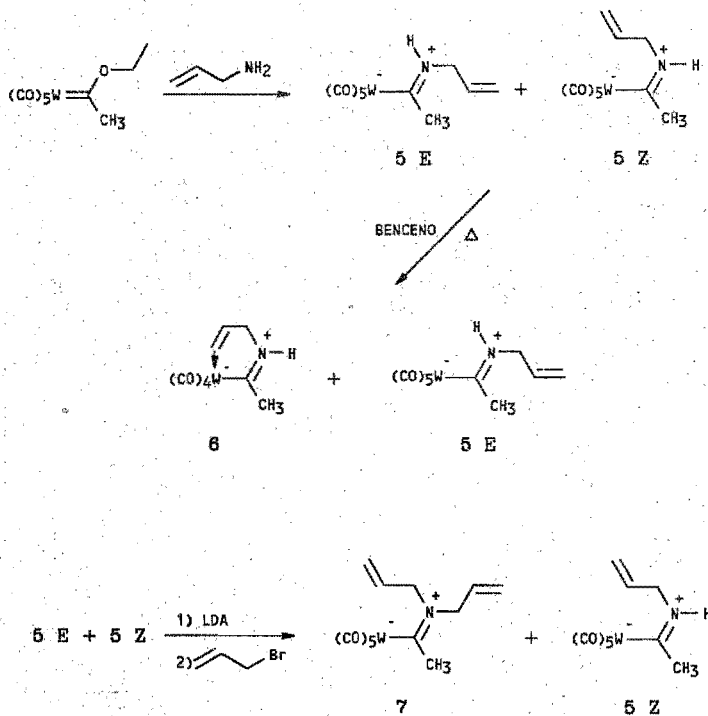
Cuando esta mezcla de isómeros se puso a temperatura de reflujo de benceno, se forma un nuevo complejo 4 (Esquema 4). Esta conversión no fue total, ya que se recuperó un 50% del sustrato para el que los diferentes datos espectroscópicos muestran que se trata del isómero 3E puro, esto fue confirmado por su estudio de difracción de Rayos X¹⁴.



Esquema 4

De acuerdo a este resultado, se puede indicar que la reacción de coordinación de la doble ligadura es más rápida que a la reacción de isomerización térmica, para transformar 3Z en 3E.

Tal hipótesis fue totalmente confirmada, al preparar otra serie de complejos aminocarbénicos, 5E y 5Z, que se trataron primeramente a temperatura de reflujo en benceno, obteniendo el complejo quelato 6 y, como era esperado de acuerdo al anterior resultado, el isómero 5E puro. Por otro lado, posteriormente ésta mezcla de isómeros se trató con amiduro de diisopropilítio, seguida de la adición de bromuro de alilo, generando el compuesto 7; se separó además en forma inesperada, el diastereoisómero 5Z. (Esquema 5).

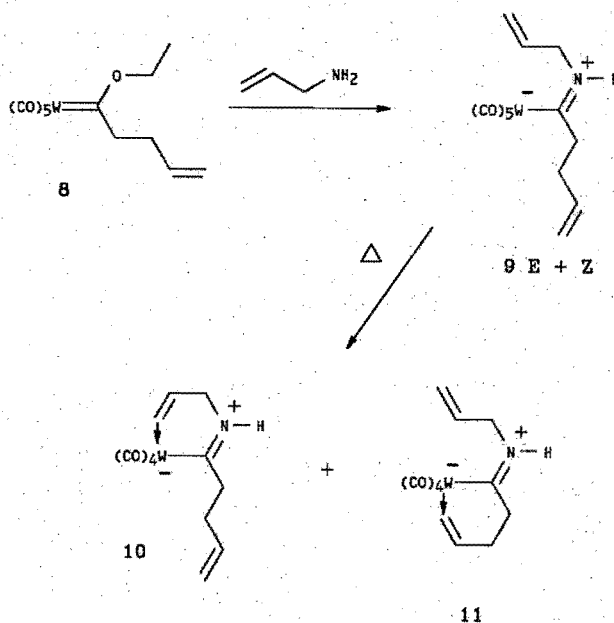


Esquema 6

Así, y dado que tanto la reacción de coordinación como la de alquilación resultaron ser estereoespecíficas, se logró por primera vez, utilizando exclusivamente métodos químicos la separación, aislamiento y caracterización total de dos diastereoisómeros de complejos de Fischer.

La evidencia de una coordinación estereoespecífica de la doble ligadura en posición *syn* de este tipo de complejos, llevó a preparar nuevos complejos carbénicos conteniendo en su estructura dos dobles ligaduras, con la intención de coordinar ambas.

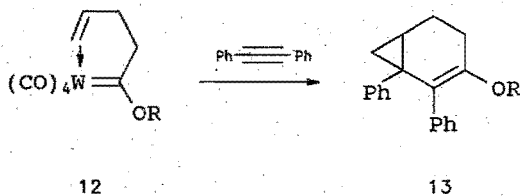
Así la reacción del complejo **8** con alilamina conduce a la mezcla de complejos **9E** y **9Z**, inseparables por cromatografía en columna sobre sílice. Al llevar la reacción de coordinación térmica se logran coordinar ambas dobles ligaduras, pero en forma independiente, dando lugar a la formación de los complejos bidentados **10** y **11**, (Esquema 6).



Esquema 6

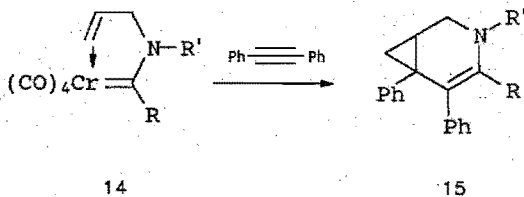
Al probar la reactividad de los complejos **4**, **6**, **10** y **11** se observó que estos eran lo suficientemente estables como para reaccionar con difenilacetileno o fenilacetileno.

b) Recientemente¹⁶ se ha descrito la reactividad de complejos carbénicos del tipo 12, los cuales sufren fácilmente una inserción de alquinos, seguida de una reacción de ciclopropanación intramolecular, formando derivados del biciclo [4.1.0] hepteno 13 (Esquema 7).



Esquema 7

c) En forma similar, el complejo quelato aminocarbénico 14, presentó un comportamiento químico^{17,18} equivalente al complejo 12, para dar en este caso, derivados del aza-biciclo [4.1.0] hepteno 15 (Esquema 8).



R' = -CH₃, -CH₂-CH=CH₂, -CH₂-Ph.

R = -CH₃, -H.

Esquema 8

3.- GENERALIDADES.

Desde hace tiempo uno de los principales retos que se ha impuesto el químico, es el de emprender y establecer en forma inequívoca la obtención de compuestos con estructuras de origen natural y no natural. Actualmente, los principales objetivos en todos los métodos sintéticos están dirigidos hacia variantes catalíticas y enantioselectivas, y desde el punto de vista de Seebach¹⁹, los "nuevos" métodos sintéticos se encuentran en el campo de la biología y de la química organometálica.

Así, se han utilizado diferentes enzimas para la síntesis enantioselectiva de sustancias específicas; por otro lado, el descubrimiento de nuevas reacciones con metales de transición, ha provisto de reactivos maravillosos y espectaculares, por lo que ambas áreas se han incorporado en los arsenales sintéticos de los laboratorios de investigación, universidades e industrias.

El número considerable de reacciones en donde participan los complejos carbénicos de Fischer, han hecho posible la realización de una diversidad de síntesis durante sus 28 años de historia.

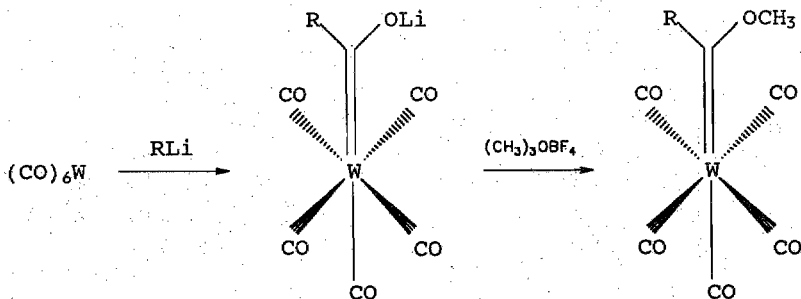
Las reacciones de los carbenos de Fischer se pueden dividir ampliamente en dos clases:

En la primera clase, el enlace metal-carbono carbénico interviene directamente en la reacción dando lugar a la formación de enlaces carbono-carbono y a una nueva funcionalidad orgánica; estas reacciones se llevan a cabo en la esfera de coordinación del metal formando productos con una alta regio, estereo y enantioselectividad²⁰.

En la segunda clase, las reacciones se realizan fuera de la función carbénica, la cual permanece intacta. Ejemplos de estas son: la reacción de alquilación²¹, de condensación aldólica²² y reacciones de Diels-Alder²³

4.- METODOS DE OBTENCION DE COMPLEJOS DE FISCHER.

El primer complejo carbénico de un metal de transición, el pentacarbonil[(fenil)(metoxi)carbeno] de wolframio(0) fue sintetizado por Fischer y Maasböl en 1964¹, a partir de hexacarbonilo de wolframio y adiciones sucesivas de un nucleófilo (fenillitio) y un electrófilo (diazometano). Este procedimiento inicial se ha modificado al utilizar agentes alquilantes, como las sales de tetrafluoroborato de trimetiloxonio $(Me)_3OBF_4$ y tetrafluoroborato de trietiloxonio $(Et)_3OBF_4$ (Esquema 9).

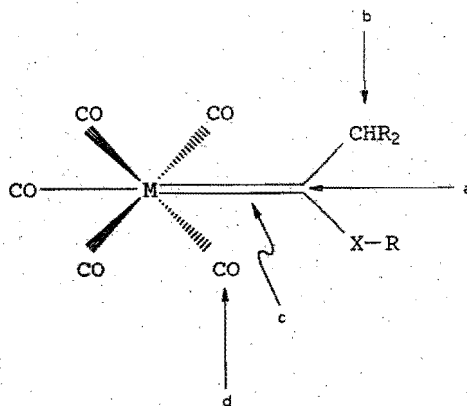


Esquema 9

No obstante la gran variedad de métodos que existen actualmente para sintetizar estos compuestos, uno de los más sencillos y generales para preparar los complejos carbénicos estabilizados por un heteroátomo es el propuesto por Fischer¹.

5.- REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DE FISCHER.

Las reacciones más comunes que presentan los carbenos de Fischer están representadas en el Esquema 10, las cuales son atribuidas en gran parte a las diferentes estructuras de resonancia ya discutidas (Figura 4).

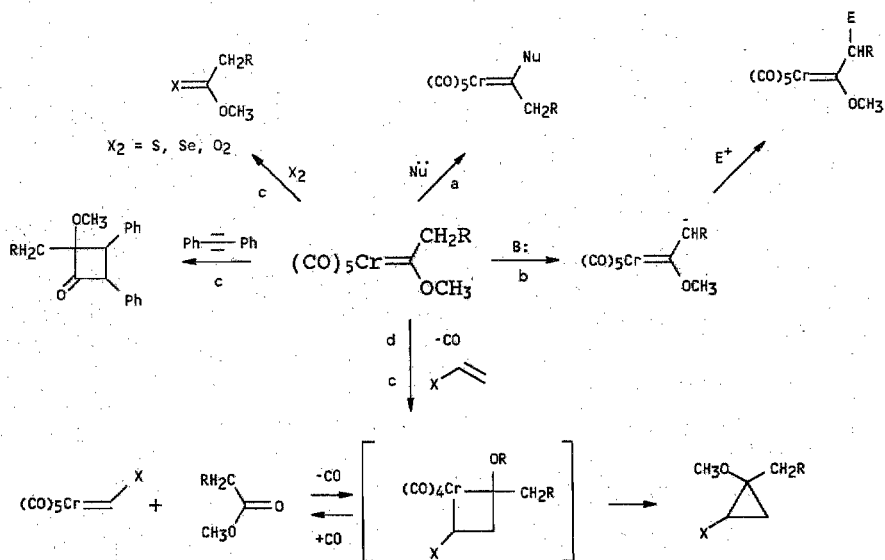


Esquema 10

Así, los carbenos pueden:

- a) ser susceptibles a ataques nucleofílicos sobre el átomo de carbono carbénico (electrofílico).
- b) generar los aniones correspondientes bajo tratamiento con bases fuertes, dado que los hidrógenos en posición α al carbono carbénico presentan carácter ácido.
- c) presentar el desplazamiento del ligante carbénico, por métodos oxidativos y reductivos, o por reacciones de inserción de una molécula insaturada.
- d) liberar un ligante CO mediante procedimientos térmicos, fotoquímicos o químicos, generando un sitio vacante de coordinación, el cual puede ser ocupado por otro ligante.

En el *Esquema 11* se muestran, a manera de ejemplo, los diferentes tipos de reacción a-d.

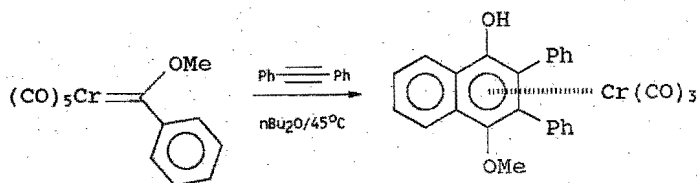


Esquema 11

El fragmento pentacarbonil-metal juega un papel muy importante en todas las reacciones en donde interviene un complejo metal-carbeno, generando numerosas reacciones que son desconocidas o imposibles en la química del carbono.

5.1.- REACCIONES DE BENZANELACION.

El estudio de la interacción de complejos carbénicos y alquinos ha sido objeto de numerosos trabajos y fue Dötz^{24,25} en 1975, quien describió por primera vez que complejos alcoxycarbénicos de cromo con un sustituyente α,β -insaturado en el Ccarbénico conducen a la formación de complejos arilcromo derivados de la hidroquinona 16 (Esquema 12)



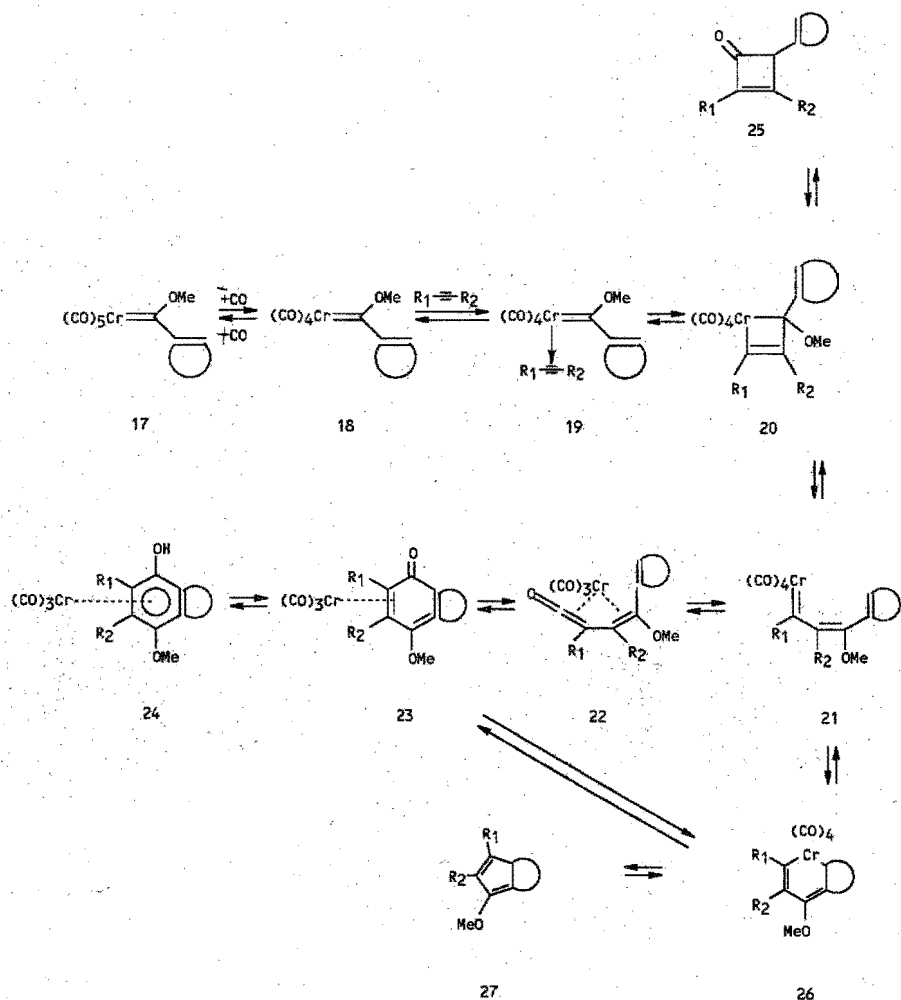
Esquema 12

Esta reacción se conoce con el nombre de benzanelación, la cual se realiza mediante un acoplamiento inducido por el metal de transición entre un carbonilo metálico, difenilacetileno y un carbeno orgánico.

El mecanismo^{26,27} propuesto para explicar la formación de los productos de benzanelación, se describe de manera general en el *Esquema 13*. Se ha demostrado que la reacción de 17 con difenilacetileno es independiente de la concentración del alquino y la constante de velocidad sugiere que el paso limitante de la reacción es la disociación de un ligante CO cis. Los enlaces carbono-carbono en la formación del anillo prefieren la conformación del complejo 19, dando el cromaciclobuteno 20, proveyendo una explicación razonable para la regioquímica observada en esta reacción. Una vez que se abre el anillo se ha propuesto que en el complejo 21 se inserta CO entre el enlace metal-carbeno, formando el complejo-vinilcetena 22, el cual se cicla produciendo la ciclohexadienona 23, generando finalmente, mediante un equilibrio tautomérico, el complejo tricarbonil-cromo del fenol correspondiente 24.

Una posible alternativa de 21, es la reacción electrocíclica para formar la cromaciclohexadienona 26, la cual presenta una inserción de CO y

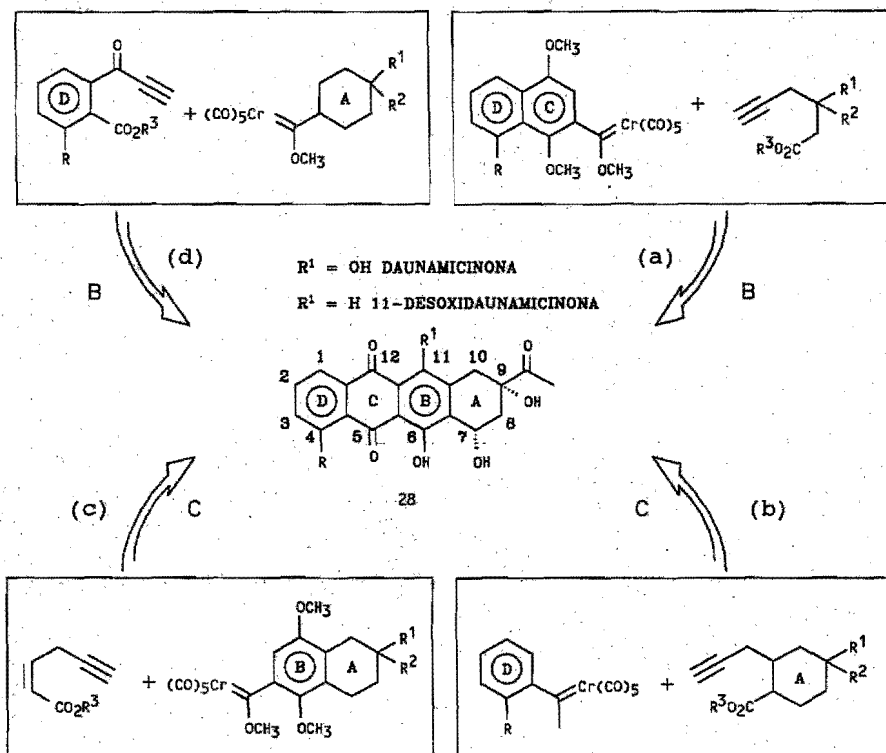
una eliminación reductiva, dando lugar a 23, formando finalmente el complejo 24.



Esquema 13

La reacción de benzanelación de complejos carbénicos de Fischer con alquinos es particularmente adecuada para la síntesis de una gran variedad de compuestos y productos naturales, por ejemplo: indoles, furanos, vitaminas K y E, antraciclinas, etc.

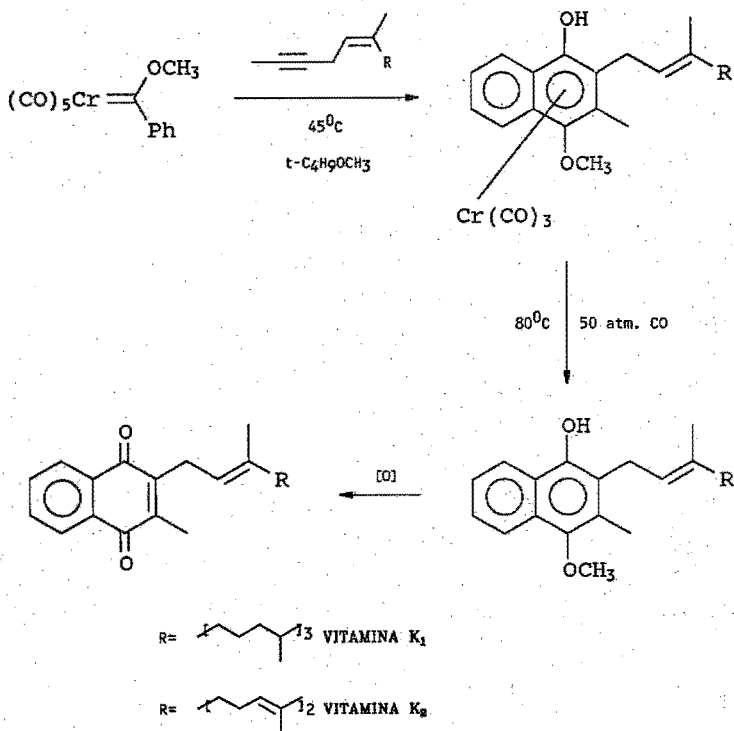
Así, debido a la efectividad clínica de las antraciclinas como agentes antitumorales, por ejemplo la daunamicinona 28, se han propuesto una gran variedad de métodos para su síntesis. Uno de estos involucra un complejo carbénico de cromo y una reacción de benzanelación. Se han propuesto^{28,29} cuatro diferentes rutas alternativas, tal como se indica en el Esquema 14.



Esquema 14

Estas aproximaciones tienen el potencial de solucionar tres de los mayores problemas asociados con esta familia de productos naturales como son: la regioselectividad, la introducción del grupo hidroxilo en el carbono siete y el establecimiento de una ruta convergente, tanto para la 11-oxi como para la 11-desoxidaunamicinona.

Se ha utilizado el mismo tipo de reacción para la preparación de diferentes compuestos policíclicos como las vitaminas K_1 , K_2 y E (Esquema 15)^{30,31}.



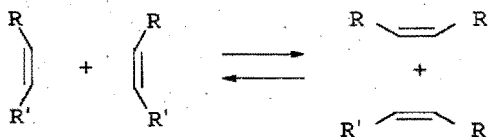
Esquema 15

5.2.- COMPLEJOS CARBENICOS COMO INTERMEDIARIOS EN REACCIONES CATALITICAS.

Existen evidencias a favor de que los complejos carbénicos actúan como intermediarios en ciclos catalíticos (síntesis de Fischer-Tropsch, polimerización de Ziegler-Natta, ciclopropanación y metátesis de olefinas)⁷⁻¹⁰. Los intermediarios de reacción en procesos catalíticos son usualmente difíciles de detectar, debido a su corta vida media y baja concentración, en consecuencia estos son comúnmente simulados utilizando complejos modelo, estables. Sin embargo, sólo un número limitado de ellos ha demostrado que un auténtico complejo carbénico es capaz de iniciar estas reacciones, tal como la reacción de metátesis de olefinas.

5.2.1.- REACCION DE METATESIS DE OLEFINAS

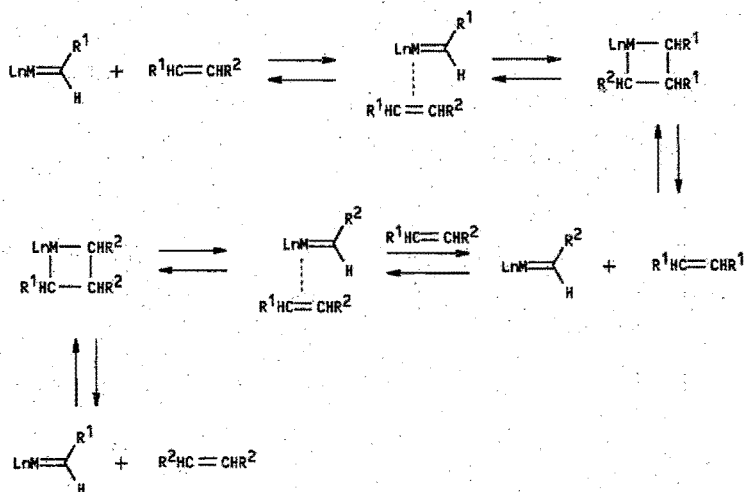
La reacción de metátesis de olefinas (*Esquema 16*), llamada también dismutación, fue descubierta por Banks y Bailey³², desarrollándose notablemente en el plano industrial, ya que permite obtener olefinas difíciles de preparar por los métodos clásicos de la química orgánica. Desde el punto de vista teórico es también interesante, al involucrar simultáneamente los orbitales σ y π del doble enlace.



Esquema 16

Calderon³³ fue el primero que llamó al intercambio de unidades alquilidénicas entre olefinas reacción de *metátesis*, en que olefinas

disimétricas producen una mezcla al equilibrio de olefinas simétricas y disimétricas. Se han postulado varios mecanismos para explicar esta transformación; sin embargo, el que mejor explica los resultados experimentales es el propuesto por Chauvin¹⁰, la etapa clave involucra la formación de un complejo a través de la interacción entre la olefina y el centro metálico, formándose posteriormente un intermediario metal-ciclobutano, que por ruptura genera una nueva olefina y un nuevo carbeno metálico (*Esquema 17*).



Esquema 17

6.- PREPARACION DE AMINOCARBENOS (Reacción de aminólisis en alcoxycarbenos).

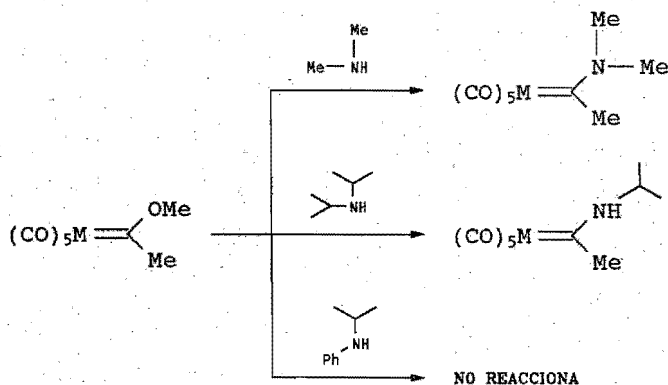
Como se discutió anteriormente los alcoxycarbenos pueden presentar reacciones de sustitución nucleofílica; por lo tanto, reaccionan con amoniaco, aminas primarias e incluso con aminas secundarias para formar complejos aminocarbénicos^{34,35}. (Esquema 18)



M = Cr, Mo, W
 R = Alquilo o Arilo
 R¹ = R² = Alquilo o H

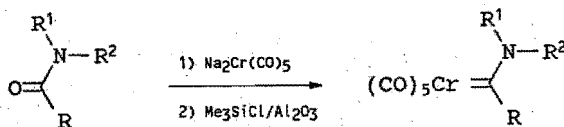
Esquema 18

El factor estérico es importante para las aminas secundarias, ya que en algunos casos el heteroátomo pierde un radical alquilo^{36,37}, dando lugar a un aminocarbénico diferente al esperado o bien no hay aminólisis. (Esquema 19).



Esquema 19

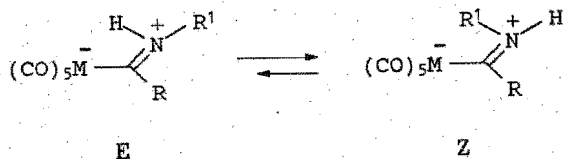
Lappert³⁸ y Hegedus³⁹ han propuesto un nuevo método general que permite sintetizar un gran número de complejos aminocarbénicos del tipo: $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{R})(\text{NR}_1\text{R}_2)$, al hacer reaccionar $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ con sales de Vilsmeier, amidas y un agente deshidratante para obtener complejos aminocarbénicos, en los que el carbono carbénico está enlazado a $\text{R} = \text{H}$, alquilo o arilo, R_1 y $\text{R}_2 = \text{H}$, alquilo, arilo o bien formen parte de una amina cíclica (Esquema 20).



$\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, Alquilo o Fenilo

Esquema 20

La característica general de los carbenos de Fischer es que existen como isómeros E y Z. Así, para los aminocarbenos, comparativamente con los alcoxycarbenos, existe una mayor donación del par libre de electrones del nitrógeno hacia el carbono carbénico, lo que aumenta la fuerza de enlace entre los ligantes CO y el centro metálico, y como consecuencia la sustitución de los carbonilos metálicos, por ligantes externos es más difícil disminuyendo la reactividad en los complejos aminocarbénicos (Esquema 21).

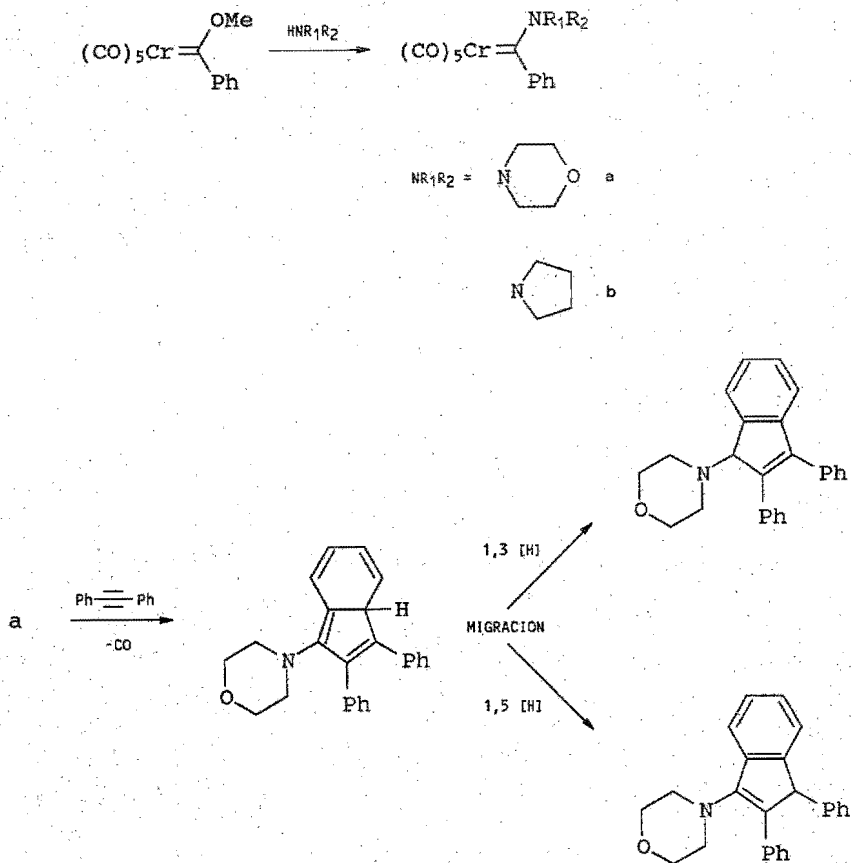


Esquema 21

7.- REACCIONES DE AMINOCARBENOS FRENTE A ALQUINOS.

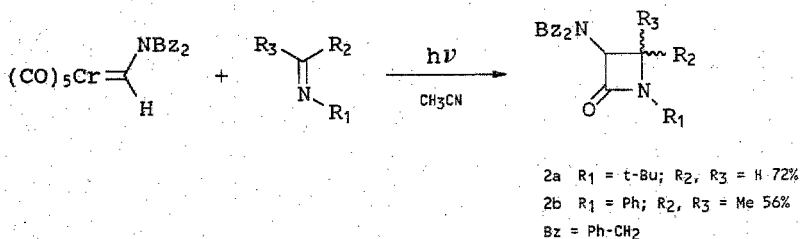
A partir de que Dötzt^{24,25} reportó la reacción de benzanelación, ésta ha tenido numerosas aplicaciones. Sin embargo, a pesar de que los complejos aminocarbénicos se conocen desde hace tiempo y son fáciles de preparar, hay pocos reportes e intentos para utilizarlos como sintones.

Uno de los primeros estudios sobre la reactividad de complejos aminocarbénicos α,β -insaturados con diferentes alquinos fue reportado por Yamashita⁴⁰ en 1986, en donde muestra que éstos dan lugar a una reacción de anelación a temperaturas altas, formando derivados del indeno con una alta estereoselectividad. En estos productos se pierde el fragmento $\text{Cr}(\text{CO})_3$, comúnmente observado en complejos alcoxycarbénicos, además de que no se observa la inserción de CO (Esquema 22).



Esquema 22

Asimismo los complejos aminocarbénicos se han utilizado para preparar β -lactamas monocíclicas⁴¹, análogas a la penicilina, las cuales muestran importantes propiedades biológicas. Su síntesis involucra una reacción fotolítica entre complejos aminocarbénicos de cromo e iminas, tal como se describe en el *Esquema 23*.

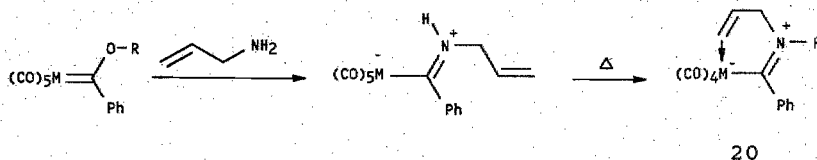


Esquema 23

El problema general para una mayor aplicación de los complejos aminocarbénicos en reacciones de cicloadición, está asociada con la dificultad que tienen estos complejos para disociar un ligante CO y generar un sitio vacante en el metal, requerido para la coordinación de un sustrato insaturado.

Se ha propuesto una estrategia promisoría al involucrar la preparación de compuestos quelato, en los cuales la generación del intermediario coordinativamente insaturado se logra, generalmente, dada la fácil descoordinación del enlace (no carbénico) de un ligante bidentado.

Así, pueden prepararse fácilmente diferentes compuestos quelato, como los complejos tetracarbonil[(alilamino)(fenil)carbeno] de cromo (0) mediante una reacción de aminólisis, seguida de la coordinación de un doble enlace carbono-carbono al centro metálico, por vía térmica o fotoquímica (Esquema 24).



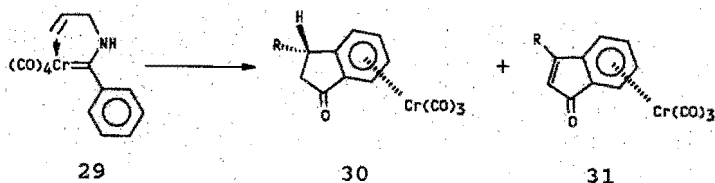
Esquema 24

El complejo quelato 29 así obtenido reacciona con alquinos, llevando a cabo una reacción de cicloadición para formar derivados del indeno, con una alta regioquímica⁴².

Generalmente los complejos carbénicos que tienen un sustituyente α,β -insaturado unido al carbono carbénico (*Esquema 12*), dan lugar a una reacción de benzanelación, formando derivados de la hidroquinona, resultado de la inserción tanto de un alquino, del átomo de carbono carbénico y del CO.

Sin embargo, en el *Esquema 25*, aparece una diferencia importante: no hay inserción de CO, aislándose como productos los complejos 30 y 31. Resultados similares han sido indicados por Dötz y colaboradores⁴³.

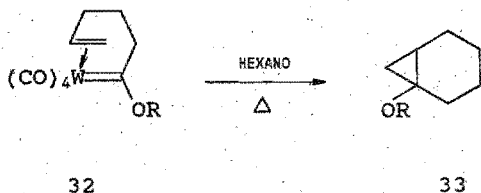
Esta reacción transcurre con una alta regioquímica e involucra una migración sigmatrópica 1,5 de hidrógeno durante el proceso de ciclación.



Esquema 25

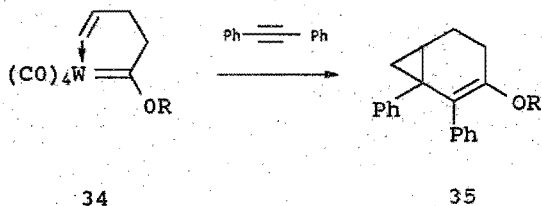
Entre los grupos de investigación que más han contribuido a la química de complejos aminocarbénicos, se encuentra el de Rudler y colaboradores. En uno de sus reportes⁴⁴, describen el uso del complejo bidentado alqueno-carbeno 32, como modelo para la reacción de

ciclopropanación intramolecular mediante metales de transición a temperaturas relativamente bajas, Esquema 26.



Esquema 26

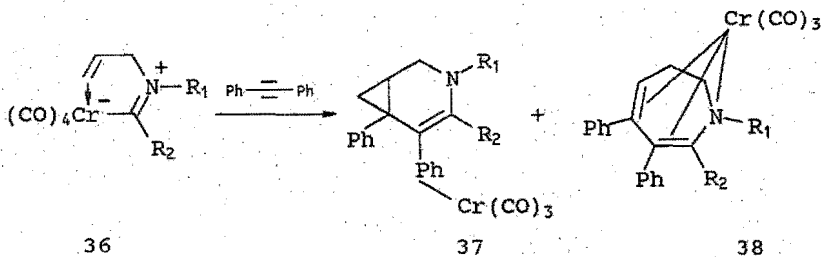
En forma similar⁴⁵, preparó complejos 1,4-bidentados alcoxycarbénicos 34, que presentan una reacción de inserción de difenilacetileno, seguida de una reacción de ciclopropanación para generar derivados del biciclo [4,1,0] hepteno 35 (Esquema 27).



Esquema 27

La gran reactividad que muestran estos complejos quelato se ha atribuido al doble enlace coordinado al centro metálico, y con la finalidad de extender esta reacción de inserción-ciclopropanación, también sintetizó los complejos quelato aminocarbénicos 36⁴⁶. Estos compuestos

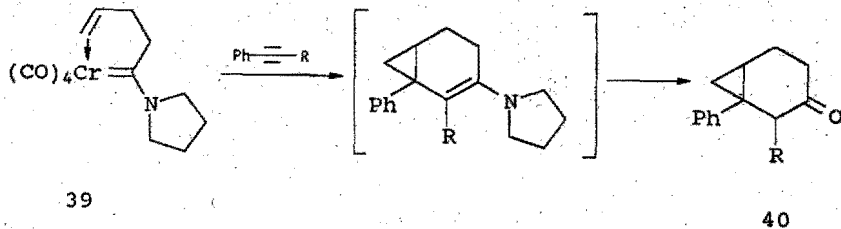
reaccionan con difenilacetileno, bajo condiciones más drásticas, para generar los productos 37 y 38, en los que no hay inserción de CO (Esquema 28).



R ₁ = CH ₃ , R ₂ = CH ₃	55%	0%
R ₁ = CH ₂ Ph, R ₂ = CH ₃	24%	12%
R ₁ = CH ₂ CH=CH ₂ , R ₂ = CH ₃	18%	9%
R ₁ = CH ₃ , R ₂ = H	70%	

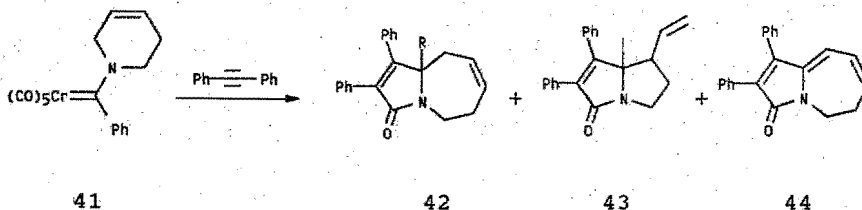
Esquema 28

Entre otros estudios ⁴⁷, reporta la preparación y reactividad del complejo aminocarbénico del tipo 39, el cual reacciona a temperatura de ebullición del benceno para dar lugar, vía enamina, a la formación de la cetona 40 (Esquema 29).



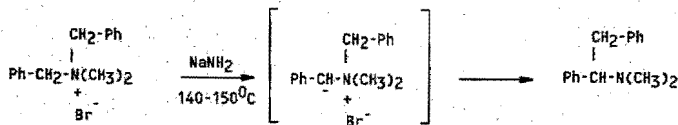
Esquema 29

Asimismo, realizó la síntesis de complejos ciclo-aminocarbenos de cromo 41⁴⁸, los cuales frente a alquinos tienen un comportamiento químico totalmente diferente a los antes mencionados, al presentar reacciones de expansión y contracción de anillos y dar lugar a los compuestos policíclicos 42, 43 y 44 (Esquema 30).



Esquema 30

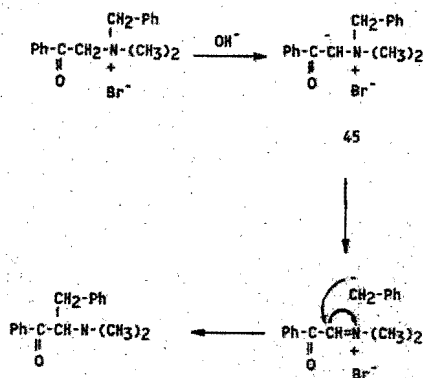
La formación del producto 43 se ha explicado a través de reordenamientos sigmatrópicos [3,2], que dan lugar a una contracción del anillo. Esta transformación ha sido comparada con el reordenamiento de Stevens⁴⁹, el cual es observado en N-iluros (1;2), Esquema 31.



Esquema 31

Stevens⁴⁹ y colaboradores observaron que el bromuro de dimetildibencilammonio reacciona con amido de sodio (NaNH_2) a temperaturas relativamente elevadas, presentando una migración del radical bencilo del átomo de nitrógeno al carbono adyacente, y postula como intermediario a un iluro 45.

Encontró que la presencia de un grupo electroatrayente incrementa la acidez del hidrógeno α y que en el medio de reacción se forma el enolato de la sal cuaternaria (o el iluro 1-2), facilitando de esta manera la llamada migración de Stevens, para la cual se ha propuesto el siguiente mecanismo (Esquema 32):



Esquema 32

CAPITULO II

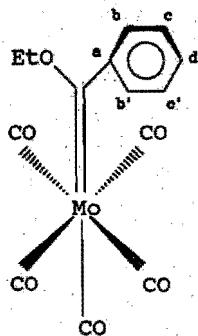
DISCUSION DE RESULTADOS.

Durante la presente discusión, se describen inicialmente los métodos utilizados y las evidencias experimentales que sirvieron para la caracterización de los nuevos complejos aminocarbénicos y posteriormente se indicará su comportamiento químico ante difenilacetileno, discutiendo los resultados obtenidos en las diferentes técnicas analíticas y espectroscópicas (los diferentes espectros se muestran en el apéndice) que llevaron a proponer las estructuras probables de los productos de reacción aislados.

1.- SINTESIS DE COMPLEJOS ALCOXICARBENICO.

Los complejos alcoxycarbénicos de cromo y de molibdeno (46, 47, 48 49)⁵⁰, se prepararon en el presente trabajo según el método de Fischer, con un rendimiento del 80-90 %, y se caracterizaron de acuerdo a los datos que presentaron en: espectrofotometría de IR, espectrometría de masas y espectroscopía de RMN.

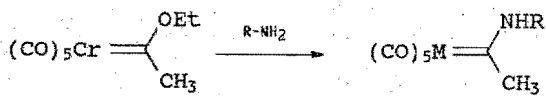
A manera de ejemplo, el pentacarbonil [(etoxi)(fenil)carbeno] de molibdeno (0) 48 presenta los siguientes datos espectroscópicos:



En el espectro de IR se observan bandas en 2062, 1984, y 1944 cm^{-1} debidas a los carbonilos metálicos. El espectro de masas, muestra el ion molecular en m/z 370 y cinco pérdidas sucesivas de m/z 28 correspondientes a los CO. En su espectro (I) de RMN^1H (ver apéndice) se observan: una señal múltiple en 7.5 ppm, que integra para cinco protones asignada a los hidrógenos aromáticos Ar-H; en 5.1 ppm aparece un cuarteto, que integra para dos protones atribuida a los hidrógenos del metileno O- CH_2 y una señal triple en 1.65 ppm, asignada a los hidrógenos del metilo CH_2 - CH_3 . Finalmente el espectro (II) de RMN^{13}C muestra una señal a 338 ppm generada por el carbono carbénico; las señales en 212 (CO *trans*) y 208, 201 (CO *cis*) ppm correspondientes a los carbonos de los carbonilos metálicos; en 153 (Ca), 132(Cb), 128 (Cb'), 127 (Cc), 126 (Cc') y 125 (Cd) ppm se observan señales para los carbonos del anillo aromático (las señales Cb' y Cc' pueden ser atribuidas a la protección magnética causada por el radical fenilo, éste mismo efecto puede aplicarse a una de las señales en RMN^{13}C asignada al CO*cis*), en 79 ppm una señal producida por el carbono enlazado al átomo de oxígeno O- CH_2 y en 14 ppm una señal asignada al carbono del metilo CH_3 .

2.- SINTESIS DE COMPLEJOS AMINOCARBENICOS (NO QUELATO).

Los nuevos complejos pentacarbonil ciclohexilamino)(metil)carbeno de cromo(0) 50 y pentacarbonil (ciclopropilamino)(metil)carbeno de cromo(0) 51 se sintetizaron por la aminólisis del complejo alcóxicarbénico 46, mediante el ataque nucleofílico de la amina correspondiente sobre el Carbénico (reacción a, Esquema 10), mientras que el pentacarbonil (bencilamino)(metil) carbeno de cromo(0) 52 se preparó por el método descrito por Fischer⁵¹.



50 R=Ciclohexilo

51 R=Ciclopropilo

52 R=Bencilo

La caracterización de estos complejos aminocarbénicos se realizó de acuerdo a los datos analíticos y espectroscópicos obtenidos para cada uno de ellos (Tabla I y II).

Tabla I. Datos analíticos y espectroscópicos (E.M) de los complejos 50 y 51							
Compuesto	Color	P. fusión °C	Análisis Elemental			E. masas m/z	
			%C	%H	%N		
50	Amarillo	115	E	49.41	4.86	4.35	M ⁺ 317
			C	49.21	4.73	4.41	(M ⁺ -CO) 289 (M ⁺ -2CO) 261 (M ⁺ -3CO) 233 (M ⁺ -4CO) 205 (M ⁺ -5CO) 177
51	Amarillo	35	E	43.83	3.24	5.10	M ⁺ 275
			C	43.64	3.27	5.09	(M ⁺ -CO) 247 (M ⁺ -2CO) 219 (M ⁺ -3CO) 191 (M ⁺ -4CO) 163 (M ⁺ -5CO) 135

Tabla II.- Datos espectroscópicos (IR, RMN ¹ H, RMN ¹³ C) de los complejos <u>50</u> y <u>51</u>			
Compuesto	IR (cm ⁻¹ , ν CO)	RMN ¹ H, δ (ppm)	RMN ¹³ C, δ (ppm)
<u>50</u>	2054, 1968, 1924.	8.60 (sa, NH); 3.75 (m, NHCH); 2.70 (s, Ccarb-CH ₃); 1.90 [m, CH-(CH ₂) ₂]; 1.40 [m, (CH ₂) ₃]	278.0 (Ccarb.); 222.8 (CO trans); 218.0 (CO cis); 56.7 (NHCH); 35.1 (Ccarb.-CH ₃); 32.5 (CH ₂); 24.8 (CH ₂); 24.2 (CH ₂)
<u>51</u>	2054, 1970, 1926.	8.81 (sa, NH); 3.55 (m, NHCH); 2.83 (s, CH ₃ , E); 2.70 (s, CH ₃ , Z); 0.99 (m, CH ₂); 0.83 (m, CH ₂)	287.1 (Ccarb., E); 279.5 (Ccarb., Z); 223.0 (CO trans); 217.6 (CO cis); 45.0 (NHCH, Z); 36.0 (NHCH, E); 34.2 (CH ₃ , Z); 30.2 (CH ₃ , E); 9.0 [(CH ₂) ₂ , Z]; 7.9 [(CH ₂) ₂ , E].

El pentacarbonil[(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 50 muestra en su espectro (III) de IR tres bandas en 2054 (mediana), 1968 (débil) y 1924 (fuerte) cm⁻¹ producidas por los ligantes CO, esperadas para la simetría del compuesto (C_{3v}). El espectro (IV) de masas muestra, el ion molecular m/z 317 M⁺ (el cual coincide con el peso molecular calculado mediante el análisis elemental), además de cinco pérdidas sucesivas de m/z 28 correspondientes a los ligantes CO. Mientras que en el espectro (V) de RMN¹H se observan: una señal simple amplia que integra para un protón en 8.60 ppm, atribuido al hidrógeno del enlace N-H; una señal múltiple centrada en 3.75 ppm que integra para un protón asignado al hidrógeno del enlace NH-CH; en 2.70 ppm una señal simple que integra para tres protones correspondientes al Ccarbénico-CH₃; una señal múltiple a 1.90 ppm que integra para cuatro hidrógenos atribuible a los enlaces CH-(CH₂)₂ y señales múltiples en 1.40 ppm que integran para seis protones, asignadas a los hidrógenos de los metilenos restantes del ciclohexilo (CH₂)₃. En el espectro (VI) de RMN¹³C se puede observar la señal generada por el carbono carbénico en 278.0 ppm; señales en 222.8 (CO trans) y 218.0

ppm (CO *cis*) producidas por los carbonos de los ligantes CO; una señal en 56.7 ppm causada por el carbono del enlace NH-CH; una señal en 35.1 ppm asignada al Carbono-CH₃; una señal en 32.5 ppm atribuida a los carbonos de los metilenos CH-(CH₂)₂, en 24.8 ppm una señal asignada a los metilenos (CH₂)₂-(CH₂)₂ y 24.2 ppm correspondiente al carbono del metileno restante (CH₂).

Esta serie de datos espectroscópicos y el análisis elemental lleva a confirmar que el ataque nucleofílico de la ciclohexilamina se realizó formando un nuevo complejo, el pentacarbonil [(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 50.

De manera similar, los siguientes datos significativos para el complejo 51, indican que se encuentra como una mezcla de isómeros E y Z en una relación de 4:1.

El espectro (IX) de RMN¹³C muestra una señal en 287.1 ppm debida al carbono carbénico; dos señales asignadas a los ligantes CO en 223.0 ppm (CO *trans*) y 217.6 ppm (CO *cis*) ppm; una señal en 36.0 ppm generada por el carbono enlazado al nitrógeno NH-CH, una señal en 30.2 ppm asignada al radical metilo y una señal en 7.9 ppm correspondiente a los carbonos de los metilenos CH₂-CH₂, estas últimas indican que efectivamente la ciclopropilamina forma parte del complejo 51 y que corresponden al isómero E. Mientras que, las señales que se observan en: 279.5 ppm (Carbono); 45.0 ppm (NH-CH); 34.2 ppm (CH₃) y 9.0 ppm (CH₂)₂ se atribuyen al isómero Z.

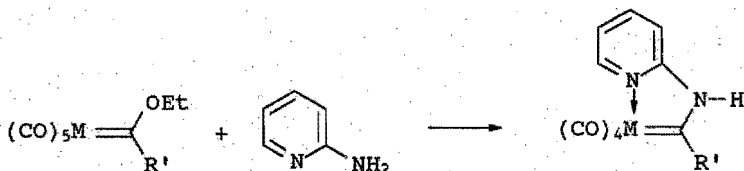
En el espectro (VII) de IR se observan señales en 2054, 1970 y 1926 cm⁻¹ provocadas por los ligantes CO y en el espectro (VIII) de masas, muestra el ion molecular en m/z 275 y cinco pérdidas sucesivas de fragmentos de m/z 28 debidas a ligantes CO.

De acuerdo a estos datos espectroscópicos la estructura del producto

obtenido corresponde al pentacarbonil [(ciclopropilamino)(metil)carbena] de cromo (0) 51. Esto se corroboró mediante el análisis elemental.

3.-SINTESIS DE COMPLEJOS AMINOCARBENICOS (QUELATO)

Cuando cada uno de los complejos alcoxycarbénicos de cromo (46, 49) y de molibdeno (47, 48), se disuelven en diclorometano en presencia de la 2-aminopiridina, a temperatura ambiente, agitación magnética y atmósfera inerte, se aíslan respectivamente los complejos quelato: tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil)carbena] de cromo(0) 53, tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil)carbena] de molibdeno(0) 54, tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(fenil)carbena] de molibdeno(0) 55, tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(fenil)carbena] de cromo(0) 56,



46 M= Cr R'=Me

47 M= Mo R'=Me

48 M= Mo R'=Ph

49 M= Cr R'=Ph

53 M=Cr R'=Me

54 M=Mo R'=Me

55 M=Mo R'=Ph

56 M=Cr R'=Ph

Un aspecto interesante, es que comúnmente los complejos quelato se obtienen bajo tratamientos térmicos o fotoquímicos¹⁶⁻¹⁸, en este caso se logra en forma espontánea la coordinación del heteroátomo de la piridina al centro metálico, debido tal vez a que el compuesto quelato es más estable.

La elucidación estructural de estos nuevos complejos quelato, se realizó en base a los resultados analíticos y espectroscópicos que

presentan cada uno de ellos (Tablas III y IV).

Tabla III. Datos analíticos y espectroscópicos (E.M) de los complejos <u>53</u> a <u>56</u>						
Compuesto	Color	P. fusión °C	Análisis Elemental			E. masas m/z
			%C	%H	%N	
<u>53</u>	Rojo	158	----	----	----	M ⁺ 284 (M ⁺ -CO) 256 (M ⁺ -2CO) 228 (M ⁺ -3CO) 200 (M ⁺ -4CO) 172
<u>54</u>	Rojo	130	E 39.60 C 40.24	2.61 2.44	8.68 8.53	M ⁺ 328 (M ⁺ -CO) 300 (M ⁺ -2CO) 272 (M ⁺ -3CO) 244 (M ⁺ -4CO) 216
<u>55</u>	Rojo	138	E 49.17 C 49.23	3.10 2.50	6.93 7.17	M ⁺ 390 (M ⁺ -CO) 362 (M ⁺ -2CO) 334 (M ⁺ -3CO) 306 (M ⁺ -4CO) 278
<u>56</u>	Rojo	174	E 55.28 C 55.40	3.13 3.46	7.79 8.09	M ⁺ 346 (M ⁺ -CO) 318 (M ⁺ -2CO) 290 (M ⁺ -3CO) 262 (M ⁺ -4CO) 234

Los datos espectroscópicos de RMN se asignaron por correlación con estructuras similares⁵⁶ y algunos de los desplazamientos químicos (δ) pueden estar intercambiados.

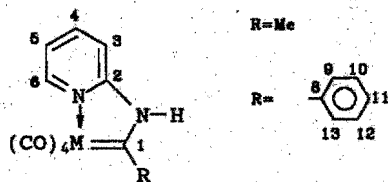


Tabla IV.- Datos espectroscópicos (IR, RMN ¹ H, RMN ¹³ C) de los complejos <u>53</u> a <u>56</u>			
Compuesto	IR (cm ⁻¹ , ν CO)	RMN ¹ H, δ(ppm)	RMN ¹³ C, δ (ppm)
<u>53</u>	2007, 1910, 1848.	10.16 (sa, NH); 8.77 (d, H ₆); 7.77 (t, H ₅); 7.25 (d, H ₃); 7.05(t H ₄); 3.25 (s, CH ₃).	309.6 (C _{carb.}); 234, 232, 216.5 (CO); 157.5 (C ₂) 153.1 (C ₆); 139 (C ₄); 121.4 (C ₅); 114 (C ₃); 36.5 (CH ₃)
<u>54</u>	2000, 1920, 1850.	12.4 (sa, NH); 8.75 (d, H ₆); 8.05 (d, H ₄); 7.65 (t, H ₃); 7.35 (d, H ₅); 3.08 (s, CH ₃)	297.7 (C _{carb.}); 225.5, 225, 206.3 (CO); 156.6 (C ₂); 152.1 (C ₆); 139.2 (C ₄); 121.6 (C ₅); 114.7 (C ₃); 38 (CH ₃)
<u>55</u>	2005, 1918, 1954.	10.3 (sa, NH); 8.83 (d, H ₆); 7.76 (m, H ₄ , H ₉₋₁₃); 7.58 (m, H ₃ -Harom.); 7.25 (t, H ₅).	288 (C _{carb.}); 226.1, 224.5, 219.8 (CO); 156.3 (C ₂); 152.1 (C ₈); 147.1 (C ₆); 138.2 (C ₄); 134.8 (C _{10,12}); 129 (C ₁₁); 126.6 (C _{9,13}); 120.9 (C ₅); 114.4 (C ₃)
<u>56</u>	2000, 1910, 1848.	12.4 (sa, NH); 8.9 (d, H ₆); 8.05 (t, H ₄); 7.8 (d, H ₃); 7.3 (m, Harom., H ₅)	300.9 (C _{carb.}); 235.7, 231.2, 216.7 (CO) 206.4 (CO); 158.6 (C ₂); 153.3 (C ₈); 148.5 (C ₆); 139.5 (C ₄); 131.5 (C _{10,12}); 129.3 (C ₁₁); 126.4 (C _{9,13}); 122.1 (C ₅); 115.8 (C ₃)

Así por ejemplo, de los datos espectroscópicos más significativos que ayudaron a proponer la formación de un complejo quelato son: las bandas intensas asignadas a los ligantes CO que aparecen a frecuencias bajas en los diferentes espectros de IR y el desplazamiento químico (campo alto) para los mismos CO mostrado en los espectros de RMN¹³C de cada complejo, comparados con los resultados observados para los aminocarbenos 50, 51 y 52. Estas observaciones son indicativas de que el metal presenta una alta densidad electrónica, por el efecto de coordinación del heteroátomo de la 2-aminopiridina, la cual es transferida a su vez hacia el CO trans al

carbono carbénico. Lo anterior tiene como consecuencia que se observe, en los espectros de IR bandas a frecuencias bajas y en los espectros de RMN¹³C, señales a campos altos, con respecto a los datos espectroscópicos mostrados por los complejos aminocarbenos no quelato.

Además de estos datos, la información obtenida de los espectros de masas, muestran el ion molecular (que coincide con el peso de la fórmula molecular encontrada a partir de los datos del análisis elemental) y la pérdida de sólo cuatro fragmentos m/z 28 (Tablas III y IV).

Estas evidencias analíticas y espectroscópicas son congruentes para la estructura asignada a cada uno de los compuestos quelato, siendo totalmente confirmada para el complejo tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil)carbeno] de cromo(0) 53, mediante su estudio de difracción de Rayos X (Figura 7, proyección ORTEP del complejo 53).

Los datos del cristal y detalles experimentales son los siguientes: cristal monoclinico; grupo espacial C2/c; a, 25.072(7)Å; b, 7.6.39(1)Å; c, 31.492(8)Å; α 90°; β 114.15°(2); γ 90; V 5504(5)Å³; Z(8); μ , 3874(Cu-K α)cm⁻¹; ρ (1.34)g cm⁻¹; difractómetro (Nicolet); temperatura (23°C); radiación Cu-K α ; reflexiones (1986); R_w (0.043).

En la Tabla V se muestran los datos de distancias y ángulos de enlace interatómicos del monocristal. A continuación se muestran los datos que servirán para su discusión, y que se apoya en la comparación de datos obtenidos para otro complejo similar (Figura 8).

$(CO)_4Cr=C(CH_3)NHPy$ (Figura 7)

Distancias Interatómicas (Å)

M-Carbénico	M-CO	Carbénico-N ₂	M-N ₁
2.000 (5)	1.796 (6)	1.333 (6)	2.110 (4)
	1.858 (7)		
	1.867 (7)		
	1.876 (8)		

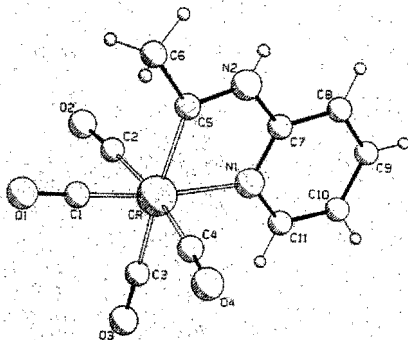


Figura 7 (Complejo 53)

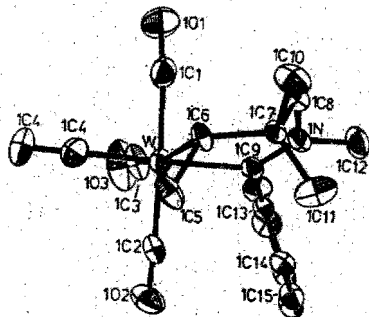


Figura 8

$(CO)_4W=C(C_6H_5)[N(CH_3)(CH_2C(CH_3)_2CH=CH)]^{52}$ (Figura 8)

Distancias Interatómicas

M-Carbénico	M-CO	Carbénico-N	M-1C5=1C6
2.203(8)	1.98 (1)	1.33(1)	2.49(1)1C5; 2.48(1)1C6
	1.97 (1)		
	2.01 (1)		
	2.03 (1)		

Resaltando los siguientes datos:

-La distancia del enlace cromo-carbono carbénico [2.00 (5) Å] muestra un carácter de doble enlace, ya que es más pequeña que para un enlace simple cromo-carbono (2.21 Å).

-También es notable que la distancia Ccarbénico-N₂ de 1.333 Å es menor que para un enlace sencillo C-N (1.472 Å). Esta serie de datos está de acuerdo con las estructuras límite propuestas para los complejos de Fischer.

-El carácter bidentado de la 2-aminopiridina queda demostrada por la interacción M-N₁(piridina) que es de [2.110(4) Å], observando que este enlace es más fuerte que el presentado por el complejo quelato de wolframio [M-1C₅(2.49) Å y M-1C₆(2.48) Å]

La interpretación de los datos espectroscópicos obtenidos para los diferentes aminocarbenos puede discutirse de acuerdo a lo siguiente:

La espectrofotometría infrarroja es el método más sencillo para estudiar los carbonilos metálicos, ya que por medio de ella es posible poner en evidencia los cambios en la estructura y distribución electrónica, inducida por la introducción de un nuevo ligante en la esfera de coordinación del metal.

Los complejos carbénicos de Fischer, comúnmente presentan tres bandas en el espectro de IR que para el caso de los aquí preparados algunos son los siguientes:

(CO)₅Cr=C(OEt)(Me): 2070, 1992, 1953 cm⁻¹

(CO)₅Cr=C[NH(ciclopropil)](Me): 2054, 1968, 1924 cm⁻¹

(CO)₄Cr=C(NHPy)(Me): 2007, 1910, 1848 cm⁻¹ (Espectro X)

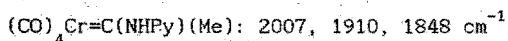
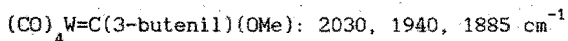
Cr(CO)₆: 2108 cm⁻¹

En los complejos preparados, pueden observarse las distintas bandas generadas por los ligantes CO, las cuales aparecen a frecuencias más bajas

cón respecto al $\text{Cr}(\text{CO})_6$, esto indica que el ligante carbeno es un débil aceptor π comparado con el ligante CO.

En forma similar, los complejos en donde el ligante carbeno contiene como sustituyente oxígeno (alcoxicarbenos) y cuando presenta como sustituyente nitrógeno (aminocarbenos), se observa en éstos últimos un corrimiento de todas las bandas hacia frecuencias más bajas siendo por lo tanto, el ligante carbeno, un aceptor π más fuerte con respecto al ligante carbeno en alcoxicarbenos. Esto puede explicarse debido a que el nitrógeno dona con mayor facilidad su par de electrones que el oxígeno (Esquema 4), por lo que el metal tendrá una mayor densidad electrónica la cual es transferida a los ligantes CO, siendo el carbonilo metálico *trans* al carbono carbénico, el que más resiente este efecto.

Para discutir el IR del los complejos aminoquelato, se puede utilizar los resultados indicados para otro complejo quelato^{44,53}, donde una doble ligadura se encuentra coordinada al centro metálico.

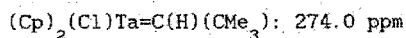
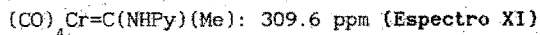
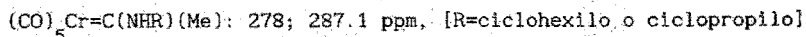
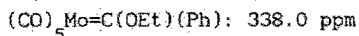
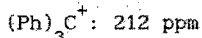


Este complejo quelato de wolframio presenta tres bandas para los CO, comparando las mostradas por los complejo aminoquelato (Tabla IV), se observa un desplazamiento de todas las bandas a frecuencias menores.

La diferencia de los desplazamientos entre los dos complejos quelato se pueden atribuir a que el heteroátomo de la piridina es un donador (σ), mientras que el doble enlace carbono-carbono es un donador (π). Sin embargo, en ambos casos esta donación tiene como consecuencia el incrementar la densidad electrónica en el metal por lo que, éste presenta una mayor tendencia a deslocalizar la densidad electrónica hacia los

ligantes CO.

De los métodos espectroscópicos el más seguro para determinar la estructura de un complejo carbénico de un metal de transición es la RMN¹³C, los espectros de estos complejos presentan una señal característica a campo bajo, debida al carbono carbénico.



Se ha propuesto que los carbenos de Fischer presentan la siguiente polarización M^--C^+ (figura 4, estructura a), explicando la fuerte desprotección debida al carácter electropositivo del carbono carbénico.

En efecto, los complejos carbénicos preparados en esta tesis se observa que las señales para el carbono carbénico aparecen a campos bajos (309.9-278.0 ppm).

Sin embargo, al comparar estas señales con las presentadas por el carbocatión del trifenil metano Ph_3C^+ (212 ppm) y el carbeno $[(\text{Cp})_2(\text{Cl})\text{Ta}=\text{C}(\text{H})(\text{CMe}_3)]$ (274 ppm), para el que se propone la siguiente polarización M^+-C^- , nos muestra los límites de esta analogía.

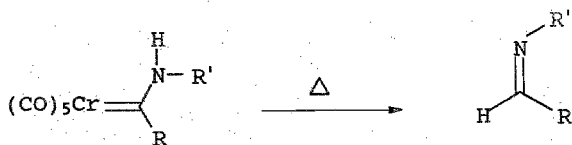
Los espectros de RMN¹³C, para muchos de los complejos carbénicos indicados en la literatura⁵⁴, muestran que los desplazamientos químicos del carbono carbénico dependen principalmente de los grupos X y Y del carbeno :CXY, y en menor grado del metal (considerando el mismo número de coordinación).

De acuerdo a lo anterior, puede darse una explicación a las diferencias del desplazamiento químico mostradas para el carbono carbénico en el complejo alcoxycarbénico $[(CO)_5Mo=C(OEt)(Me)]$ (338 ppm) y los complejos aminocarbénicos $[(CO)_4Cr=C(NHpy)(Me)]$ (309.6 ppm) y $[(CO)_5Cr=C(NHR)(Me)]$ (278; 287.15 ppm), en los que al cambiar el grupo OEt por un grupo NHR se observa un incremento en la protección (campo alto) para el átomo de carbono carbénico. Esto es por que los grupos (NHR) presentan un mayor carácter donador que los sustituyentes OEt.

Mientras que, en los los espectros de masas además de indicar el peso molecular de los metal carbénicos, muestran como característica principal la pérdida inicial y sucesiva de los carbonilos metálicos presentes en los complejos, y comúnmente el pico base, es un fragmento que contiene al metal y al carbénico orgánico con sus correspondientes sustituyentes. Esto muestra que el enlace metal-carbénico es más fuerte que los enlaces metal-CO.

4.- REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS AMINOCARBÉNICO (NO QUELATO) FRENTE A DIFENILACETILENO.

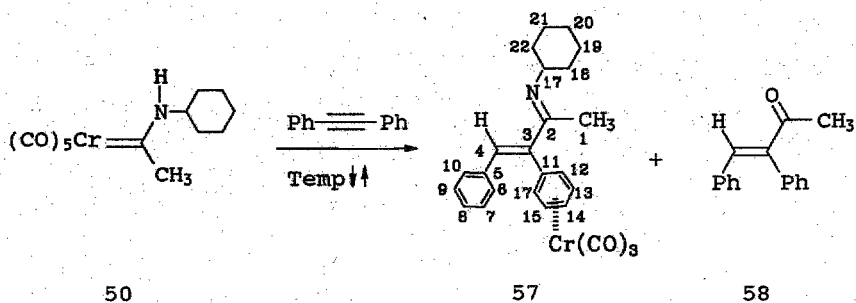
Debido a la fuerte donación del nitrógeno al carbono carbénico, los complejos aminocarbénicos son más estables que los alcoxycarbénicos correspondientes, principalmente hacia reacciones de sustitución de ligantes CO. Así, se ha demostrado que los complejos aminocarbénicos derivados de aminas primarias sólo descomponen a temperatura de reflujo de piridina dando lugar a la formación de iminas⁵⁵, como resultado de la migración de un átomo de hidrógeno enlazado al nitrógeno hacia el enlace metal-Carbénico (*Esquema 33*).



Esquema 33

De acuerdo a este antecedente resulta interesante probar el comportamiento químico de aminocarbenos, como los preparados, frente a difenilacetileno y analizar si presentan una descomposición para dar iminas, o bien sufren otro tipo de reacción generando productos que desde un punto de vista sintético resulten interesantes.

Al poner a reaccionar el complejo pentacarbonil[(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 50 y difenilacetileno, a temperatura de reflujo en benceno, bajo agitación magnética y atmósfera inerte, después de 12 h se aislaron dos productos de reacción. El más abundante (78%), se separó como un aceite anaranjado y sus datos espectroscópicos indican que se trata de una mezcla de isómeros del complejo tricarbonil-2-N-ciclohexilimino-4-fenil-3-buten-3-fenil de cromo 57. Mientras que el segundo producto aislado (5%) en forma de cristales blancos con punto de fusión de 53°C y cuyos datos espectroscópicos corresponden a la 3,4-difenil-3-buten-2-ona 58.



El espectro (XII) de RMN^1H muestra las siguientes señales: en 7.0 y 6.9 ppm se observan dos señales simples atribuidas al protón vinílico $\text{C}=\text{C}-\underline{\text{H}}$ (H_4); en 3.5 y 3.2 ppm se observan señales múltiples, asignadas al hidrógeno del metino del ciclohexilo $(\text{CH}_2)_2-\underline{\text{C}}\text{H}$ (H_{17}) y en 2.30 y 1.94 ppm se observan dos señales simples correspondientes a los hidrógenos del metilo $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ (H_1). Estas señales nos indican que el producto 57 se encuentra como una mezcla de isómeros.

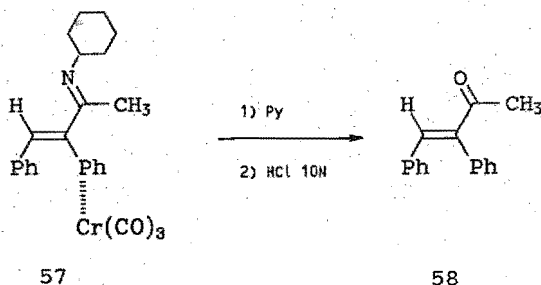
Las siguientes señales muestran la inserción del difenilacetileno: la señal múltiple en 7.38 ppm generada por los cinco hidrógenos del fenilo libre $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$ (H_{6-10}) y el desplazamiento a campo alto de los cinco hidrógenos del fenilo coordinado al fragmento tricarbonilcromo las que se observan como: una señal doble en 5.7 ppm, que integra para un protón asignada al hidrógeno (H_{14}), una múltiple en 5.5 ppm, que integra para dos protones, atribuida a los hidrógenos (H_{13} y 15) y una señal múltiple en 5.3 ppm, que integra para dos protones correspondientes a los hidrógenos (H_{12} y 16).

El complejo 57 muestra en el espectro (XIII) de IR dos señales intensas en 1970 y 1899 cm^{-1} , asignadas a los carbonilos del fragmento metálico. El espectro de masas muestra un ion molecular de m/z 439, el cual corresponde al peso molecular de la estructura propuesta.

El segundo producto aislado 58, muestra los siguientes datos espectroscópicos: en el espectro de IR se observan señales en 1660 y 1610 cm^{-1} , características para una cetona α,β -insaturada; en el espectro de RMN^1H aparece una señal simple en 7.64 ppm que integra para un protón, asignada al hidrógeno vinílico $\text{C}=\text{C}-\underline{\text{H}}$; señales múltiples entre 7.1-7.5 ppm que integran para 10 hidrógenos de tipo aromático $\text{Ar}-\underline{\text{H}}$, y en 2.3 ppm una señal simple que integra para tres hidrógenos, debida a los hidrógenos de $\underline{\text{C}}\text{H}_3$. De acuerdo a todos estos datos espectroscópicos se asignó la

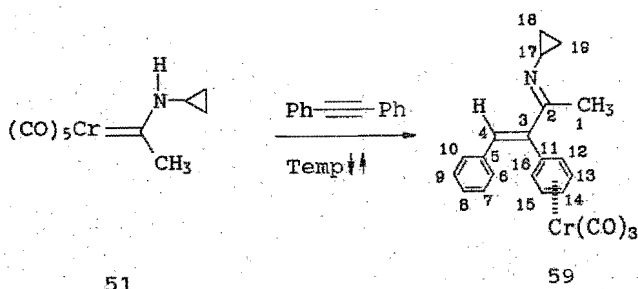
estructura de la 3,4-difenil-3-buten-2-ona 58⁵⁶.

Con la finalidad de corroborar la estructura del producto 57, mediante métodos químicos, se llevó a cabo la eliminación del fragmento metálico y posteriormente se realizó la hidrólisis de la imina. El complejo 57 fue colocado inicialmente a temperatura de reflujo de piridina y posteriormente con una solución 10N de HCl, obteniendo finalmente un producto en forma de cristales blancos (62 %), con un punto de fusión de 53°C, el cual muestra los mismos datos espectroscópicos del segundo producto de reacción 58.



De esta forma se puede observar que los productos 57 y 58 son formados a partir de una reacción de inserción del difenilacetileno, sobre el complejo aminocarbénico 50, sin que estos sufran una inserción de CO.

Por otro lado, la reacción entre el complejo pentacarbonyl [(ciclopropilamino)(metil)carbeno] de cromo (0) 51 y difenilacetileno, después de 12 h. a temperatura de reflujo de benceno genera como producto principal al complejo tricarbonyl-[2-N-ciclopropilimino- 4- fenil-3-buten-3-fenil] de cromo(0) 59 en forma de cristales anaranjados (41 %), con punto de fusión de 123°C, tal estructura fue propuesta en base a los siguientes datos espectroscópicos:



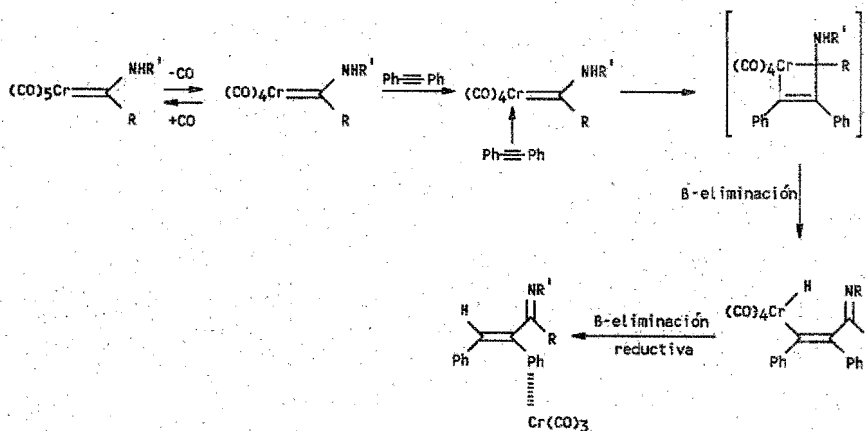
En el espectro de IR (XIV) se pueden observar dos bandas intensas en 1972 y 1901 cm^{-1} , generadas por los carbonilos metálicos. El espectro de masas muestra un ion molecular a m/z 397 y la pérdida de tres fragmentos de m/z 28. En el espectro (XV) de RMN¹H se observan: una señal múltiple a 7.4 ppm que integra para cinco protones, asignadas a los hidrógenos del anillo aromático libre Ar-H (H_{6-10}); una señal simple en 7.02 ppm que integra para un protón, correspondiente al hidrógeno vinílico C=C-H (H_4); una señal doble en 5.80 ppm que integran para un átomo de hidrógeno (H_{14}), una señal múltiple en 5.6 ppm que integra para dos protones (H_{13} y H_{15}) y una señal múltiple en 5.41 ppm que integran para dos protones (H_{12} y H_{16}), atribuidas a los hidrógenos del anillo aromático coordinado $(\text{CO})_3\text{Cr-Ar-H}$; una señal múltiple en 2.93 ppm que integra para un protón, debida al hidrógeno del metino N-CH (H_{17}); una señal simple en 2.16 ppm que integra para tres protones, correspondiente a los hidrógenos del metilo CH_3 (H_1); y una señal múltiple en 0.85 ppm [CH_2 , (H_{18})] y 0.70 ppm [CH_2 , (H_{19})] que integran para cuatro protones. Mientras que el espectro (XVI) de RMN¹³C muestra señales en: 233 ppm asignada a los carbonos del ligante CO; 164 ppm correspondiente al C_2 ; 135 ppm atribuible al C_5 ; 128 ppm debidas a los

Caromáticos del fenilo libre; 104 ppm asignada al C_{11} ; 91, 92, 93, 93.5 y 94 ppm correspondiente a los Caromáticos (C_{12-16}) del fenilo coordinado al fragmento metálico; 36 ppm atribuible al C_{17} ; 26 ppm correspondiente al C_1 ; 8.5 ppm asignada al C_{18} y 8.0 ppm atribuida al C_{19} . La estructura propuesta de acuerdo a estos datos espectrocópicos es apoyada por el análisis elemental.

Comúnmente los complejos tricarbonilarencromo son preparados a partir del areno libre y $(CO)_6Cr^{57}$, aunque también se ha observado que complejos^{24,24,43} de Fischer al reaccionar con alquinos pueden formar este tipo de complejos.

Los complejos tricarbonilarencromo son caracterizados esencialmente por espectrofotometría de IR y RMN. En el espectro de IR los tricarbonilarencromo presentan dos bandas intensas debidas a las vibraciones de la ligadura CO, observándose entre 1970 y 1996 cm^{-1} , variando de acuerdo al tipo de sustituyente del anillo. En los espectros de RMN^1H los átomos de hidrógeno del areno son desplazados a campo alto de 1 a 2 ppm mientras que, en los espectros de $RMN^{13}C$ los átomos de carbono se observan entre 20 a 40 ppm con respecto al areno libre⁵⁷. Los diferentes datos obtenidos para los complejos 57 y 59 están de acuerdo con las características espectroscópicas que muestran los compuestos tricarbonilarencromo.

La formación de los productos tricarbonilarencromo 57 y 59 puede explicarse por la inserción del alquino, de una β -eliminación exocíclica de un hidruro y de una eliminación reductiva, de acuerdo al Esquema 34.

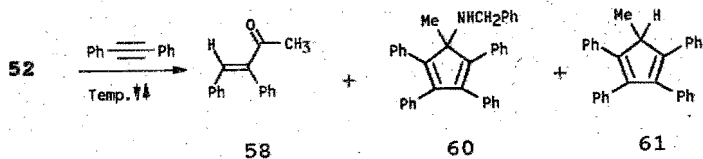


Esquema 54

Tal proposici3n se apoya en el estudio realizado por Macomber⁵⁸ sobre la reactividad de complejos alcoxycarb3nicos no arom3ticos de wolframio frente a alquinos disustituídos, donde las reacciones son efectuadas a 100°C, dando lugar a la formaci3n de 3teres vinílicos y enonas.

Hasta este punto los resultados del presente trabajo coinciden respecto a los reportados para la gran mayoría de esta clase de compuestos, que en los complejos aminocarb3nicos no se observa la inserci3n de CO en la estructura de los correspondientes productos, pudiendo atribuir estos resultados a la fuerza de los enlaces W-CO y Cr-CO.

Finalmente, cuando el complejo pentacarbonyl [(bencilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 52 y el difenilacetileno son colocados a temperatura de reflujo de benceno, agitaci3n magn3tica y atm3sfera inerte, despu3s de 17 h. se aislan tres productos de reacci3n: 58, 60, y 61.



Este aminocarbeno presenta un comportamiento químico algo diferente a los aminocarbenos 50 y 51, ya que además de la cetona 58 (30%), producto de la hidrólisis de la imina, se aisló un segundo compuesto (30%) con punto de fusión de 189^oC, el cual de acuerdo a su análisis elemental y datos espectroscópicos muestra que se trata del 5-(benzilamino)-5-metil-1,2,3,4-tetrafenil-1,3-ciclopentadieno 60, en el que no se observa la coordinación del fragmento tricarbonilcromo.

Así en su espectro de IR se observa una banda intensa en 3675 cm⁻¹ asignada al enlace N-H. Mientras que en el espectro de RMN¹H, este compuesto presenta: una señal múltiple a 7.4-6.8 ppm que integra para 34 protones aromáticos Ar-H; una señal simple a 3.8 ppm atribuida a los hidrógenos del metileno NCH₂; en 1.53 ppm una señal simple asignada a los hidrógenos del CH₃ y una señal simple amplia a 1.58 ppm asignada al hidrógeno N-H. La estructura pudo ser confirmada al lograr aislar un monocristal adecuado para su estudio de difracción de Rayos X⁵⁹ (Figura 9, proyección ORTEP del compuesto 60).

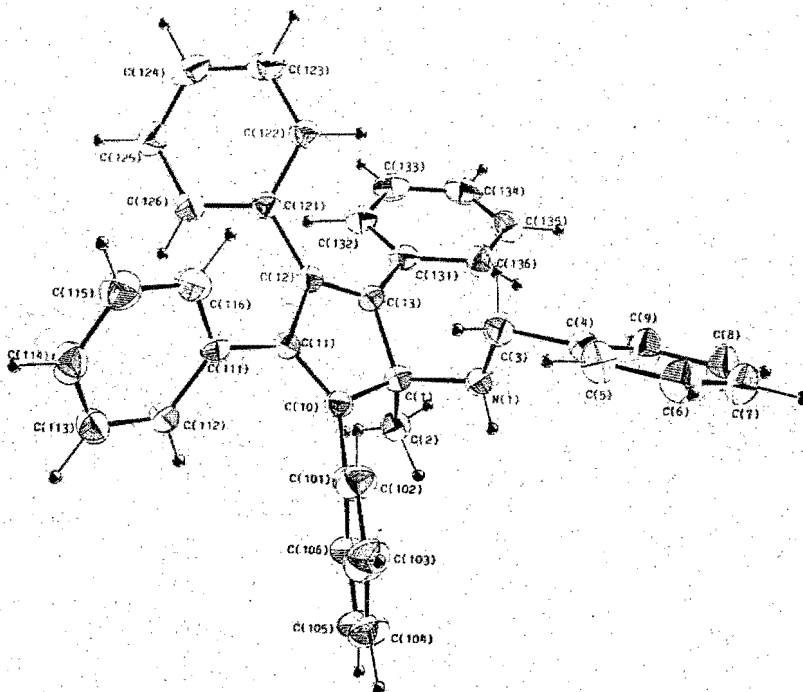
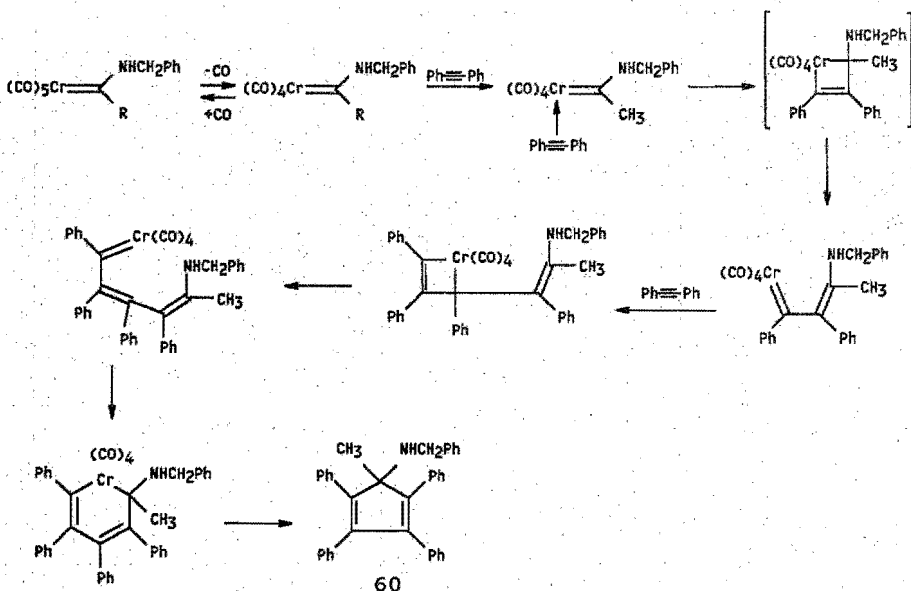


Figura 9, proyección ORTEP del compuesto 60

La formación de **60** se puede explicar a través de la inserción de dos moléculas de difenilacetileno y el fragmento carbénico del complejo, **51** de acuerdo al *Esquema 35*.



Esquema 35

A pesar de que la doble inserción de alquinos en complejos de Fischer no es una reacción desconocida y que comúnmente va acompañada de la inserción de un carbonilo metálico^{45,60}, esta es la primera vez que se observa la adición de alquinos sin inserción de CO, para complejos aminocarbénicos de cromo derivados de aminas primarias.

El tercer producto aislado con un rendimiento del 4%, muestra en su espectro de masas un ion molecular de 384 m/z y en su espectro de RMN¹H muestra señales en: 6.7-7.5 ppm, una señal múltiple que integra para 20 protones de tipo aromático; en 5.12 ppm, una señal simple asignada a un hidrógeno bencílico y una señal simple en 2.01 ppm, atribuida a un radical

CH_3 enlazado a un doble enlace. De acuerdo a estos datos espectroscópicos se propuso como estructura de el 1,2,3,4-tetrafenil-5-metil-1,3 ciclopentadieno 61, explicándose su formación como resultado de una hidrogenólisis de 60.

5.- REACTIVIDAD DE LOS COMPLEJOS QUELATO AMINOCARBENICOS FRENTE A DIFENILACETILENO.

Por otro lado, se ha determinado que en las reacciones de cicloadiición en donde interviene un carbeno α,β -insaturado, el paso limitante es la disociación de un ligante CO de un sitio de coordinación *cis*^{26,27}. Así, diferentes grupos de investigación han desarrollado la estrategia de preparar compuestos quelato, en los cuales un sitio de coordinación se encuentra reversiblemente bloqueado por olefinas coordinadas.

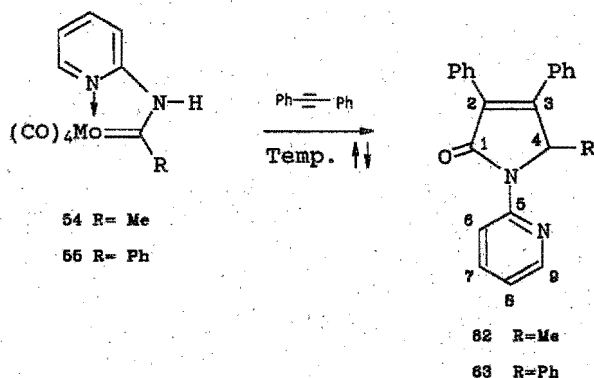
De acuerdo a diferentes estudios sobre este tipo de complejos quelato¹⁶⁻¹⁸ se ha observado, por un lado que incorporan alquinos con relativa facilidad y por otro la ausencia casi total de la reacción de inserción de CO en los diferentes productos. Hasta la fecha, la mayoría de los estudios han utilizado como grupos quelato para tal efecto enlaces C=C y hay pocos ejemplos conteniendo heteroátomos, esto se debe principalmente a que estos últimos no son tan accesibles.

Con estos conceptos en mente, se prepararon los complejos 53-56, en donde un heteroátomo (N), se encuentra coordinado al centro metálico (Cr, Mo) y se esperaría, en base a todos los antecedentes antes mencionados, que las reacciones de inserción se realicen con facilidad.

Sin embargo, los resultados obtenidos en las reacciones de los complejos tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil) carbeno] de cromo(0) 53 y tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(fenil) carbeno] de cromo(0) 56 con

difenilacetileno, después de 18 h de reacción, resultaron poco alentadores, ya que, mientras el complejo 56 no reaccionó, el complejo 53 da una pobre conversión de los productos de inserción de difenilacetileno (la imina y la cetona correspondientes).

Por otro lado, pocos trabajos previos acerca de la química de los complejos carbénicos de molibdeno se encuentran reportados, debido a su inestabilidad. Sin embargo los complejos aminocarbénicos de molibdeno 54 y 55 fueron obtenidos en buenos rendimientos 52% y 54% respectivamente, resaltando que estos son menos estables que sus análogos de cromo 53 y 56.



Así, el complejo tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil)carbeno] de molibdeno(0) 54 reacciona rápidamente (2 h.) con difenilacetileno a temperatura de ebullición del benceno formando como producto principal un sólido blanco (40 %), con punto de fusión 138^oC, cuyos datos espectroscópicos y análisis elemental permiten asignarle la estructura de la N-2-piridinil-3,4-difenil-5-metil-2-pirrolidona 62.

La presencia de la δ-lactama es evidente, al observarse en su espectro de IR una banda intensa en 1690 cm⁻¹, generada por el grupo carbonilo C=O. Mientras, el espectro de masas muestra un ion molecular en

m/z 326, correspondiente al peso molecular de la estructura propuesta. Asimismo, el espectro (XVII) de RMN^1H muestra los siguientes datos: señales múltiples en 8.4 ($\text{H}_{2,9}$), 7.73 (H_6) y 7.10 (H_7) ppm que integran para cuatro protones, asignados a los hidrógenos del radical piridinilo H-Py ; una señal múltiple en 7.34 ppm que integra para diez protones, correspondiente a los hidrógenos de los radicales fenilo Ar-H ; en 5.70 ppm aparece un cuarteto que integra para un protón, debido al hidrógeno del metino CH y una señal doble que integra para tres protones, asignados a los hidrógenos del metilo CH_3 . En el espectro (XVIII) de RMN^{13}C muestra las siguientes señales: en 169.0 ppm una señal que es atribuida al carbono del grupo carbonilo C=O (C_1); señales entre 156 a 115.4 ppm correspondientes a los diferentes carbonos aromáticos, diferenciando los carbonos de la piridina que se observan en C_5 (157.0 ppm), C_9 (152.0 ppm), C_7 (138.0 ppm), C_8 (119.0 ppm) y C_6 (115.0 ppm); una señal en 57.3 ppm debida al carbono C_4 y una señal en 18.5 ppm para el carbono del metilo CH_3 . Finalmente el análisis elemental y los diferentes datos espectroscópicos son consistentes con la estructura propuesta para el compuesto 62.

El complejo tetracarbonil[(2-piridinil)(fenil)carbeno] de molibdeno (0) 55, también reacciona rápidamente con difenilacetileno y después de 3 h a temperatura de reflujo de benceno, se aísla un producto en forma de cristales blancos (40 %), con un punto de fusión de 211°C , que de acuerdo a su análisis elemental y datos espectroscópicos, se le asignó la estructura de la N-2-piridinil-3,4-difenil-5-fenil-2-pirrolidona 63.

Así, su espectro (XIX) de IR muestra una banda en 1693 cm^{-1} atribuida al grupo carbonilo de una δ lactama. El espectro (XX) de masas presenta un ion molecular de m/z 388, que corresponde al peso molecular de producto, mientras que en su espectro (XXI) de RMN^1H se observa lo siguiente: señales múltiples en 8.4 ($\text{H}_{9,8}$), 7.6 (H_6), y 6.9 (H_7) ppm que integran

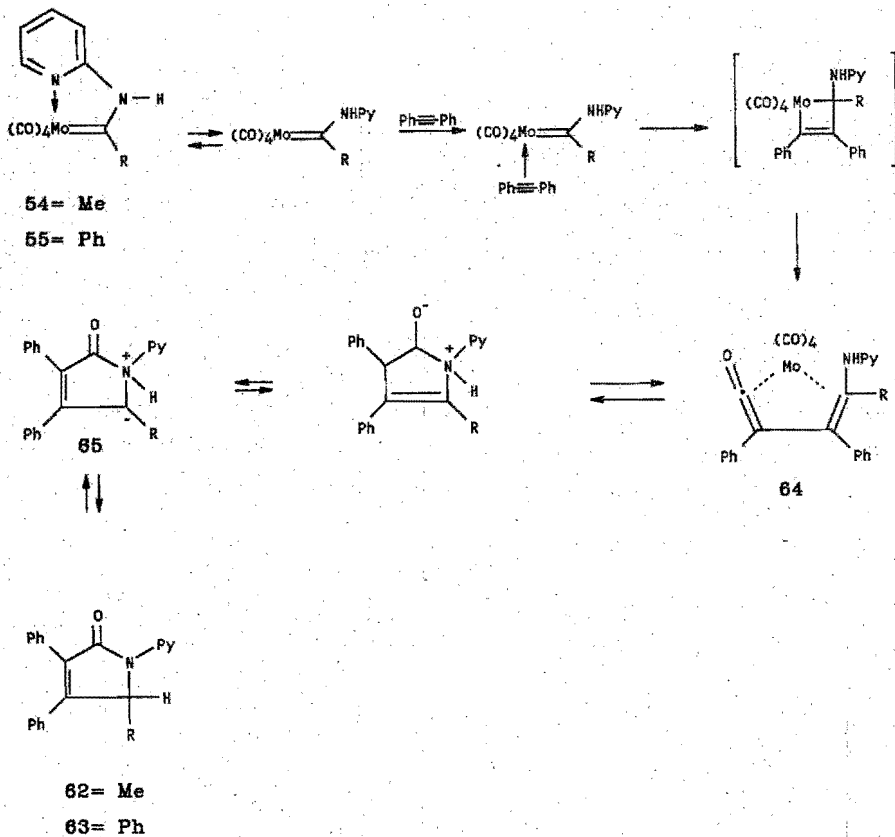
para cuatro protones, asignables a los hidrógenos de la piridina \underline{H} -Py; señales múltiples en 7.2 ppm que integran para quince protones, atribuibles a los hidrógenos de los tres radicales fenilos; y una señal simple en 6.6 (\underline{H}_4) ppm que integra para un protón correspondiente al hidrógeno del metino \underline{NCH} . Finalmente, el espectro (XXII) de RMN^{13}C muestra: una señal en 169.6 (\underline{C}_1) ppm generada por el carbono del grupo carbonilo $\underline{C=O}$, señales entre 155 a 115 ppm debidas a los diferentes carbonos de los sistemas aromáticos, diferenciando los que corresponden a la piridina \underline{C}_5 (155 ppm), \underline{C}_9 (152 ppm), \underline{C}_7 (137 ppm), \underline{C}_8 (120 ppm) y \underline{C}_6 (115 ppm) y una señal en 65.3 (\underline{C}_4) ppm asignada al carbono del enlace \underline{NCH} .

Los complejos quelato aminocarbénicos de molibdeno muestran una gran reactividad y, de acuerdo a la revisión bibliográfica efectuada, es la primera vez que se observa que derivados de aminas primarias presentan una inserción de alquino y CO para formar pirrolidonas, pudiendo atribuir este comportamiento a la fuerza de enlace Mo-CO que es más pequeña comparada con la de los enlaces W-CO y Cr-CO⁶².

Este resultado es interesante desde el punto de vista estructural, ya que los productos podrían ser utilizados como sintones para la preparación de moléculas que potencialmente presenten actividad biológica⁶¹. Así por ejemplo, algunas pirrolidonas sustituidas muestran diversas propiedades tales como: antimicrobiana, antihistamínica, vasoconstrictores, fungicidas, etc.

La formación de las pirrolidonas 62 y 63 se puede explicar de acuerdo al *Esquema 36*. En la etapa inicial se lleva a cabo la inserción de difenilacetileno seguida, de la formación de un complejo de cetena 64, intermediario que se ha postulado para este tipo de complejos. Posteriormente la interacción del átomo de nitrógeno con la cetena genera el N-iluro 65, el cual se reordena mediante una reacción sigmatrópica 1,2

del hidrógeno enlazado al nitrógeno para dar **62** y **63** respectivamente, de manera análoga a las observaciones realizadas por Stevens⁴⁹.



Esquema 38

Los diferentes resultados obtenidos de la reactividad de los aminocarbenos de cromo y molibdeno se pueden interpretar de la siguiente

manera: Primero que el metal influye definitivamente en la formación de los diferentes productos ya que, en el caso de los aminocarbenos de cromo se observa exclusivamente la inserción del difenilacetileno formando, en mayor o menor porcentaje un iminocomplejo.

Mientras que, en el caso de los aminocarbenos de molibdeno además de la inserción de difenilacetileno, se observa una inserción de CO para formar pirrolidonas.

Asimismo, se puede indicar que los aminocarbenos de molibdeno reaccionan en un tiempo menor (2-3 h.) que los aminocarbenos de cromo (12-17 h.), estableciendo de acuerdo a estos resultados que la reactividad relativa en los complejos aminocarbenos de cromo tienen el siguiente orden de reactividad $Mo > Cr > W$. Este orden de reactividad observado está de acuerdo con datos reportados con respecto a la fuerza de enlace del M-CO (mdinas \AA^{-1}): $Mo(1.86) \ll Cr(1.96) \ll W(2.36)$ ⁶².

Este mismo orden muestra la importancia del efecto donador $M \begin{matrix} -C \\ \delta\pi \end{matrix} \begin{matrix} \pi \\ \delta\pi \end{matrix}$, el cual aumenta en el siguiente orden $Mo \ll Cr \ll W$ ⁶². Esto puede explicar porque los aminocarbenos de cromo son menos reactivos que los aminocarbenos de molibdeno, y al mismo tiempo ayuda a entender porque estos últimos insertan CO.

CONCLUSIONES

En base a los resultados descritos en la presente tesis, se pueden indicar las siguientes conclusiones.

1.- Se sintetizaron y caracterizaron seis nuevos aminocarbenos de cromo y molibdeno (50, 51, 53, 54, 55 y 56) derivados de aminas primarias, pudiendo diferenciar dos clases de complejos: unos cuya estructura sólo contiene un heteroátomo enlazado al carbono carbenico, clásico en los carbenos de Fischer, y otros con dos heteroátomos, uno de los cuales se encuentra interaccionando con el centro metálico.

Como se mencionó anteriormente, la información sobre carbenos de Fischer donde un heteroátomo se encuentra formando un complejo quelato es muy escasa en la química de carbenos, por lo que resulta interesante el método aquí descrito, al ser una alternativa sencilla y eficaz a partir de la cual puede plantearse la preparación de otros complejos similares.

2.- Considerando el comportamiento químico de los nuevos aminocarbenos con difenilacetileno, los complejos pentacarbonil [(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 50, pentacarbonil [(ciclopropilamino)(metil)carbeno] de cromo (0) 51 y pentacarbonil [(bencilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 52 presentan la inserción de difenilacetileno para generar como producto principal el imino-complejo correspondiente.

3.- La formación de las iminocomplejos sólo se puede explicar mediante la β -eliminación de un hidruro exocíclico, después de la

inserción del difenilacetileno (esquema 35), reacción que no se había observado en aminocarbenos metálicos.

4.- Los resultados de reactividad obtenidos para los aminocarbenos 50, 51 y 52 frente a difenilacetileno podrían parecer poco relevantes, de acuerdo a la química mostrada por los carbenos metálicos, sin embargo los productos al presentar diferentes grupos pueden utilizarse potencialmente para producir otro tipo de compuestos, al ser probable funcionalizar:

a) el fragmento metálico (la química del arenocromo es bastante amplia).

b) La imina α,β -insaturada, ya que puede sufrir diferentes reacciones, por ejemplo, adiciones 1-2 ó 1-4 con diversos nucleófilos para formar nuevos enlaces carbono-carbono, con la posibilidad de generar al menos un centro quiral. De acuerdo a la geometría plana de los compuestos aquí obtenidos, y a la posición que guarda el fragmento metálico respecto a este plano, pudiendo inducir la adición de un nucleófilo en forma específica.

c) Además es posible funcionalizar el radical ciclopropilo, en el caso particular del complejo tricarbonil-2-N-ciclopropilimino-4-fenil-3-buten-3-fenil cromo (0) 59.

5.- El compuesto 5-(bencilamino)-5-metil-1,2,3,4-tetrafenil-1,3-ciclopentadieno 60 formado mediante la doble inserción de difenilacetileno sobre el pentacarbonil[(bencilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 52, de acuerdo a la información de que disponemos, representa un comportamiento no usual en carbenos de Fischer. En los casos que se encuentran en la literatura química, la doble inserción de alquinos se observa junto con la inserción de CO.

6.- Por otro lado, la diferencia de estabilidad, reactividad y comportamiento químico de los aminocarbenos quelato tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil)carbeno] de molibdeno(0) 54 y tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(fenil)carbeno] de molibdeno(0) 55 comparada con los complejos tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil)carbeno] de cromo(0) 53 y tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(fenil)carbeno] de cromo(0) 56, se puede atribuir a la facilidad de cada uno de ellos para disociar un carbonilo metálico que de acuerdo a nuestra experiencia muestra el siguiente orden Mo-CO > Cr-CO > W-CO.

7.- Los aminocarbenos bidentados de molibdeno 54 y 55 mostraron una alta reactividad; llevan a cabo fácilmente una inserción de difenilacetileno y en forma inusual, para complejos quelato, la inserción de CO formando exclusivamente la: N-2-piridinil-3,4-difenil-5-metil-2-pirrolidona 62 y N-2-piridinil- 3,4,5-trifenil-2-pirrolidona 63, respectivamente.

8.-De acuerdo a los diferentes resultados de la reactividad, mostrada por los aminocarbenos 50-56 frente a difenilacetileno, la formación de los productos depende del metal como del tipo de ligante. Así al comparar los productos obtenidos para los aminocarbenos de cromo, independientemente si forman o no los complejos quelato, se observa que estos insertan exclusivamente difenilacetileno generando los iminocomplejos correspondientes, quedando claro que el ligante influye en la estabilidad de los complejos siendo mayor para los complejos quelato.

Los resultados observados para complejos quelato de cromo y molibdeno, indican que los complejos quelato de cromo insertan sólo

difenilacetileno, mientras que los complejos quelato de molibdeno insertan tanto difenilacetileno como CO, pudiendo atribuirse esta característica a la fuerza de enlace M-CO [Cr-CO ($1.86 \text{ mdinas } \text{Å}^{-1}$), Mo-CO ($1.96 \text{ mdinas } \text{Å}^{-1}$)]⁶².

PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se realizaron sobre material de vidrio seco y bajo atmósfera de nitrógeno. El benceno, dietiléter y tetrahidrofurano fueron destilados de sodio/benzofenona.

Las cromatografías en columna se realizaron sobre sílica gel Merck (70-230 mallas), las preparativas y en capa fina utilizando sílica gel Merck G60.

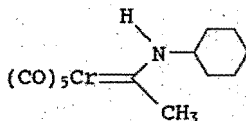
Los espectros de RMN se corrieron en espectrómetros Bruker WM 200 o Varian FT 200 tomando como referencia interna al tetrametilsilano (los espectros de RMN¹³C fueron desacoplados). Los espectros de IR en un aparato Perkin Elmer 283B y Nicolet FT 55X y los de masas en un espectrofotómetro Hewlett Packard 595 B.

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no fueron corregidos.

1.-PREPARACION DE AMINOCARBENOS.

Pentacarbonil [(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo (0) 50.

Al complejo 46 (3 g, 11.3 mmol) disuelto en dietiléter (50 ml), a temperatura ambiente y bajo agitación magnética, se le adicionó ciclohexilamina (2 ml, 17.5 mmol), observándose un cambio inmediato en la coloración de rojo a amarillo. Siguiendo el avance de la reacción por cromatografía en capa fina después de 12 h, se evaporó el disolvente al vacío, sin calentar, y el residuo fue cromatografiado en una columna empacada con sílica gel utilizando como eluyente una mezcla de hexano/diclorometano. Después de evaporar las fracciones adecuadas se obtuvo el complejo 50 como un sólido de color amarillo (3.2 g, 88 %), el cual presenta los siguientes datos analíticos y espectroscópicos.



50

P.f. = 115°C

IR (ciclohexano, ν cm⁻¹): 2054, 1968, 1924 (CO).

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 8.60 (1H, sa, N-H); 3.75 (1H, m, NH-CH); 2.70 (3H, s, CH₃); 1.90 [(4H, m, CH(CH₂)₂); 1.40 [6H, m, (CH₂)₃].

RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 278.0 (C_{carb.}); 222.8 (CO trans), 218.0 (CO cis); 56.7 (NHCH); 35.1 (CH₃); 32.5 (C-CH₂)₂; 24.8 [(CH₂-(CH₂)₂); 24.2 (CH₂).

EM (m/z): M^+ 317; (M^+ -CO) 289; (M^+ -2CO) 261; (M^+ -3CO) 233;

(M^+ -4CO) 205; (M^+ -5CO) 177.

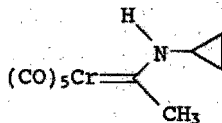
Análisis Elemental: Fórmula Molecular : $C_{13}H_{15}CrNO_5$

% Encontrado: C: 49.41 H: 4.86 N: 4.35

% Calculado : C: 49.21 H: 4.73 N: 4.41.

Pentacarbonil [(ciclopropilamino)(metil)carbeno] de cromo (0) 51.

Al complejo 46 (4.4 g, 16.6 mmol) disuelto en dietiléter (50 ml), a temperatura ambiente y bajo agitación magnética, se le adicionó ciclopropilamina (1.6 ml, 23.1 mmol), observándose un cambio inmediato en la coloración de rojo a amarillo. Siguiendo el avance de la reacción por cromatografía en capa fina después de 10 min, se evaporó el disolvente al vacío, sin calentar, y el residuo fue cromatografiado en una columna empacada con sílica gel utilizando como eluyente una mezcla de hexano/diclorometano. Después de evaporar las fracciones adecuadas se obtuvo el complejo 51 como un sólido de color amarillo (4.3 g, 94 %), como una mezcla de isómeros E y Z (4:1) el cual presenta los siguientes datos analíticos y espectroscópicos.



51

P.f. = 35°C

IR (ciclohexano, ν cm⁻¹): 2054, 1954, 1926 (CO).

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 8.81 (1H, sa, N-H); 3.55 (1H, m, N-CH); 2.83 (3H, s, CH₃, E); 27.0 (s, CH₃, Z); 0.99 (2H, m, CH₂); 0.83 (2H, m, CH₂).

RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 287.1 (C_{carb}, E); 279.5 (C_{carb}, Z); 223.0 (CO *trans*); , 217.6 (CO *cis*); 45.0 (NCH, Z); 36.0 (NCH, E); 34.2 (CH₃, Z); 30.2 (CH₃, E); 9.0 (CH₂-CH₂, Z); 7.9 (CH₂-CH₂, E).

EM (m/z): M⁺ 275; (M⁺-CO) 247; (M⁺-2CO) 219; (M⁺-3CO) 191; (M⁺-4CO) 163; (M⁺-5CO) 135.

Análisis Elemental: Fórmula Molecular : C₁₀H₉CrNO₅

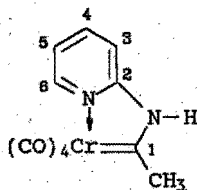
% Encontrado: C: 43.83 H: 3.24 N: 5.10

% Calculado : C: 43.64 H: 3.27 N: 5.09

Tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil)carbenol] de cromo (0) 53.

Al complejo 46 (3.4 g, 12.5 mmol) disuelto en diclorometano (50 ml), a temperatura ambiente y bajo agitación magnética, se le adicionó 2-aminopiridina (1.5 g, 12.5 mmol), observándose un cambio inmediato en la coloración de rojo a anaranjado. Siguiendo el avance de la reacción por cromatografía en capa fina después de 18 h, se evaporó el disolvente al vacío, sin calentar, y el residuo fue cromatografiado en una columna empacada con sílica gel utilizando como eluyente una mezcla de hexano/diclorometano. Después de evaporar las fracciones adecuadas se obtuvo un sólido, el cual fue recristalizado de metanol para dar el complejo 53 (2.5 g, 28 %), como cristales de color rojo. El crecimiento de estos cristales con hexano/diclorometano resultó apto para su estudio de

difracción de Rayos X, pero durante su crecimiento, tuvo lugar la oxidación del complejo carbénico, para dar la amida correspondiente, la cual co-cristaliza con el complejo 53, el que presenta los siguientes datos analíticos y espectroscópicos.



53

P.f. = 158°C

IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): 2007, 1910, 1848 (CO).

RMN¹H [(CD₃)₂CO, 200 MHz, δ ppm] 10.16 (1H, sa, N-H); 8.77 (1H, d, H₆); 7.77 (3H, t, H₅); 7.25 (1H, d, H₃); 7.09 (1H, t, H₄); 3.25 (3H, s, CH₃).

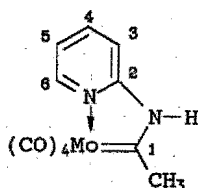
RMN¹³C [(CD₃)₂CO, 200 MHz, δ ppm]: 309.6 (C_{carb.}); 234.0, 232.0 y 216.5 (CO); 157.5 (C₂), 153.1 (C₆), 139.0 (C₄), 121.4 (C₅), 114.4 (C₃); 36.5 (CH₃).

EM (m/z): M⁺ 284; (M⁺-CO) 256; (M⁺-2CO) 228; (M⁺-3CO) 200; (M⁺-4CO) 172.

Tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(metil) carbeno] de molibdeno (0) 54.

Al complejo 47 (2.9 g, 10 mmol) disuelto en diclorometano (50 ml), a temperatura ambiente y bajo agitación magnética, se le adicionó 2-aminopiridina (1.9 g, 20 mmol), observándose un cambio inmediato en la

coloración de rojo a anaranjado. Siguiendo el avance de la reacción por cromatografía en capa fina después de 18 h, se evaporó el disolvente al vacío, sin calentar, y el residuo fue cromatografiado en una columna empacada con sílica gel utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo. Después de evaporar las fracciones adecuadas se obtuvo el complejo 54 (1.56 g, 52 %), como cristales de color rojo, el cual presenta los siguientes datos analíticos y espectroscópicos.



P.f. = 130°C

IR (KBr, ν cm^{-1}): 2000, 1920, 1850 (CO).

RMN^1H [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 200MHz, δ ppm]: 12.40 (1H, sa, N-H); 8.75 (1H, d, H_6); 8.05 (1H, d, H_4); 7.65 (1H, t, H_3); 7.35 (1H, m, H_5); 3.08 (3H, s, CH_3).

RMN^{13}C (CDCl_3 , 200 MHz, δ ppm): 297.7 ($\text{C}_{\text{carb.}}$); 225.5, 225, 206.3 (CO); 156.6 (C_2); 152.1 (C_6); 139.2 (C_4); 121.6 (C_5), y 114.7 (C_3); 38.0 (CH_3).

EM (m/z): M^+ = 328; ($\text{M}^+ - \text{CO}$) 300; ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$) 272; ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$) 244; ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$) 216.

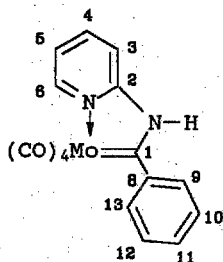
Análisis Elemental: Fórmula Molecular : $C_{11}H_8MoN_2O_4$

% Encontrado: C: 39.60 H: 2.61 N: 8.68

% Calculado: C: 40.24 H: 2.44 N: 8.53

Tetracarbonil[(2-aminopiridinil)(fenil) carbeno] de molibdeno (0) 55.

Al complejo 48 (4.75 g, 12.5 mmol) disuelto en diclorometano (50 ml), a temperatura ambiente y bajo agitación magnética, se le adicionó 2-aminopiridina (1.2 g, 12.5 mmol), observándose un cambio inmediato en la coloración de rojo a anaranjado. Siguiendo el avance de la reacción por cromatografía en capa fina después de 24 h, se evaporó el disolvente al vacío, sin calentar, y el residuo fue cromatografiado en una columna empacada con sílica gel utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetona. Después de evaporar las fracciones adecuadas se obtuvo el complejo 55 (2.24 g, 67%), como cristales de color rojo intenso, el cual presenta los siguientes datos analíticos y espectroscópicos.



55

P.f. = 138°C

IR (KBr, ν cm^{-1}): 2005, 1918, 1854 (CO).

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 10.30 (1H, sa, N-H); 8.83 (1H, d, H_c); 7.76 (6H, m, H₄-H₉₋₁₃); 7.58 (1H, m, H₃) y 7.25 (1H, t,

H₅).

RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 288.0 (C_{carb.}); 226.1, 224.5, 219.8 y 206.0 (CO); 156.3 (C₂); 152.1 (C₈); 147.1 (C₆); 138.2 (C₄); 134.8 (C_{10,12}); 129.0 (C₁₁); 126.6 (C_{9,13}); 120.9 (C₅); y 114.4, (C₃).

EM (m/z): M⁺ 390; (M⁺-CO) 362; (M⁺-2CO) 334; (M⁺-3CO) 306; (M⁺-4CO) 278.

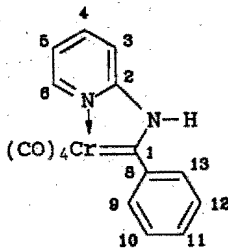
Análisis Elemental: Fórmula Molecular : C₁₁H₁₀MoN₂O₄

% Encontrado: C: 49.17 H: 3.10 N: 6.93

% Calculado: C: 49.23 H: 2.50 N: 7.17

Tetracarbonil[[2-aminopiridinil](fenil)] carbeno de cromo (0) 56.

Al complejo 49 (3.2 g, 9.7 mmol) disuelto en diclorometano (50 ml), a temperatura ambiente y bajo agitación magnética, se le adicionó 2-aminopiridina (1.5 g, 12.5 mmol), observándose un cambio inmediato en la coloración de rojo a anaranjado. Siguiendo el avance de la reacción por cromatografía en capa fina después de 18 h, se evaporó el disolvente al vacío, sin calentar, y el residuo fue cromatografiado en una columna empacada con sílica gel utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetona. Después de evaporar las fracciones adecuadas se obtuvo el complejo 56 (2.24 g, 67%), como cristales de color rojo, el cual presenta los siguientes datos analíticos y espectroscópicos.



56

P.f. = 174°C

IR (KBr, ν cm⁻¹): 2000, 1910, 1846 (CO).

RMN¹H [(CD₃)₂CO, 200MHz, δ ppm]: 12.4 (1H, sa, N-H); 8.9 (1H, d, H₆); 8.05 (1H, t, H₄); 7.8 (1H, d, H₃); 7.3 (6H, m, H₅-H_{arom.}).

RMN¹³C [(CD₃)₂CO, 200 MHz, δ ppm]: 300.9 (C_{carb.}); 235.7, 231.2, 216.7 y 206.4 (C_O); 158.6 (C₂); 153.3 (C₈); 148.5 (C₆); 139.5 (C₄); 131.5 (C_{10,12}); 129.3 (C₁₁); 126.4 (C_{9,13}); 121.1 (C₅) y 115.8 (C₃).

EM (m/z): M⁺ = 346; (M⁺-CO) 318; (M⁺-2CO) 290; (M⁺-3CO) 262; (M⁺-4CO) 234.

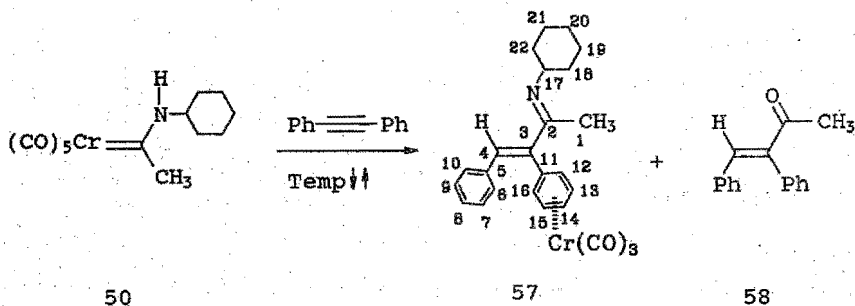
Análisis Elemental: Fórmula Molecular : C₁₆H₁₀CrN₂O₄

% Encontrado: C: 55.28 H: 3.13 N: 7.79.

% Calculado: C: 55.40 H: 3.46 N: 8.09.

2.-REACTIVIDAD DE AMINOCARBENOS FRENTE A DIFENILACETILENO

El complejo 50 (2.5 g, 7.8 mmol) y difenilacetileno (2 g, 11.2 mmol) fueron disueltos en benceno (50 ml), esta mezcla se colocó a temperatura de reflujo y agitación magnética durante 12 h. Después de las cuales el disolvente fue evaporado y el residuo cromatografiado en una columna empacada con sílica gel, utilizando como eluyente mezclas de hexano/diclorometano y hexano/acetona. Las fracciones adecuadas fueron colectadas y evaporadas al vacío separando primero la cetona 58 como un sólido blanco (0.15 g, 5%) y después el complejo 57 como un aceite anaranjado (2.7 g, 78%).



El complejo 57 se colocó en piridina (20 ml) a temperatura de reflujo durante 4 h, después de evaporar el disolvente el residuo se puso en presencia de ácido clorhídrico 10N en metanol, durante 12 h a la temperatura de 40°C, posteriormente la mezcla de reacción fue extraída y concentrada la fase orgánica, obteniéndose finalmente la cetona 58 (0.85 g, 78%) en forma de cristales de color blanco.

El complejo 57 y la cetona 58 presentan los siguientes datos físicos y espectroscópicos.

Complejo 57: Tricarbonyl-2-N-ciclohexilimino-4-fenil-3-buten-3-fenil de cromo(0).

IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): 1970, 1899 (CO).

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 7.38 (5H, m, H₆₋₁₀); 7.0 (1H, s, C=C-H, H₄); 6.85 ppm (C=C-H, H₄); 5.7 (1H, d, H₁₄); 5.5 ppm (2H, m, H_{13,15}); 5.3 ppm (2H, m, H_{12,16}); 3.51 ppm (1H, m, H₁₇); 3.2 (1H, m, H₁₇); 2.30 (3H, s, CH₃, H₁); 1.94 (3H, s, CH₃, H₁); 1.83-0.8 (10H, m, CH₂, H₁₈₋₂₂).

RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 232.8 (CO); 164.3 (C=N); 139.4-128.07 (C_{arom}); 105.5-90.0 (C_{arom}-Cr(CO)₃); 62.5 (N-CH); 34-18.4 (CH₂).

EM (m/z): M⁺ = 439

Cetona 58: (3,4-difenil-3-buten-2-ona)

Cristales blancos

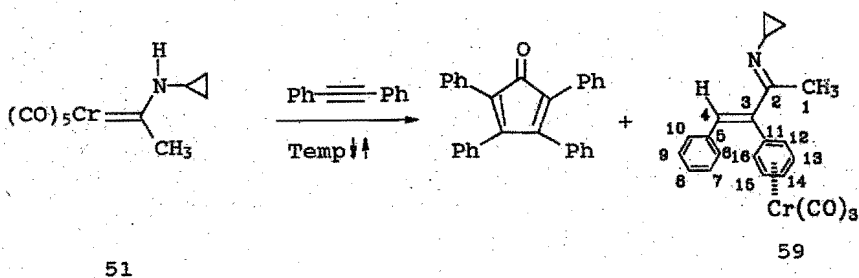
P.f. = 53⁰C

IR (KBr, ν cm⁻¹): 1660 (C=O), 1610 (C=C)

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 7.64 (1H, s, C=C-H); 7.5-7.1 (10H, m, Harom.); 2.27 (3H, s, CH₃).

RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 198.7 (C=O); 140.7, 138.5 136.7, 134.4, 130.6, 129.3, 128.7, 128.2 (Carom.); 117.6 (CH₃).

El complejo 51 (1.4 g, 5.09 mmol) y difenilacetileno (1.2 g, 6.72 mmol) fueron disueltos en benceno 50 ml, esta mezcla se colocó a temperatura de reflujo y agitación magnética durante 17 h. Después de las cuales el disolvente fue evaporado y el residuo cromatografiado en una columna empacada con sílica gel, utilizando como eluyente mezclas de hexano/diclorometano y hexano/acetona. Las fracciones adecuadas fueron colectadas y evaporadas a vacío; separando primero el complejo 51 (0.15 g, 18%) y después la tetrafenilciclopentadienona (0.05 g, 2.5 %) y finalmente el complejo 59, los cuales presentan los siguientes datos analíticos y espectroscópicos.



Tetrafenilciclopentadienona:

p.f. = 218⁰C

IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): 1708 (C=O).

EM (m/z): M⁺ = 383

Complejo 59. Tricarbonil-2-N-ciclopropilimino-4-fenil-3-buten-3-fenil de cromo(0).

P.f. = 123⁰C

IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): 1972, 1901 (CO)

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 7.4 (5H, m, H₆₋₁₀); 7.02 (1H, s, H₄); 5.80 (1H, d, H₁₄); 5.57 (2H, m, H_{13,15}); 5.41 (2H, m, H_{12,16}); 2.93 (1H, m, H₁₇); 2.16 (3H, s, H₁); 0.85 (2H, m, H₁₈); 0.70 (2H, m, H₁₉).

RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 233 (C=O); 164 (C₂); 135 (C₅); 128 (C₆₋₁₀); 114 (C₁₁); 91 (C₁₂₋₁₆); 36 (C₁₇); 26 (C₁); 8.5 (C₁₈); 8.0 (C₁₉).

EM (m/z): M⁺ = 397

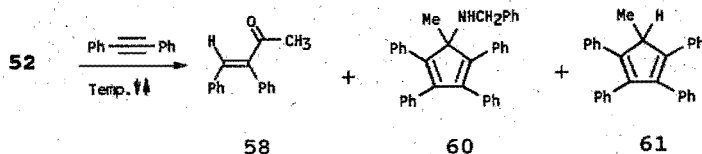
Análisis Elemental: Fórmula Molecular : C₂₂H₁₉CrNO₃

% Encontrado: C: 66.61 H: 4.98 N: 3.41

% Calculado: C: 66.61 H: 4.78 N: 3.53

El complejo 52 (2 g , 6.15 mmol) y difenilacetileno (2.6 g, 13.1 mmol) fueron disueltos en benceno (50 ml), esta mezcla se colocó a temperatura de reflujo y agitación magnética durante 12 h. Después de las cuales el disolvente fue evaporado y el residuo cromatografiado en una columna empacada con sílica gel, utilizando como eluyente hexano/diclorometano. Las fracciones adecuadas fueron colectadas y evaporadas a vacío; separando primero la cetona 58 (0.4 g, 30%) en forma

de cristales blancos con un p.f. = 53°C, después el compuesto 61 (0.1 g, 4%) y finalmente el compuesto 60 (0.9 g, 30%), del cual se logró obtener monocristales aptos para su estudio de difracción de Rayos X. Los compuestos 60 y 61 presentan los siguientes datos analíticos y espectroscópicos.



Compuesto 60: [5-(bencilamino)-5-metil-1,2,3,4-tetrafenil-1,3-ciclopentadienol].

P.f. = 189°C

IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): 3675 (N-H)

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 7.4-6.8 (25H, m Harom.); 3.80 (2H, s, CH₂-Ph); 1.58 (1H, s, NH); 1.53 (3H, s, CH₃).

RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 146-126 (34 Carom.); 74.38 (N-CH₂); 47.92 (N-C); 23.39 (CH₃).

Análisis Elemental: Fórmula Molecular : C₃₇H₃₁N

% Encontrado: C: 91.16 H: 6.31 N: 2.72

% Calculado: C: 90.79 H: 6.34 N: 2.86

Compuesto 61: [1,2,3,4-tetrafenil-5-metil-1,3-ciclopentadienol].

p.f. = 152°C

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 7.5-6.7 (20H, m Harom.); 5.05

(1H, s, CH); 2.12 (3H, s, CH₃).

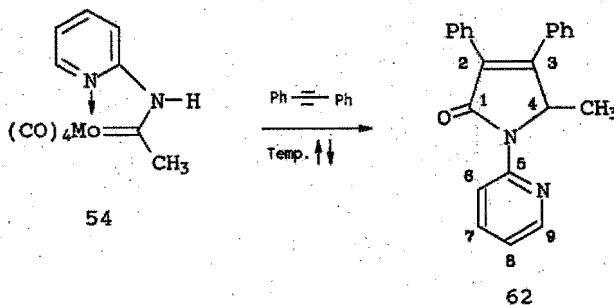
EM (m/z): M⁺ = 384

Análisis Elemental: Fórmula Molecular : C₃₀H₂₄

% Encontrado: C: 93.59 H: 6.18

% Calculado: C: 93.71 H: 6.29

El complejo 54 (0.5 g, 1.5 mmol) y difenilacetileno (0.5 g, 2.25mmol) fueron disueltos en benceno (50 ml), esta mezcla se colocó a temperatura de reflujo y agitación magnética durante 3 h. Después de las cuales el disolvente fue evaporado y el residuo cromatografiado en una columna empacada con sílica gel, utilizando como eluyente hexano/acetona. Las fracciones adecuadas fueron colectadas y evaporadas a vacío; obteniendo como único producto la pirrolidona 62 (0.2 g, 40%) como cristales blancos, los cuales presentan los siguientes datos espectroscópicos.



Compuesto 62: (N-2-piridinil-3,4-difenil-3-metil-2-pirrolidona).
cristales blancos

p.f. = 138°C

IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): 1690 (C=O)

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 8.42 (2H, m, H_{8,9}); 7.73 (1H, m, H₆); 7.34 (10H, m, H_{arom.}); 7.07 (1H, m, H₇); 5.70 (1H, c, H₄); 1.39 (3H, d, CH₃).

RMN¹³C (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 169 (C₁), 157-115 [157(C₅); 152(C₉); 148; 138 (C₇); 134; 132; 128; 127; 126; 119 (C₈); 115 (C₆)].

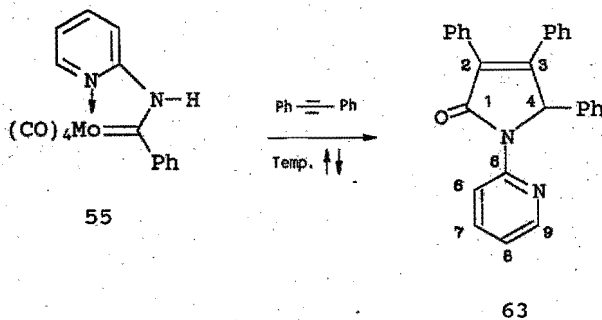
EM (m/z): M⁺ = 326

Análisis Elemental: Fórmula Molecular : C₂₂H₁₉ON₂

% Encontrado: C: 80.54 H: 5.62 N: 8.42

% Calculado: C: 80.98 H: 5.55 N: 8.58

El complejo 55 (2 g , 4.78 mmol) y difenilacetileno (1 g, 5.61 mmol) fueron disueltos en benceno (50 ml), esta mezcla se colocó a temperatura de reflujo y agitación magnética durante 3 h. Después de las cuales el disolvente fue evaporado y el residuo cromatografiado en una columna empacada con sílica gel, utilizando como eluyente hexano/acetona. Las fracciones adecuadas fueron colectadas y evaporadas a vacío; obteniendo como único producto la pirrolidona 63 (0.8 g, 40%) como cristales blancos, los cuales presentan los siguientes datos espectroscópicos.



Compuesto 63: (N-2-piridinil-3,4,5-trifenil-2-pirrolidona).

cristales blancos

p.f. = 211°C

IR (CHCl₃, ν cm⁻¹): 1693.3 (C=O)

RMN¹H (CDCl₃, 200 Mhz, δ ppm): 8.38 (1H, d, H₉); 8.2 (1H, d, H₈); 7.6 (1H, m, H₆); 7.2 (15H, m, Harom.); 6.9 (1H, m, H₇); 6.6 (1H, s, H₄)

RMN¹³C (CDCl₃, 300 MHz, δ ppm): 169.6 (C₆), 155-115 [115 (C₅); 152 (C₉); 137 (C₇); 120 (C₈); 119; 115 (C₆); 65.3 (C₄)].

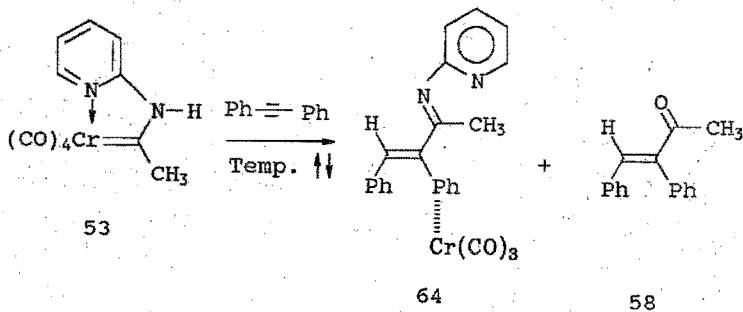
EM (m/z): M⁺ = 388

Análisis Elemental: Fórmula Molecular : C₂₂H₁₉ON₂

% Encontrado: C: 80.98 H: 5.55 N: 8.58

% Calculado: C: 80.54 H: 5.62 N: 8.42

El complejo 53 (1 g, 3.52 mmol) y difenilacetileno (0.8 g, 4.5 mmol) fueron disueltos en benceno (50 ml), esta mezcla se colocó a temperatura de reflujo y agitación magnética durante 2 días. Después de las cuales el disolvente fue evaporado y el residuo cromatografiado en una columna empacada con sílica gel, utilizando como eluyente hexano/acetona. Las fracciones adecuadas fueron colectadas y evaporadas a vacío; separando primero la cetona 58 (0.04 g) y después el complejo imina-Cr(CO)₃ 64 (0.035 g) como un aceite amarillo, el cual presenta los siguientes datos espectroscópicos.



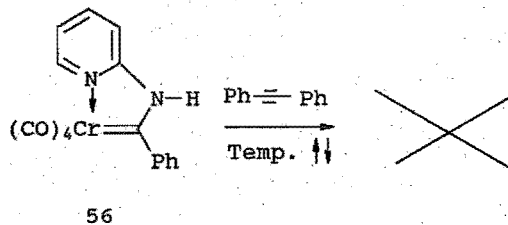
Complejo 64:

RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ ppm): 7.38 (11H, m, Harom. y C=C-H);

5.69; 5.30 y 4.67 [(5H, Harom-Cr(CO)₃]; 2.27 (3H, s, CH₃).

EM (m/z): M⁺ = 434

El complejo 56 (1 g, 3.52 mmol) y difenilacetileno (0.8 g, 4.5 mmol) fueron disueltos en benceno (50 ml), esta mezcla se colocó a temperatura de reflujo y agitación magnética durante 2 días, recuperándose el complejo 65.



REFERENCIAS

- 1.- a) E.O. Fisher, A. Maasböhl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1964, 3, 580. b) K.H. Dötz, H. Fisher, P. Hofmann, F.R. Kreissel, U.S. Schubert y K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Deer Field Beach, F.L., 1984.
- 2.- J. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 185, 373.
- 3.- E.O. Fischer, R. Aumann, *Angew. Chem.*, 1967, 79, 191.
- 4.- W.M. Jones y C.L. Ennis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1967, 89, 3069.
- 5.- G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1967, 6, 41.
- 6.- R.R. Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 5399.
- 7.- K.J. Ivin, I.I. Roney, C.D. Stewart, M.L. Green y R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 604.
- 8.-a) E.L. Muetterties y J. Stein, *Chem. Reviews*, 1979, 79, 479. b) W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 117. c) G. Henrici-Olivé y S. Olivé, *J. Mol. Cat.*, 1982, 16, 111.
- 9.-a) C.P. Casey y S.W. Polichnowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6097. b) C.P. Casey y A.J. Shusterman, *J. Mol. Cat.*, 1981, 8, 1.
- 10.-a) I.L. Herrisson y Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* 1970, 141, 61. b) C.P. Casey y T.I. Burkhardt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1974, 96, 7808.
- 11.- J.A. Connor y P.D. Rose, *J. Organomet. Chem.*, 1972, 46, 329.
- 12.- M.F. Semmelhack, J.J. Bozell, T. Sato, W. Wulff, E. Spiess y A. Zask, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104, 5850.
- 13.- K.H. Dotz, A. Tiriliomis, K. Harms, M. Regitz y U. Annen, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1988, 27, 713.
- 14.- A Parlier, H. Rudler, J.C. Daran, C. Alvarez y F. Delgado-Reyes, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 327, 339.
- 15.- C.G. Kreiter y V. Formacek, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1972, 11, 141.

- 16.- A. Parlier, H. Rudler, N. Platzler, M. Fontanielle y A. Soum, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1987, 1041.
- 17.- A. Parlier, H. Rudler, N. Platzler, M. Fontanielle y A. Soum, *J. Organomet. Chem.*, 1985, 287, C8.
- 18.- C. Alvarez, H. Rudler, J.C. Daran y Y. Jeannin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1984, 574.
- 19.- D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1320.
- 20.- Y.C Xu y W.D. Wulff, *J. Org. Chem.*, 1987, 52, 3263.
- 21.- W.D. Wulff, B.A. Anderson, y A Toole, *J. Amer. Chem.Soc.*, 1989, 111, 5485.
- 22.- W.D. Wulff, C. Tang, W.E Bauta, R.W Kaesler, P.J.Lankford, R.A. Miller, y C.K. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1990, 112, 3642.
- 23.- K.H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1975, 14, 644.
- 24.- K.H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1984, 23, 587.
- 25.- K.H. Dötz, J. Mühlemeier, U. Schubert y O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 328, C-21.
- 26.- W.D. Wulff, C. Tang, K. Chan, J. Stuart y S Gilbertson, *Tetrahedron Lett.*, 1985, 5813.
- 27.- K.H. Dötz, *Pure & Appl. Chem.*, 1983, 55, 1689.
- 28.- W.D. Wulff, R.W. Kaessler, G.A. Peterson y P.C. Tang, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1985, 107, 1060.
- 29.- K.H. Dötz, M. Popall, *Chem. Ber.*, 1988, 121, 665.
- 30.- K.H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlemeier, *Chem. Ber.*, 1982, 115, 1278.
- 31.- K.H. Dötz, I. Pruskil, *J. Organomet. Chem.*, 1981, 209, C4-C6.
- 32.- R.L. Banks y G.C. Bailey, *Ind. Eng. Chem.*, 1964, 3, 170.
- 33.- N. Calderon, H.Y. Chen y K.W. Scott, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 3327.

- 34.- A. Parlier, R. Yefsah, M. Rudler, H. Rudler, J.C. Daran y J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.*, 1990, 381, 191.
- 35.- J.A. Connor y E.O. Fischer, *J. Chem. Soc. A.*, 1969, 578.
- 36.- E.O. Fischer, H. Holl-Felder, F.R. Kreissl y W. Vedelhoven, *J. Organomet. Chem.* 1976, 113, C-31.
- 37.- J.A. Connor y P.D. Rose, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 31, 3623.
- 38.- A.J. Hartshorn, M.F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1977, 348.
- 39.- a) C. Borel, L.S. Hegedus, J. Krebs y Y. Satoh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1987, 109, 1101. b) L.S. Hegedus y D.B. Miller, *J. Org. Chem.*, 1989, 54, 1249.
- 40.- A. Yamashita, *Tetrahedron Lett.*, 1986, 5915.
- 41.- L.S. Hegedus, *Pure & Appl. Chem.*, 1983, 55, 1745.
- 42.- C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J.C. Daran y C. Knobler, *Organometallics*, 1989, 8, 2253.
- 43.- K.H. Dötz, H.G. Erben y K. Harms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1989, 692.
- 44.- A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontaniele y A. Soum, *J. Organomet. Chem.*, 1985, 287, C-8.
- 45.- A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer, M. Fontaniele y A. Soum, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1987, 1041.
- 46.- A. Parlier, R. Yefsah, M. Rudler, H. Rudler, J.C. Daran y J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.*, 1990, 381, 191.
- 47.- A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah y C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.*, 1987, 328, C-21.
- 48.- B. Denise, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, y J.C. Daran, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1988, 1303.
- 49.- a) T.S. Stevens, E.M. Creighton, A.B. Gordon y M. MacNicol, *J.*

- Chem. Soc., 1928, 3139. b) T. Thompson y T.S. Stevens, *J. Chem. Soc.*, 1932, 55.
- 50.- D.J. Cardin, B. Cetinkaya, M.J. Doyle y M.F. Lappert, *Chem. Soc. Rev.*, 1973, 2, 99.
- 51.- E.O. Fischer y J.A. Connor, *J. Amer. Chem. Soc.* 1967, 89, 714.
- 52.- C.P. Casey, N.W. Vollendorf y K.J. Haller, *J. Amer. Chem. Soc.* 1984, 106, 3754.
- 53.- C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J.C. Daran y C. Knobler, *Organometallics*, 1989, 8, 2253.
- 54.- a) M.H. Chisholm y S. Godleski, *Prog. Inorg. Chem.*, 1976, 20, 299. b) B.E. Mann, *Adv. Organomet. Chem.*, 1974, 12, 135.
- 55.- E.O. Fischer y M. Leupold, *Chem. Ber.*, 1972, 105, 599.
- 56.- *Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, John Wiley & Sons Inc., 1972.
- 57.- C.A.L. Mahaffy y P.L. Pauson, *Inorg. Synth.*, 1976, 20, 299.
- 58.- D.W. Macomber, *Organometallics*, 1984, 3, 1589.
- 59.- H. Rudler, M. Audonin, A. Parlier, M. Rudler, C. Alvarez y F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.*, 1991, 20, 503. b) B. Denise, P. Dubost, A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J.C. Daran, J. Vaissermann, A.R. Arévalo, R.A. Toscano C. Alvarez y F. Delgado-Reyes., *J. Organomet. Chem.*, 1991, 418, 377.
- 60.- W.D. Wulff, R.S. MacDowell y M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, 1969, 8, 2349.
- 61.- a) B.W. Barry, D. Southweld, R. Woodford., J. Warrisk, R.E. Crabtree, H. Sullivan, *Clin. Pharmacol. Ther.*, 1977, 22, 85. b) B.M Nilsson, H.M. Vargas, B. Ringdahl, U. Hacksell, *J. Med. Chem.*, 1992, 35, 285.
- 62.- a) P. Florian, F. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the*

Transition Element., b) F.A. Cotton, K. Fischer y G. Wilkinson., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, 81, 800. c) L.H. Jones, R.S. McDowell y Goldblatt., *Inorg.Chem.*, 1969, 8, 2349

APENDICE

Espectro I (IR).- Pentacarbonil [(etoxi)(fenil)carbeno] de molibdeno(0) 48.

Espectro II (RMN¹H).- Pentacarbonil [(etoxi)(fenil)carbeno] de molibdeno(0) 48.

Espectro III (IR).- Pentacarbonil [(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 50.

Espectro IV (EM).- Pentacarbonil [(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 50.

Espectro V (RMN¹H).- Pentacarbonil [(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 50.

Espectro VI (RMN¹³C).- Pentacarbonil [(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 50.

Espectro VII (IR).- Pentacarbonil [(ciclopropilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 51.

Espectro VIII (EM).- Pentacarbonil [(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 51.

Espectro IX (RMN¹³C).- Pentacarbonil [(ciclohexilamino)(metil)carbeno] de cromo(0) 51.

Espectro X (IR).- Tetracarbonil [(2-aminopiridinil)(metil)carbeno] de cromo(0) 53.

Espectro XI (RMN¹³C).- Tetracarbonil [(2-aminopiridinil)(metil)carbeno] de cromo(0) 53.

Espectro XII (RMN¹H).- Tricarbonil-2-N-ciclohexilimino-4-fenil-3-buten-3-fenil de cromo(0) 57.

Espectro XIII (IR).- Tricarbonil-2-N-ciclohexilimino-4-fenil-3-buten-3-fenil de cromo(0) 57.

Espectro XIV (IR).- Tricarbonil-2-N-ciclopropilimino-4-fenil-3-

buten-3-fenil de cromo(0) 59.

Espectro XV (RMN¹H).- Tricarbonil-2-N-ciclopropilimino-4-fenil-3-buten-3-fenil de cromo(0) 59.

Espectro XVI (RMN¹³C).- Tricarbonil-2-N-ciclohexilimino-4-fenil-3-buten-3-fenil de cromo(0) 59.

Espectro XVII (RMN¹H).- N-2-piridinil-3,4-difenil-5-metil-2-pirrolidona 62.

Espectro XVIII (RMN¹³C).- N-2-piridinil-3,4-difenil-5-metil-2-pirrolidona 62.

Espectro XIX (IR).- N-2-piridinil-3,4,5-trifenil-2-pirrolidona 63.

Espectro XX (EM).- N-2-piridinil-3,4,5-trifenil-2-pirrolidona 63.

Espectro XXI (RMN¹H).- N-2-piridinil-3,4,5-trifenil-2-pirrolidona 63.

Espectro XXII (RMN¹³H).- N-2-piridinil-3,4,5-trifenil-2-pirrolidona 63.

TABLA V

Longitud de enlaces (Å), para el complejo 53.

Cr-C ₁1.796(6)	N ₅ -C ₂₃1.337(7)
Cr-C ₃1.858(7)	N ₅ -C ₁₉1.340(6)
Cr-C ₄1.867(7)	N ₆ -C ₂₄1.350(7)
Cr-C ₂1.876(8)	N ₆ -C ₁₉1.400(6)
Cr-C ₅2.000(5)	C ₅ -C ₆1.497(7)
Cr-N ₁2.100(4)	C ₇ -C ₈1.395(6)
O ₁ -C ₁1.182(6)	C ₈ -C ₉1.378(7)
O ₂ -C ₂1.150(7)	C ₉ -C ₁₀1.374(7)
O ₃ -C ₃1.153(7)	C ₁₀ -C ₁₁1.365(7)
O ₄ -C ₄1.145(7)	C ₁₂ -C ₁₃1.391(8)
O ₅ -C ₁₇1.217(6)	C ₁₃ -C ₁₄1.360(1)
O ₆ -C ₂₄1.219(6)	C ₁₄ -C ₁₅1.340(1)
N ₁ -C ₇1.328(6)	C ₁₅ -C ₁₆1.370(1)
N ₁ -C ₁₁1.349(6)	C ₁₇ -C ₁₈1.479(8)
N ₂ -C ₅1.333(6)	C ₁₉ -C ₂₀1.387(7)
N ₂ -C ₇1.391(6)	C ₂₀ -C ₂₁1.365(8)
N ₃ -C ₁₂1.324(6)	C ₂₁ -C ₂₂1.340(1)
N ₃ -C ₁₆1.348(8)	C ₂₂ -C ₂₃1.377(9)
N ₄ -C ₁₇1.374(7)	C ₂₄ -C ₂₅1.488(7)
N ₄ -C ₁₂1.348(8).	

Angulos de enlace (°), para el complejo 53.

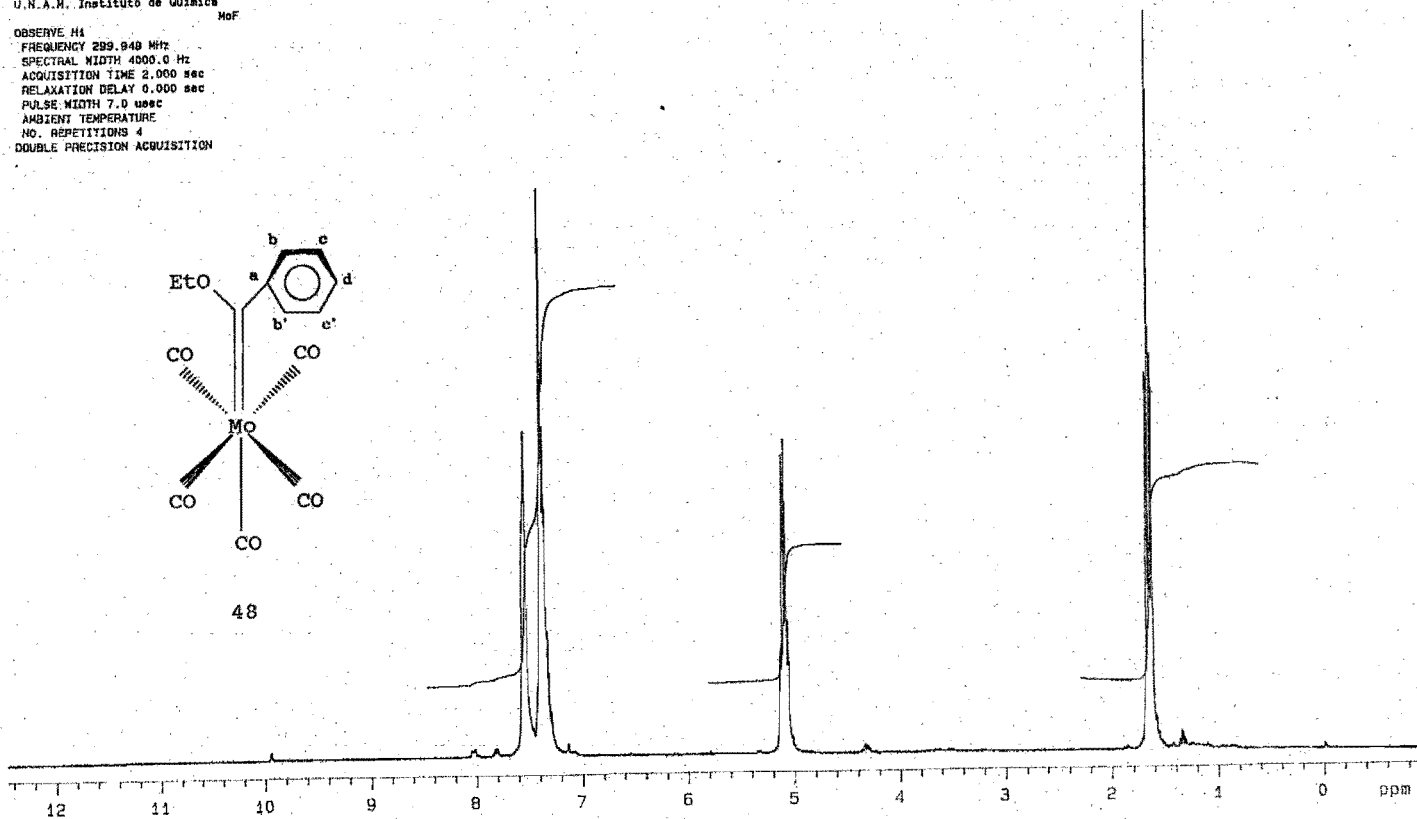
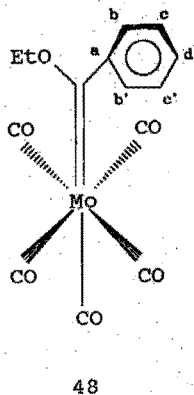
C ₁ -Cr-C ₃92.3(2)	O ₄ -C ₄ -Cr.....174.7(6)
C ₁ -Cr-C ₄85.6(3)	N ₂ -C ₅ -C ₆113.2(4)
C ₁ -Cr-C ₂85.1(3)	N ₂ -C ₅ -Cr.....115.9(3)
C ₁ -Cr-C ₅94.0(2)	C ₅ -C ₆ -Cr.....130.9(4)
C ₁ -Cr-N ₁170.9(2)	N ₁ -C ₇ -N ₂113.7(6)
C ₃ -Cr-C ₄89.1(3)	N ₁ -C ₇ -C ₈124.5(4)
C ₃ -Cr-C ₂89.7(3)	N ₂ -C ₇ -C ₈121.8(5)
C ₃ -Cr-C ₅172.4(2)	C ₉ -C ₈ -C ₇117.5(5)
C ₃ -Cr-N ₃95.8(2)	C ₁₀ -C ₉ -C ₈118.9(4)

C_4-Cr-C_2 170.5(2)
 C_4-Cr-C_5 93.9(2)
 C_4-Cr-N_1 94.9(2)
 C_2-Cr-C_5 88.5(2)
 C_2-Cr-N_1 95.1(2)
 C_5-Cr-N_1 77.0(2)
 $C_7-N_1-C_{11}$ 116.2(4)
 C_7-N_1-Cr 114.8(3)
 $C_{11}-N_{11}-Cr$ 129.0(3)
 $C_5-N_2-C_7$ 118.4(4)
 $C_{12}-N_3-C_{16}$ 116.4(5)
 $C_{17}-N_4-C_{12}$ 127.7(5)
 $C_{23}-N_5-C_{19}$ 116.5(5)
 $C_{24}-N_6-C_{19}$ 128.8(5)
 $O_1-C_1-Cr_{16}$ 178.9(5)
 O_2-C_2-Cr 174.1(5)
 O_3-C_3-Cr 117.0(5)
 $C_{21}-C_{22}-C_{23}$ 119.1(6)
 $O_6-C_{24}-N_6$ 122.5(6)
 $N_6-C_{24}-C_{25}$ 115.7(5)

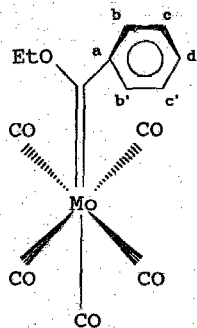
$C_{11}-C_{10}-C_9$ 119.5(4)
 $N_1-C_{11}-C_{10}$ 123.4(5)
 $N_3-C_{12}-N_4$ 112.6(5)
 $N_3-C_{12}-C_{13}$ 122.9(6)
 $N_4-C_{12}-C_{13}$ 124.4(6)
 $C_{14}-C_{13}-C_{12}$ 118.3(6)
 $C_{15}-C_{14}-C_{13}$ 120.0(6)
 $N_{14}-C_{15}-C_{16}$ 119.0(7)
 $N_3-C_{16}-C_{15}$ 123.4(6)
 $O_5-C_{17}-N_4$ 122.7(6)
 $O_5-C_{17}-C_{18}$ 123.5(6)
 $N_4-C_{17}-C_{18}$ 113.8(5)
 $N_5-C_{19}-C_{20}$ 123.2(5)
 $N_5-C_{19}-N_6$ 113.3(4)
 $C_{20}-C_{19}-N_6$ 123.5(5)
 $C_{21}-C_{20}-C_{19}$ 118.1(6)
 $C_{22}-C_{21}-C_{20}$ 120.0(5)
 $N_5-C_{23}-C_{22}$ 123.2(6)
 $O_6-C_{24}-C_{25}$ 121.7(5)

U.N.A.M. Instituto de Química
MoF

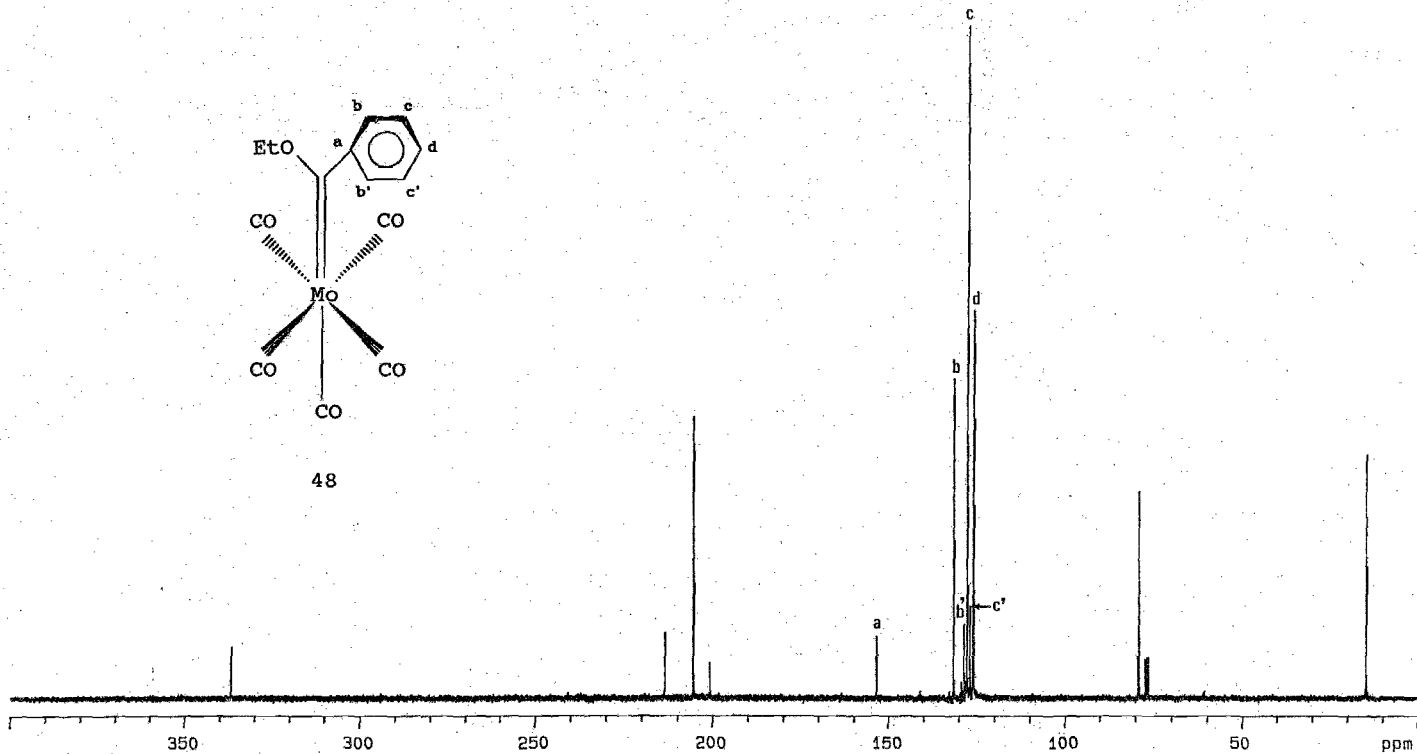
OBSERVE H1
FREQUENCY 299.949 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000.0 Hz
ACQUISITION TIME 2.000 sec
RELAXATION DELAY 0.000 sec
PULSE WIDTH 7.0 usec
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 4
DOUBLE PRECISION ACQUISITION



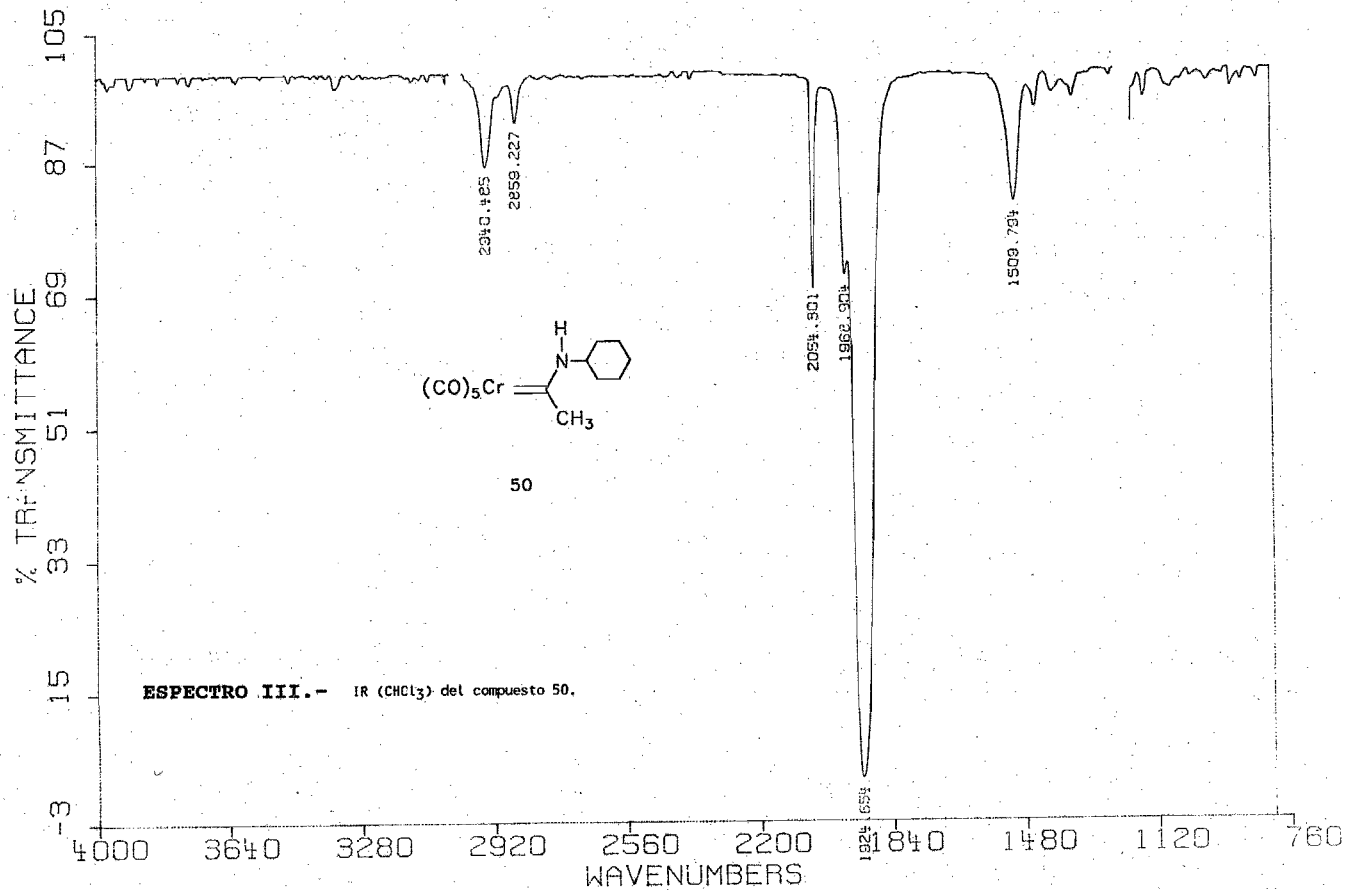
ESPECTRO I. - RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 48.



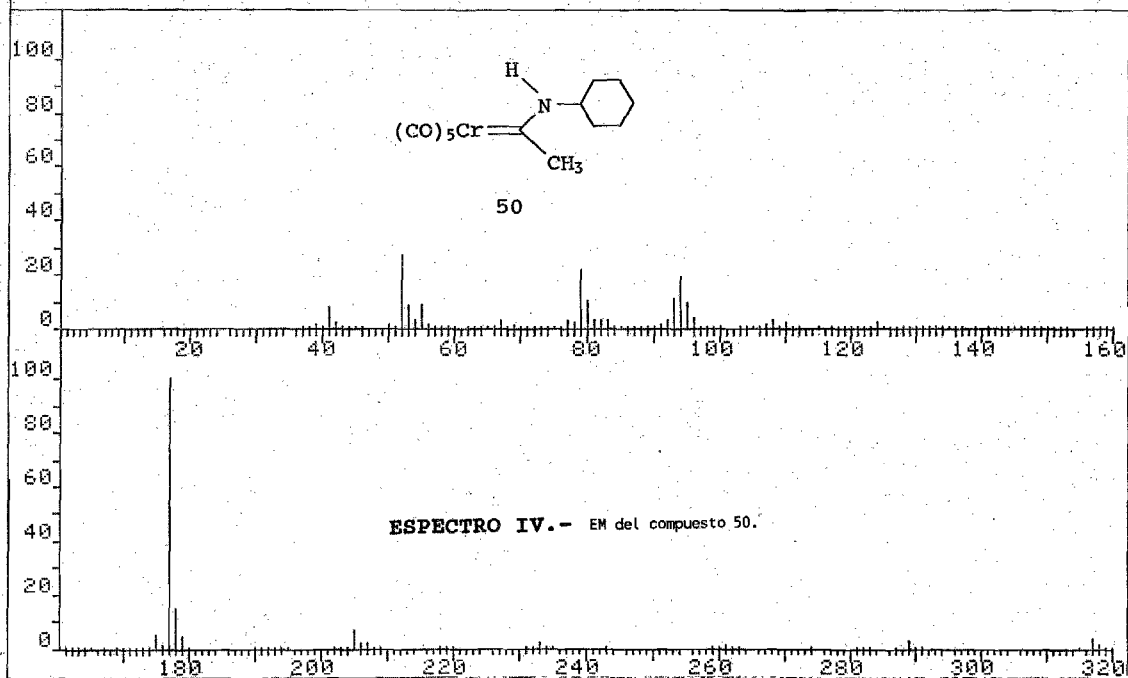
48



ESPECTRO II.- RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 48.

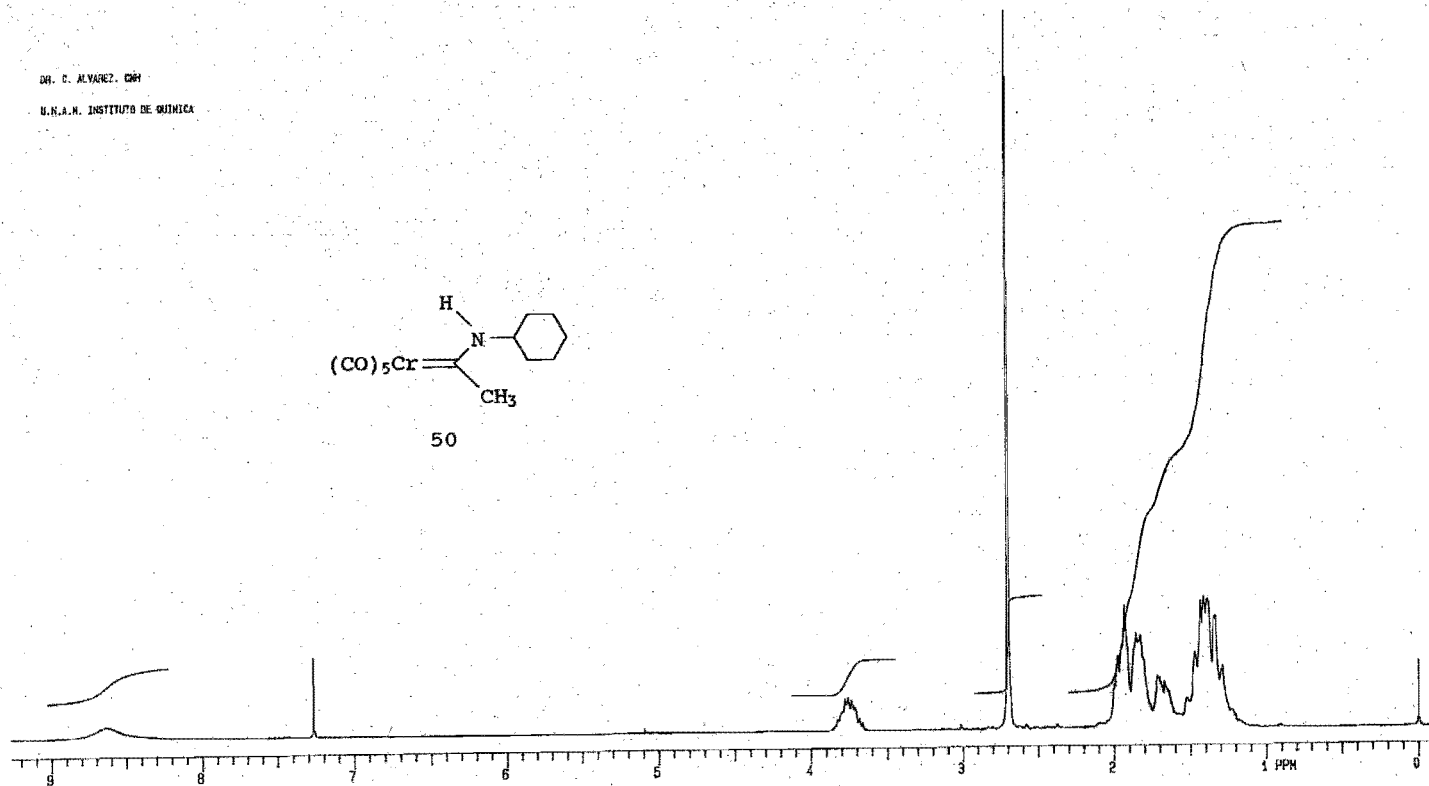
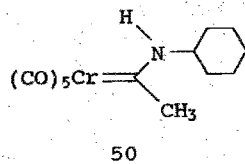


FRN 9051 SPECTRUM 5 RETENTION TIME .4
LARGST 4: 177.1, 100.0 52.0, 27.9 79.0, 22.2 94.0, 19.3
LAST 4: 317.0, 3.9 318.0, 1.4 319.0, .3 320.0, .0
PAGE 1 Y = 1.00



DR. C. ALVAREZ. DR.

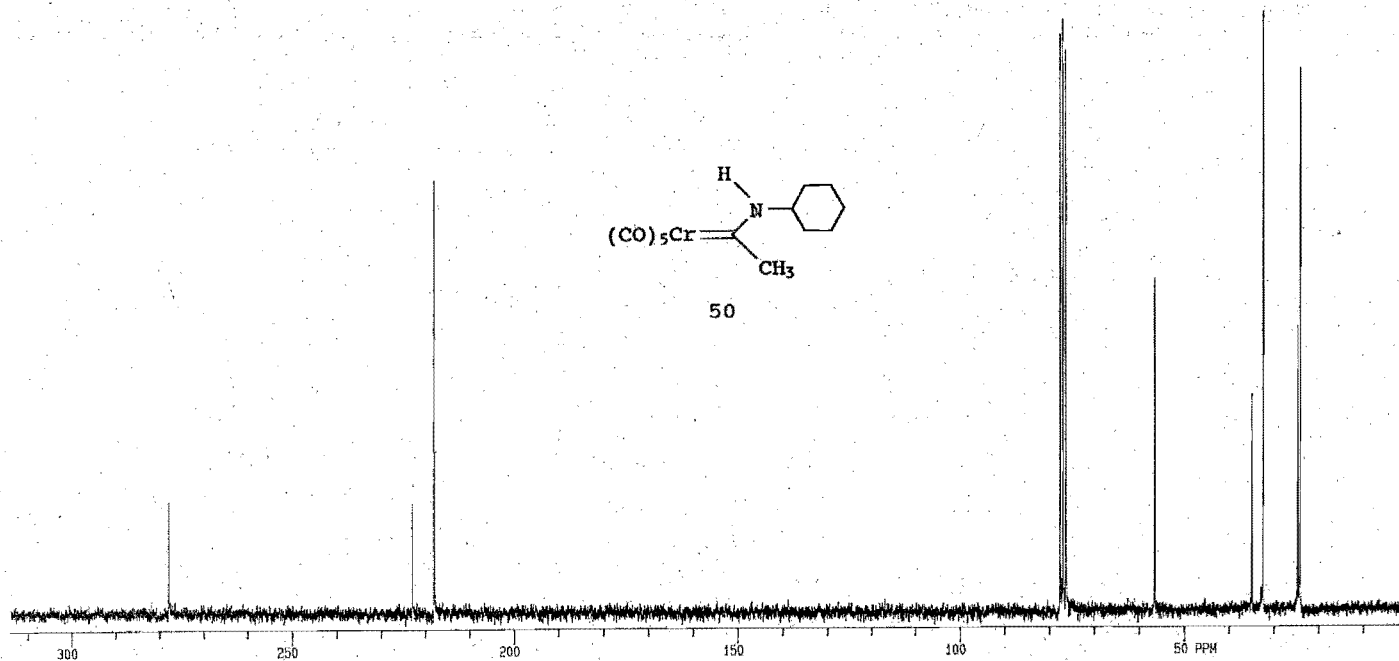
U.N.A.M. INSTITUTO DE QUIMICA



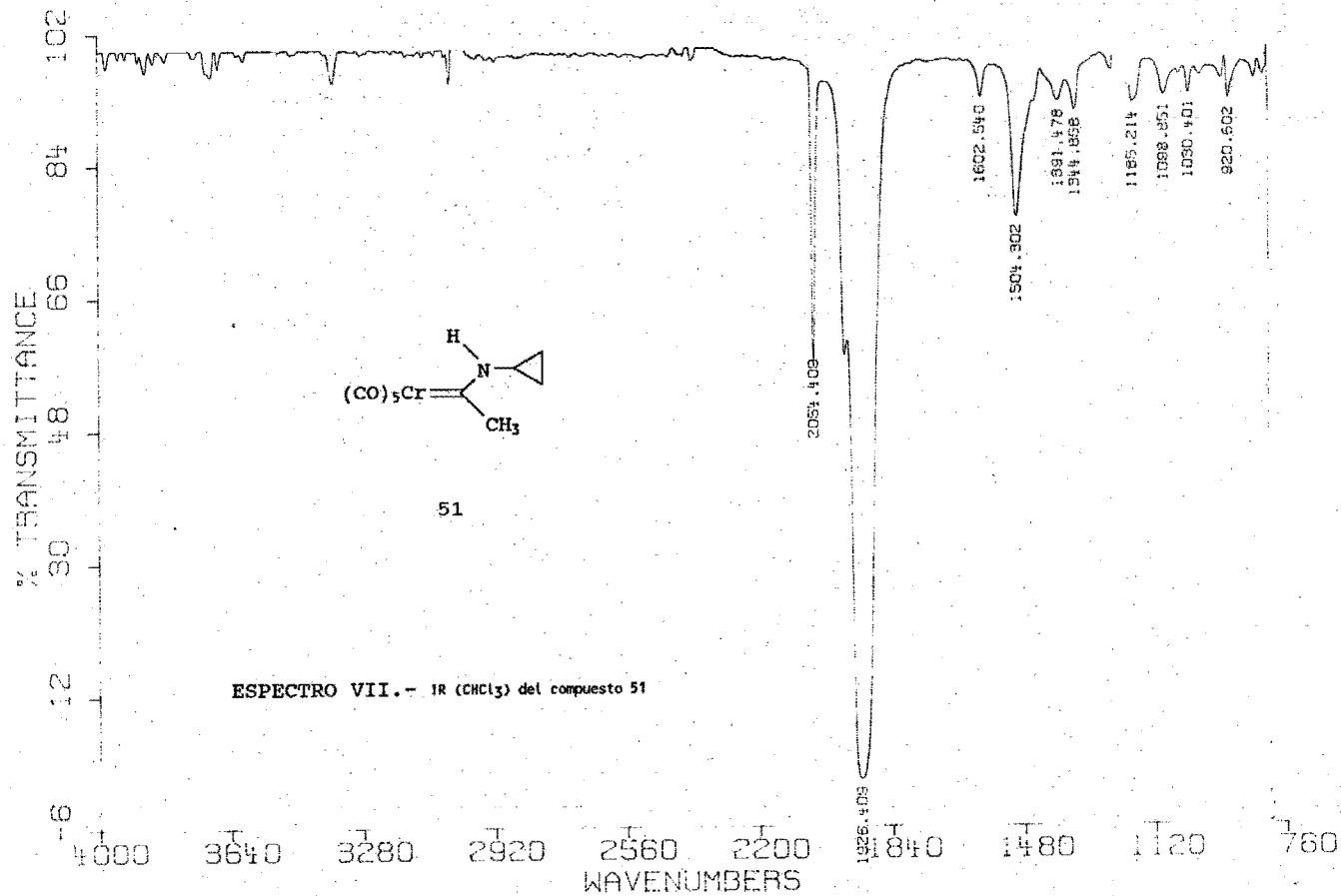
ESPECTRO V.- RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 50.

DR. C. ALVAREZ: CMH

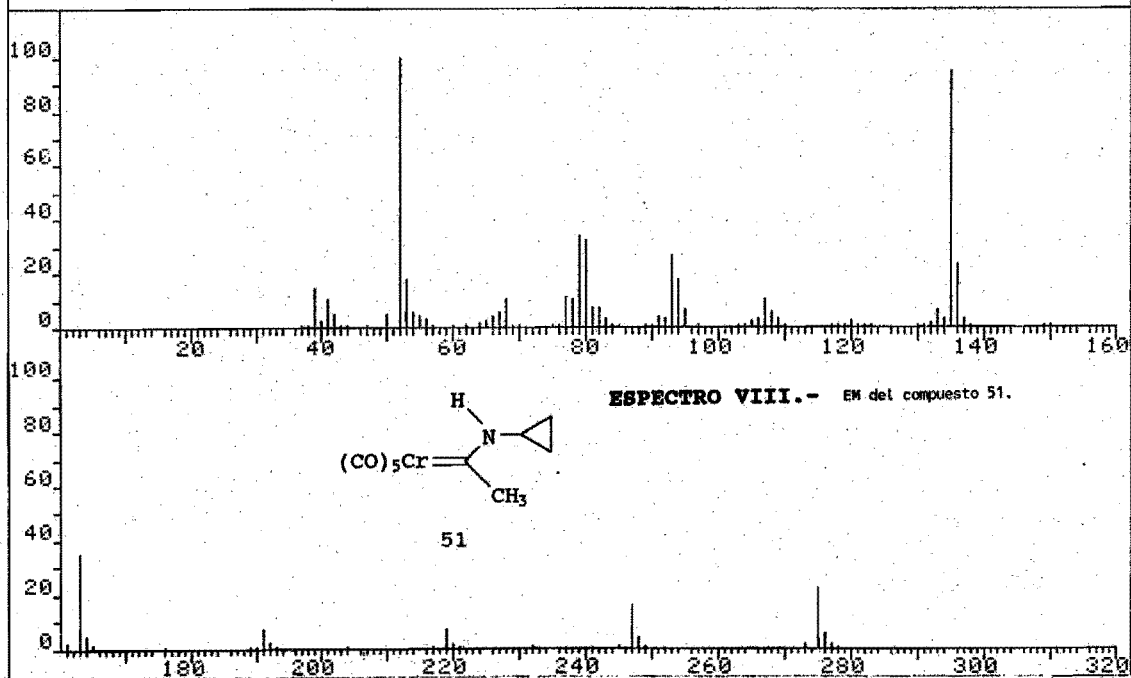
U.N.A.M. INSTITUTO DE QUIMICA

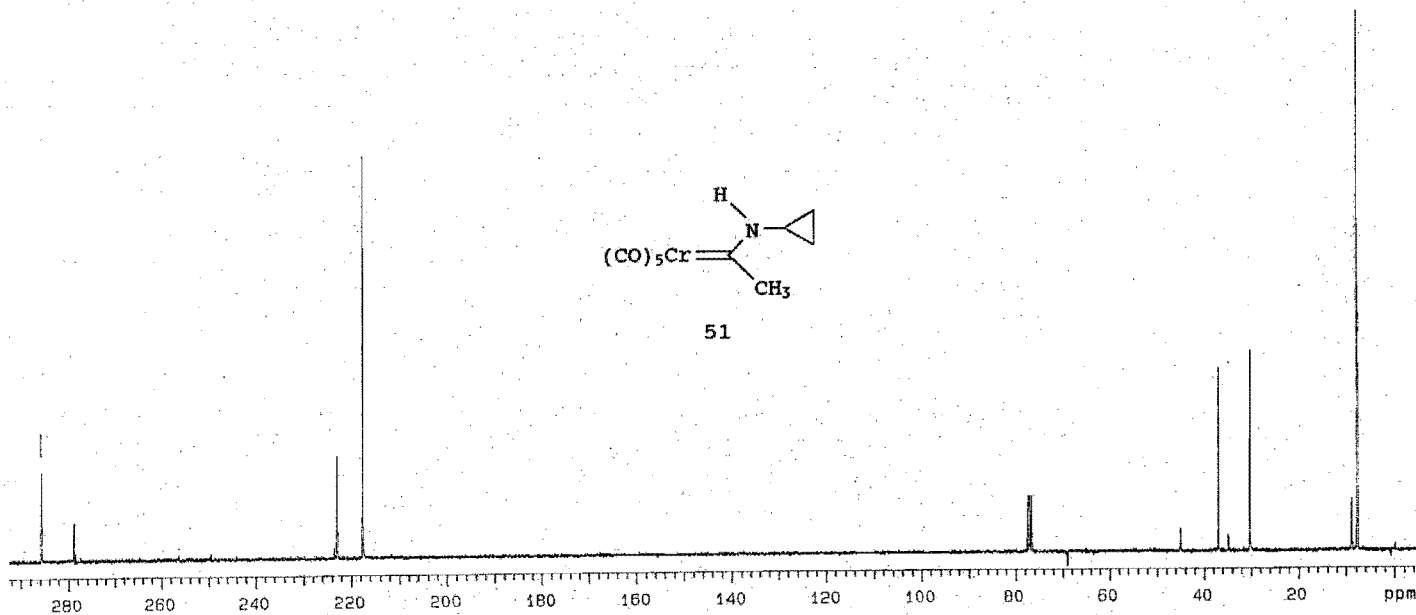


ESPECTRO VI. - RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 50.

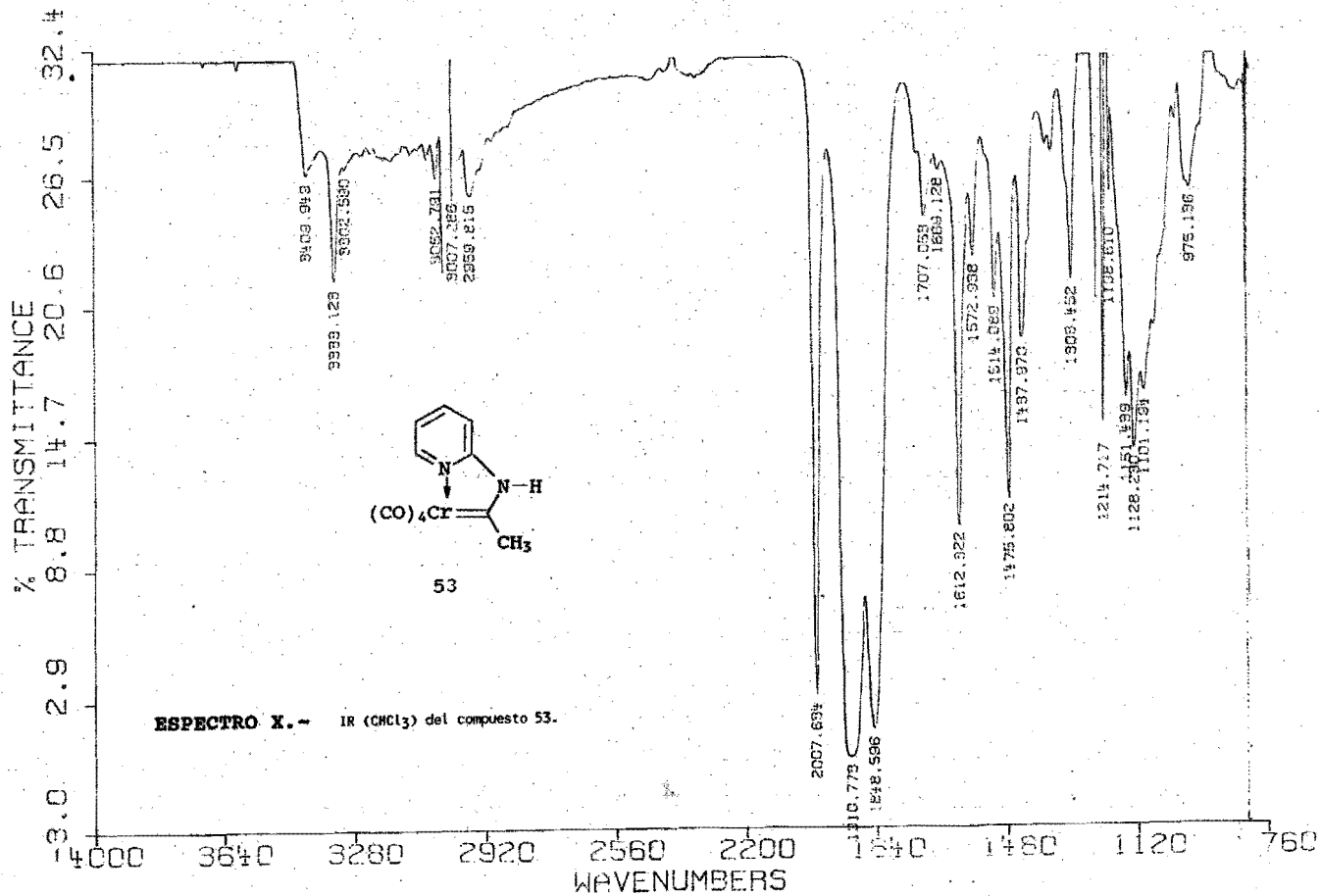


FRN 9354	SPECTRUM 10		RETENTION TIME .8	
LARGST 4:	52.1, 100.0	135.1, 94.7	163.1, 35.0	79.1, 33.8
LAST 4:	277.0, 1.2	278.0, .2	382.1, .3	489.9, .2
PAGE 1 Y = 1.00				





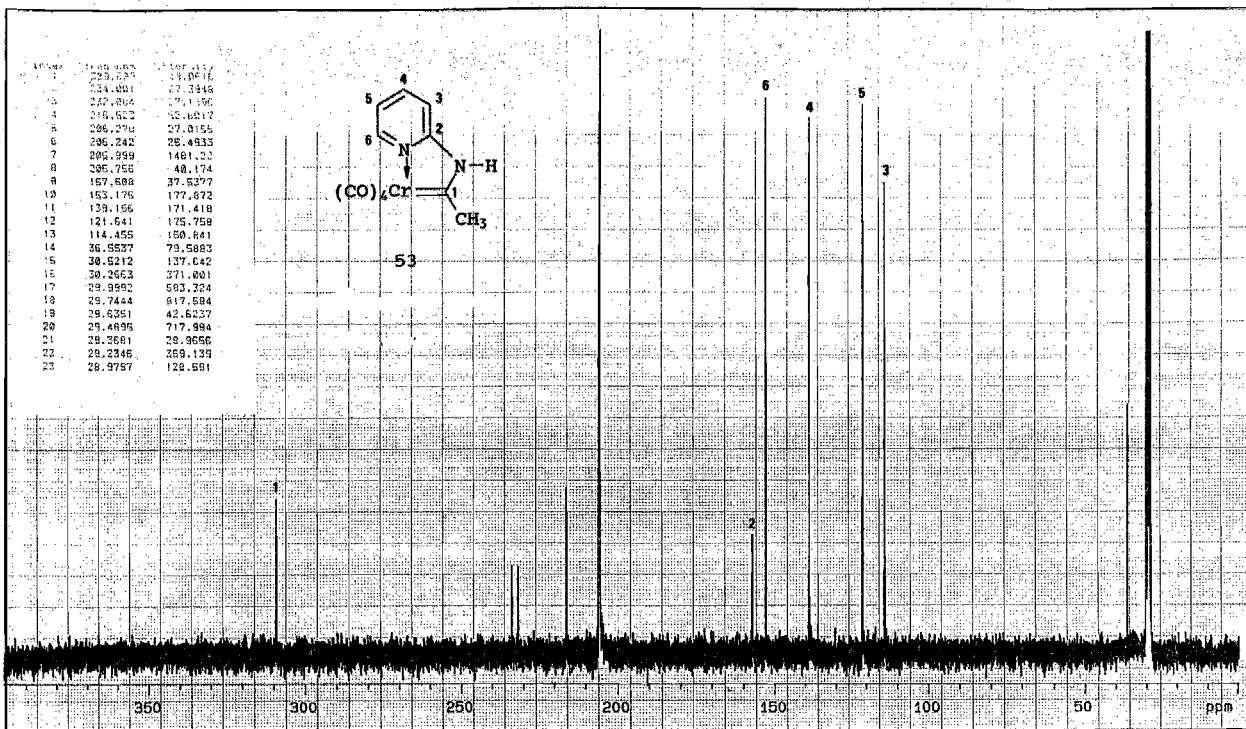
ESPECTRO IX.- RMN¹³C (CDCl₃, MHz) del compuesto 51.



PRINTED IN U.S.A.

PMT NO. 99729

CHART XL 5835



Model 513 Freq 76.43 MHz
 Spec Width 30000.00 Hz Offset 7000.00 Hz
 Amd Time 0.00 sec Delay 0.20 sec
 Pulse Width 8.00 μ sec Transmitt 3000.00

DECEPTE

Model HI Offset 0 Hz
 Mode FF Power 0 db
 Mod/Ambic MM Freq 0.00 Hz
 Pulse Width a μ sec Power Mode 8000.00
17.00 62.00

PULP/PRECISION

IN K RE inc CD sec
 net used Hz AF sec CCD sec
 Width 1.00 Hz/gpm Slew Hz/gpm
30000.00 Reference -16.01

EXPERIMENT

Pulse Sequence SAMPLE
 Tube O.D. 80ul mm
 Temp 20.00 °C
 Solvent Acetone

SAMPLE

APM-013

Number

File

Date

exp

Sep 21 89

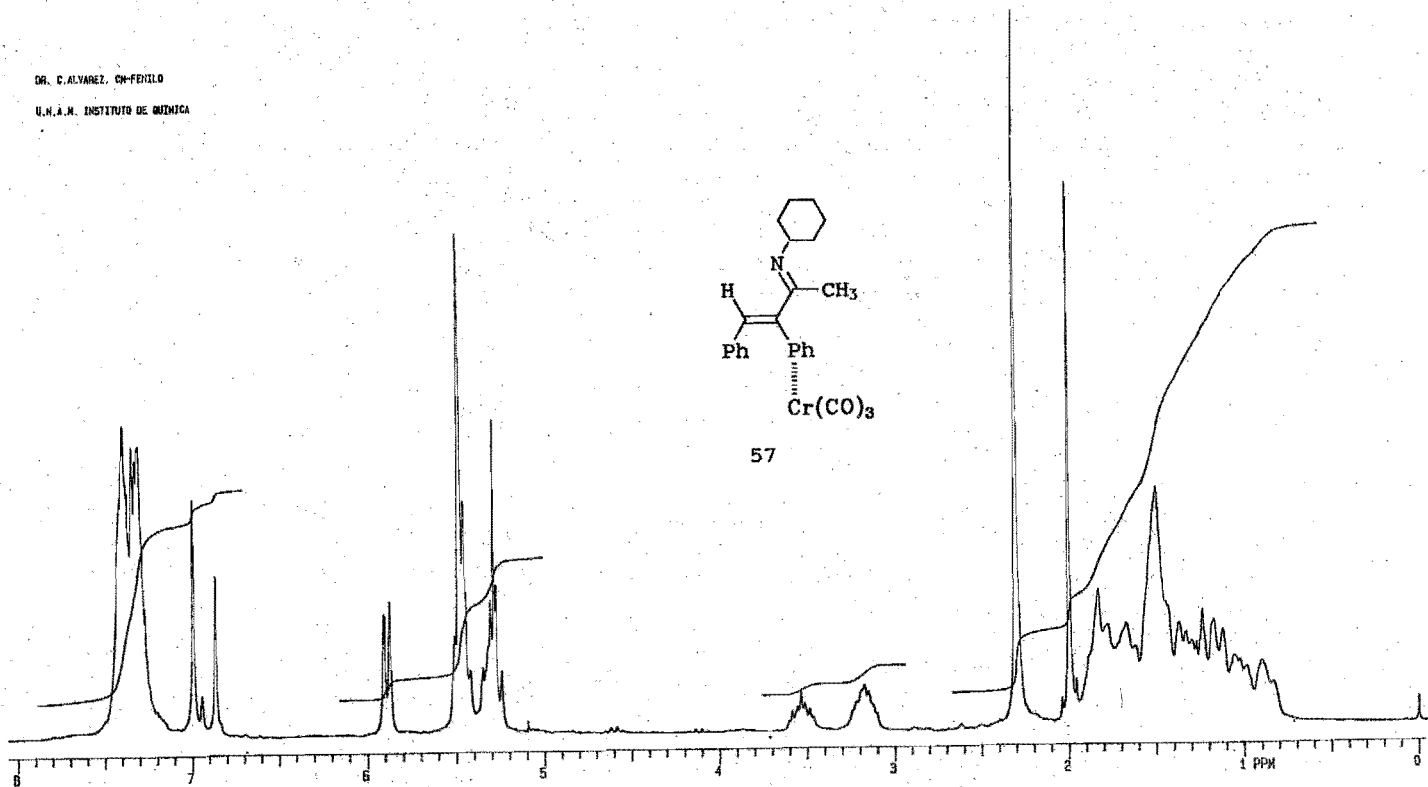
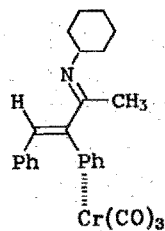
300



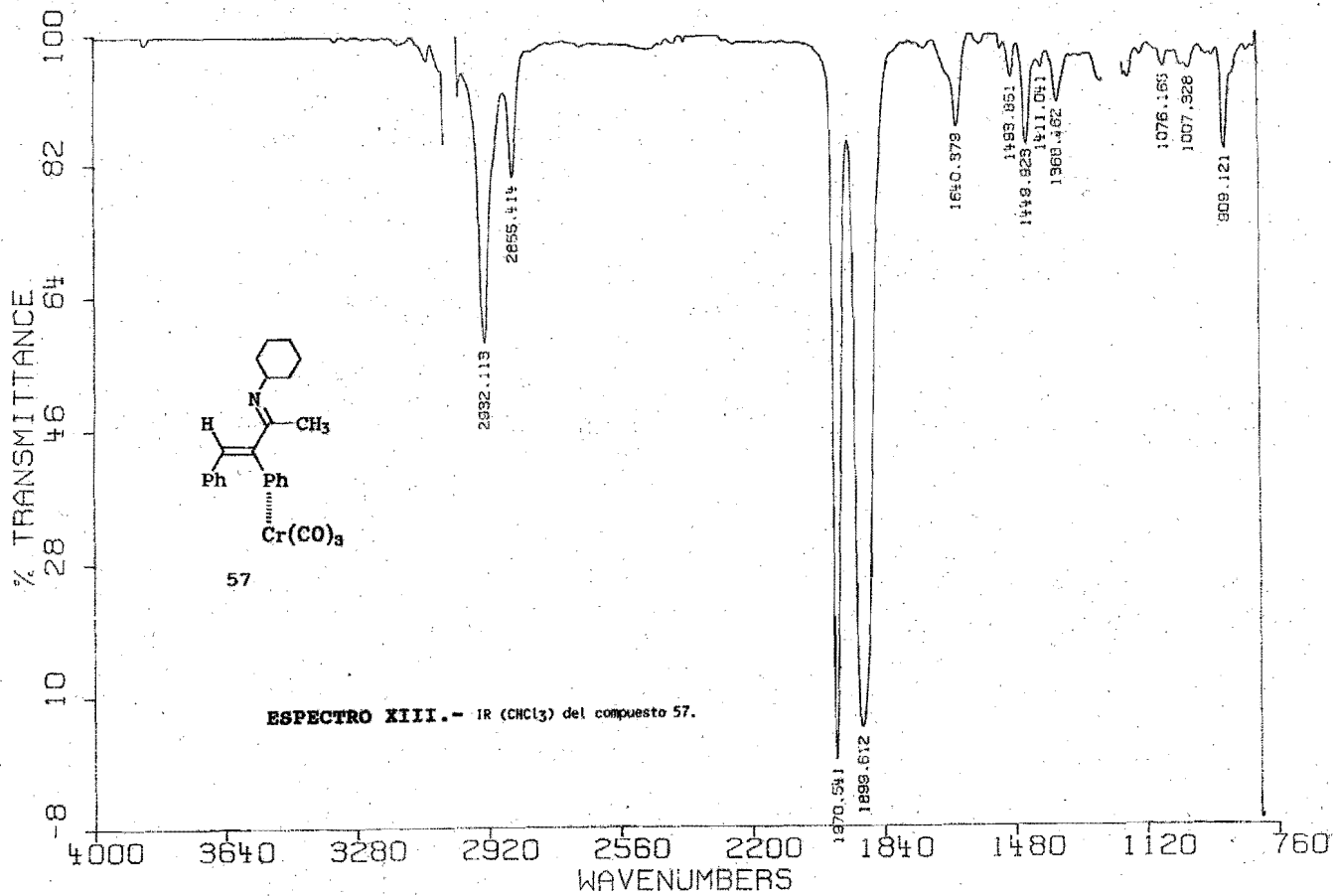
Vairani

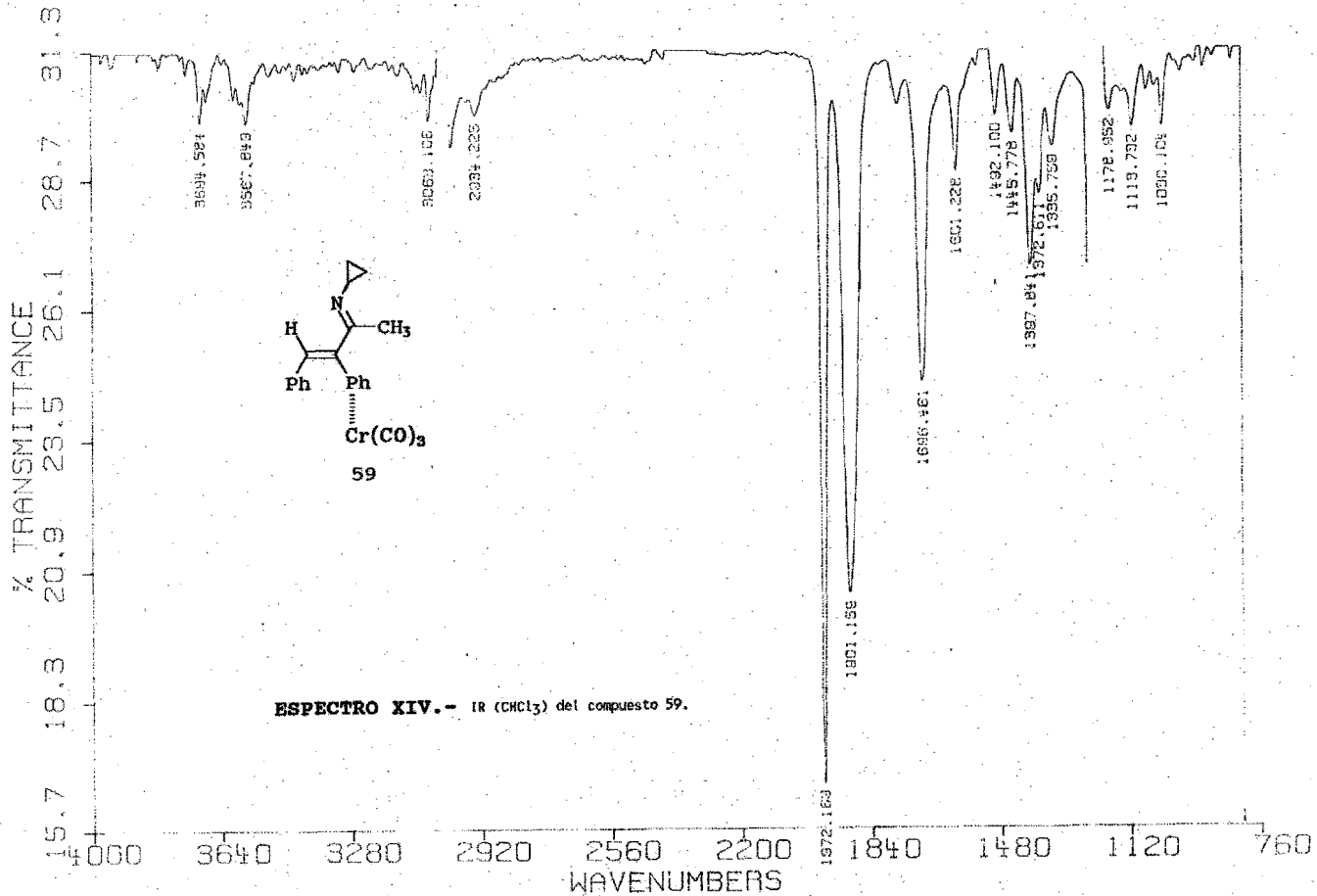
ESPECTRO XI - RMN¹³C [(CD₃)₂CO, 200 MHz] del compuesto 53.

DR. C. ALVAREZ, CM-FENILO
U.N.A.M. INSTITUTO DE QUIMICA



ESPECTRO XII.- RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 57.

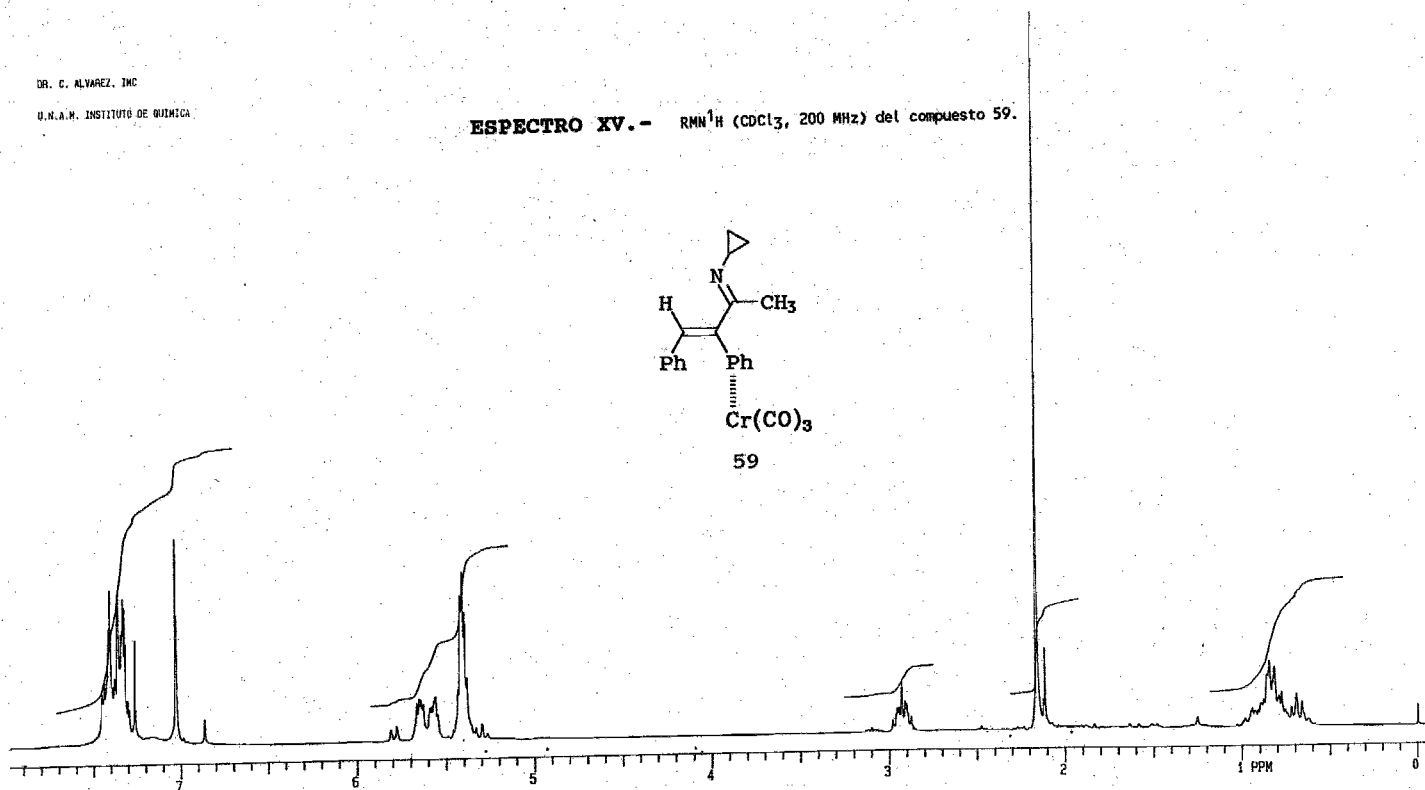
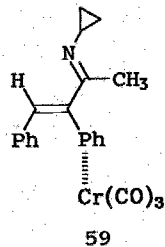




DR. C. ALVAREZ, INC

U.N.A.M. INSTITUTO DE QUIMICA

ESPECTRO XV.- RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 59.

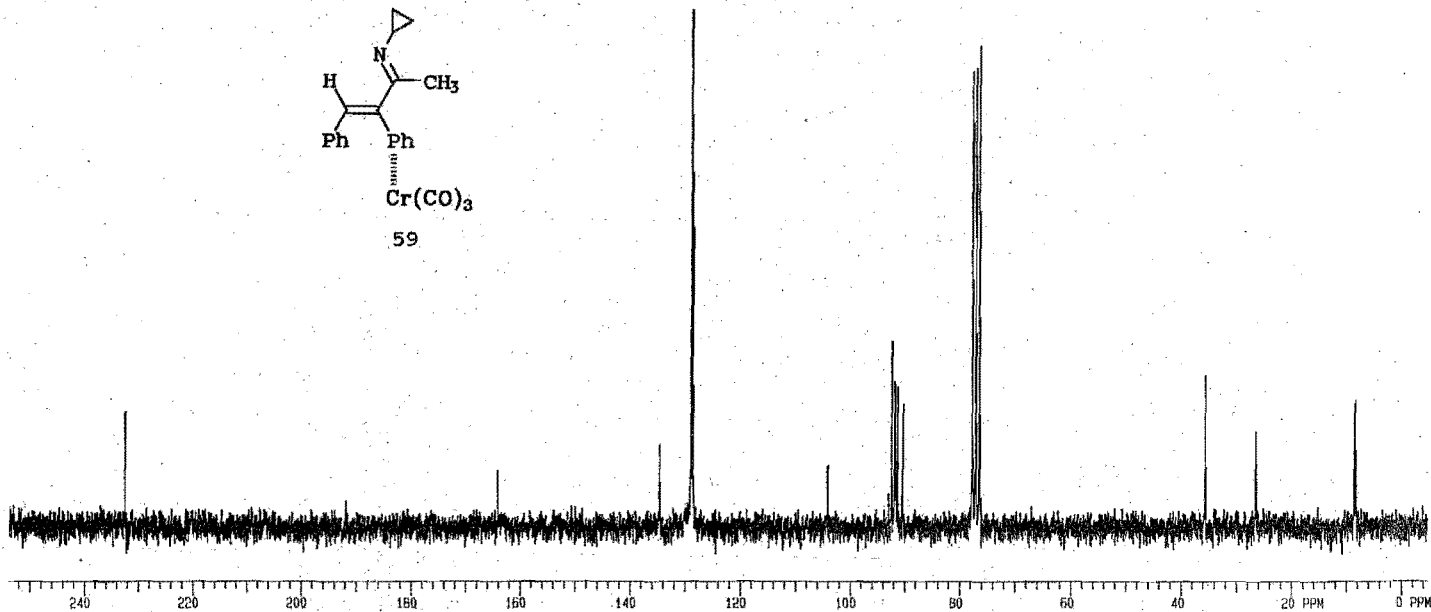
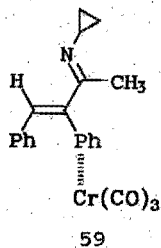


ESPECTRO XV.- RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 59.

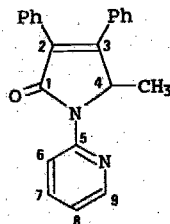
ALVAREZ JMGF

I.N.A.N. INSTITUTO DE QUÍMICA

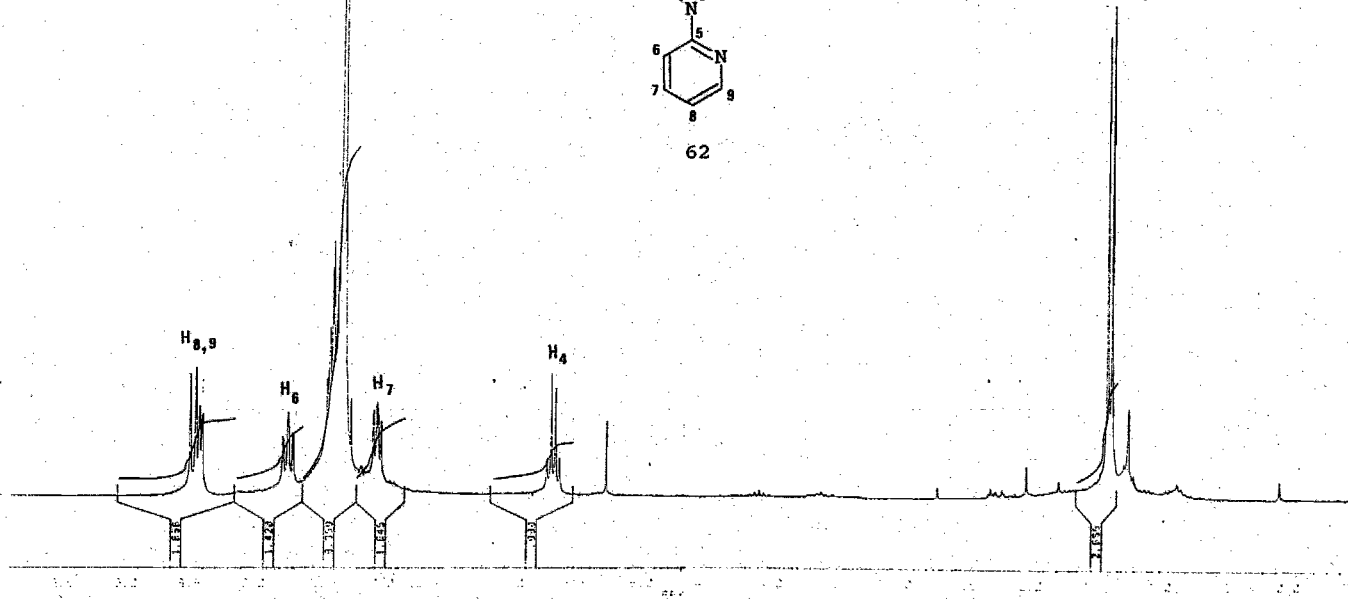
ESPECTRO XVI.- RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 59.

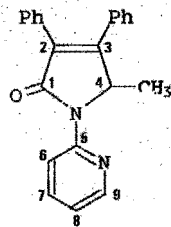


ESPECTRO XVII.- RMN¹H (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 62.



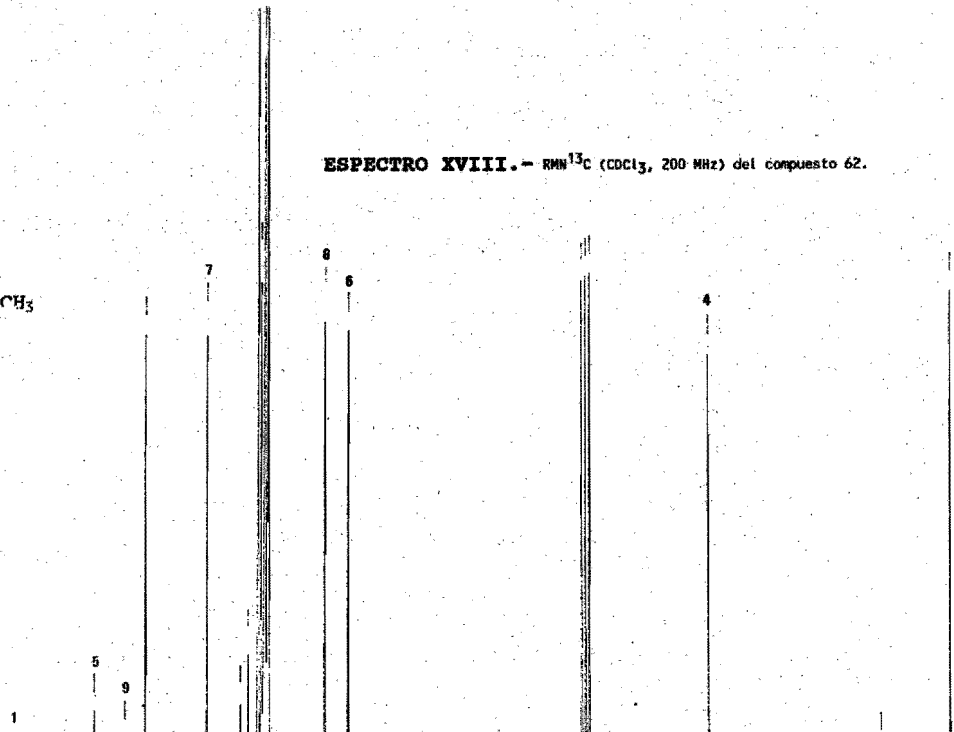
62





62

ESPECTRO XVIII. - RMN¹³C (CDCl₃, 200 MHz) del compuesto 62.



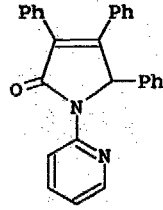
% TRANSMITTANCE

58 69 80 91 102

3690.325

3093.2906

ESPECTRO XIX. - IR (CHCl₃) del compuesto 63.



63

1947.257

1808.214

1567.202

1477.901

1436.636

1307.229

1255.611

1237.526

1177.952

1152.322

1084.0728

1066.419

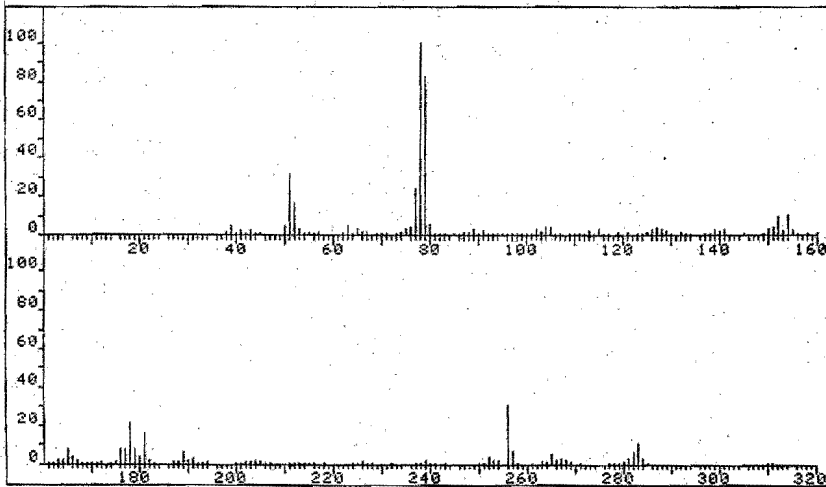
969.828

911.669

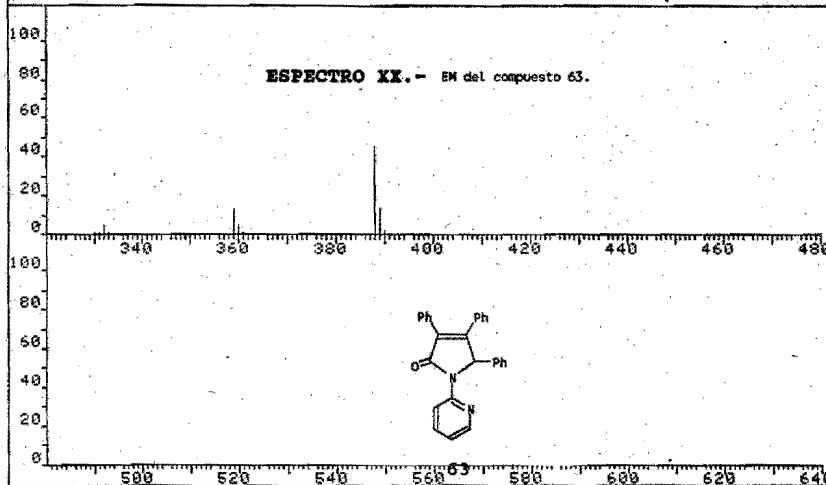
878.825

813.776

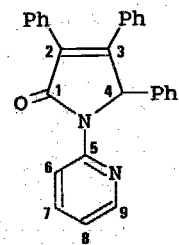
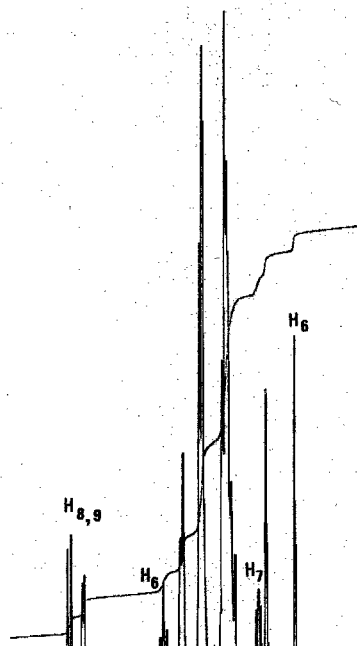
FRN 5006	SPECTRUM 23	RETENTION TIME 1.6
LARGST 4: 78.1, 100.0	79.1, 82.3	388.2, 45.3 51.1, 31.7
LAST 4: 388.2, 45.3	389.2, 14.2	390.2, 1.8 534.3, .5
		PAGE 1 Y = 1.00



FRN 5006	SPECTRUM 23	RETENTION TIME 1.6
LARGST 4: 78.1, 100.0	79.1, 82.3	388.2, 45.3 51.1, 31.7
LAST 4: 388.2, 45.3	389.2, 14.2	390.2, 1.8 534.3, .5
		PAGE 2 Y = 1.00

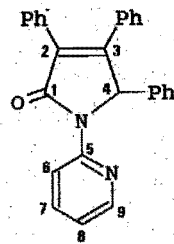


U.N.A.M. Instituto de Química
MoTA
OBSERVE H1



63

U.N.A.M. Instituto de Química
MoIA



63

