

2 E. No. 95



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“SINTESIS DE COMPLEJOS DEL TIPO $M(CO)_4L$
Y ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD CATALITICA EN
REACCIONES DE DESOXIMACION”



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

P R E S E N T A :

DANIEL RIVERO VAZQUEZ



MEXICO, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE.

	Pág.
1.- Objetivo.....	4
2.- Introducción.....	5
3.- Generalidades:	
a).- Catálisis.....	8
b).- Complejos con ligantes aceptores π	19
c).- Hexacarbonilos metálicos.....	38
d).- Oximas.....	40
e).- Desoximación.....	46
4.- Parte experimental:	
a).- Síntesis de complejos.....	52
b).- Pruebas catalíticas.....	55
5.- Resultados y discusión.....	56
.- Espectros de IR y RMN (^1H).....	61
.- Gráficas.....	66
6.- Conclusiones.....	70
7.- Bibliografía.....	71

OBJETIVO:

Sintetizar complejos del tipo $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$, ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$) y estudiar su posible actividad catalítica en la reacción de desoximación, llevando a cabo el estudio en función de la relación estructura-propiedad.

A pesar del extenso trabajo hecho por R. Bruce King^{(1), (40)} sobre la química de los ligantes monodentados fuertemente π -aceptores, el desarrollo de los ligantes quelatantes fuertemente π -aceptores ha recibido relativamente poca atención, aún cuando el efecto quelato puede añadir una considerable estabilidad a los complejos resultantes de metales de transición con estados de oxidación bajos. La investigación hecha en el presente trabajo, pretende contribuir al desarrollo de la química de coordinación de ligantes quelatantes con propiedades π -aceptoras, suficientemente fuertes para estabilizar derivados cerivalentes de metales de transición, así como el contribuir en la determinación de la posible actividad catalítica de los complejos $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{Cr}$), actividad catalítica que será estudiada en fase homogénea, por la importancia que representa poder realizar reacciones con un bajo gasto de energía y tiempo mínimo de operación, obteniendo el mayor rendimiento posible, lo cual puede lograrse usando el catalizador adecuado.

INTRODUCCION.

R. B. King y T. W. Lee^① han reportado la preparación de complejos mononucleares metal-carbonilo, siendo el metal Cr, Mo y W, con ligantes del tipo $\text{RN}-(\text{PF}_2)_2$, (R = CH_3^- , C_6H_5^-).

Estos complejos son preparados por la reacción entre el compuesto $(\text{NBD})\text{M}(\text{CO})_4$, (M = Cr, Mo y W), con ligantes del tipo $\text{RN}-(\text{PF}_2)_2$ (R = CH_3^- , C_6H_5^-), dando los correspondientes complejos $\text{RN}(\text{PF}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$ o el complejo monometálico $(\text{RN}-(\text{PF}_2)_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$, (M = Cr, isomero trans, M = Mo, W isomero cis), dependiendo de las condiciones de reacción. Esta reacción se puede llevar a cabo en un sistema cerrado haciendo reaccionar los reactivos directamente en vacío por espacio de 5 días, destilando posteriormente para separar el producto, o se puede llevar a cabo la reacción en un sistema anhidro que puede ser hexano o pentano, siendo el tiempo de reacción de unas cuantas horas. (De 5 a 24 horas, dependiendo del ligante usado).

Reacciones similares han sido catalizadas usando luz UV, obteniéndose el desplazamiento de los 6 grupos CO del carbonilo metálico. ^{④①}^{④①}

Cuando se puso a reaccionar el ligante $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2$ con el compuesto $(\text{NBD})\text{M}(\text{CO})_4$, (M = Cr, Mo), se obtuvieron en este trabajo los complejos mononucleares $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$, (M = Cr, Mo), que son similares a los sintetizados por R. B. King y T. W. Lee.

Complejos de este tipo son interesantes por las siguientes razones:

1.- Complejos análogos de los correspondientes metales de transición 3d, 4d y 5d son potencialmente aprovechables, por medio de ellos se provee una posibilidad para evaluar los efectos y las propiedades de la unión $\text{RN}-(\text{PCl}_2)_2$ -metal conforme se - - aumenta el número atómico de los elementos.

2.- La rigidez del puente $\text{RN}-(\text{PCl}_2)_2$ puede hacer posible - la unión con metales del grupo VI B, teniendo un número simétrico de ligantes CO en cada átomo metálico.

Las estructuras de compuestos derivados de etilamino-bisdi fluorofosfina, $\text{Et-N}-(\text{PF}_2)_2$, recientemente han sido sintetizados, así como los complejos del tipo $\text{Et-N}-(\text{PF}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$. Por lo que este proyecto se dirigió a la preparación de complejos mononucleares metal-carbonillo (Metal = Cr, Mo), conteniendo ligantes del tipo $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2$, para estudiar la posible actividad catalítica de estos complejos.

La catálisis de reacciones orgánicas, por complejos solubles de metales, tiene amplia aplicación en la síntesis de sustancias tanto a nivel laboratorio como a nivel de la industria química; los complejos solubles, especialmente los de metales de transición son ampliamente usados en la industria para catalizar la síntesis de compuestos orgánicos. En 1977 aproximadamente 8 millones de toneladas de compuestos orgánicos fueron - producidos en Estados Unidos de Norteamérica por procesos catalizados en fase homogénea. En base a los descubrimientos sobre la catálisis con complejos solubles de metales de transición, - se ha podido mejorar algunos procesos industriales. La mayor -

virtud de la catálisis homogénea, que se aprovecha en la industria, es su selectividad así como la habilidad para producir productos puros con alto rendimiento.

Estas características son muy importantes en la preparación de productos farmacéuticos y poliméricos extremadamente puros. Muchos procesos ilustran esta selectividad, por ejemplo: la hidrogenación de olefinas proquirales para producir un isomero óptico con un rendimiento del 90%. Posteriormente este proceso se ha usado comercialmente para producir L-Dopa, la cual es usada en el tratamiento del llamado mal de Parkinson. Por la importancia que tiene el efecto catalizador de los complejos solubles de metal, en fase homogénea, se estudia la actividad catalítica de los complejos sintetizados, en reacciones de desoximación.

CATALISIS.

Es un hecho bien conocido, que la velocidad de muchas reacciones cambia al introducir ciertas sustancias diferentes de los reactivos que aparecen en la ecuación estequiométrica del proceso, por ejemplo: los hidrocarburos no saturados se hidrogenan en presencia de metales de transición. En estos procesos, las sustancias "extrañas" añadidas permanecen sin alteración y pueden usarse otra vez.

Cualquier sustancia que modifica la velocidad de una reacción química (aumentando o disminuyéndola), sin que varíe el valor de la constante de equilibrio, y sin que dicha sustancia sufra ningún cambio neto, se denomina catalizador y el fenómeno en sí se denomina catálisis.

En términos de la teoría de las velocidades absolutas de reacción, la función de un catalizador es disminuir la energía libre de activación (ΔG^\ddagger). Algunos catalizadores logran esto ayudando a que los reaccionantes alcancen básicamente el mismo complejo activado que se formaría sin catalizador, pero la mayoría de ellos parecen suministrar una especie de camino diferente, en el que se encuentran temporalmente implicados y que posee una menor energía libre.

La catálisis puede ser homogénea o heterogénea, dependiendo de si el catalizador forma una sola fase con los reactivos o constituye una fase separada. En la catálisis homogénea se encuentran dos clases: catálisis homogénea en fase gaseosa y catá

lisis homogénea en fase líquida, el primer caso es poco usado, - siendo la de fase líquida la de mayor aplicación.

Características de la catálisis homogénea.

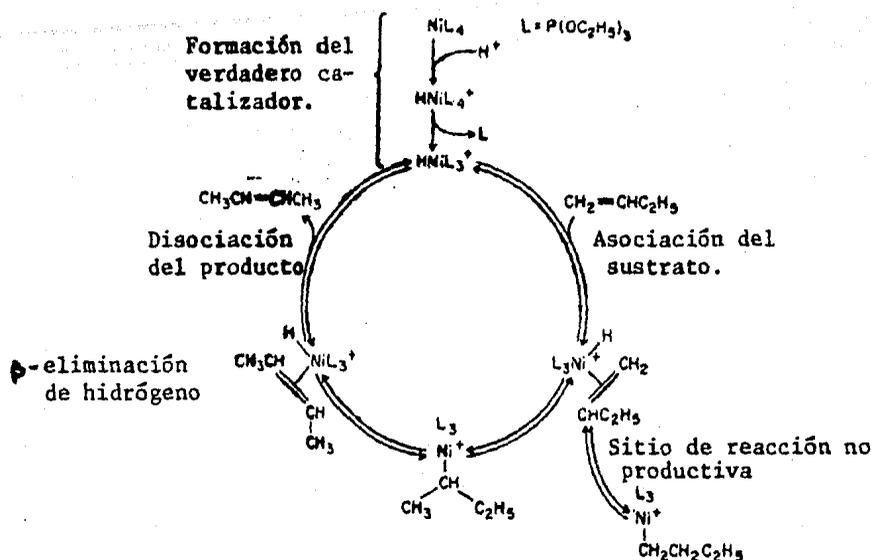
Las características esenciales de una reacción catalizada, son las mismas independientemente de si el catalizador es soluble o insoluble.

a).- El efecto de un catalizador es puramente cinético. Un catalizador no puede hacer una reacción favorable, si termodinámicamente está impedida, pero sí puede acelerar dramáticamente una reacción permitida por proveer un camino con una menor energía de activación.

b).- Las entidades catalíticas funcionan de una manera - cíclica, a través de una serie de reacciones que se repiten cada x tiempo, transformando un sustrato a la molécula deseada.

c).- Las especies con actividad catalítica, no necesariamente son los mismos compuestos que han sido puestos dentro de la mezcla de reacción como "catalizadores". Muchas transformaciones del catalizador original pueden ocurrir. Las reacciones precatalíticas a menudo dan un aumento en el período de inducción antes de que la catálisis propiamente dicha comience.

Estos puntos son ejemplificados en la isomerización de 1-buteno a 2-buteno, catalizado por una solución de $\text{Ni}(\text{P}(\text{OEt})_3)_4$ y medio ácido. El mecanismo de la isomerización, se describe en la siguiente figura:



Esquema no. 1

La transformación del catalizador original NiL_4 al verdadero catalizador $(HNiL_3)^+$, tiene lugar en dos pasos como se muestra en la parte superior de la figura. La naturaleza cíclica del proceso catalítico es indicado al escribir las ecuaciones para la reacción con el sustrato orgánico (1-buteno) en la notación de reloj de Tolman⁽⁴⁾. A través de una serie de 4 reacciones y 3 intermediarios se desarrolla la secuencia completa para la isomerización de una molécula de 1-buteno y la regeneración de la especie catalítica.

Dos pares de transformaciones organometálicas tienen lugar en el proceso: asociación-disociación de un ligante e inserción de la olefina- β eliminación de hidrógeno.

Este ciclo catalítico para la isomerización de olefinas -

ilustra la regla de los 16- y 18 electrones, que será expuesta más adelante. En la figura los intermediarios con 16 electrones aparecen en las posiciones 6 y 12 de un reloj. Los intermediarios con 18 electrones son los de las posiciones 3 y 9 del círculo de un reloj. Esta combinación de intermediarios con 16 y 18 electrones es común para reacciones catalizadas por complejos metálicos del grupo VIII y VI.

Los átomos de los metales de transición tienen un orbital s, tres p y cinco d que poseen características geométricas y energéticas apropiadas para la unión con ligantes. En muy pocos casos estos nueve orbitales permiten la formación de unión a nueve ligantes, un extraordinario ejemplo, es el complejo $\text{ReH}_7(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ el cual tiene siete enlaces covalentes R-H y dos uniones de coordinación P--Re. Las uniones de coordinación son formadas por la donación de un par de electrones del ligante fosfinico a un orbital vacante del átomo de Re, y la unión Re-H es similar a la unión C-H del metano. Esto ilustra el hecho de que un ion metálico puede unirse con ligantes de ambas formas, por covalencia y por coordinación. Mucha de la magia de la catálisis descansa en esta versatilidad. La coordinación a un ion metálico produce cambios en la distribución de los electrones en el ligante que se compleja, como el caso de la interacción de CO y una olefina, ambos en la esfera de coordinación de un metal de transición. Estos cambios modifican la reactividad del ligante algunas veces de manera dramática.

La observación de que los nueve orbitales externos de un

metal de transición pueden acomodar 18 electrones, dio lugar a la regla de los "18 electrones" o "regla del gas noble" para predecir la estabilidad de los complejos. Esta regla fue aplicada en principio a los carbonilos metálicos;^③ un compuesto será estable cuando la suma de los electrones de valencia del átomo metálico y los donados por el ligante, sea igual a los de un átomo de gas noble. Por ejemplo, en $\text{Cr}(\text{CO})_6$, el cromo provee 6 electrones y los ligantes de monóxido de carbono donan 12 para un total de 18 electrones. Por conveniencia usualmente se omiten los electrones de los orbitales de capas interiores, y únicamente se cuentan los electrones que ocupan los orbitales externos del átomo metálico. Si se añaden en el ejemplo anterior los 18 electrones del centro del Cr, el átomo metálico está rodeado por 36 electrones, una configuración estable similar a la del Kr.

Cuando el átomo metálico tiene los nueve orbitales ocupados, se dice que tiene una coordinación saturada. El ataque en el átomo metálico por un nucleófilo adiciona electrones a un orbital atómico de alta energía del metal o a un orbital molecular de anti-unión y esto no es favorable energéticamente. De aquí, que la reacción de sustitución del ligante usualmente procede por un mecanismo de tipo $\text{S}_{\text{N}}1$, similar al proceso llevado a cabo en compuestos orgánicos. Generalmente un ligante se disocia creando una "insaturación coordinativa" del complejo que rápidamente se unirá a otro ligante potencial.

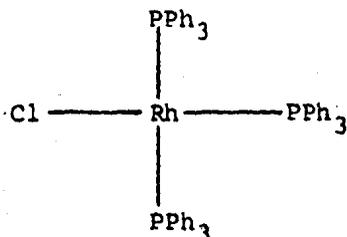
La generalidad de los procesos de disociación-asociación -

del ligante, condujo a formular la regla de los 16- y 18 electrones⁽⁴⁾; para la reactividad de los complejos de metales de transición. Esta regla es bastante usada en el discernimiento del camino seguido en la catálisis homogénea. Básicamente, la regla de los 16- y 18 electrones pronostica que la reacción catalítica puede proceder por una serie de pasos de disociación-asociación del ligante, en la cual el intermediario tendrá alternativamente 16 y 18 electrones.

La molécula de hexacarbonilo de cromo, como se pronosticó por la regla de los 16- y 18 electrones, es bastante resistente al ataque nucleofílico S_N2 . Aquí la sustitución es solo ligeramente dependiente de la concentración de trifenilfosfina⁽⁵⁾. (Los complejos análogos de molibdeno y wolframio, $Mo(CO)_6$ y $W(CO)_6$, son más susceptibles a un ataque nucleofílico por el mecanismo S_N2 , debido al tamaño del átomo metálico)⁽⁶⁾. El mejor camino para la sustitución, es la disociación de un ligante CO, dando la molécula reactiva $Cr(CO)_5$. Este compuesto con 16 electrones en los orbitales externos rápidamente se une a una molécula que pueda donar dos electrones, para dar un compuesto estable con 18 electrones en los orbitales externos. El proceso de disociación tiene alta energía de activación, pero la disociación puede ser promovida convenientemente por fotólisis⁽⁷⁾. El intermediario postulado $Cr(CO)_5$ fue caracterizado espectroscópicamente en matrices de gas noble.⁽⁸⁾

Similares combinaciones de 16 y 18 electrones ocurren en muchas reacciones catalíticas como se ilustró al principio.

Hay muchas excepciones a la regla de 16- y 18 electrones. Una excepción sobresaliente son los complejos cuadrados planos de Rh (I), Pt (II) y Au (III). Estos complejos con 16 electrones en sus orbitales externos son considerablemente estables, y reaccionan por disociación para dar un complejo lábil de 14 electrones. Un ejemplo sobresaliente es el llamado complejo de Wilkinson, el cual es quizás el más versátil. Tiene una estructura cuadrada plana.⁹



El enlace Cl-Rh, puede ser visualizado como una unión covalente normal, y las tres uniones P--Rh son formadas por la donación de un par de electrones del fósforo al rodio. El mejor camino para las reacciones de este compuesto involucra la disociación de un ligante trifenilfosfina para dar un intermediario altamente reactivo con 14 electrones en los orbitales exteriores.¹⁰

La utilidad de los complejos de metales de transición en la catálisis, descansa no solamente en la existencia de orbitales d, sino también en la adecuada simetría de éstos, para poder unirse con los diferentes ligantes.

La combinación de los orbitales d, con los orbitales p y s externos, permite que puedan asumir una gran variedad de formas y orientaciones. (La unión covalente entre el átomo metálico y el ligante como un grupo alquilo, hidrógeno o halógeno, es simi

lar a la que tiene lugar en compuestos orgánicos). La diferencia más importante descansa en la unión de coordinación entre el orbital molecular del ligante y el orbital atómico metálico. En los complejos metálicos la simetría de los orbitales es muy importante para la estabilidad de la unión de coordinación.

El punto anterior podría ilustrarse por medio de la interacción entre un átomo metálico y una oxima como ligante. La oxima es una base débil que interacciona con ácidos fuertes y puede actuar como un donador de electrones a un orbital metálico vacío. Un orbital lleno, localizado en el átomo de nitrógeno puede donar su par de electrones a un orbital vacío del metal. La transferencia de la densidad electrónica al metal es pequeña, aumentada por una unión de retrocoordinación. El orbital (d) lleno del metal tiene la simetría apropiada para donar electrones a el orbital vacío π_g de la molécula de nitrógeno de la oxima. Esta interacción es significativa, siempre que la oxima no reaccione como un nucleófilo fuerte, similar al CH_3^- ó RS^- . Como se explica más adelante, estas dos uniones se sinergizan, produciendo una unión M-N fuerte, aunque cada una de las uniones es débil en ausencia de la otra.

La efectividad de un complejo metálico como catalizador, depende en gran medida de la interacción y colocación de los ligantes alrededor del átomo metálico central. Un ejemplo clásico es el llamado "efecto trans" o "influencia trans"⁽¹⁰⁾, por el cual un ligante hace lábil a otro que está en posición trans en un complejo octaédrico o cuadrado plano. Por ejemplo, en el -

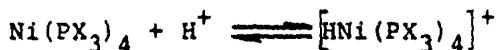
llamado complejo de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, la distancia trans Rh-P a un ligante trifenilfosfina es 0.1 \AA más larga que la distancia trans al ligante cloro. La interacción entre ligantes ocurre por dos mecanismos generales: 1.- Los efectos electrónicos que son transmitidos vía la unión metal - ligante. 2.- Los efectos estéricos que son mayores en complejos que contienen ligantes voluminosos.

El efecto electrónico es evidente en el alargamiento de la unión Rh-P en el llamado complejo de Wilkinson. No obstante los efectos estéricos ⁽¹¹⁾ son evidentes en este compuesto, puesto que los cuatro ligantes son arrojados fuera del plano, por el volumen de los ligantes trifenilfosfina.

Las características electrónicas de los catalizadores para reacciones de olefinas y dienos, generalmente difieren grandemente de las características de los complejos que catalizan reacciones de oxidación. Aunque hay algunas excepciones, los catalizadores para hidrogenación, dimerización y carbonilación de olefinas tienden a ser complejos de valencia baja que son estabilizados por ligantes aceptores π . De esta clase de ligantes son el CO, N_2 , fosfinas, etc. Los catalizadores para reacciones de oxidación usualmente son iones con valencia alta, que contienen ligantes no aceptores π tales como el agua, alcoholes, aminas, etc. Estos ligantes se unen al metal por una unión donadora σ .

Dentro de la serie de ligantes PX_3 , se observa una gran diferencia en sus características de unión al metal. Las trial-

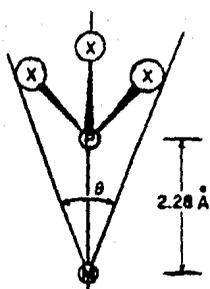
quilfosfinas son esencialmente ligantes donadores σ , que transfieren una gran densidad electrónica al átomo metálico. En el extremo opuesto PF_3 , es un fuerte aceptor de densidad electrónica, similar al CO. Características intermedias son observadas en ligantes trifenilfosfina y $\text{P}(\text{OR})_3$. Estos efectos se acumulan cuando varios ligantes similares están unidos al átomo metálico como en $\text{Ni}(\text{PX}_3)_4$. El efecto es ilustrado en la reacción de protonación de este complejo:



(La reacción de protonación es importante para generar la unión M-H, como se observa en el esquema número 1).

Cuando el ligante es trialquilfosfina, existe una alta densidad electrónica en el átomo de níquel que comienza a convertirlo en una base fuerte ⁽¹²⁾. En contraposición el complejo $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$, no muestra una basicidad significativa. Los complejos de trialquil y triarilfosfina son protonados por varios ácidos minerales, congruente con la existencia de un intermediario de alta densidad electrónica en el metal. ⁽¹³⁾

Los efectos estéricos no son fácilmente cuantificables desde el punto de vista experimental, pero son importantes en la actividad del catalizador, como lo son los efectos electrónicos. Una forma útil para determinar el efecto del volumen de un ligante, es la medición del llamado "ángulo del cono", el cual se observa en la figura siguiente:



Método de medición del llamado "ángulo del cono θ " de un ligante PX_3 unido al átomo metálico. (2)

La magnitud del llamado "ángulo del cono", es una medida - - aproximada del espacio ocupado - - por el ligante en la esfera de - - coordinación del metal. Este "ángulo del cono" para el ligante - $P(OMe)_3$ es 107° que es adecuado - para un arreglo tetraédrico en - $Ni(P(OMe)_3)_4$, en tanto que el ligante tri-*o*-tolilfosfina con un - "ángulo de cono" de 165° , está considerablemente distorsionado en complejos análogos. En efecto $Ni(P(O-o-tol)_3)_4$, se disocia - espontáneamente a temperatura ambiente para formar - - - - $Ni(P(O-o-tol)_3)_3$. La efectividad catalítica de estos complejos - es ampliamente atribuida a la facilidad con que se forma el complejo insaturado coordinativamente.

De manera similar, el mejor camino en reacciones donde se usa el llamado complejo de Wilkinson $RhCl(PPh_3)_3$ como catalizador involucra la disociación de un ligante trifenilfosfina, tal reacción es promovida por el volumen de la fosfina la cual tiene un "ángulo de cono" de 145° .

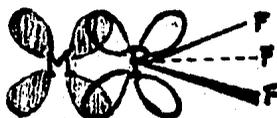
De lo expresado anteriormente puede observarse que el fenómeno catalítico en fase homogénea con complejos de metales de transición depende de una serie de factores que deben tomarse en cuenta para el estudio del mismo.

COMPLEJOS CON LIGANTES

ACEPTORES π .

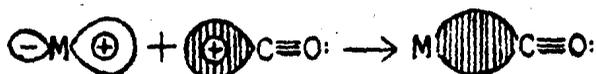
La química de coordinación de los metales de transición en estados de oxidación bajos, cero y aún negativos se ha desarrollado extensamente durante las pasadas dos décadas, y se vuelve cada vez más importante a causa de las aplicaciones de los complejos metálicos en la catálisis homogénea.

La preparación de complejos estables de metales de transición en estados de baja oxidación depende en una gran parte del uso de ligantes π -aceptores (por ejemplo de enlace de retro-coordinación), los cuales pueden retirar densidad electrónica - al átomo del metal por medio del traslape de orbitales d metálicos con orbitales del ligante apropiado de simetría π^* de antienlace. Ejemplos de ligantes de este tipo incluyen al CO⁽¹⁴⁾ y a los isocianuros orgánicos⁽¹⁵⁾, los cuales tienen orbitales π^* de antienlace apropiados y al trifluoruro de fósforo,⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ en el cual los orbitales 3d vacíos pueden jugar un papel análogo - al representado esquemáticamente abajo:



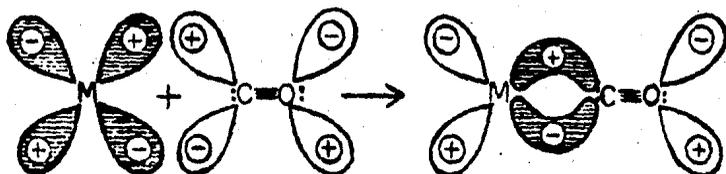
La unión aceptada para el metal-carbonilo⁽¹⁸⁾, puede ejemplificarse considerando la formación de un octaedro, en la unión metal-carbonilo; por ejemplo el $\text{Cr}(\text{CO})_6$. La formación de la - -

unión envuelve ambas coordinaciones: unión σ , en la cual, el par de electrones de no enlace del átomo de carbono interaccionan con el orbital metálico vacío, y la unión π de el metal \rightarrow ligante, en el cual los orbitales metálicos d llenos, -



Formación de la unión σ $\text{CO} \rightarrow \text{M}$

interaccionan con orbitales vacíos π^* de antiunión de los grupos CO.



Unión de retroceso



Los dos tipos de unión se refuerzan mutuamente, son sinérgicos. La carga removida del metal a través de la unión π de retroceso, facilita la formación de la unión σ , al tiempo que la carga donada a el metal facilita posteriormente la unión de retrocoordinación.

Los carbonilos-metálicos del grupo VI B, y sus productos de sustitución con varios ligantes de coordinación, obedecen a la regla de Sidgwick, ⁽¹⁸⁾ tienen la configuración electrónica del siguiente gas noble y son diamagnéticos. La base de esta regla es la tendencia del átomo metálico a utilizar sus orbitales de

valencia, nd , $(n+1)s$ y $(n+1)p$, en la mayor extensión posible, en la formación de enlaces con los ligantes. El ligante aceptor más importante es el monóxido de carbono. Muchos complejos de carbonilos y sus derivados son muy importantes desde el punto de vista estructural e importantes en la industria en reacciones catalíticas y otras.

Las fluorofosfinas tienen una interesante habilidad para formar complejos, y esta fué encontrada en los primeros estudios realizados por Chatt⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾ en complejos de trifluorofosfina-platino (II). Esto se aclaró con los primeros trabajos de los complejos con $(PtF_2.PF_3)_2$ ⁽²¹⁾ y simultáneamente con la síntesis de $Ni(PF_3)_4$ ⁽²²⁾ hecha por Wilkinson, sugiriendo que la trifluorofosfina y el monóxido de carbono tienen algunas características similares como ligantes. El gran número de compuestos carbonílicos derivados de metales de transición refleja el gran interés en el CO como ligante, así como en la trifluorofosfina y fluorofosfina, por la cantidad de complejos que se han sintetizado con estos ligantes.

La presencia de la alta electronegatividad de los átomos de fluor sobre el fósforo, en la trifluorofosfina, disminuye significativamente la habilidad del fósforo para donar el par de electrones a un átomo aceptor o molécula, comportándose como una base débil. Las propiedades donadoras mejoran considerablemente si uno o más átomos de fluor son reemplazados por otros grupos, por ejemplo en Me_2NPF_2 . Si se substituyen los átomos de fluor por átomos de cloro, el par de electrones del fósforo que

de ser donado con más facilidad, puesto que el Cl es menos electronegativo que el F.

Las fosfinas PX_3 (X = alquilo, arilo, RO-, halógeno), exhiben una preferencia distinta para la coordinación con los metales pesados del grupo VIII. Las fosfinas son consideradas bases débiles,⁽²³⁾ y por lo tanto están listas para coordinarse con ácidos débiles, por ejemplo iones de metales del grupo VIII y con otros metales de transición en estados de oxidación bajos o cero.

La unión en tales complejos se debe a la contribución de una unión σ , por la donación de un par de electrones del fósforo a el orbital vacío del átomo o molécula aceptor y por la unión $d\pi - d\pi$, que involucra la donación de electrones de los orbitales d metálicos (ocupados) a el orbital 3d del fósforo.⁽²⁴⁾

La importancia del enlace π en los complejos de metales de transición con fosfinas, en los estados de oxidación más comunes de los metales de transición, ha sido cuestionado,⁽²⁵⁾ y el débil carácter del ligante fósforo atribuido a los efectos de la unión σ . Sin embargo, notamos que la unión $d\pi - d\pi$ es significativamente importante en los complejos metal-fluorofosfina, tomando en cuenta la presencia de la electronegatividad de los átomos de fluor, los cuales aumentan la retrocoordinación de los electrones del metal, por la menor energía de los orbitales 3d del fósforo. Esto es importante cuando el metal se encuentra en estados de oxidación bajos o cero.

El amplio intervalo de estabilidad térmica de los complejos de fluorofosfina con metales de transición en estados de oxidación bajos, el cual está en contraste con la no existencia de compuestos análogos conteniendo trifluoruro de nitrógeno, es una base para la unión π teórica; otras evidencias citadas en favor de esta unión, incluyen el bajo momento dipolo mostrado por $\text{cis-Pt}(\text{PF}_3)_2\text{Cl}_2$ ⁽²⁶⁾. El fracaso para obtener complejos de fluorofosfinas con metales de transición en estados de oxidación mayor de 2, y la observación de que la frecuencia de alargamiento del P - F, en complejos de metal-fluorofosfina, con el metal en estado cerovalente, ⁽²⁷⁾ y el complejo hidruro- o halógeno trifluorofosfina-metal, ⁽²⁸⁾ ocurre en números elevados de longitud de onda, en comparación con los ligantes libres, correspondiendo los valores en complejos de fluorofosfinas, a los de bases fuertes, por ejemplo: $\text{M}(\text{PF}_3)_n\text{L}_{4-n}$ (M=Ni, Pt, L = AR₃, A = N, P, As, Sb).

Esto fué explicado por Kruck, ⁽²⁹⁾ quien sugirió que la unión $p\pi - d\pi$ en el F \rightarrow P es reforzada cuando no está coordinado el PF₃, menospreciándose cuando el ligante se une a un metal cerovalente. La donación en la unión σ , lleva a una disminución en la densidad electrónica del fósforo, afectando la unión del metal al fósforo $d\pi - d\pi$, haciendo que sea estable.

Cuando el metal tiene carga negativa, por ejemplo en aniones, $(\text{M}(\text{PF}_3)_4)^-$ o en complejos de metal-fluorofosfina, que tienen un sustituyente, que es un donador fuerte, la unión π en el metal \rightarrow fósforo es incrementada, disminuyendo el componen-

te π - $d\pi$ de la unión $P \rightarrow F$.

La facilidad de sustitución en los complejos metal-fluorofosfina, está relacionada con las características σ - donadora y π -aceptora del ligante sustituyente, siendo solamente, los ligantes con una gran habilidad π - aceptora (por ejemplo: CO, fosfinas), los que pueden desplazar completamente las fluorofosfinas coordinadas, mientras que las aminas terciarias, arsinas y estibinas normalmente dan productos de sustitución parcial.

La habilidad de coordinación es similar para el CO y la trifluorofosfina, cuando se unen a metales de transición, esto se ilustra con los estudios de espectroscopia de masas, hechos al $HCo(PF_3)_x(CO)_{4-x}$, los cuales muestran que las energías de unión de Co-CO y Co- PF_3 , ambas son 56 ± 15 Kcal⁽³⁰⁾. A lo largo de la serie $x = 4 \rightarrow 0$, el ΔH de formación de los complejos, progresivamente es más negativo, alrededor de 200 Kcal/mol, el cual es aproximadamente el calor de formación del PF_3 y CO. Resultados similares se obtuvieron para el Ni⁽³¹⁾. El PF_3 y ciertas fluorofosfinas son de los pocos ligantes monodentados que pueden desplazar completamente al CO de carbonilos metálicos. (lo cual depende de la similitud entre CO y R_nPF_{3-n}).

La gran estabilidad de complejos con ligantes bidentados, comparada con la de los correspondientes complejos conteniendo el similar ligante monodentado, es bastante conocida.⁽³²⁾ Sin embargo el diseño de ligantes quelatantes que contengan múltiples sitios donadores, fuertemente π -aceptores, presenta claras dificultades, el monóxido de carbono no tiene posibilidad de in--

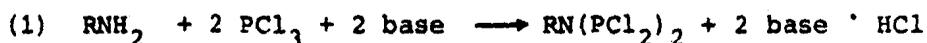
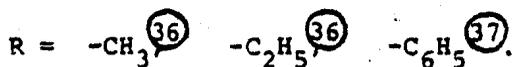
corporarse a un ligante polidentado. Los isocianuros de alquilo y arilo, por otra parte, pueden incorporarse en un ligante polidentado usando los grupos alquilo o arilo. Así, un ligante como $\text{CN-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NC}$ contiene dos grupos donadores isocianuro. ⁽³³⁾ Sin embargo la hibridación casi lineal de los átomos de carbono del isocianuro, impiden que funcione como un ligante quelatante con dos sitios donadores, que son fuertemente π -aceptores, excepto en anillos de quelatos macrocíclicos. ⁽³⁴⁾

Estas consideraciones, más bien rudimentarias, sugirieron que el acercamiento más promisorio a los ligantes quelatantes fuertemente π -aceptores, que contengan varios sitios donadores, sería el diseño de una polifluorofosfina que contenga varias unidades donadoras PX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$), situados de manera que dos o más de estos átomos de fósforo trivalente puedan unirse únicamente a un átomo de un metal de transición.

En este enlace, la electronegatividad del puente que separa a los donadores PF_2 , sería máxima. Esto sugiere puentes de fluoro-carbono entre los grupos donadores PF_2 , para maximizar las propiedades π -ceptoras del fósforo, y de aquí la habilidad de los ligantes para estabilizar estados de oxidación bajos del metal de transición. Morse E Morse, ⁽³⁵⁾ prepararon un ligante bidentado de este tipo el $\text{F}_2\text{P-CF}_2\text{-CF}_2\text{-PF}_2$, por medio de adición fotoquímica de P_2F_4 al doble enlace carbono-carbono del tetrafluoro etileno. Sin embargo, la dificultad de desarrollar esta reacción en gran escala, aunada a los rendimientos bajos (aproximadamente 10%) hace al $\text{F}_2\text{P-CF}_2\text{-CF}_2\text{-PF}_2$, no disponible en

cantidades suficientes para un estudio detallado de su química de coordinación con metales de transición. Además, en general, los ligantes con un puente de carbono que separa los sitios donadores PF_2 , preparados en la reacción de P_2F_4 con olefinas parecen, ser inestables a temperatura ambiente ⁽²⁴⁾ restringiéndose así las condiciones bajo las cuales puedan usarse para reacciones preparativas con derivados de metales de transición.

Por lo anteriormente expuesto, se dirigieron los estudios en la química de coordinación a las alquil amino bis(difluorofosfinas) $\text{RN}-(\text{PF}_2)_2$ (R=alquilo); tales ligantes son rápidamente accesibles en cantidades de 100 g o más, por medio de una síntesis sencilla de 2 etapas, desarrollada por Nixon y colaboradores, usando aminas primarias, tricloruro de fósforo, y trifluoruro de antimonio, como materias primas, según la ecuación 1 y 2.



La preparación de $\text{RN}-(\text{PCl}_2)_2$, como se observa, requiere de una sola etapa, lo que hace que este ligante sea disponible con más facilidad, que el ligante $\text{RN}-(\text{PF}_2)_2$.

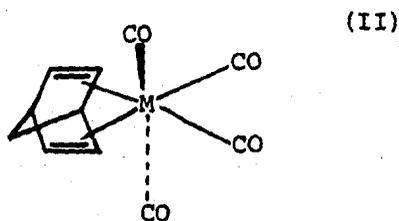
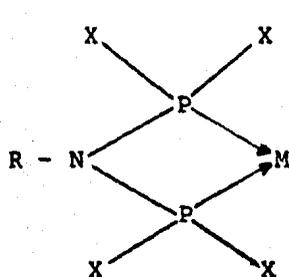
Las siguientes características, de este esquema de síntesis son de interés:

...

1.- La piridina o lógicamente una amina terciaria pueden usarse como base en el primer paso (ecuación 1). Alternativamente, la base puede ser omitida completamente y la amina primaria introducida como clorhidrato, a condición de que se usen condiciones de reacción relativamente vigorosas. (Por ejemplo: reflujo en tetracloroetano, p.eb. 146°C, durante 10 días).

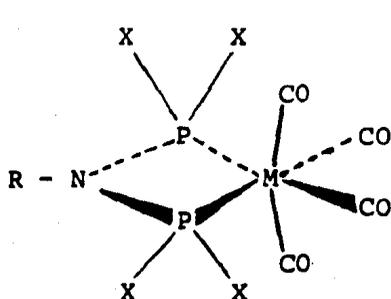
2.- La reacción falla si el grupo R de la amina primaria es demasiado voluminoso, (por ejemplo: isopropilo⁽³⁷⁾, terbutilo⁽³⁷⁾ y neopentilo). Estas aminas primarias, por su parte, reaccionan con tricloruro de fósforo para formar ciclofosfazonas del tipo $(RNPCl)_2$ que contienen un anillo de cuatro átomos, dos de nitrógeno y dos de fósforo.

Las alquil amino bis(difluorofosfinas), pueden funcionar como ligantes bidentados, para combinarse con los metales de transición formando anillos quelato de cuatro miembros, en los cuales, los dos átomos de fósforo se coordinan a el mismo átomo metálico. (I)



Los primeros ejemplos de tales complejos fueron preparados por Johnson y Nixon, poco después del descubrimiento de las al-

quil amino bis(difluorofosfinas). Johnson y Nixon⁽³⁸⁾ demostraron que el derivado etílico $C_2H_5N-(PF_2)_2$, podía desplazar fácilmente al ligante norbornadieno coordinado en el norbornadieno-tetracarbonil-metálico $C_7H_8M(CO)_4$ (II; M = Cr, Mo y W), para formar los complejos $C_2H_5N-(PF_2)_2M(CO)_4$ (III; R=C₂H₅, X = F, M = Cr, Mo y W).

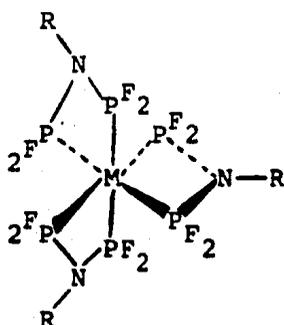
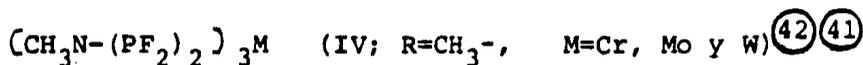


en una reacción de un tipo muy conocida,⁽³⁹⁾ que es útil para la preparación de los complejos cis $L_2M(CO)_4$.

Sin embargo, estos investigadores aparentemente no extendieron la química de coordinación de los ligantes $RN-(PF_2)_2$ a otros sistemas con metales de transición. De todas maneras sus primeros resultados fueron significativos al indicar que los complejos de metales de transición, podían prepararse conteniendo anillos quelato de 4 miembros del tipo I.

En los trabajos hechos por King,⁽⁴⁰⁾ sobre la química de coordinación del $RN-(PF_2)_2$, la preparación de complejos metálicos cerivalentes con ligantes del tipo $RN-(PF_2)_2$, se logra cuando se irradia con luz UV los hexacarbonilos metálicos $M(CO)_6$,

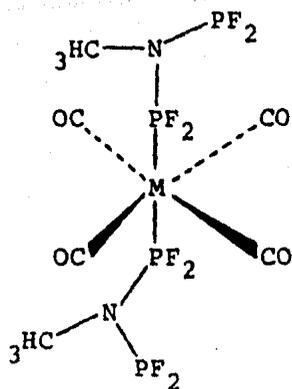
(M=Cr, Mo y W), con exceso de $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$, en solución de éter dietílico, lográndose la sustitución de los 6 grupos carbonilo del metal, para dar los complejos tri(bidentado) metal cerovalente:



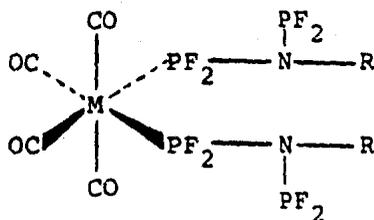
(IV)

Posteriormente, los análogos complejos con R = fenil, fueron preparados similarmente. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{PF}_2)_2)_3\text{M}$ (IV; $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5^-$; $\text{M} = \text{Mo, Cr y W}$) (43)

Los ligantes $\text{RN}-(\text{PF}_2)_2$, ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5^-, \text{CH}_3^-$), son de hecho los primeros ejemplos de ligantes bidentados, que pueden desplazar los 6 grupos carbonilo, de los hexacarbonilos metálicos en reacciones fotoquímicas para formar complejos totalmente sustituidos, con metales de transición cerovalentes. Los ejemplos previamente reportados del completo desplazamiento, de los 6 grupos carbonilo, de los hexacarbonilos metálicos al reaccionar con un ligante de fósforo trivalente, se limitan a los ligantes monodentados PF_3 (44), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPF}_2$ (45), $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PF}$ (45) y $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}$ (45)



(V) M = Cr.



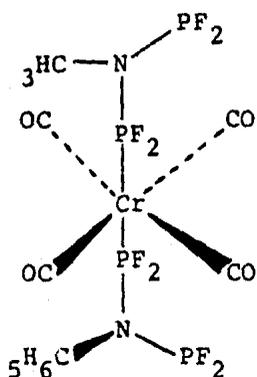
(VI) M = Mo, W.

El desplazamiento estereoespecífico del norbornadieno coordinado en el complejo, $C_7H_8M(CO)_4$, (II), por dos ligandos monodentados $RN-(PF_2)_2$, daría inicialmente el isomero cis(VI) que en el caso del átomo de cromo, relativamente pequeño, sufre un rearrreglo hacia el isomero trans (V), que tiene un impedimento estérico menor. Johnson y Nixon⁽³⁸⁾ aparentemente no observaron ninguno de los derivados $(C_2H_5N-(PF_2)_2)_2M(CO)_4$, en sus estudios iniciales sobre reacciones de los complejos de $(NBD)M(CO)_4$, (M = Mo, Cr y W) con metil amino bis(difluorofosfina), por que las condiciones de sus reacciones (por ejemplo: temperatura y cantidad de ligandos $RN-(PF_2)_2$), no eran suficientes para provocar la ruptura del anillo quelato.

Las reacciones de ruptura del anillo quelato en $CH_3N(PF_2)_2Cr(CO)_4$, pueden usarse para preparar complejos unidos a diferentes ligandos, del tipo trans-LL' $Cr(CO)_4$ ⁽³⁴⁾ que representa uno de los tipos de carbonilos metálicos, octaédricos sustituidos encontrados con menos frecuencia. Así, la reacción de

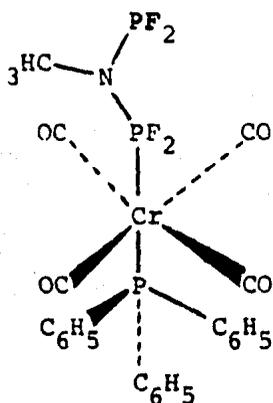
$\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ con $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ da el complejo trans -

$(\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2)(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{PF}_2)_2)\text{Cr}(\text{CO})_4$, VII, el primer ejemplo de un complejo conteniendo dos ligantes diferentes $\text{RN}-(\text{PF}_2)_2$.

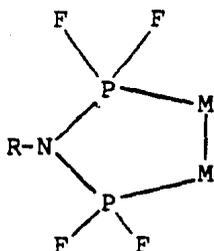


Un complejo conteniendo dos ligantes diferentes, pero relacionados en su estructura, es el trans - $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$,

cuya estructura aparentemente es VIII, el producto obtenido en mayor cantidad, de la reacción de trifenilfosfina con $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$.



Las alquilamino bis(difluorofosfinas), pueden funcionar como ligantes bidentados en sistemas bimetalicos, formando puente entre dos átomos metálicos, para formar así anillos quelatopentamembrados.



Se han preparado ⁽⁴⁰⁾ una gran cantidad de compuestos que contienen tales unidades estructurales. Tales compuestos son de interés a causa del efecto de los fuertes puentes de fluorofosfina sobre la reactividad química de la unión metal-metal. (Estos complejos se han sintetizado con los metales Fe y Co).

Algunas reacciones de $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$, con derivados de metales de transición, llevan a productos en los que uno de los grupos PF_2 se ha eliminado mediante la ruptura del enlace P-N. La mayoría de tales reacciones parece caer en uno de los dos tipos siguientes:

1.- Eliminación solvolítica del grupo PF_2 no coordinado de un ligante (monodentado) $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$, en presencia de una fuente protonante para dar un complejo metálico, con un ligante conocido CH_3NHPF_2 ⁽⁴⁷⁾, que es inestable cuando no está unido a metales de transición.

2.- Ruptura del ligante $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ para formar unidades separadas CH_3NPF_2 y PF_2 , las cuales permanecen unidas al metal de transición. Hasta el momento no se tiene evidencia de reacciones análogas en los complejos con ligantes $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ ni $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2$.

Las reacciones del tipo 1, aparentemente son bastante generales, según lo indican los siguientes ejemplos:

a).- La solvolisis de $(\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2)_5\text{Co}_2$, bajo cromatografía en florisil da $(\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2)_3\text{Co}_2(\text{PF}_2\text{NH}-\text{CH}_3)_2$ (48). Este ejemplo ilustra muy bien la susceptibilidad mucho mayor de los grupos PF_2 , que no están coordinados con respecto a los grupos PF_2 coordinados, a la ruptura solvolítica puesto que los ligantes $-\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$, que actúan como puentes permanecen intactos bajo condiciones en que los ligantes monodentados $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ son convertidos en ligantes CH_3NHPF_2 .

b).- La reacción de $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ en exceso con $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ en éter dietílico a temperatura ambiente da el líquido amarillo $-\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, el cual contiene un ligante monodentado $-\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$.

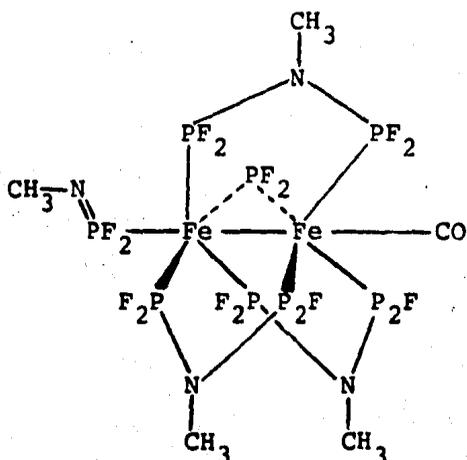
Este complejo sufre solvolisis bajo cromatografía en florisil, dando cristales volátiles de color amarillo pálido de $-\text{CH}_3\text{NHPF}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$.

c).- Las reacciones de $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ y $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ con $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ en metanol da los complejos $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PF}_2\text{NHCH}_3)\text{Cl}$ y $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PF}_2\text{NHCH}_3)\text{Cl}$ respectivamente (49).

En ausencia de metanol estas mismas dan los complejos no solvolizados $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{PF}_2)_2\text{NCH}_3\text{Cl}$ y $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{PF}_2)_2\text{NCH}_3\text{Cl}$ conteniendo los ligantes monodentados $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$.

Las reacciones de ruptura del enlace P - N, del ligante $-\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ que producen complejos que contienen unidades - - -

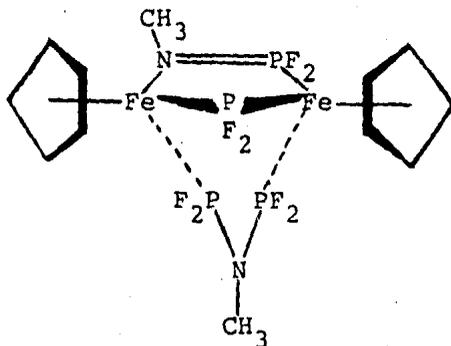
CH_3NPF_2 y PF_2 separados, son más raras. Los primeros complejos de este tipo surgieron en un estudio de complejos derivados de $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, mediante el desplazamiento de sus grupos CO por ligandos $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$. La irradiación con luz UV de $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ con exceso de $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ en éter dietílico da un sólido amarillo - de estequiometría $(\text{CH}_3\text{N}(\text{PF}_2)_2)_4\text{Fe}_2\text{CO}$ que aparentemente corresponde a un derivado de $\text{Fe}_2\text{CO}_{9-2n}$, en el que $n = 4$ ⁽⁵⁰⁾. Sin embargo el espectro IR de $(\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2)_4\text{Fe}_2\text{CO}$, indica claramente - que el único grupo carbonilo es de naturaleza terminal y no formador de puente. No hay un modo de formular un $(\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2)_4\text{Fe}_2\text{CO}$ con un grupo carbonilo terminal y todos los 8 átomos de fósforo unidos cada uno a un átomo único de Fe, sin violar la configuración del gas noble para uno o ambos átomos de Fe, o bien introducir un enlace Fe-Fe donador, como se encontró en los complejos $\text{R}_4\text{C}_4\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ ⁽⁵¹⁾. Por lo tanto la estructura de - - - - $(\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2)_4\text{Fe}_2\text{CO}$ se determinó por difracción de rayos X y se encontró que es:



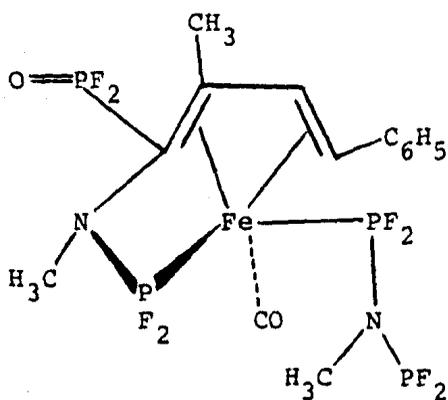
en la que el enlace P - N en una de las unidades $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ se ha roto para dar un ligante CH_3NPF_2 y un grupo PF_2 , que forma un puente.

El complejo $(C_5H_5Fe(PF_2)_2NCH_3)_2$, que se obtuvo de irradiar con luz UV $(C_5H_5Fe(CO)_2)_2$ en presencia de $CH_3N-(PF_2)_2$, se le hicieron estudios de RMN y se determinó su estructura por rayos X, la cual es la mostrada a la derecha.

Este complejo contiene como ligandos $CH_3N=PF_2$ y PF_2 , que resultan de la ruptura de la unión P-N, en el ligante $CH_3N-(PF_2)_2$.



Uno de los complejos estructuralmente más forzado que contiene $RN-(PF_2)_2$, y que además presenta una ruptura de la unión P-N, es el obtenido de la reacción entre (benzalacetona) tricarbonyl hierro $(C_6H_5CH=CHC(O)CH_3)Fe(CO)_3$ con $CH_3N-(PF_2)_2$. De esta reacción se obtuvo un producto cristalino amarillo que por análisis elemental y RMN, indica que tiene una fracción de benzalacetona en alguna forma.⁽⁵²⁾ La determinación de la estructura por medio de difracción de rayos X sobre este complejo, indica que el compuesto es el siguiente:



Este complejo contiene como li
 gante muy raro, un derivado de
 $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2$ y de benzalacetona,
 el cual se une al Fe a través-
 de una unidad tetrahaptodieno_
 y un átomo de fósforo trivalen-
 te.

HEXACARBONILOS METALICOS

Los hexacarbonilos metálicos del grupo VI B, son de los compuestos más importantes de este grupo. Son compuestos estables al aire, complejos simétricos, octaédricos (d^6), son sustancias incoloras, inodoras, diamagnéticas, que forman cristales ortorrómbicos; ligeramente solubles en solventes orgánicos no polares ($\approx 1\%$), más solubles en solventes orgánicos polares como THF y cloroformo, ($\approx 5\%$), insolubles en agua.

Cristales estables al aire, hidrofóbicos. Se subliman fácilmente a 25°C y 0.1 mm de Hg. Los grupos carbonilos estabilizan la molécula respecto a la oxidación y descomposición térmica.

Por sus propiedades los hexacarbonilos metálicos son muy usados como materia prima para un gran número de reacciones de sustitución, donde el metal no cambia de estado de oxidación, y el ligante puede ser monodentado o polidentado, obteniéndose productos de la sustitución, siendo importantes algunos como catalizadores. El hexacarbonilo de cromo es el material de partida, para casi todos los compuestos de cromo, es muy usado en la industria.

El calor y las radiaciones UV son usadas para promover la sustitución de CO por otro ligante ⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾. En algunos casos la sustitución puede ser completa y el complejo resultante, puede no contener CO.



Existe una gran cantidad de ligantes, los cuales pueden ser divididos en 3 clases basados en la forma de unión al metal:

1.- Ligantes que son solamente donadores σ , tales como los halógenos, hidróxido, amonio, etc.

2.- Ligantes donadores σ , con alta energía de los orbitales vacantes t_{2g} capaces de una unión de retrocoordinación, tales como las fosfinas, CO, arsinas, NO, etc. (ligantes donador σ /aceptor π).

3.- Ligantes donadores π -aceptores π , donde los electrones donados del ligante al metal son del tipo π , tal como en los alcanos y arenos.

Los ligantes donador σ /aceptor π , tales como el CO y las fosfinas, tienen la capacidad de donar electrones al metal y aceptar electrones del metal por retrocoordinación dentro de orbitales t_{2g} (π) de alta energía, como se explicó anteriormente.

OXIMAS

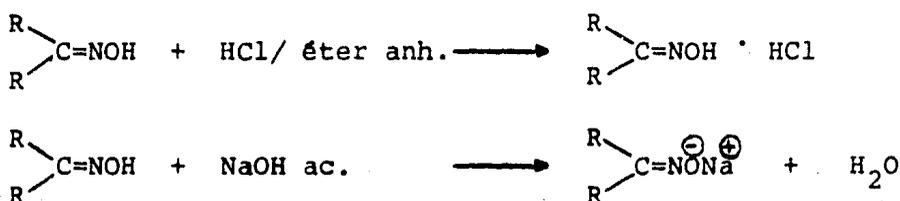
Recientemente se ha encontrado interés al estudio de la formación de oximas, puesto que se ha vislumbrado un amplio campo de aplicación para la protección de grupos carbonílicos, en la síntesis de moléculas estructuralmente complejas. Algunas reacciones de las oximas han sido estudiadas durante algunos años, entre las que se encuentran la hidrólisis a cetonas (desoximación), reducción a aminas y derivados de hidroxilamina, la oxidación a nitrocompuestos y reacciones de reordenación como la de Beckmann y la de Never.⁽⁵³⁾

Por otra parte, la búsqueda actual hacia la aplicación de compuestos organometálicos y de coordinación en procesos catalíticos, aumenta el interés en estos compuestos, dado que una oxima es una entidad que puede ser usada como ligante en la esfera de coordinación de un metal, y por lo tanto podría llevarse a cabo un estudio de la reactividad de dicho ligante coordinado en la reacción de desoximación.

Las oximas se han utilizado para:

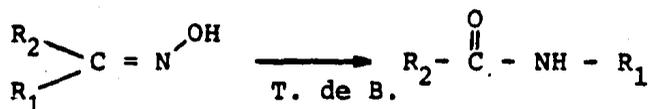
- a).- Síntesis orgánica, como un método muy importante de identificación, separación y purificación de compuestos carbonílicos.
- b).- Para llevar a cabo la llamada transposición de Beckmann.
- c).- Para la protección del grupo carbonilo. Ya que las oximas sirven como grupos protectores de las cetonas y aldehídos, la recuperación del compuesto original ha recibido considerable atención durante los últimos años.

Las oximas son, desde luego, los derivados de la hidroxilamina más importantes. A excepción de la formaldoxima y algunas cetoximas alifáticas, las oximas son sólidos cristalinos estables. Presentan carácter anfótero, estando sus valores de pKa - alrededor de 10^{-12} , por consiguiente forman sales.



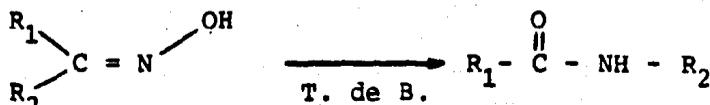
Son solubles en solventes orgánicos tales como benceno, - cloroformo, metanol, etanol, THF. Suelen disolverse en álcalis - acuosos, precipitándolas de nuevo el CO_2 . Además de hidrolizarse, sufren reducciones y oxidaciones.

Frecuentemente resulta posible aislar las oximas en dos - formas estereoisómeras que pueden denominarse sin y anti. El - isómero sin es el que tiene el grupo mayor y el hidroxilo del - mismo lado, mientras que en el isómero anti el grupo mayor y el hidroxilo están en distinto lado.



isómero anti (R_1 gpo. mayor).

T. de B.=Transposición de Beckmann.



isómero sin (R_1 gpo. mayor).

La estereoespecificidad de la transposición de Beckmann se ha utilizado para determinar la configuración de las oximas de ambos tipos. El pentacloruro de fósforo es un reactivo especialmente conveniente para esta finalidad.

Tautomerismo. Cuando una oxima se encuentra en solución se establece un equilibrio tautomérico con desplazamiento de protón. (nitroso - oxima).



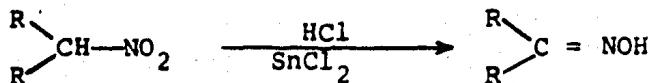
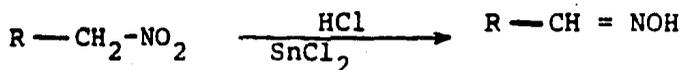
El cual se encuentra desplazado a la derecha, si existe un hidrógeno en el carbono α al nitrógeno.

Métodos de preparación de OXIMAS.

Existen varios métodos, entre los cuales pueden citarse los siguientes.

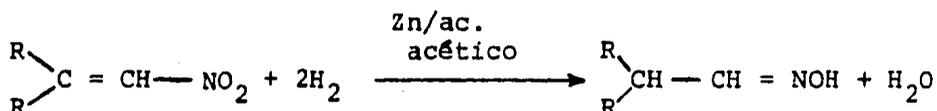
a).- A partir de nitroalcanos, que contienen hidrógeno alfa ⁽⁵⁴⁾

La reducción con HCl y cloruro estannoso de los nitroderivados primarios y secundarios genera las correspondientes oximas. Se pueden usar otros reductores como los complejos cuprosos de monóxido de carbono, polvo de zinc en ácido acético, CrCl_2 y NaNO_2 .

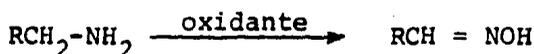


b).- A partir de nitroolefinas.

Las nitroolefinas se reducen con amalgama de aluminio o polvo de zinc en ácido acético.

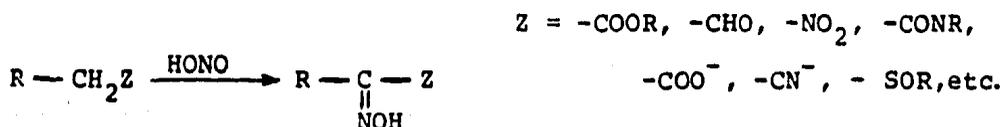


c).- Las oximas también pueden ser preparadas mediante la oxidación de aminas alifáticas primarias. Existen diferentes agentes oxidantes, siendo el más importante el ácido de Caro (H_2SO_5) (55)



Las aminas aromáticas al ser oxidadas dan lugar a un compuesto nitroso, que no se convierte a su forma tautomérica de oxima por no poseer hidrógeno en el átomo de carbono α al nitrógeno.

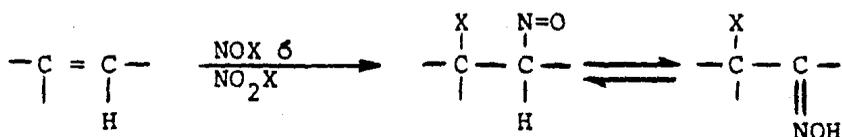
d).- Los compuestos que contienen un hidrógeno activo pueden ser nitrosados usando ácido nitroso o nitritos de alquilo. El compuesto inicial es un compuesto nitroso, el cual se tautomeriza a la oxima correspondiente en caso de existir un hidrógeno tautomerizable.



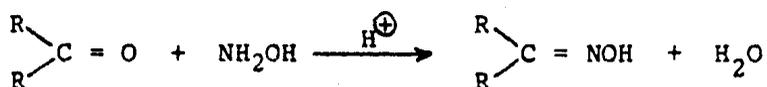
e).- La nitrosación de algunas olefinas da lugar a la oxi-

ma.

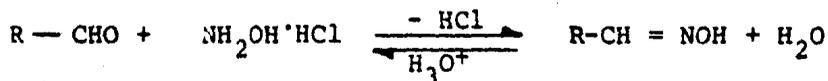
El producto inicial es siempre un compuesto β -halonitroso, que solo es estable si el átomo de carbono que está unido al nitrógeno no se encuentra unido a un hidrógeno, pues de lo contrario el compuesto nitroso se tautomeriza a la oxima. La regla de Markonikov se sigue en esta reacción y el grupo ^+NO se une al átomo de carbono que contenga más hidrógenos.



f).- A partir de aldehídos y cetonas. Tratando los compuestos carbonílicos con la hidroxilamina se obtienen las oximas.



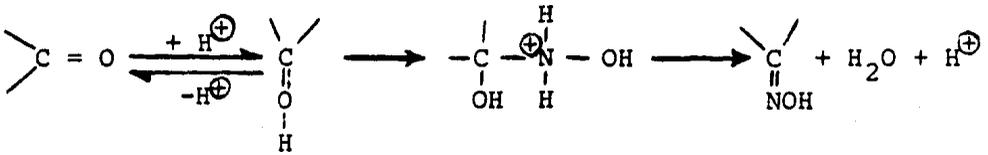
Cuando se emplea una sal de hidroxilamina, tal como el clorhidrato de hidroxilamina se forma además de agua una molécula de ácido, la cual se debe eliminar con la ayuda de una base para favorecer la formación de la oxima, ya que la reacción es reversible y se establece un equilibrio.



Para favorecer el desplazamiento de la reacción hacia la derecha, puede usarse piridina como base ⁽⁵⁶⁾

Jencks ⁽⁵⁷⁾ ha demostrado que la velocidad de formación de

una oxima, es máxima a $\text{pH} = 4$, puesto que la solución en la cual se efectúa la reacción debe ser lo suficientemente ácida para que una fracción apreciable de la sustancia que contiene el grupo carbonilo esté protonada, pero no tan ácida que la concentración de la sal formada impida la formación del nucleófilo o base libre.



Base libre, nucleófilo

Sal, no nucleófilo

DESOXIMACION.

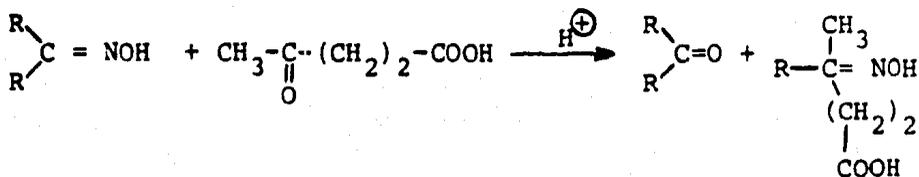
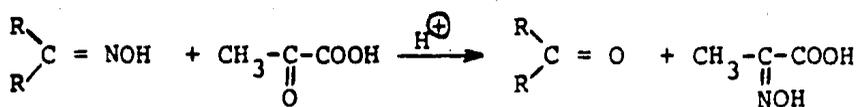
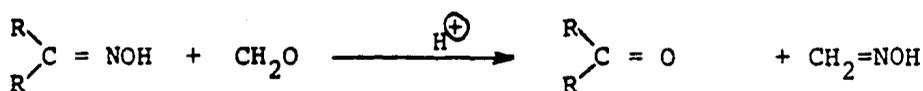
Por algunas décadas se ha estudiado este tipo de reacciones, en las cuales se transforma la oxima a su compuesto de origen, es decir, el compuesto carbonílico. Son varios los métodos que pueden ser usados para desoximar, algunos de los cuales se muestran a continuación.

De una manera general se pueden clasificar en:

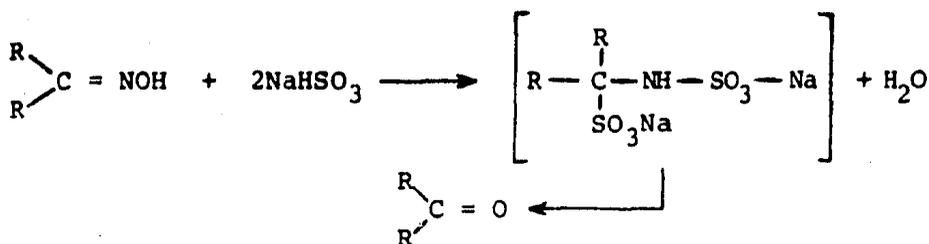
- a).- Hidrolíticos,
- b).- Reductivos y
- c).- Oxidativos.

a).- Desoximación por hidrólisis.

1.- La hidrólisis de oximas se lleva a cabo al través de una reacción de intercambio, calentando en un medio ácido, agregando formaldehído o ácido pirúvico⁽⁵⁸⁾ o ácido levúlinico⁽⁵⁹⁾ para que la reacción no sea reversible.

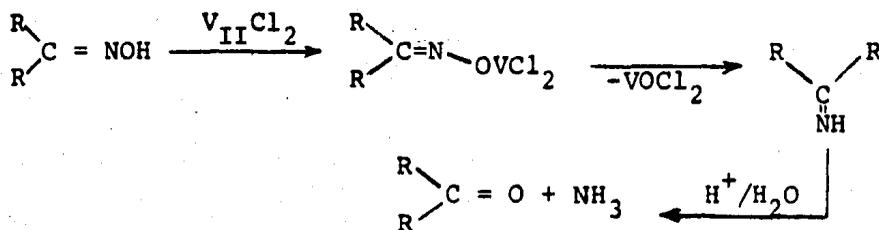


2.- Tratando las oximas con bisulfito de sodio, seguida de una hidrólisis ácida se obtienen los compuestos carbonílicos - iniciales. (60)

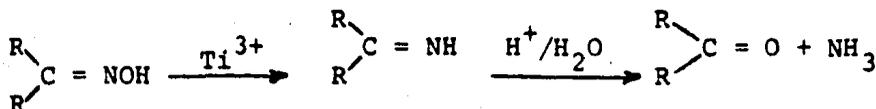


b).- Desoximación por métodos reductivos.

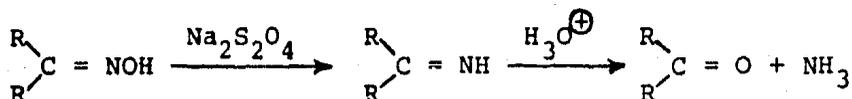
1.- Reducción con cloruro de vanadio II (61) de la oxima, y posterior hidrólisis de la imina formada.



2.- Se pueden obtener los compuestos carbonílicos tratando las oximas con titanio III (62) e hidrólisis posterior.



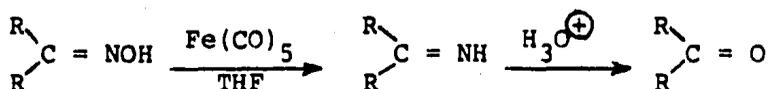
3.- El hiposulfito de sodio (63) se ha postulado que se descompone al ión hidrosulfito, provocando un rompimiento hidrolítico (64) en la oxima, análoga a la reacción descrita por Pines, (65) la oxima se reduce a la imina e inmediatamente se hidroliza para dar el compuesto carbonílico.



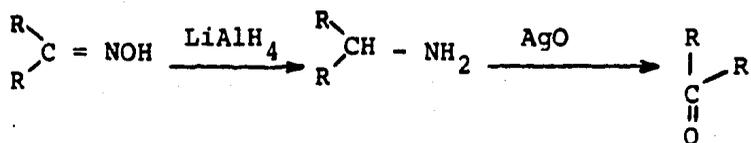
4.- Tratando la oxima con cloruro de molibdenilo⁽⁶⁶⁾ se obtiene el compuesto carbonílico al hidrolizar la imina resultante.



5.- Los compuestos carbonílicos son obtenidos al tratar la oxima con pentacarbonilo de hierro⁽⁶⁷⁾ e hidrólisis posterior de la imina obtenida.

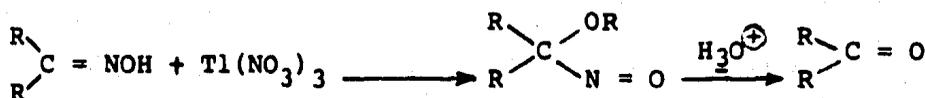


6.- La reducción de la oxima con hidruro de litio y aluminio, y la posterior oxidación de la amina obtenida, con AgO es otro método para obtener el compuesto carbonílico.⁽⁷⁰⁾

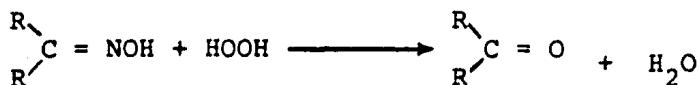


c).- Desoximación por métodos oxidativos.

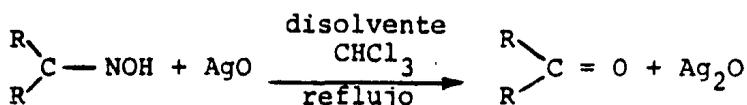
1.- El nitrato de talio (III)⁽⁶⁸⁾ puede usarse en la desoximación por método oxidativo.



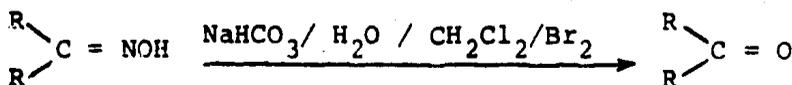
2.- El peróxido de hidrógeno⁽⁶⁹⁾ ha sido reportado como regenerador del grupo carbonilo a partir de oximas.



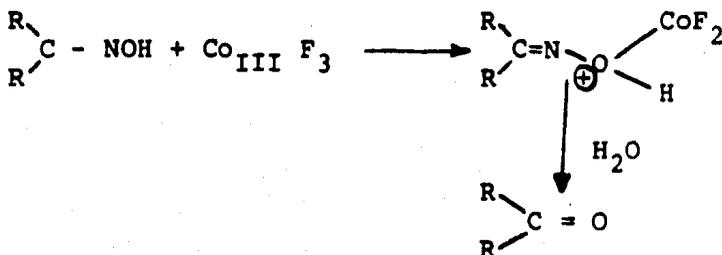
3.- Oxidación de oximas con óxido de plata (II)⁽⁷⁰⁾ La oxidación se realiza en medio neutro, en disolventes orgánicos, tales como benceno y cloroformo, calentando a ebullición con un exceso de óxido de plata para acelerar la reacción.



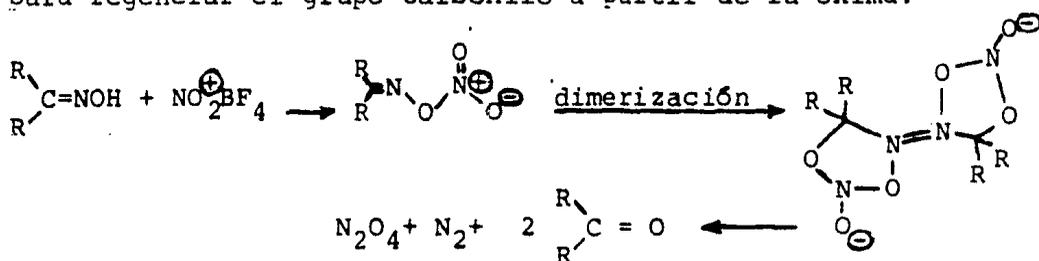
4.- Al tratar las oximas con agua de bromo y bicarbonato de sodio⁽⁷¹⁾ se obtiene como producto el aldehído o cetona correspondiente.



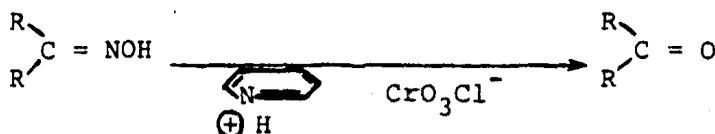
5.- Cuando se trata con trifluoruro de cobalto⁽⁷²⁾ la oxima, se obtiene el aldehído o cetona correspondiente.



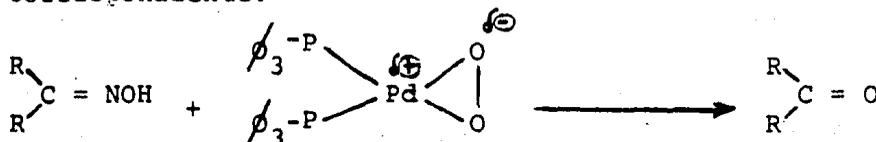
6.- Las sales de nitronio o nitrosonio⁽⁷³⁾ pueden ser usadas para regenerar el grupo carbonilo a partir de la oxima.



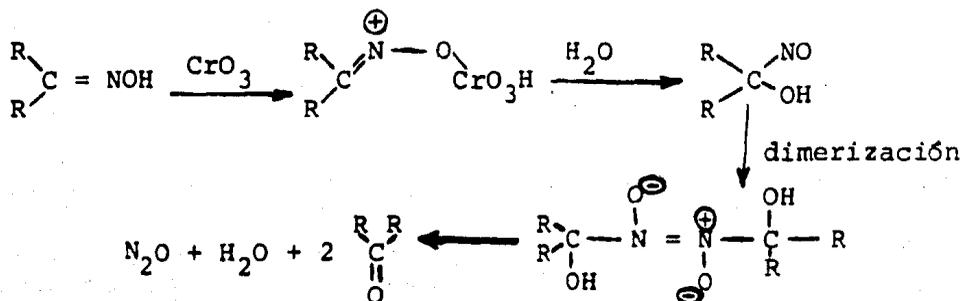
7.- El cromato de piridinio⁽⁷¹⁾⁽⁷⁴⁾, también se usa en reacciones de desoximación para generar el grupo carbonilo.



8.- Las oximas que son tratadas con peroxo-bis(trifenilfosfina) paladio⁽⁷⁵⁾ sufren desoximación, generándose el grupo carbonilo correspondiente.



9.- Cuando la oxima es tratada con trióxido de cromo, se observa una dimerización⁽⁷⁶⁾ análoga a la obtenida al usar sales de nitrosonio, como se muestra en el esquema, obteniéndose al final de la reacción el grupo carbonilo correspondiente.



10.- Oxidación con tetracetato de plomo, con el que se obtienen buenos resultados ⁽⁷⁷⁾ en la regeneración del gpo. carbonílico.



11.- En ocasiones, en las que se necesita un proceso suave en el cual no se afecten otros grupos lábiles presentes en la molécula, se pueden utilizar el nitrato de cerio y amonio ⁽⁷⁸⁾.

12.- Por último en la literatura se reporta un método basado en el uso de cloruro de cromilo ⁽⁷⁹⁾.

Como puede observarse, la mayoría de los métodos de desoximación encontrados son estequiométricos, lo que implica que al hacer la reacción se obtienen además del producto deseado una cantidad importante de subproductos, lo que dificulta su separación de la mezcla de reacción. Es por ello, que el desarrollar sistemas donde se pueda tratar una oxima catalíticamente y en condiciones moderadas de reacción para obtener el compuesto carbonílico correspondiente, tenga una gran importancia sintética.

Tomando en cuenta todas las características teóricas anteriores, llevando a cabo un análisis riguroso de ciertos ligandos aceptores π se sintetizaron algunas fosfinas interesantes desde el punto de vista electrónico, se obtuvieron los complejos de Mo y Cr correspondientes, se caracterizaron espectroscópicamente, y se usaron como posibles precursores catalíticos en la reacción de desoximación.

PARTE EXPERIMENTAL

Los disolventes utilizados, fueron previamente destilados.

Los carbonilos metálicos fueron adquiridos de ALPHA DIVISION y utilizados sin ulterior purificación.

Los espectros en el IR, fueron determinados en un aparato Perkin Elmer 2838, en película o en pastilla de KBr.

Los espectros de ^1H RMN fueron determinados en un aparato Varian FT 80-A, 80 MH_2 para ^1H .

SINTESIS DE COMPLEJOS.

a).- SINTESIS DEL LIGANTE $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2$.

La síntesis del ligante $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2$, se realizó de acuerdo a técnicas previamente reportadas⁽⁴¹⁾ y la caracterización del mismo se hizo por las técnicas espectroscópicas de IR y ^1H RMN.

(Una mezcla de 28.3 g (0.416 mol) de clorhidrato de metilamina (secado durante toda la noche a 100°C y 0.1 mm de Hg de presión), 140 ml (220.3 g, 1.603 mol) de tricloruro de fósforo y 166 ml de 1,1,2,2 tetracloroetano fueron calentados a reflujo con agitación magnética durante 14 días. El exceso de tricloruro de fósforo y tetracloroetano fue removido por destilación a presión atmosférica. La destilación con vacío del residuo da 81 g (84 % de rendimiento) de $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2$, punto de ebullición - 80 - 90°C a 0.3 mm de Hg de presión).

b).- Preparación de los complejos $(\text{NBD})\text{M}(\text{CO})_4$, ($\text{M}=\text{Mo}$, Cr).

La preparación de los complejos $(\text{NBD})\text{M}(\text{CO})_4$, ($\text{M}=\text{Mo}$), Cr), se hizo de acuerdo a técnicas previamente reportadas,⁽⁸⁰⁾ caracterizándose por medio de las técnicas espectroscópicas convencionales de IR y Espectroscopía de masas.

Tetracarbonil norbornadien cromo $(\text{NBD})\text{Cr}(\text{CO})_4$. 5 g (0.03 mol) de hexacarbonilo de cromo y 8 ml (0.081 mol) de norbornadieno son puestos a reflujo con agitación magnética en metil ciclohexano (40 ml), con atmósfera de nitrógeno por 2 días. Se evapora después el disolvente con vacío, obteniéndose un residuo el cual es sublimado para eliminar el hexacarbonilo de cromo que no reaccionó. El producto es un compuesto de color amarillo, con p.f. 92-93°C. (30 % de rendimiento).

Tetracarbonil norbornadien molibdeno $(\text{NBD})\text{Mo}(\text{CO})_4$. Fue preparado como en el caso anterior, excepto que la mezcla fue refluja da solamente 20 horas. Se obtiene un polimero y como subproducto $(\text{NBD})\text{Mo}(\text{CO})_4$ que se extrae con 50 ml de hexano, se enfría a -70°C el hexano y precipita el producto deseado, que se filtra para separarlo. Se recrystaliza en hexano para purificarlo. El producto es un compuesto de color café-amarillento, con p. f. -77-78°C (60 % de rendimiento).

c).- Preparación de los complejos $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$, ($\text{M}=\text{Mo}$, Cr)⁽⁸¹⁾

1.- $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$. 2.5 g del ligante $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2$, (0.0107 mol) y 0.6 g de $(\text{NBD})\text{Cr}(\text{CO})_4$, (0.00235 mol) son puestos a reflujo con agitación magnética durante 20 horas en 60 ml de hexano. Se hizo una destilación a vacío (25 mm de Hg de presión) y 20°C para eliminar el hexano. El residuo es un líquido

de alta viscosidad, el cual se somete a una microdestilación separándose el producto deseado $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$, que es un líquido viscoso de color amarillo transparente.

2.- $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$. Una mezcla de $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2$, 5 g (0.0214 mol) y 1.8 g de $(\text{NBD})\text{Mo}(\text{CO})_4$, (0.006 mol) fue puesta a reflujo con agitación magnética en hexano por 4 horas. Se elimina el disolvente destilando a vacío (25 mm de Hg de presión) y 20°C .

El complejo se obtiene destilando el residuo a vacío (0.25 mm de Hg de presión) y 120°C . El calentamiento debe ser rápido para evitar que el complejo se descomponga por una exposición prolongada al calor. El producto $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$, es un líquido viscoso de color anaranjado transparente.

La caracterización de los complejos se hizo con la ayuda de la espectroscopía en el IR y la espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (^1H).

PRUEBAS CATALITICAS

A continuación se representa un experimento típico para la reacción de desoximación: 2.267×10^{-2} m moles de catalizador $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$, (2.519×10^{-2} m moles si es - - - - - $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$) fue puesta en un matraz bola de 100 ml, se agregaron 20 ml de THF y una cantidad exactamente pesada de la oxima, (100 mg, 1.02 m moles si es la oxima de la ciclohexano--na) y se calienta a reflujo con agitación magnética durante intervalos de tiempo de 15, 30, 45, 60, 90 y 120 minutos, al término de los cuales se dejó enfriar, se agregaron 3 ml de 2,4 - dinitrofenilhidrazina, se deja reposar hasta total precipitación de la 2,4 dinitrofenilhidrazona correspondiente. Se filtró el precipitado y se pesó. Se calcula el % de conversión en base a la relación estequiométrica. En todas las pruebas catalíticas se hizo simultáneamente un blanco.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los compuestos sintetizados a partir de la interacción entre $(\text{NBD})\text{M}(\text{CO})_4$, donde $\text{M}=\text{Cr}$ y Mo y el ligante $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2$ fueron caracterizados en base a sus espectros de IR, ^1H RMN.

Los espectros en el infrarojo para los complejos de molibdeno (figura 2) y cromo (figura 3), muestran las bandas anotadas en la tabla 1, donde se dan las correspondientes asignaciones.

TABLA 1

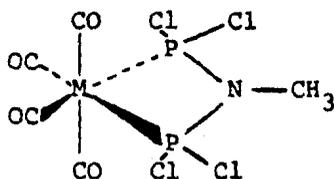
Bandas en el IR

	complejo $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{Mo}(\text{CO})_4$	complejo $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PCl}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$
C - H	{ 2990 2984 2878 2810	{ 2944 2878 2810
C - H	{ 1448 1416	{ 1448 1416
C - N	{ 1169 1092	{ 1169 1092
P - Cl	{ 828	{ 828
N P	{ 634	{ 634
C - O	{ 2090 (2060) 2060 (2000) 2020 (1984) 1975 (1975)	{ 2053 (2053) 1992 (1992) 1967 (1967) ---- (1980)

Las bandas entre paréntesis corresponden a las reportadas por R. B. King para el complejo isoestructural $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$, $\text{M}=\text{Cr}$ y Mo .

El espectro de ^1H RMN para el ligante puro muestra una señal centrada en 3.0δ , debida a los protones del grupo metilo, la cual es una señal triple debida a la interacción con los átomos de fósforo, lo que está de acuerdo con lo reportado por J. F. Nixon⁽⁸³⁾; cuando se obtiene el complejo de molibdeno (figura 4) aparece la misma señal triple solo que centrada en 3.26δ , mientras que para el complejo de cromo (figura 5), la señal triple aparece centrada en 3.34δ ; como se observa, los protones del grupo metilo sufren un desplazamiento al complejarse la fosfina, debido a la desprotección de los núcleos de hidrógeno por efecto del metal central.

Dado que en esta última técnica espectroscópica la señal obtenida es triple, y en base a que las señales en IR son similares a las del compuesto isoestructural $\text{CH}_3\text{N}-(\text{PF}_2)_2\text{M}(\text{CO})_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}$), se puede pensar que el complejo es del tipo $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$ donde $\text{L} =$ ligante bidentado y $\text{M} = \text{Mo}, \text{Cr}$; por lo tanto puede sugerirse para los complejos obtenidos la siguiente estructura:



Con los compuestos obtenidos, después de ser caracterizados, se llevaron a cabo reacciones catalíticas de desoximación. Se usaron en este tipo de reacciones, ya que existe un trabajo anterior⁽⁸⁴⁾ en donde compuestos del tipo $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ se prueban co-

mo catalizadores en reacciones de desoximación. Se observa una diferente actividad en función del sustrato y del catalizador - probado. Los resultados obtenidos se presentan en las tablas 2 y 3, así como en las gráficas 1 a 6.

TABLA 2

Catalizador	Tiempo (minutos)	Sustrato		
		Antioxima de la benzoina.	Oxima de la Ciclohexanona	Oxima de L-carvona
Cr(CO) ₄ L L = (PCl ₂) ₂ N-CH ₃	120	100	94.4	100
	90			90.3
	60	95	60.5	
	45			65.7
	30	95	27.1	
	15	94		

Resultados en % de conversión de oxima al grupo carbonílico de procedencia.

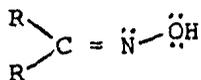
TABLA 3

Catalizador	Tiempo (minutos)	Sustrato		
		Antioxima de la benzoina.	Oxima de la Ciclohexanona.	Oxina del cinamaldehído.
Mo(CO) ₄ L L = (PCl ₂) ₂ N-CH ₃	45	100	100	100
	30	77	98	65
	15	43.8	60.5	

Resultados en % de conversión de oxima al grupo carbonílico de procedencia.

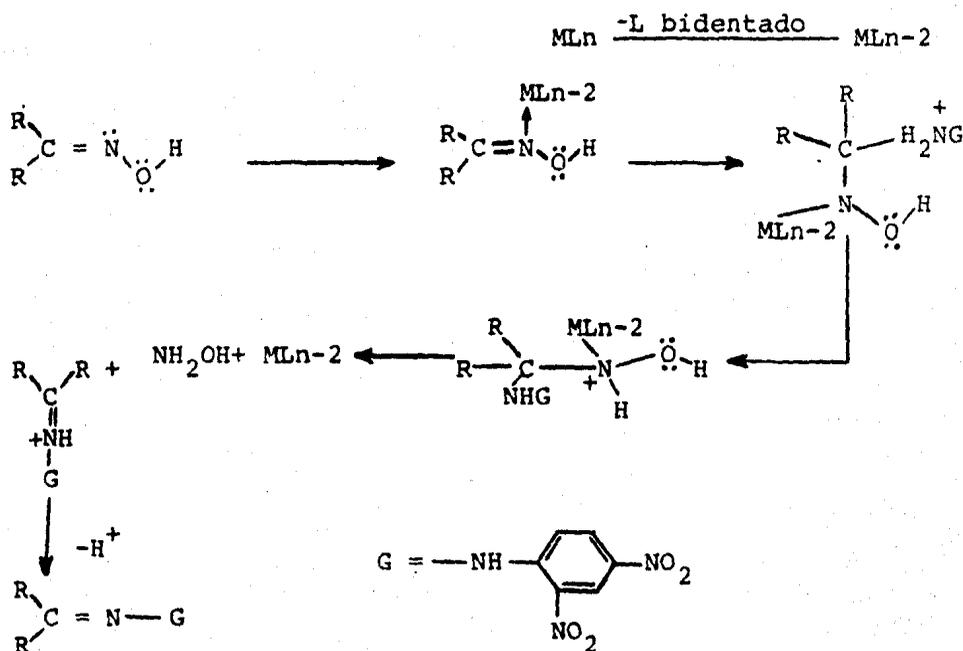
Los resultados indican que los complejos sintetizados catalizan la reacción de desoximación en intervalos de tiempo no mayores de 2 horas, en condiciones moderadas de reacción. Las oximas

mas son entidades con capacidad para coordinarse a metales de -
transición, ya que tienen 2 sitios para hacerlo; el átomo de -
oxígeno o bien el de nitrógeno a partir de sus electrones de no
enlace.



En el esquema 1 puede verse la posibilidad de formación de
los derivados de 2,4 DNFH de los compuestos carbonílicos corres-
pondientes.

ESQUEMA 1



Experimentalmente se encontró que el derivado de molibdeno es más activo que el derivado de cromo, lo cual está en concordancia con el hecho de que la velocidad de disociación de carbonilos metálicos del grupo VI B, sigue en general el orden - - - $\text{Mo} > \text{Cr} > \text{W}$ ⁽⁸⁶⁾, lo que indica que en este caso de derivados $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$, se facilita la salida del ligante (L), propiciando así el sitio vacante necesario para la coordinación y activación de la oxima (proceso disociativo), es por ello que este tipo de compuestos carbonílicos mixtos deben ser más efectivos para la reacción de desoximación que el compuesto carbonílico usado previamente por Alper et al.⁽⁸⁵⁾ ($\text{Fe}(\text{CO})_5$), el cual tiene que ser acompañado por BF_3 como catalizador.

MADE IN U.S.A. BY GILWAY

(1) (2)

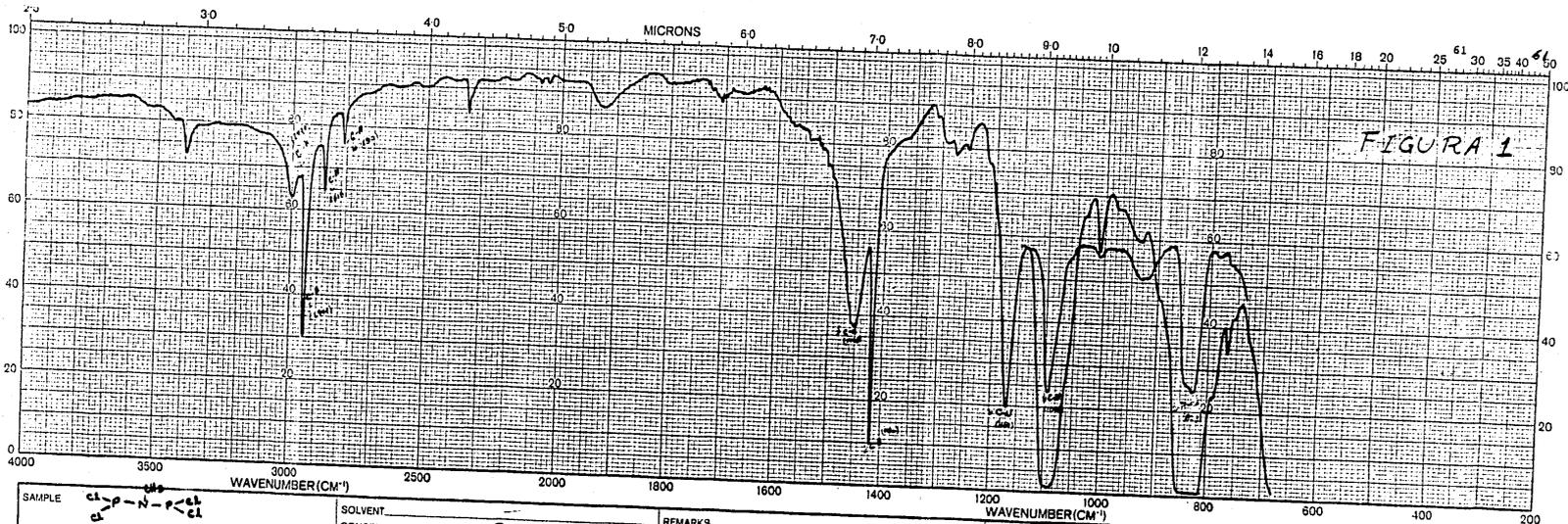
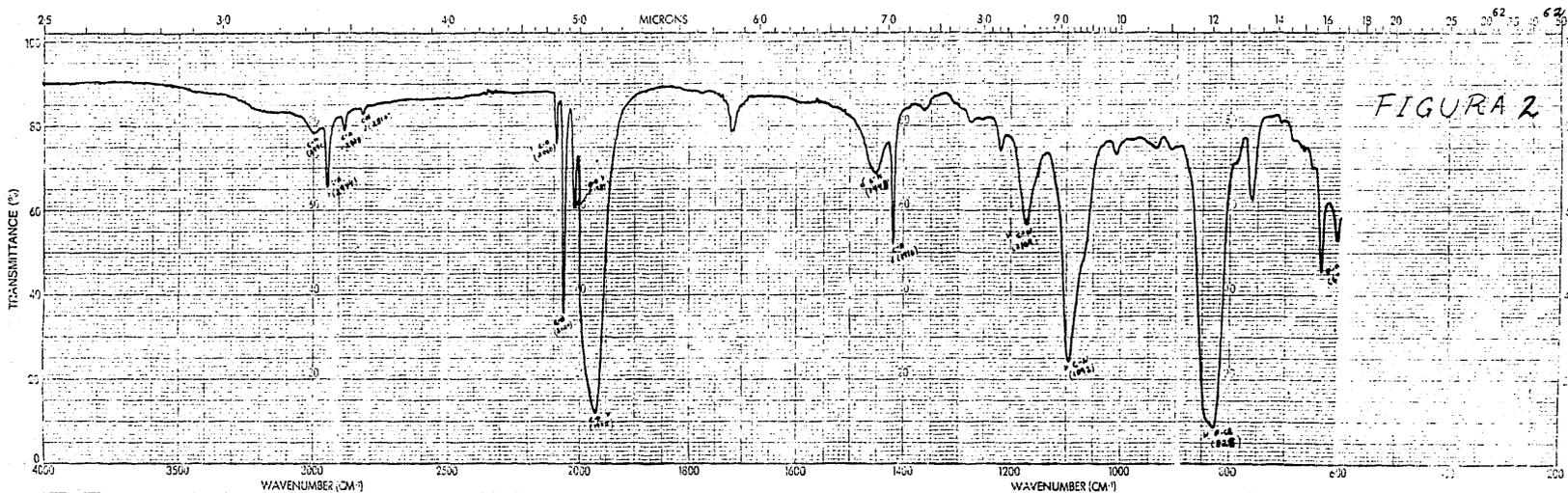
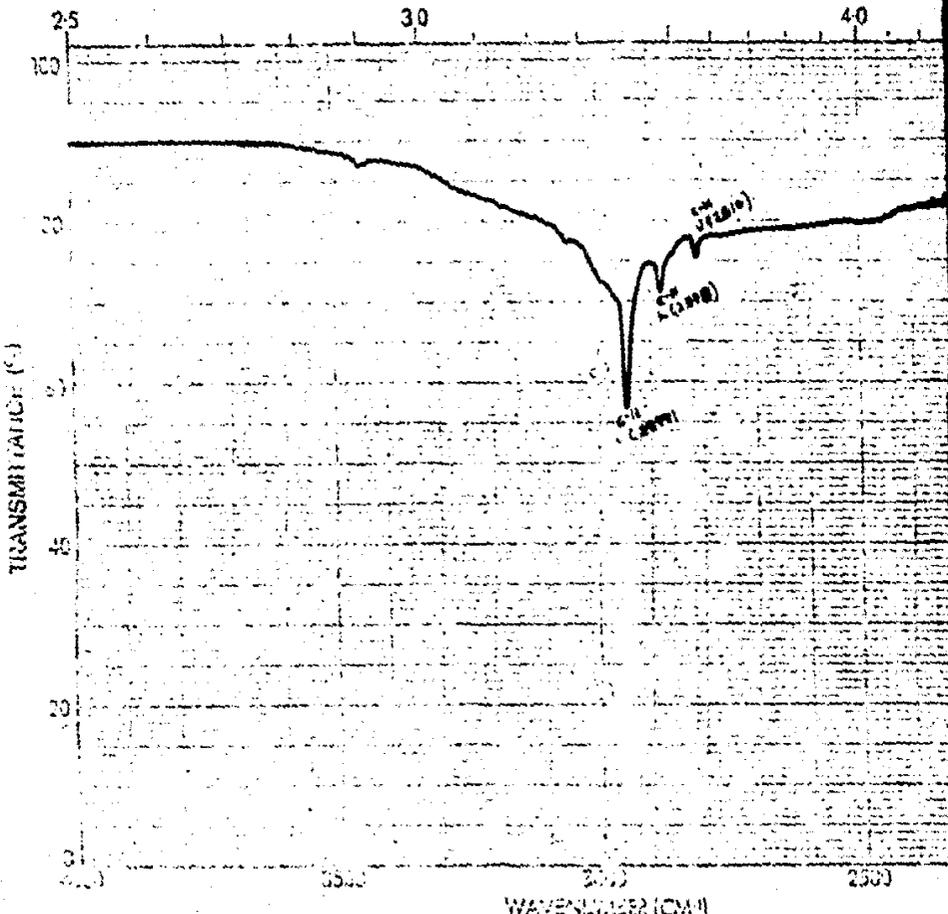


FIGURE 1

SAMPLE <chem>Cl-CH2-NH-CH2-Cl</chem>	SOLVENT	REMARKS	SCAN TIME	T. <input checked="" type="checkbox"/> SB	PERKIN ELMER CHART No. 5100 4387
	CONCENTRATION		SLIT	ORDINATE EXP.	
ORIGIN	CELL PATH		OPERATOR	DATE	TIME CONSTANT
	REFERENCE				REF No.



SAMPLE <i>Mo(CO)₆ L</i> <i>L = 0.7 - 1.2 - 2.0</i>	SOLVENT	REMARKS	SCAN MODE	OPERATOR
	CONCENTRATION <i>0.1000</i>		SLIT <i>5</i> TIME CONSTANT	DATE <i>7-MAR-62</i>
ORIGIN <i>A. Chaves</i>	CELL PATH <i>NaCl</i>		IMPRESO EN MEXICO PART No. 5100-4367	REF No. <i>1629</i>
	REFERENCE <i>Air</i>			



SAMPLE	L-Cr(CO) ₄	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} - \text{P} - \text{N} - \text{P} - \text{C} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	SOLVENT
ORIGIN	A 67432200		CONCENTRA
			CELL PATH
			REFERENCE

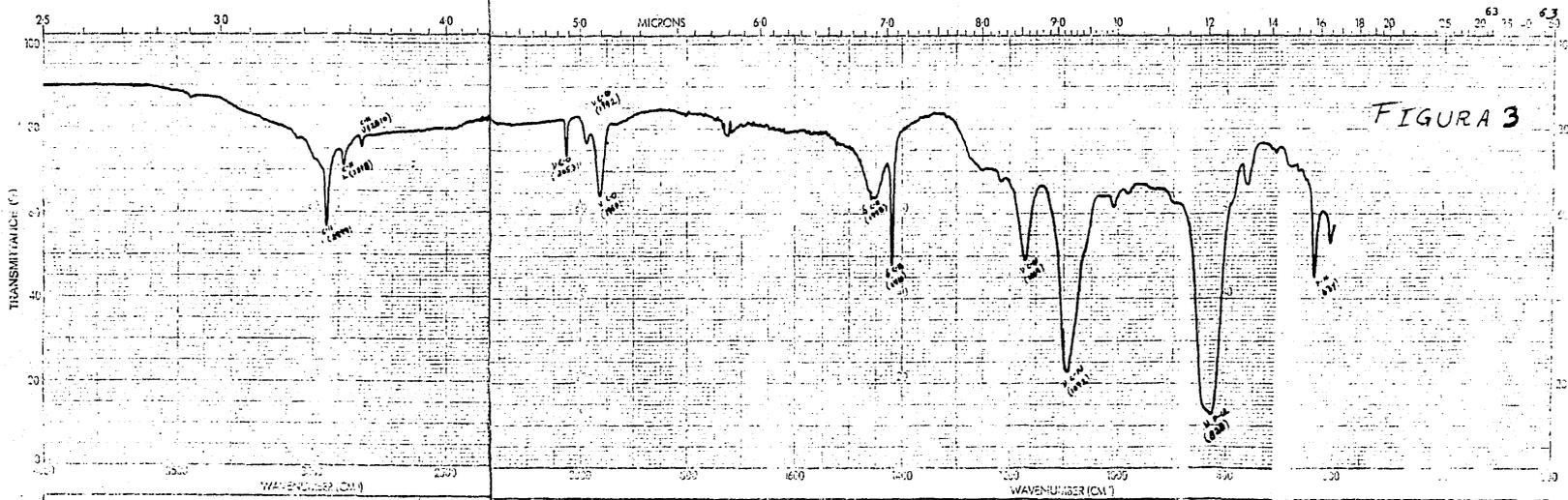


FIGURA 3

SAMPLE L-Gr(Go)4 <chem>CC(C)N(C)C</chem>	SOLVENT	REMARKS	ANALYSE	DATE
	CONCENTRATION		T.S. TIME CON	1.8.11.50.02
ORIGIN A 67428/14	CELL PATH		PREPARED BY	REF No.
REFERENCE	PELIGRA NHCl AIR		PART No. 5	1864

FIGURA 5



M=Cr

TMS
CDCl₃

+2

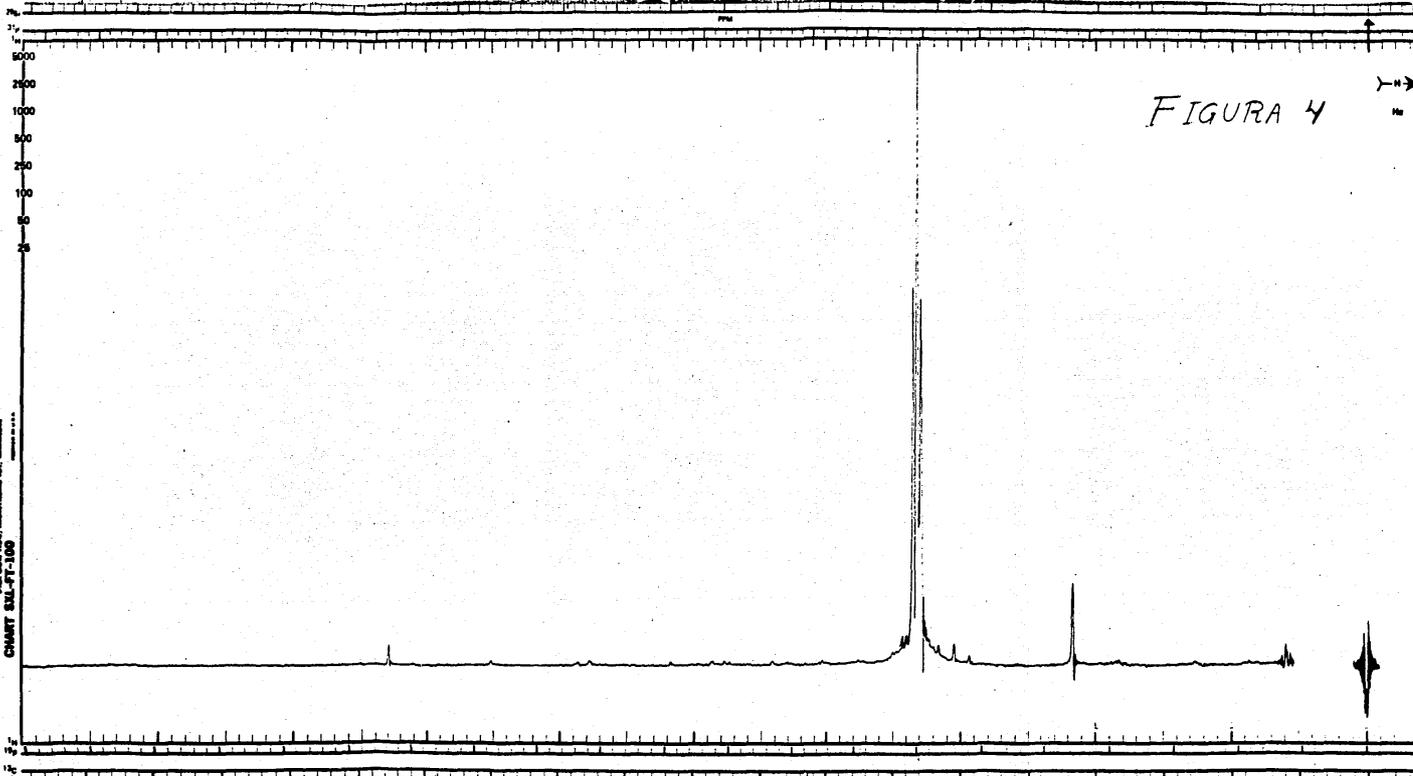
4

25/4/83

EXP. 200 Hz

100-300 Hz





STONER ISOTOPE CHEMICALS



65

CHART 511-F-100

AUT-100 SPECTRUM NO.

OBSERVE NUCLEUS LOCK

1H 100.1 MHz 2H

19F 94.1 MHz 1H EXT ...

31P 40.5 MHz SIGNAL TMS

13C 25.2 MHz RF FIELD OB

29Si 18.9 MHz

SAMPLE NO.

FIGURA 4

$M_6(C_9)L$
 $L = C_3N_2P_2Cl_4$

SOLVENT CDCl₃ TEMP _____ °C

TUBE O.D. _____ MM SPIN RATE _____ RPS

OBSERVE MODE PARAMETERS

FREQ. SWEEP <input type="checkbox"/>	PULSE (FT) <input type="checkbox"/>
SWEEP WIDTH <u>1000</u> Hz	PULSE WIDTH _____ sec.
SWEEP TIME <u>5.00</u> sec.	ACQ. TIME _____ sec.
SWEEP OFFSET _____ Hz	PULSE DELAY _____
FROM _____	NO. TRANSIENTS ... (x10 ³)
FILTER <u>5</u>	POINTS _____
RF FIELD <u>OB</u>	TIME CONST. _____ sec.
SPEC. AMPL. _____	VERT. SCALE _____ cm
NO. OF SCANS _____	EXPANSION _____ Hz

SPIN DECOUPLER 1 2 3 4 5

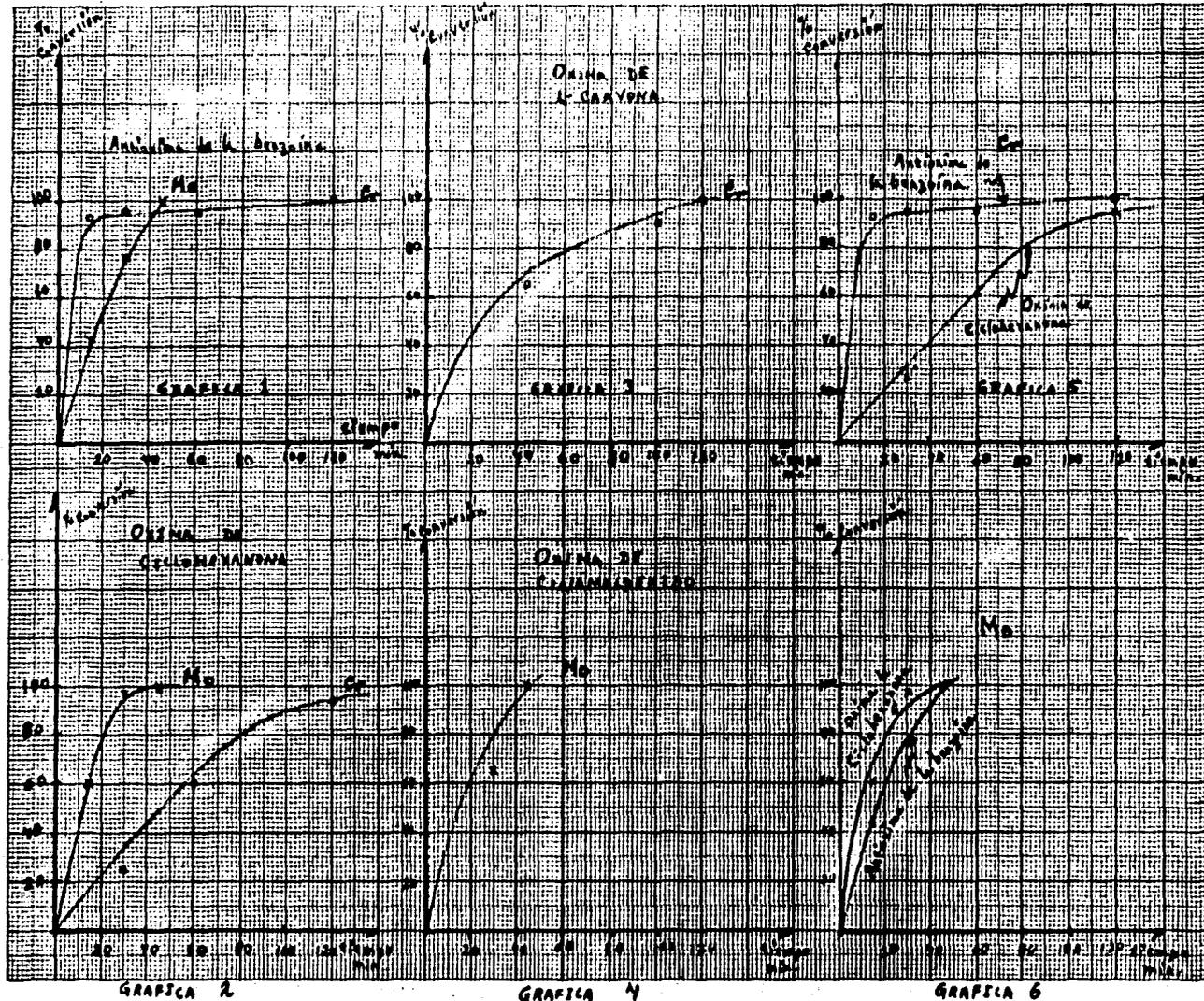
NUCLEUS _____ GYROCODE 6

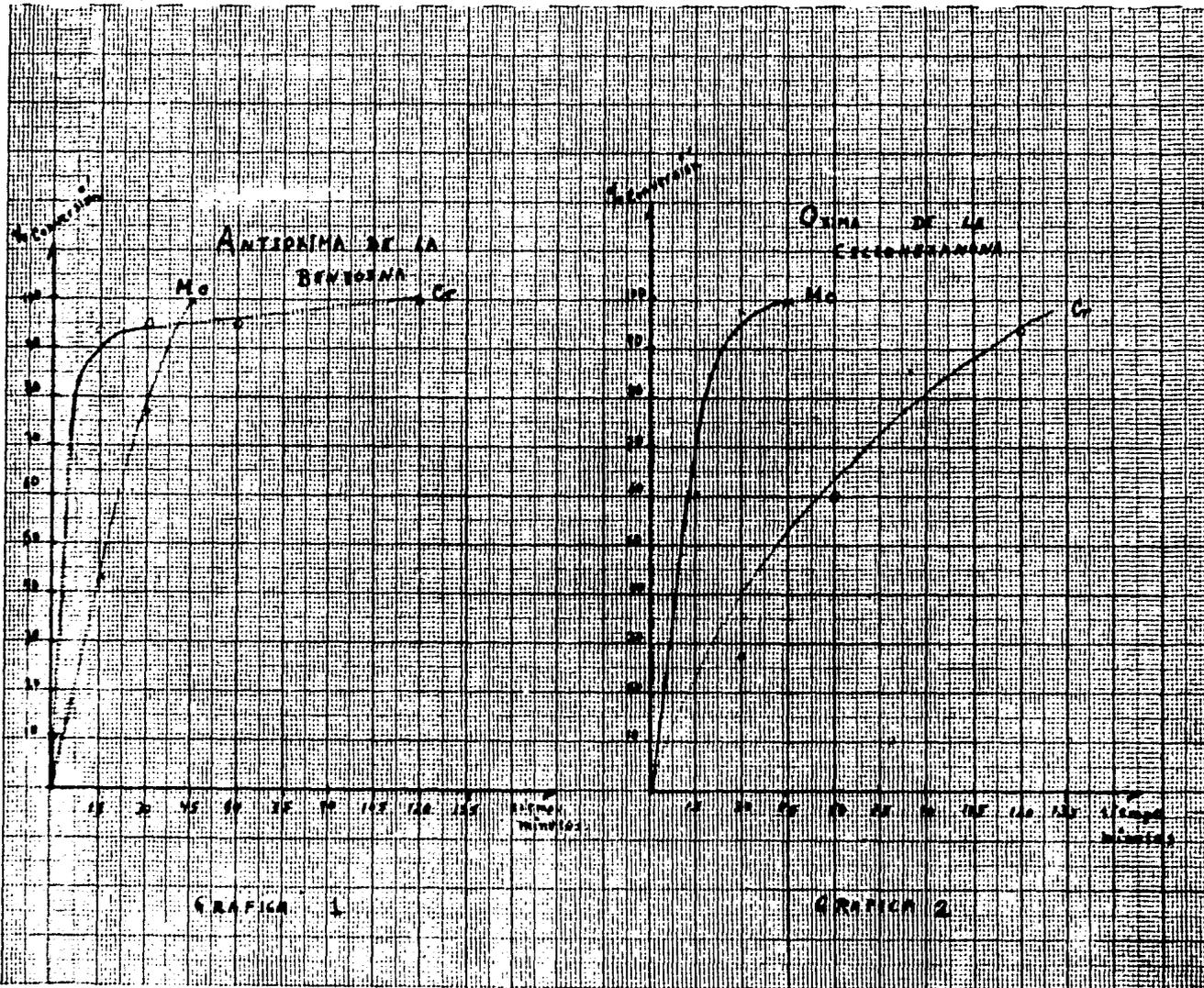
OFFSET _____ Hz RF POWER _____

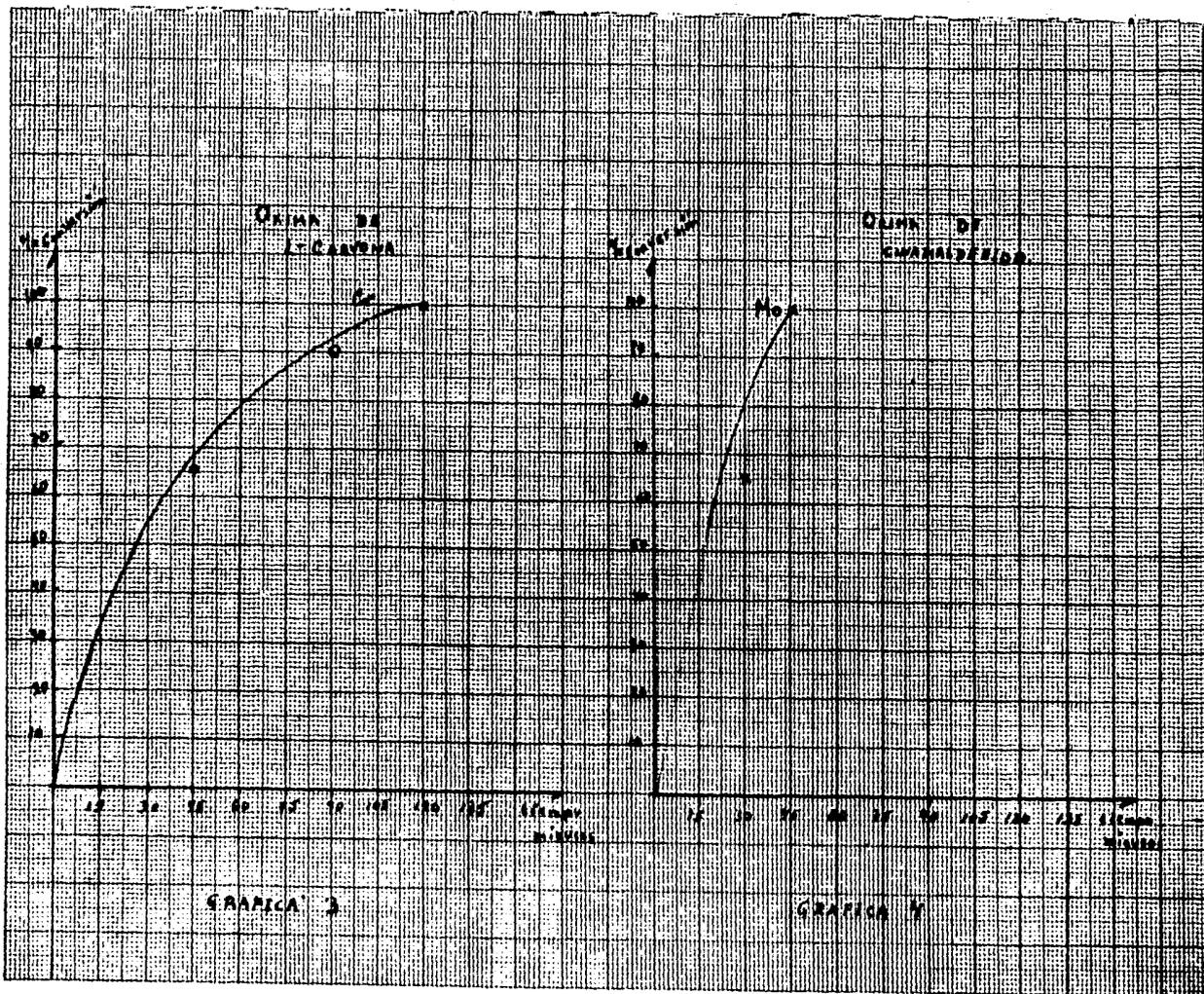
NOISE BANDWIDTH _____

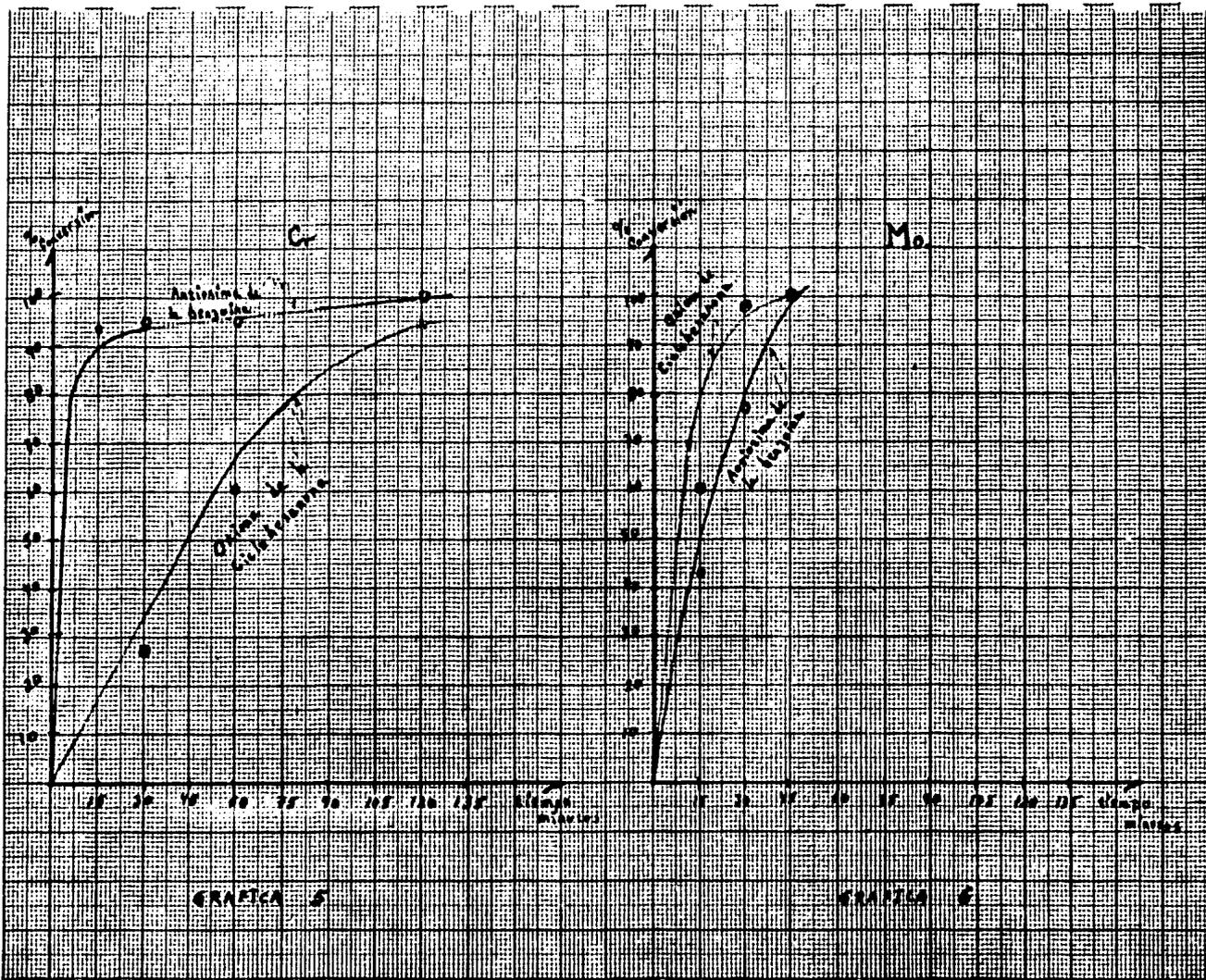
INDOR SWEEP WIDTH _____

OPERATOR _____ DATE 9/10/73







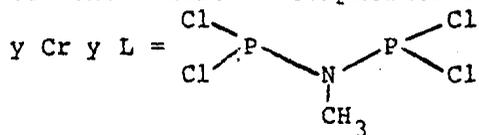


GRAFICA 5

GRAFICA 6

CONCLUSIONES.

1.- Se sintetizaron 2 compuestos del tipo $M(CO)_4L$, donde $M=Mo$



- 2.- Se caracterizaron en base a la espectroscopia en el IR y -
RMN (1H).
- 3.- Se utilizaron como entidades catalíticas en fase homogénea -
en reacciones de desoximación.
- 4.- Se encuentra que el derivado de Mo tiene mayor actividad -
que el derivado de Cr.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- R. B. King y T. W. Lee Inorg. Chem. Vol. 21, No. 1, 319 (1982)
- 2.- J. Chatt and R.S. Coffey J.Chem. Soc., A. 1963 (1969)
- 3.- N. V. Sidgewick and R. W. Bailey Proc. Roy Soc., 144, 521 -
(1934)
N. V. Sidgewick. The chemical elements and their compounds.
Claredon Press, 1950, pág. 547.
- 4.- C. A. Tolman Chem. Soc. Rev., 1, 337 (1972)
- 5.- J. R. Graham and R. J. Angelici Inorg. Chem. 6 2082 (1967)
- 6.- Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 3, pág. 832.
Editor Sir Georffrey Wilkinson. FRS.
Deputy editor F. Gordon, A. Stone FRS.
- 7.- J. A. Browden and R. B. Colton. Aust. J. Chem. 24, 2471 -
(1971)
- 8.- R. N. Perutz, J.J. Turner et al. J.Am. Chem. Soc. 97, 4791,
4805 (1975)
- 9.- M. J. Bennett and R.B. Donaldson, Inorg. Chem. 16, 665 -
(1977)
J. Reed and P. Eisenberger. J.CH.S., Chem. Comm., 628 (1977)
- 10.- T. G. Appleton, H. C. Clark and L.E. Manzer, Coord. Chem. Rev.
10, 335 (1973)
- 11.- C. A. Tolman, Chem. Rev. 77, 313 (1977)
- 12.- R. A. Schunn, Inorg. Chem., 15, 208 (1977)
- 13.- J. D. Druline et al. J.Am. Chem. Soc., 98, 2156 (1976)
C. A. Tolman Inorg. Chem., 11, 3128 (1972)
- 14.- R. B. King "Transition metal organometallic chemistry; an -
introduction", Academic Press, New York, 1969.
- 15.- L. Malatesta and F. Bonati "Isocyanide complexes of metales"
Wiley London, 1969.

- 16.- T. Kruck, Angew Chem., Int. Ed. Engl., 6 53 (1967)
- 17.- J. F. Nixon Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 13, 363 (1970)
- 18.- G. R. Dobson, I. W. Stolz and R. K. Sheline, Adv. Inorg. - Chem. Radiochem. 8, 1 (1966).
- 19.- Chatt, J., Nature, 165, 637 (1950)
- 20.- Chatt, J. and Williams, A. A., J. Chem. Soc., p.3061 (1951)
- 21.- Moissan, H., Bull. Soc. Chim. France, 5, 454 (1891)
- 22.- Wilkinson, G., Nature, 168, 514 (1951)
Wilkinson, G., J. Am. Chem. Soc., 73, 5501 (1951)
- 23.- Pearson, R. G., J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963)
- 24.- Cotton, F.A. and Wilkinson, G., "Advanced Inorganic Chemistry" 2a. Ed., Chapter 27, Wiley, New York, 1968.
- 25.- Cotton, F.A., Inorg. Chem., 3, 702 (1964)
Pidcock, A., Richards, R.E. and Venanzi, L.M., J. Chem. Soc. A. p. 1707 (1966)
Venanzi, L.M., Chem. Britain, p. 162 (1968)
- 26.- Chat, J. and Williams, A.A., J. Chem. Soc., p.3061 (1951)
- 27.- Kruck T., and Prasch A., Angew. Chem., 356, 118 (1968)
Kruck T and Baur, K., Z. Anorg. Chem., 364, 192 (1969)
- 28.- Kruck T., Engelman A. and Lang, W. Ber., 99, 2473 (1966)
Kruck T. and Lang W. Z. Anorg. Chem., 343, 181 (1966)
- 29.- Kruck, T., Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., 6, 53 (1967)
- 30.- Saalfeld, F.E., Mc Dowell, M. V., Gandal, S.K. and Mac - Diarmid, A. G., J. Am. Chem. Soc., 90, 3684 (1968)
- 31.- Kiser, R.W. Krassoi, M.A. and Clarck, J.J., J. Am. Chem. Soc. 89, 3654 (1967)
- 32.- W. Levason and C.A. McAuliffe, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 14 173 (1972)
- 33.- W.P. Weber, G.W. Gokel and I. K. Ugi., Angew. Chem. Int. - Ed. Engl. 11, 530 (1972).

- K. R. Mann et al., J. Am. Chem. Soc., 99, 5525 (1977)
- 34.- R. J. Angelici, M.H. Quick and G.A. Kraus., Inorg.Chim. Acta. 44, L. 137 (1980)
- 35.- J. G. Morse and K.W. Morse, Inorg. Chem., 14, 565 (1975)
- 36.- J. F. Nixon, J. Chem. Soc. A., 2689 (1968)
- 37.- R. Jefferson, J.F. Nixon et al., J.Chem.Soc., Dalton Trans, 1414, (1973)
- 38.- T. R. Johnson and J. F. Nixon, J. Chem. Soc.A., 2518 (1969)
- 39.- R. B. King, Inorg. Chem., 2, 936, (1963)
- 40.- R. B. King, Acc. Chem. Res., 13, 243-248 (1980)
- 41.- R. B. King and J.Gimeno, Inorg. Chem., 17, 2390 (1978)
- 42.- R. B. King and J. Gimeno, J. Chem. Soc., Chem. Commun, 142 (1977)
- 43.- R. B. King and S. Goel, Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem., 9, 139 (1979)
- 44.- R. J. Clarck and P. I Hoberman, Inorg. Chem., 4, 1771 (1965)
- 45.- R. Mathiev and R. Poilblanc, Inorg. Chem. 11, 1858 (1972)
- 46.- R. B. King and T.W. Lee, J.Organometal. Chem. in press.
- 47.- C. G. Barlow, R. Jefferson and J.F.Nixon, J.Chem. Soc. A., 2692 (1968)
- 48.- M.G. Newtonan at al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 531 (1977)
R. B. King, J. Gimeno and T. J. Lotz., Inorg. Chem., 17, 2401 (1978)
- 49.- R. B. King and J. Gimeno. Inorg. Chem., 17, 2396 (1978)
- 50.- M. G. Newton, R. B. King, M. Chang and J. Gimeno, J. Am. Chem. Soc. 100, 326 (1978)
- 51.- A. A. Hock and O.S. Mills., Proc. Chem. Soc., London, 223 (1958), Acta. Crystallogr., 14, 139 (1961)

- 52.- M. G. Newton, R. B. King, M. Chang and J. Gimeno, J. Am. Chem. Soc. 101, 2627 (1979)
- 53.- Allinger, Sova, de Jough, Johnson, Lebel, Stevens, Química Orgánica, Ed. Reverte, S. A.
- 54.- P. Laurent et P. Montheard, Traite de Chimie Organique, - tomo XV, p. 657, Masson Et. Cie. Editeurs. France (1948)
- 55.- K. Kahr and G. C. Berther, Chem. Ber., 93, 132 (1980)
- 56.- W. M. D. Bryant and D. M. Smith, J. Am. Chem. Soc. 57, 57 (1935)
- 57.- Jencks, J. Am. Chem. Soc., 81, 475 (1959) Prog. Phy. Org. Chem. 2, 63-128 (1964)
- 58.- E. B. Hershberg, J. Org. Chem., 13, 542 (1948)
- 59.- C. H. de Puy and B.W. Ponder, J. Am. Chem. Soc., 81, 4629 - (1959)
- 60.- S.H. Pines and J. Chemerda, J. Org. Chem., 31, 3446 (1966)
H. V. Pechman, Ber, 20, 2539 (1887)
- 61.- M. S. Ahmad and A. H. Jiddiqui, J. Indican Chem. Soc. 46, 44 (1969)
G. A. Olah et al, Synthesis, 220 (1980)
- 62.- Graham H. Tirams and Erick Wildsmith, Tetrah Lett, 2, 195 (1971)
- 63.- Peter M. Pojer, Aust, J. Chem. 32, 201 (1979)
- 64.- F. Cotton y G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa 3a. edición, 1976.
- 65.- Pines J. H., Chemerda, J. M., Ikozlovski, M. A., J. Org. Chem. 31, 3446 (1966)
- 66.- G. A. Clan et al, Synthesis, 808 (1976)
- 67.- Alessandro Dondoni and Gaetano Barbaro, J. Org. Chem. Comm. 761 (1975)
- 68.- Alexander Mekillop, Brian P. Swann, J. Am. Chem. Soc., 93, 4918 (1971)

- 69.- Tse-Lok Ho, Synth. Commun. 10 (6), 465 (1980)
- 70.- Jorge Ramírez Peralta, Desoximación oxidativa de cetoximas aromáticas con AgO. Facultad de Química, México 1983.
Antonio Martínez Richa, Desoximación oxidativa de aldoximas aromáticas con AgO. Facultad de Química, 1980 México.
- 71.- G. A. Olah et al, Synthesis, 113 (1979)
- 72.- G. A. Olah, John Melop, Marcial Henninger, Synthesis, 308 (1976)
- 73.- G. A. Olah, Tse-Lok Ho, Synthesis, 610 (1976)
- 74.- J. Drabowicz, Synthesis, 125 (1980)
- 75.- Kazuyuk Vaeda et al., Tetrah. Lett., 10, 797 (1974)
- 76.- J. P. Freeman, Chem. Rev., 4, 73 (1973)
H. C. Araujo et al. J. Chem. Soc., 1, 2257 (1974)
- 77.- Y. Yukawa et al., Bull. Chem. Soc. (Japan), 39, 2266 (1966)
- 78.- J.W. Bird and D. G. Diaper, Can. J. Chem., 47, 145 (1969)
- 79.- E. Flores Puente, Desoximación oxidativa con cloruro de cromilo. Tesis, F.E.S.C. (UNAM), 1982.
- 80.- M. A. Bennet, L. Pratt and G. Wilkinson, J. Chem. Soc. - 2037-2044 (1961)
R. B. King, Organomet. Synth., 1, 122 (1965)
- 81.- R. B. King and T. W. Lee, Inorg. Chem., 21, 319-329 (1982)
- 82.- C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc., 92, 2957 (1970)
- 83.- John F. Nixon, J. Chem. Soc. (A), 2689-2692 (1968)
- 84.- A. Cabrera, Trabajo por publicar.
- 85.- H. Alper, J. T. Edward, J. Org. Chem., 32, 2938 (1967)
- 86.- D. J. Darensbourg, Adv. Organomet. Chem., 21, 113-150 (1982).