

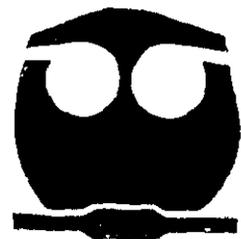


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

“NUEVOS COMPLEJOS TRINUCLEARES CON ENLACES
COVALENTES Y ORGANOMETALICOS DE W Y Cr (0) CON Co”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C A
P R E S E N T A
GLORIA HUERTA ANGELES



MEXICO, D.F. FEBRERO 2001

29 00 00



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.

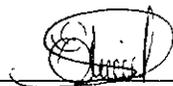
JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Profr. Cecilio Alvarez Toledano
VOCAL	Profra. Ernestina Cervera Flores
SECRETARIO	Profra. Silvia E. Castillo Blum
1er. SUPLENTE	Profra. Martha Menes Arzate
2o. SUPLENTE	Profra. Laura Ma. Gasque Silva

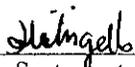
La presente Tesis se desarrolló en el Instituto de Química- Laboratorio de Inorgánica 4



Dr. Cecilio Alvarez Toledano
Asesor



Dra. Elizabeth Gómez Pérez
Supervisor Técnico



Sustentante
Gloria Huerta Angeles

AGRADECIMIENTOS

A Dios por todo lo que me ha dado y por su compañía constante, desde que lo conocí mi vida cambió y volví a nacer.

A mi Madre por haberme guiado siempre y a quien le debo lo que soy, gracias por todo lo que haces por mí.

A la Familia Vargas-García, sin ustedes no hubiese logrado mi meta más cercana.

Al Dr. Cecilio Álvarez, por su confianza, no había conocido a nadie como Usted, gracias por ser mi tutor.

A la Dra. Elizabeth Gómez por su paciencia, ayuda y sobre todo por su amistad.

A la Dra. Silvia Pérez, por haberme abierto los ojos y enseñarme tantas cosas.

A Esteban Vargas por haber hecho por mí lo que nadie

A mis amigas y compañeras Químicas todas: Brenda, Cristina, Elizabeth, Flor, Josefina, por los momentos que hemos compartido.

A mis compañeros de Laboratorio Inorgánica-4, por su ayuda.

A los maestros que me hicieron amar más la Química.

A la UNAM y con cariño especial a la Facultad de Química, que me formó.

A la Asociación de Químicos e Ingenieros Químicos de la gen. 41, 42 y 43 por la beca otorgada para realizar estudios de licenciatura y a la Secretaría de atención a alumnos, por preocuparse por la gente que no tiene recursos económicos para estudiar.

A las familias Vargas y García por haberme aceptado dentro de su mundo.

A mi familia, a la que he abandonado, aunque siempre los llevo conmigo

Este trabajo está dedicado especialmente a una persona muy especial en mi vida: a la Sra. Isabel Parreño de Serrano, que se nos adelantó en el camino, gracias por todo, siempre la recordaré en el fondo de mi corazón.

ATENTAMENTE

GLORIA HUERTA ANGELES

“NUEVOS COMPLEJOS TRINUCLEARES
CON ENLACES COVALENTES Y
ORGANOMETALICOS DE W Y Cr (0) CON Co”

EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZO EN EL DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA LABORATORIO 4, DEL INSTITUTO DE QUIMICA, DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO, BAJO LA DIRECCIÓN DEL DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO Y LA DRA. ELIZABETH GOMEZ PEREZ

INDICE

CONTENIDO

PAGINA

RESUMEN

2

OBJETIVOS

3

I.-INTRODUCCIÓN

4

II.-ANTECEDENTES

9

III.-DISCUSION DE RESULTADOS

22

III.-PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

46

IV.-CONCLUSIONES

50

VI.-BIBLIOGRAFIA

52

RESUMEN

En el presente trabajo describe la síntesis de los nuevos compuestos 1-etinilciclohexilamina pentacarbonilo de tungsteno (**28**), y el 1-etinilciclohexilamina pentacarbonilo de cromo (**29**). El complejo **28** se hizo reaccionar con octacarbonilo de dicobalto observándose la formación del compuesto trinuclear 1-etinilciclohexilamina pentacarbonilo de tungsteno-hexacarbonilodicobalto (**30**), el cual puede ser precursor potencial para la reacción de Pauson Khand.

Todos los compuestos se caracterizaron por datos espectroscópicos de RMN ^1H , ^{13}C IR, espectrometría de masas y para los compuestos **29** y **30** inclusive por difracción de rayos-X

OBJETIVOS

Sintetizar complejos que contienen metales de transición y aminas, coordinados a cobalto como precursores para la reacción de Pauson-Khand.

Realizar la caracterización espectroscópica de los compuestos sintetizados por medio de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , espectrometría de masas, infrarrojo y difracción de rayos X.

INTRODUCCION

La Química Organometálica, es la química de los compuestos que contienen enlaces metal-carbono, es una de las áreas de investigación más importantes y que se ha desarrollado de una manera vertiginosa,¹ Podemos encontrar una gran variedad de compuestos que contienen enlaces σ y π entre carbono y átomos metálicos, reacciones que pueden ser similares a reacciones orgánicas conocidas y en otros casos drásticamente diferentes. Muchos compuestos organometálicos son usados en catálisis y son de interés industrial. Desde hace varios años, los reactivos organometálicos son claves en la síntesis total de numerosas moléculas muchas de ellas con actividad biológica

La diferencia principal entre las moléculas encontradas en la química orgánica e inorgánica "clásica" y los complejos organometálicos radica en la naturaleza de los ligantes (aceptores π) y los metales que se encuentran en bajos estados de oxidación.²

UN POCO DE HISTORIA

La cuna de la química organometálica fue en una farmacia militar en París donde el químico Cadet de Gassecourt sintetizó tetraetildarsina en 1760³ (líquido venenoso de mal olor).

El complejo olefínico $\text{Na}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$, fue el primer compuesto organometálico reportado, sintetizado en 1827 por Zeise⁴

Las reacciones entre magnesio y halogenuros de alquilo, realizadas por Barbier⁵ en 1898 y subsecuentemente por el Premio Nobel de Química Víctor Grignard⁶ originaron la síntesis de compuestos alquilmagnésicos conocidos como reactivo de Grignard, que son muy importantes en síntesis orgánica

En 1951 en un intento de sintetizar fulvaleno, Kealy y Pauson⁷ obtuvieron un sólido naranja de fórmula $(C_5H_5)_2Fe$, que resultó ser el ferroceno, un producto sorpresivamente estable y en 1956 por medio de la difracción de Rayos X,⁸ se mostró la estructura que consiste de dos anillos paralelos C_5H_5 con un átomo de hierro en el centro (compuesto tipo sandwich).

Es indudable que la química organometálica ha ganado un lugar preponderante dentro de la química moderna, lo cual ha logrado acentuarse conforme avanza el tiempo, todo químico moderno deberá estar familiarizado por lo menos con la definición de un compuesto organometálico.

DEFINICION DE COMPUESTO ORGANOMETALICO reflexión⁹

Los compuestos organometálicos son definidos como compuestos en los cuales hay un enlace metal-carbono, esta definición trae problemas debido a que hay compuestos como los carburos metálicos o los compuestos de intercalación metal-grafito no considerados organometálicos, los grupos ciano y fulminato, tampoco se consideran dentro de la "lista" de ligantes orgánicos en el ámbito de la química organometálica de los elementos de los representativos, mientras que en la química orgánica de los metales de transición sí se considera. En cuanto al metal, en la definición en cuestión, el concepto deberá ampliarse para incluir a los elementos que tradicionalmente se clasifican como metaloides, como un ejemplo el silicio

TIPOS DE LIGANTES:¹⁰

Los compuestos organometálicos de los elementos de transición se han clasificado de acuerdo a sus respectivos ligantes:

a) ligantes σ donadores -

Un ligante es donador sigma cuando el átomo de carbono, tiene pares de electrones capaces de ser donados directamente a los orbitales del metal. En una interacción donadora σ , el par de electrones del ligante es estabilizado por la formación de un orbital molecular de enlace, con un orbital vacío del metal.

Dependiendo de la capacidad del ligante para formar enlaces múltiples, el enlace sigma puro (enlace M-C) puede ser complementado con diferentes grados de interacción π .

b) ligantes donadores σ / aceptores π

Hay complejos con ligantes donadores sigma puros y un gran número de complejos donadores σ / aceptores π debido a que tienen orbitales π^* vacíos que en principio pueden interaccionar con los orbitales d ocupados del metal

c) ligantes donadores σ , π / aceptores π

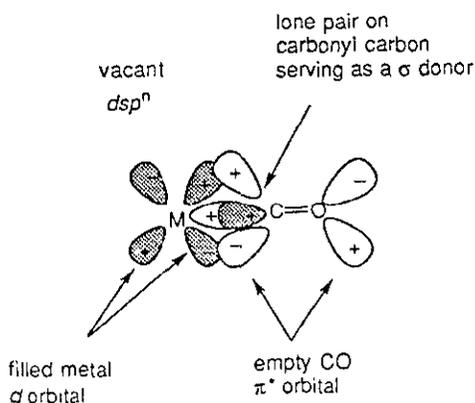
En los complejos de tipo π hay interacciones $L \rightarrow M$ donadoras tanto como interacciones $L \leftarrow M$ ceptoras (el ligante dona e inclusive recibe pares de electrones), los ligantes pueden donar σ (mono-olefinas) o σ, π (oligoolefinas, enilos, arenos, heteroareños)

Algunos ejemplos de Ligantes importantes

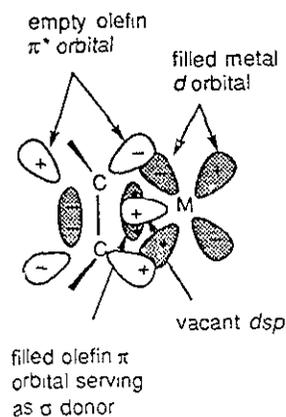
Complejos alqueno

Los complejos de alquenos coordinados a metales de transición son de los ejemplos más encontrados, ya que se postulan como intermediarios en muchas reacciones como hidrogenación, oligomerización, polimerización, ciclización, hidroformilación, isomerización oxidación, etc, de olefinas. La coordinación de una olefina a un metal de transición, es el ejemplo más simple de un complejo del tipo π . La descripción cualitativa del enlace realizada por Dewar, Chatt, Duncanson (DCD) en 1953 es similar a la del enlace M-CO donde hay un sinergismo donador-aceptor concertado

Longitudinal

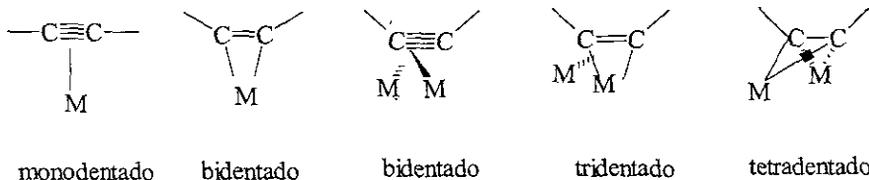


Perpendicular



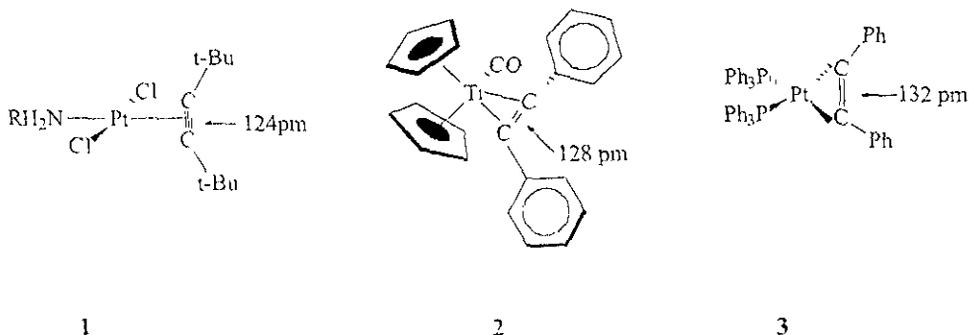
Complejos alquino

Los ligantes alquino pueden coordinarse como dos unidades ortogonales de alqueno, esto puede describirse según el tipo de enlace:



La donación de densidad electrónica π de la olefina al metal y la acumulación de densidad electrónica en el orbital π^* de la misma, hacen que la distancia C-C coordinado aumente notablemente (disminuye el orden de enlace), que el ángulo y la fuerza del enlace disminuyan, manifestándose con una disminución en la frecuencia de vibración (ν_{C-C}).

Las distancias de enlace C-C en alquinos coordinados a metales de transición van desde la distancia $(C\equiv C)_{libre} = 1.20 \text{ \AA}$, y la distancia $(C=C) = 1.34 \text{ \AA}$. En los compuestos 1, 2 y 3 encontramos ligantes alquinos con diferentes modos de coordinación, en donde podremos observar el cambio en la distancia de enlace



ANTECEDENTES

REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN CARBONILOS METÁLICOS.-

Los carbonilos metálicos han jugado un papel muy importante en la síntesis de compuestos organometálicos debido a que estabilizan metales en bajo estado de oxidación, como reactivos para síntesis orgánica y en procesos industriales. De ahí la importancia de las reacciones de sustitución de dichos carbonilos.

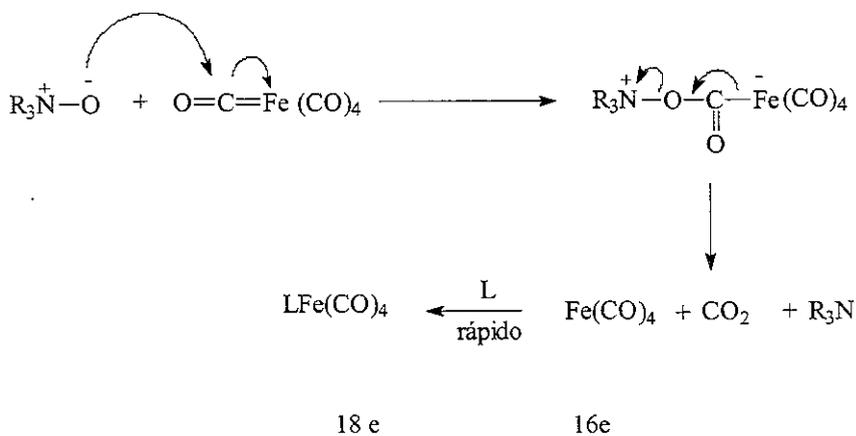
Las reacciones de sustitución de los carbonilos metálicos se realizan bajo condiciones térmicas o fotoquímicas,¹¹ aunque a veces no se han obtenido buenos resultados, por lo que se ha recurrido a otros medios: reactivos promotores o que catalizan la sustitución. En el esquema 2, se muestra la sustitución de un CO por un ligante L



ESQUEMA 1

Uno de los reactivos empleados en sustitución de carbonilos metálicos según estudios realizados por Hieber y Lipp en 1959 es el N-óxido de trimetilamina,¹² (Me₃NO) que induce el reemplazo del ligante CO¹³ de complejos de carbonilos metálicos, adicionalmente establecieron que el N-óxido de piridina reacciona con pentacarbonilo de hierro para dar piridina y óxidos de hierro. Posteriormente, Alper y Edward estudiaron una reacción general en la cual mostraron que óxidos de amina (aromáticos, alifáticos y heterocíclicos) son reducidos a las respectivas aminas con Fe(CO)₅.

El mecanismo propuesto involucra un ataque nucleofílico del óxido de amina al átomo de carbono carbonílico. (esquema 2)



L=olefina, PPh₃, etc

ESQUEMA 2

El uso de este reactivo es bastante eficiente, barato, puede conseguirse comercialmente y puede ser usado en una gran variedad de solventes incluyendo THF, acetonitrilo, benceno, tolueno, diclorometano, acetona, metanol, además de que la volatilidad de la trimetilamina residual permite eliminarla de la mezcla de reacción. La temperatura de reacción fluctúa entre 25-70 °C, lo cual permite la síntesis de productos bajo condiciones suaves. Los estudios realizados Koelle¹⁴ han demostrado la importancia de la relación molar (Tabla 2), ya que los mejores rendimientos se obtuvieron al utilizar cantidades estequiométricas de N-óxido y M(CO)_xL_y.

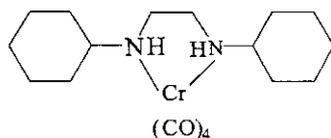
TABLA 2.- EJEMPLOS DE SUBSTITUCIÓN DE CARBONILOS METALICOS

MATERIA PRIMA DE PARTIDA	PRODUCTO SUBSTITUCION	DE	RELACION M(CO) _x Ly/ TMNO	TEMPERATURA	RENDIMIENTO
Cr(CO) ₆	Cr(CO) ₅ N(CH ₃) ₃		1/3	20	58
Mo(CO) ₆	Mo(CO) ₅ N(CH ₃) ₃		1/3.3	20	40
W(CO) ₆	W(CO) ₅ N(CH ₃) ₃		1/ 4.5	20	24
W(CO) ₆	W(CO) ₅ (py)		1/1	20	91
W(CO) ₅ (py)	cis W(CO) ₄ (py) ₂		—	30	28
W(CO) ₆	W(CO) ₅ N(CH ₃) ₃		1/1	20	95
W(CO) ₅ NCCH ₃	cisW(CO) ₄ (NCCH ₃) ₂		1/1	20	64
W(CO) ₆	W(CO) ₄ (nbp)		1/ 2.5	20	32

Donde py = piridina, nbp = norbornadieno. TMNO= N-óxido de amina.

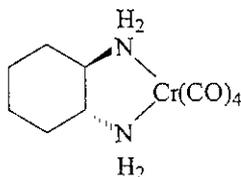
Werner.^{15,16} describió los primeros compuestos aminados de los pentacarbonilos metálicos de la familia VI (Esquema 3), por substitución de aminas tanto alifáticas como aromáticas en el complejo [norbornadieno M(CO)₄] 4.

R. A. Donia, J. A. Shotton^{19,20} coordinaron la N,N'-(diciclohexil)- 1,2 etilendiamina a Cr(CO)₆, a reflujo de THF por 30 minutos dando el complejo **8** en un 95 % de rendimiento.



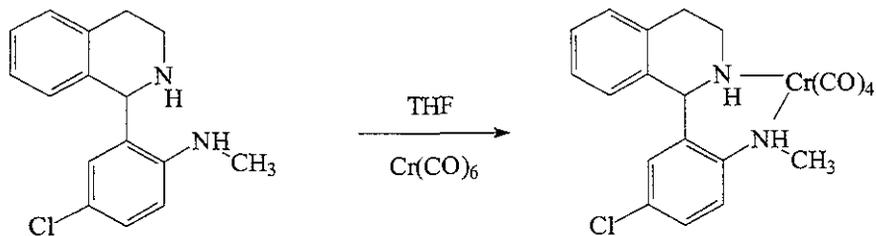
8

Cotton²¹ prepara el *+trans*-(1,2-diaminciclohexano)-tetracarbonilcromo (0) **9**, en un 90% de rendimiento, por reacción de la mezcla racémica de la diamina con Cr(CO)₆ en ausencia de disolvente y calentando a 120 °C.



9

Strotmann y Butenschön²² obtuvieron complejos diaminados (quelatos) **10** como intermediarios para posteriormente sintetizar complejos arénicos de cromo (0).



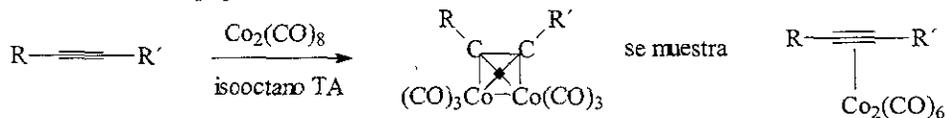
10

REACCION DE PAUSON-KHAND

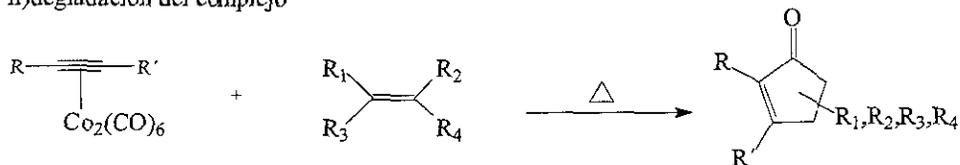
La reacción de Pauson-Khand, es formalmente una cicloadición. [2+2+1] que involucra un alquino, un alqueno y monóxido de carbono que por medio de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ forman ciclopentenonas y sus derivados (Esquema 4),^{23,24} puede ser intramolecular o intermolecular, es sensible a efectos estéricos y electrónicos, al emplear alquenos no simétricos da mezcla de regioisómeros²⁵

Esta reacción involucra dos etapas distintas, i) la formación del complejo alquino- hexacarbonildicobalto que se realiza mediante la agitación, por varias horas, del alquino con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ a temperatura ambiente en disolventes etéreos o hidrocarbonados.⁴⁶ y ii) la subsecuente descomposición de este en la presencia de un alqueno, ya que mientras los complejos son estables a una gran variedad de agentes nucleofílicos y electrofílicos³⁰, sin embargo, cuando son calentados en presencia de un alqueno, ocurre una cicloadición produciendo ciclopentenonas (reacción conocida como de Pauson-Khand). (Esquema 3).

i) formación del complejo

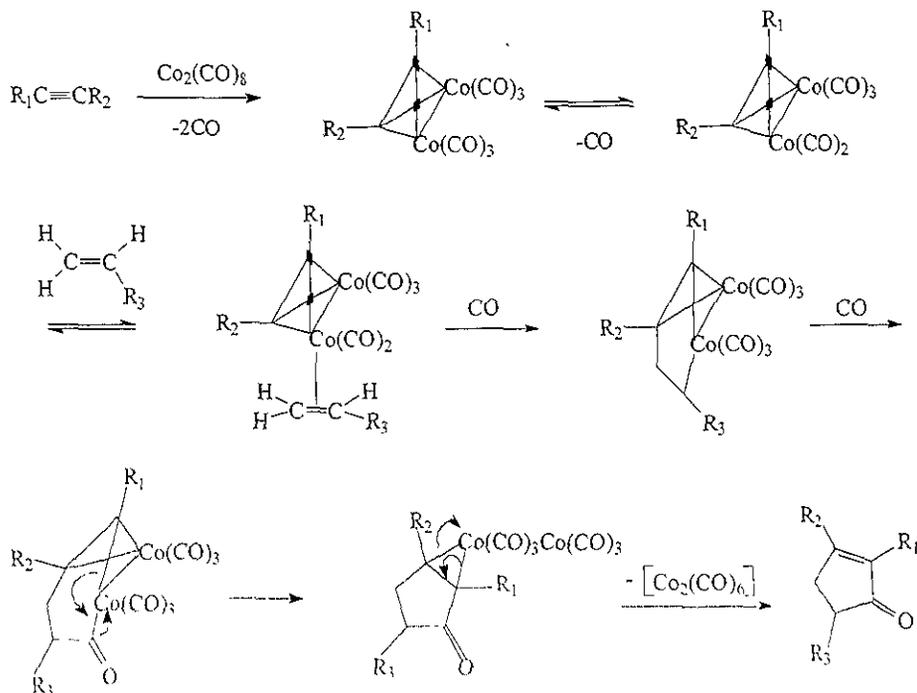


ii) degradación del complejo



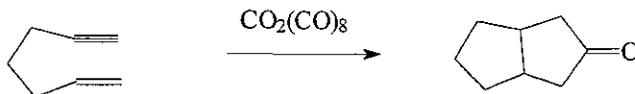
ESQUEMA 3

MECANISMO DE LA REACCION DE PAUSON-KHAND²⁶



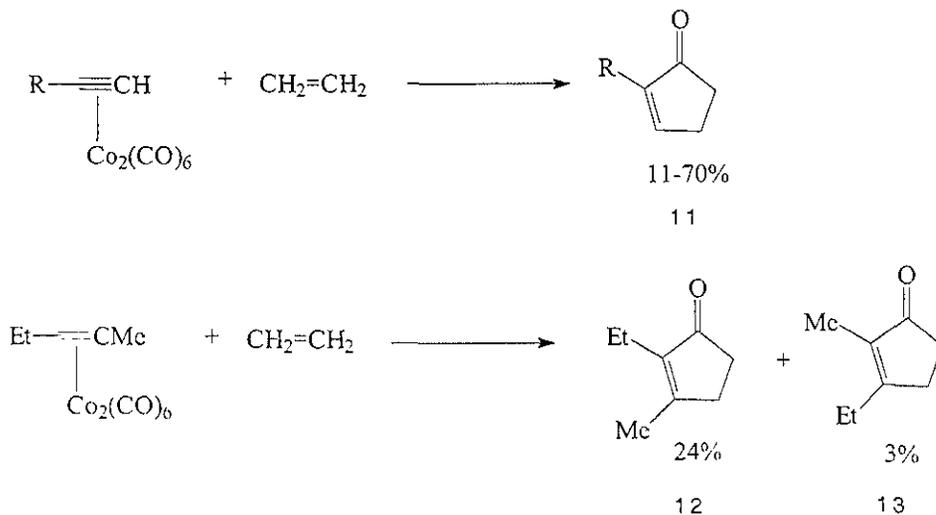
ESQUEMA 4

En 1981, se publicó la primera reacción de P-K Intramolecular, (ESQUEMA 5)²⁷ una de las ventajas de esta, es que la regioquímica esta predeterminada por la posición de los sustituyentes en el enino de partida.



ESQUEMA 5

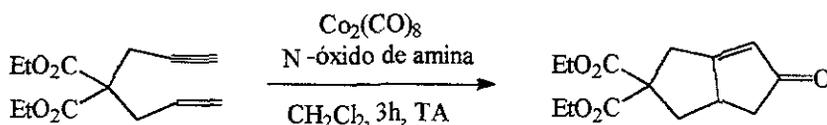
La regioselectividad en la reacción de P-K intermolecular ha sido muy estudiada, la reacción entre etileno y alquinos monosustituidos dan solo un regioisómero **11**,²⁸ con alquenos disustituidos, predomina un isómero, **12** el nuevo enlace C-C sencillo se forma en el átomo de carbono de alquino donde este el grupo menos voluminoso (ESQUEMA 6)²⁹



ESQUEMA 6

ESQUEMA 6

Aunque la reacción es muy versátil y tolera un gran número de grupos funcionales reactivos, la descomposición del complejo requiere altas temperaturas (generalmente de 60-120C) y largos tiempos de reacción (6h-4 días)³¹ estas condiciones, generan problemas debido a que hay descomposición de materias primas y/ o productos por lo cual había bajos rendimientos, sin embargo la adición de un número de aditivos o promotores facilitan la reacción.(ESQUEMA 7)^{31,32}

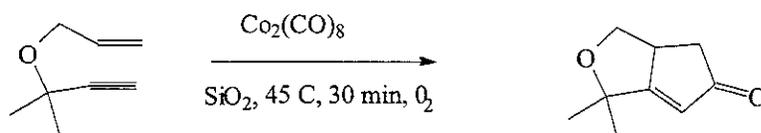


ESQUEMA 7

Schreiber³¹ y Jeong^{31b} reportaron de manera independiente que la reacción de P-K se promovía, usando el N-óxido de la N- metilmorfolina o el N-óxido de trimetilamina, estos óxidos de amina, actúan como oxidantes para crear un sitio vacante en el cobalto por eliminación del ligante carbonílico, pudiendo realizar la reacción a temperatura ambiente, este descubrimiento, incrementó la eficiencia de la misma

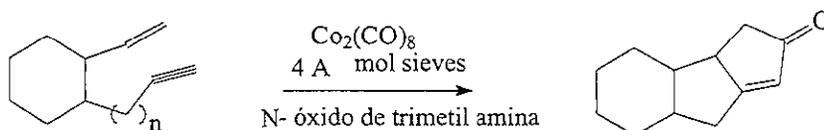
Smith y colaboradores³¹ reportaron que la adsorción del complejo de cobalto en una variedad de soportes cromatográficos, como sílica gel, alúmina o zeolitas, facilitaban enormemente la cicloadición, (ESQUEMA 8) esto se debe a la estabilización de la conformación del pre-estado de transición impuesto por el centro polar en el complejo enino con los hidroxilos de la superficie de la sílica y por una promoción de intercambio de ligantes catalizada por los mismos grupos, una explicación alternativa es que el SiO₂

promueve la descarboxilación del complejo de cobalto dejando un lugar vacante para que el alqueno se coordine.(ver mecanismo)²⁵



ESQUEMA 8

Pérez-Castells y colaboradores mostraron que la adición de mallas moleculares y N-óxido de trimetilamina, (ESQUEMA 9) promueven la cicloadición resultando un mayor rendimiento del cicloaducto³⁴



ESQUEMA 9

CARBENOS

Los carbenos de Fischer continúan siendo de interés tanto en sus aspectos estructurales, como en propiedades físicas debido a su uso como material de partida para la construcción de nuevas moléculas³⁵

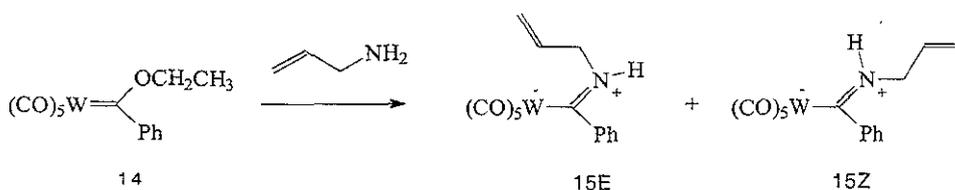
SINTESIS

Los complejos carbénicos de los metales de grupo VI, son preparados casi exclusivamente por dos métodos

a) Por adición de compuestos alquil litiados a los respectivos complejos hexacarbonilmetálicos³⁶ atrapando el metal acilato formado con un electrófilo.³⁷

b) haciendo reaccionar el pentacarbonil metalato de algún metal alcalino con el correspondiente cloruro de ácido (o amida)³⁸

Rudler H y colaboradores³⁹ (ESQUEMA 10) en 1987 describieron la síntesis de complejos aminocarbénicos de tungsteno, que contienen insaturaciones libres o coordinadas (ligantes 1-4 bidentados) **15E**, **15Z** como los siguientes:



ESQUEMA 10

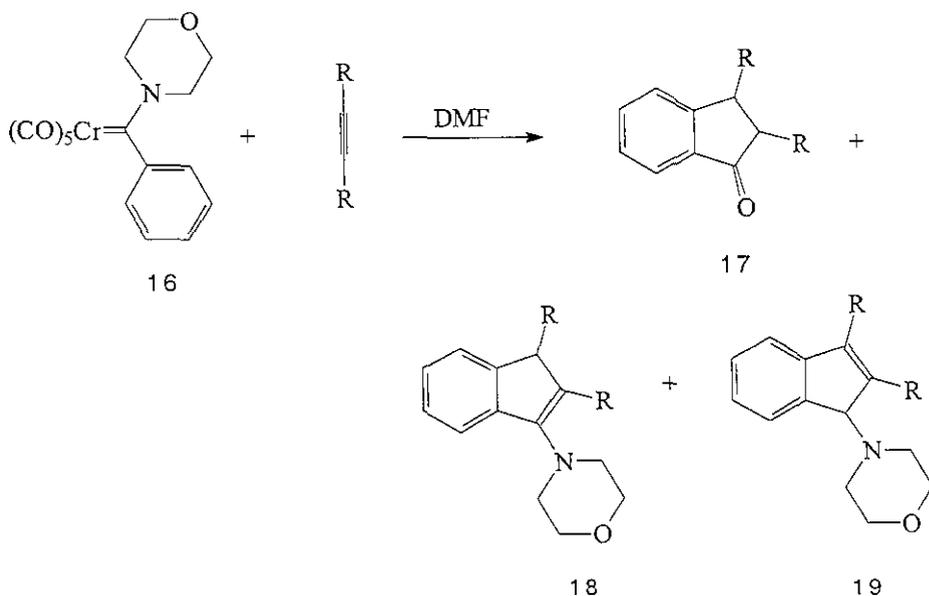
APLICACIONES

Desde el descubrimiento de la reacción de Dötz, una cicloadición de carbenos de Fischer α,β insaturados a alquinos con inserción de CO, esta área de la química ha sido de gran interés en química orgánica, aunado a la diversidad de reacciones que se pueden realizar con estos complejos, con una selección previa de sustratos y cuidando de ajustar las condiciones de reacción, se pueden lograr en muchos casos, la preparación selectiva de productos

Los complejos alquilcarbénicos dan reacciones desde la tipo Diels-Alder con alquinos que son cicloadiciones regioselectivas [3+2], hasta las reacciones en cascada con la formación de productos oligofuncionales y oligociclofuncionales, en donde hay co-ciclizaciones formales [3+6] en donde se forman seis enlaces en un solo paso. Lo

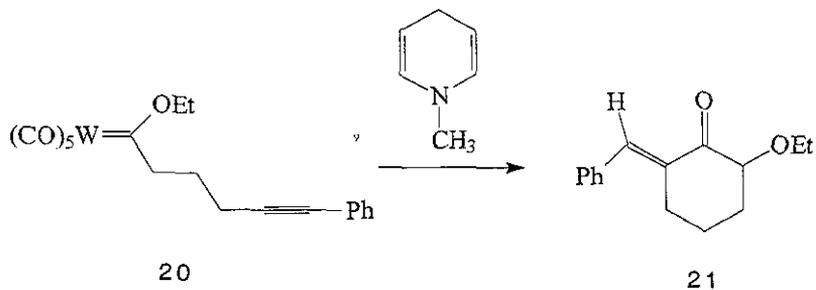
descrito anteriormente, nos proporciona una gran cantidad de herramientas en química orgánica preparativa.

A. Yamashita⁴⁰ encuentra que los morfolinofenil carbenos **3** dan casi exclusivamente el derivado indeno **17** (Cicloadición [3+2]) al reaccionar con alquinos simétricos. (ESQUEMA 11)



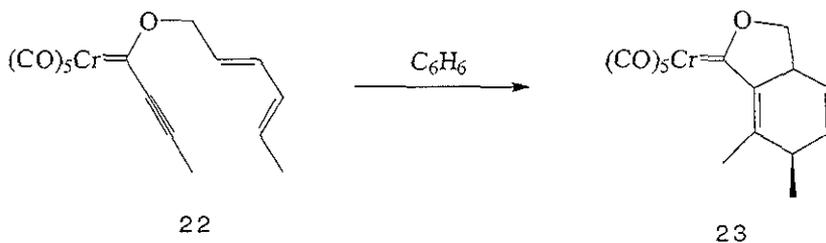
ESQUEMA 11

H. Rudler¹¹ recientemente estudió la reactividad de los complejos alquini-carbénicos de tungsteno **20** (ESQUEMA 12) que al hacerse reaccionar con un exceso de N-metildihidropiridina dan el ciclo **21** como un solo producto de reacción en un rendimiento de 23%.



ESQUEMA 12

W. D. Wulff y colaboradores⁴² (ESQUEMA 13) describen una variación de la reacción de Diels-Alder, del compuesto carbénico henadieniloxipropilideno **22** que en solución bencénica, a 40°C después de 30 h. de reacción da el producto ciclizado, **23** en un 49% de rendimiento, este tipo de reacciones en cascada solo es posible con complejos carbénicos.

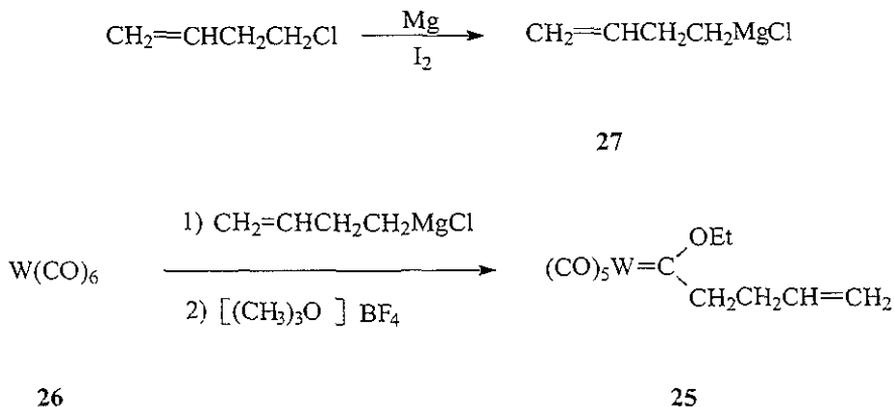


ESQUEMA 13

DISCUSION DE RESULTADOS:

OBTENCION DE CARBENOS DE FISCHER

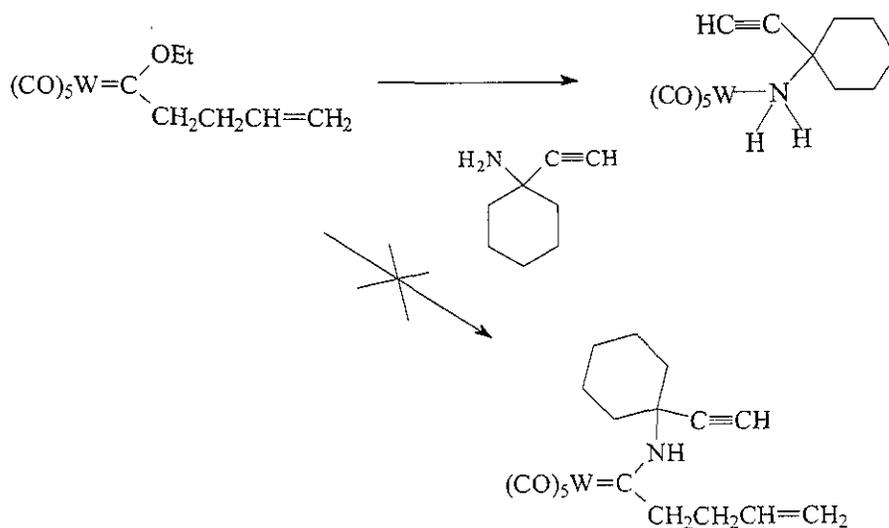
En el presente trabajo, originalmente se sintetizaron los complejos carbénicos **25** usando metales del grupo VI (Cr o W), por la reacción de los respectivos hexacarbonilos metálicos **26**, con reactivo de Grignard **27**. Uno de los ligantes CO (equivalentes) fue atacado para producir un acilato estabilizado por la delocalización de la carga negativa, hacia los CO permanentes, (aceptores π , electroattractores), el acilato es atrapado posteriormente por un electrófilo³⁷ (Esquema 14).



ESQUEMA 14

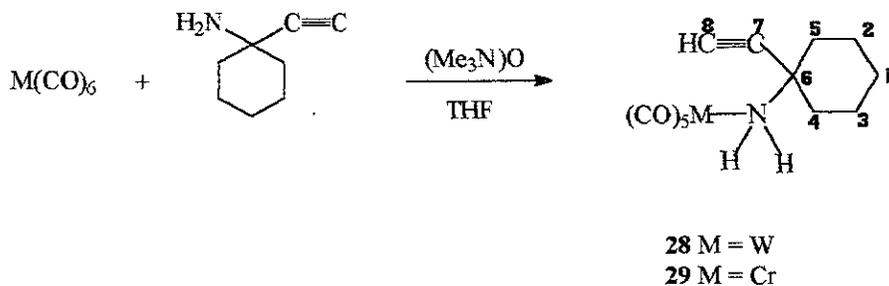
Se sabe que el carbono carbénico, tiene un carácter electrofílico y se esperaría que reaccione con una gran variedad de nucleófilos.⁴⁴ Al intentar realizar la sustitución por el nucleófilo 1-etilciclohexilamina (Esquema15), complejo que se pretendía emplear para verificar el efecto de la presencia de un aminocarbeno de un metal de transición adyacente a un triple enlace para así conocer su influencia en la en este caso intramolecular, conocida como de Pausen-Khand,⁴⁵ sin embargo se obtuvo el complejo **28**

por descomposición del carbeno original en un rendimiento de 50% (ESQUEMA 15). Dado lo cual, se decidió buscar una metodología mas adecuada para obtener el complejo **28**, que se coordino posteriormente a cobalto, al tener de cualquier forma un complejo alquinil hexacarbonil dicobalto, se pretende ahora hacer reaccionar dicho complejo trinuclear para verificar la influencia de la amina coordinada al metal lo cual no se haya reportado, frente a diversos alquenos externos, usando inclusive promotores de la reacción para verificar si se efectua la cicloadición.



ESQUEMA 15

Los compuestos **28** y **29** se obtuvieron por reacción de $M(CO)_6$ con 1-etnilciclohexilamina en presencia de $(Me_3N)O$ (Esquema 16)



ESQUEMA 16

La estructura de los complejos **28** y **29**, fue establecida en base a un estudio por resonancia magnética nuclear de 1H y ^{13}C , infrarrojo, espectrometría de masas y en el caso de **29** por difracción de rayos x de monocristal

Complejo 1-etinilciclohexilamina pentacarbonil tungsteno (0)

Para conocer la estructura del compuesto **28** se llevaron a cabo estudios de RMN de 1H , ^{13}C , y para asignar correctamente los hidrógenos del anillo de ciclohexano, experimentos bidimensionales COSY y HETCOR.

La señal múltiple que aparece en RMN de 1H (fig 1) en la región 1.13- 1.40 ppm se asignó para los hidrógenos H-2ax, H-3ax, H-4ax, H-5ax, mientras que la señal múltiple de 1.58-1.79 corresponden a los H-1ax y ec, H-2ec, H-3ec, en la región de 2.03- 2.08 ppm aparecen los H-4 y H-5ec, el singulete que se encuentra en 2.63 ppm se asignó a H-8, mientras que los H de la amina (NH) aparecen como una señal ancha en 2.98 ppm.

U-NH2
 Dr. C. Alvarez-G. Muerte
 15-XII-99
 AAH
 Solvent: cdcl3
 Ambient temperature
 UNITY-300 "raw"
 PULSE SEQUENCE
 Relax. delay 1.000 sec
 Pulse 44.5 degrees
 Acc. time 2.562 sec
 Width 4400.0 Hz
 64 repetitions
 OBSERVE H1, 299.9468502 MHz
 DATA PROCESSING
 FT size 45236
 Total time 3 minutes

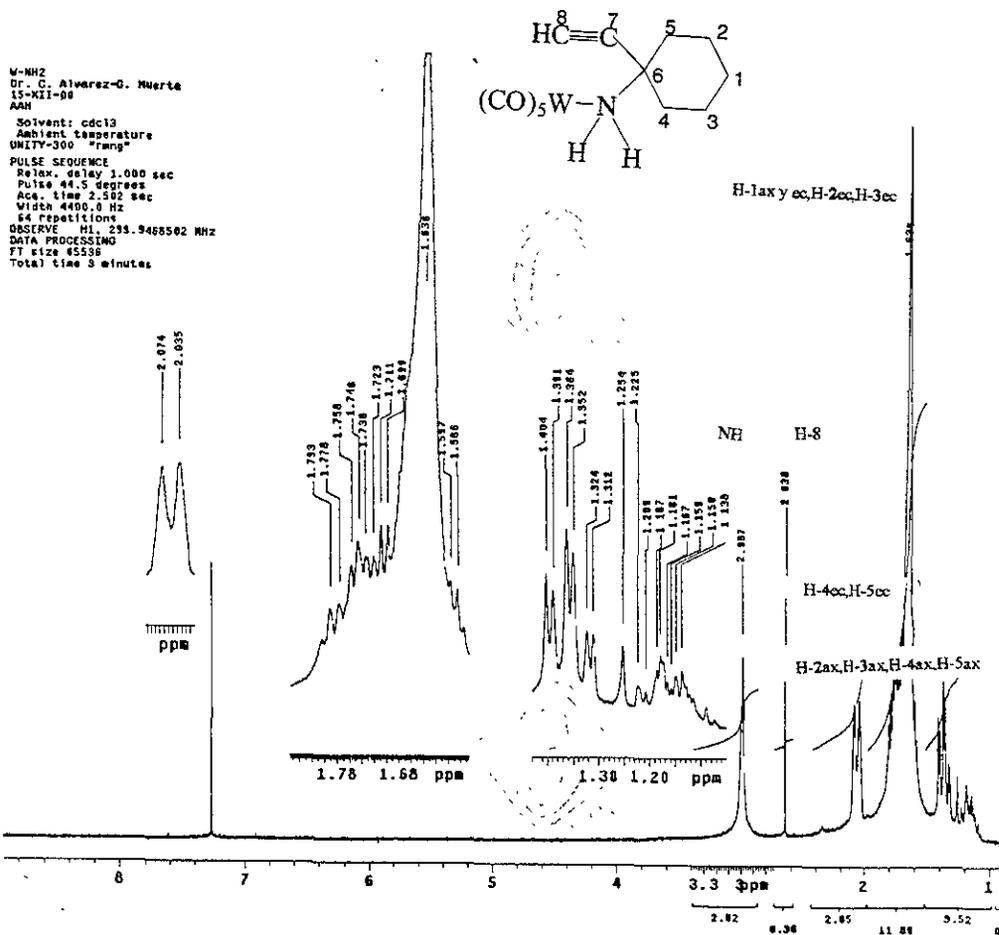


Figura 1 - Espectro de RMN ^1H 300 MHz para compuesto **28** en CDCl_3

El espectro de RMN de ^{13}C de **28** mostró una señal en 24.7 ppm que corresponde a C-1, en 23.4 aparecen C-2 y C-3, C-4 y C-5 aparecen en 39.8 ppm, al carbono cuaternario C-6 se le asignó la señal de 56 ppm, en 77 ppm se encontró C-8 y en 84.02 ppm el carbono cuaternario C-7. La asignación correcta de C1, se realizó con un espectro DEPT

Alvarez-G. Huerta
-98

ns: cdc13
25.0 C / 286.1 K
300 "rang"
SEQUENCE: dept
- delay 2.000 sec
75.4 degrees
time 0.459 sec
18598.0 Hz
repetitions
F C13, 75.4216952 MHz
LE M1, 299.9466201 MHz
41 dB
ring acquisition
uring delay
-15 modulated
PROCESSING
brodending 2.5 Hz
e 32788
time 4:27 hours

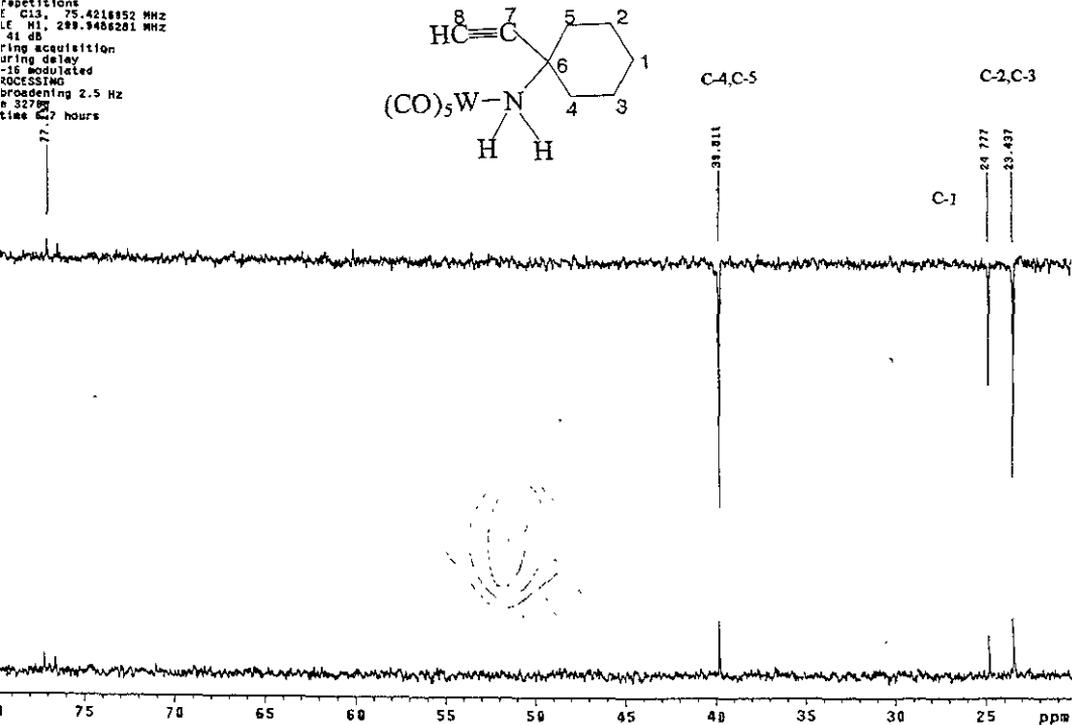


Figura2.-Espectro de RMN ¹³C DEPT en CDCl₃ para compuesto 28

Los carbonos carbonílicos aparecen muy desprotegidos alrededor de 200 ppm podemos ver la pérdida de simetría de la molécula, los CO son diferentes debido a la coordinación de la amina.

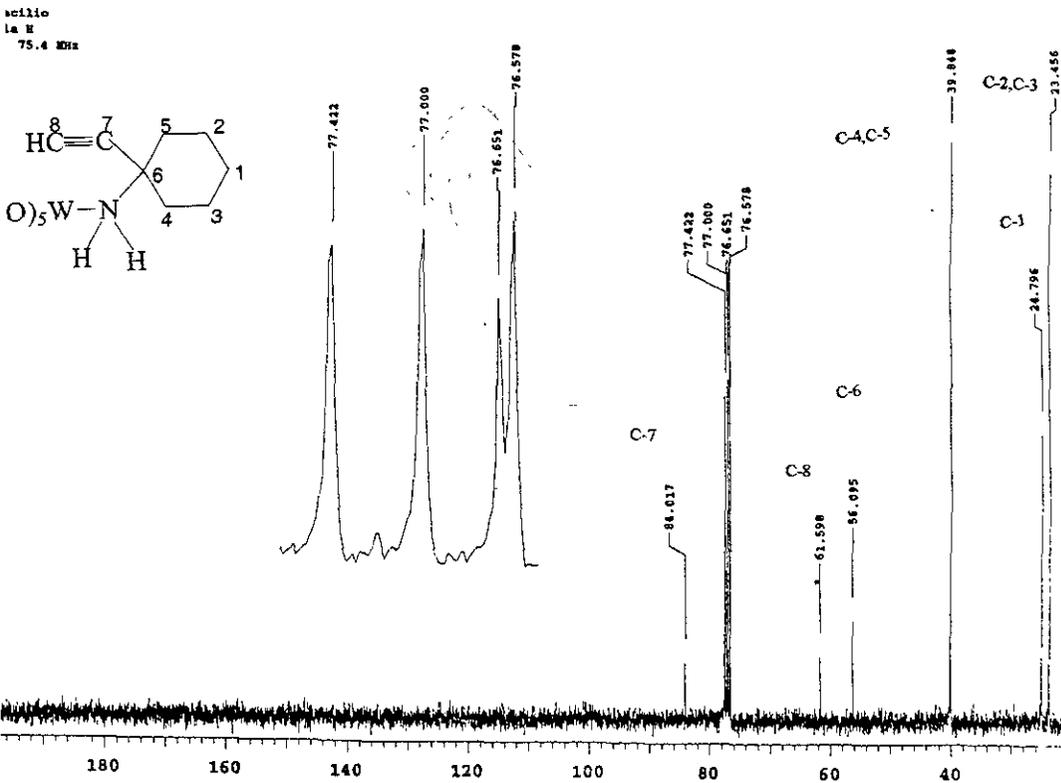
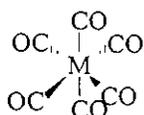


Figura 3.- Espectro de RMN ^{13}C 75 MHz en CDCl_3 para compuesto 28

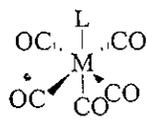
Experimentalmente se ha observado que los protones axiales en el ciclohexano son desplazados a campos altos en comparación con los protones ecuatoriales $\Delta(\delta_{\text{Hec}}-\delta_{\text{Hax}}) = 0.478$ ppm, debido a que el factor de protección (σ) para los hidrógenos axiales es mayor que para los ecuatoriales, lo cual se observó en experimentos de correlación homonuclear COSY, con el que se encontraron los acoplamiento de los hidrógenos en el anillo de ciclohexano

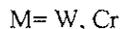
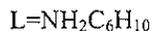
El espectro de IR de **28** mostró bandas en 3305 y 3300 cm^{-1} debidas a la vibración simétrica y asimétrica N-H, Las bandas en 2942 y 2866 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones simétricas (y asimétricas) de los CH_2 del anillo de ciclohexano.

El hexacarbonilo de tungsteno que es la materia prima para la formación de **28** es un compuesto de alta simetría que presenta un solo modo activo de vibración en IR en 1998 cm^{-1} , sin embargo se esperaría que al coordinarse con la amina, esta simetría se pierda como se observa para al coordinarse el metal a la amina ya que aparecen en el espectro de IR las siguientes bandas $2071, 1974, 1928\text{ cm}^{-1}$ (en la zona de carbonilos metálicos).. Con lo anterior podemos establecer que la geometría alrededor del átomo metálico es octaédrica, contiendo diferentes carbonilos debido a que estos pueden estar en las posiciones axiales y ecuatoriales.



$$\text{M}(\text{CO})_6$$

$$O_h$$


$$\text{LM}(\text{CO})_5$$


$$\text{C}_{4v}$$

Los ligantes en posición trans al CO compiten por los electrones del metal (de sus orbitales d) al remplazar al grupo CO por ligantes que son donadores sigma (débiles aceptores π), como es el caso de la 1-etil ciclohexilamina, el CO en posición trans debilita su enlace por esta razón por aparece la banda en 1928 cm^{-1} ya que disminuyó el orden de

enlace con respecto al $W(CO)_6$ sin coordinar. Se puede afirmar que las aminas son pobres aceptores π (exclusivamente donadores σ).

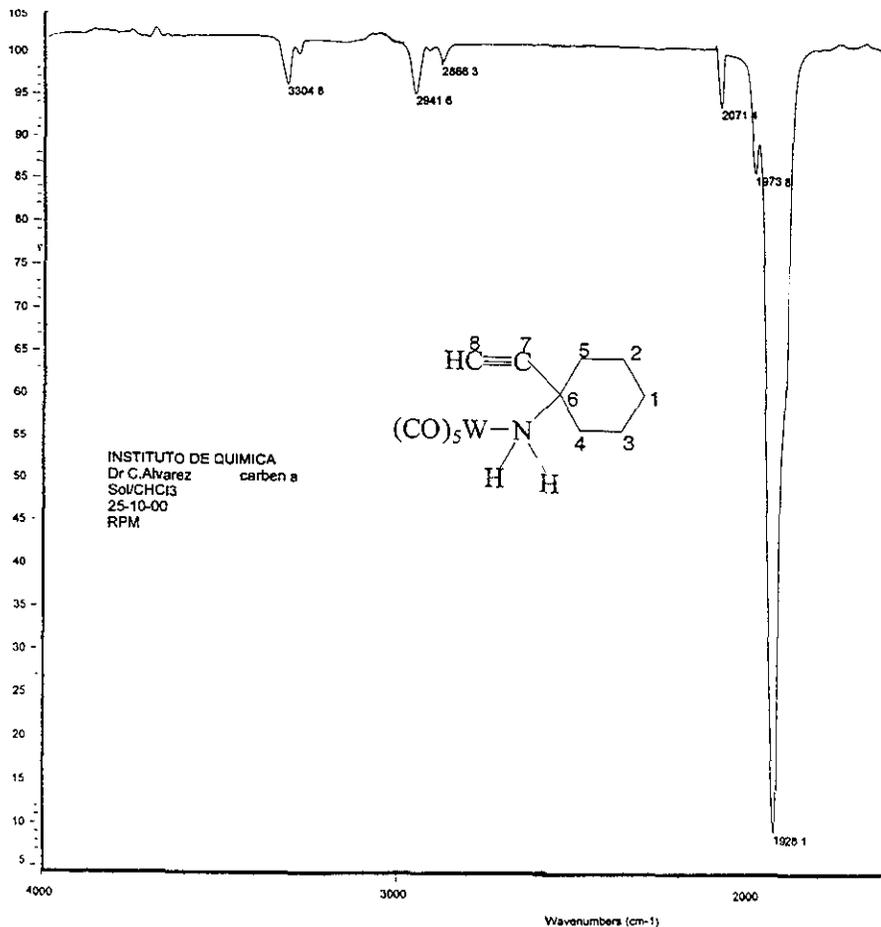


Figura 6 - Espectro de IR en solución de $CHCl_3$ para compuesto 28

En el espectro de masas del compuesto 28, utilizando la técnica de bombardeo atómico rápido positivo (FAB⁺), se observó el ión molecular $m/z = 447$ que corresponde al peso molecular esperado para el complejo, pudiéndose también observar la

Obtención del complejo 1- etinilciclohexilamina pentacarbonilo de cromo (0)

La asignación total de señales para el compuesto **29**, se realizó por comparación con el compuesto **28**. El espectro de RMN ^1H (fig. 8) muestra una señal múltiple en la región 1.19- 1.31 ppm se asignó para los H-2ax, H-3ax, H-4ax, H-5ax, mientras que la señal múltiple de 1.54-1.67 corresponden a los H-1ax y ec, H-2ec, H-3ec, en la región de 1.90-2.07 ppm aparecen los H-4ec, H-5ec y H-8, los hidrógenos de la amina (NH) aparecen como una señal ancha en 2.57 ppm.

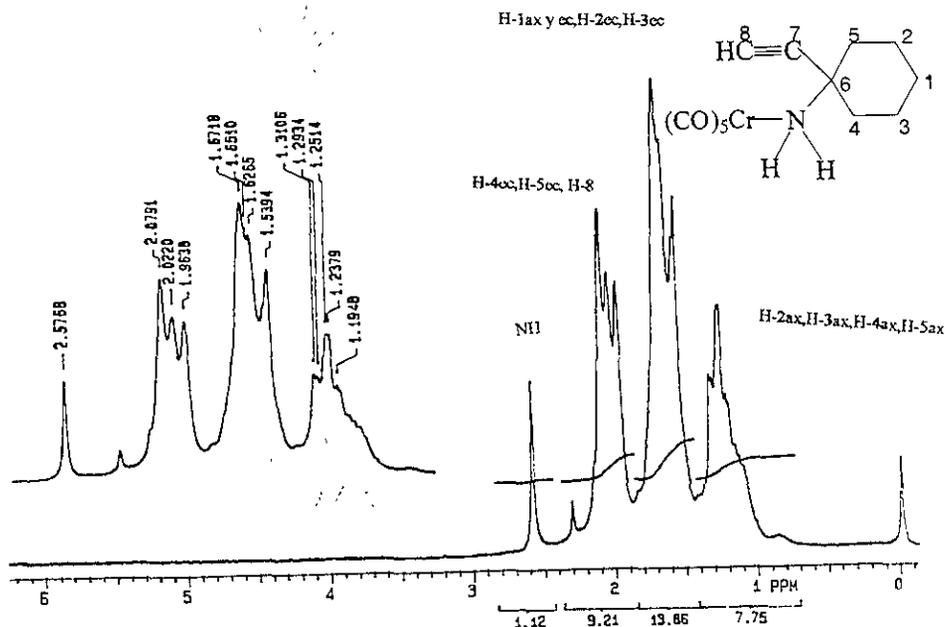


Figura 8 - Espectro de RMN ^1H 200 MHz para compuesto **29** en CDCl_3

El espectro de RMN de ^{13}C para compuesto **29** (fig 9) mostró un desplazamiento químico en 24.7 ppm para C-1, mientras que para los carbonos C-2 y el C-3 aparece en 23.4 ppm, los C-4 y C-5 se encuentran en 39.9 ppm, las señales en 54.8, 76.3 y 84.1 se asignaron a los carbonos C-6, C-8 y C-7. En la zona de carbonilos metálicos, se encontraron en 214.5 y 220.2 ppm y se desplazan aproximadamente 20 ppm a mayor frecuencia en comparación con **28**.

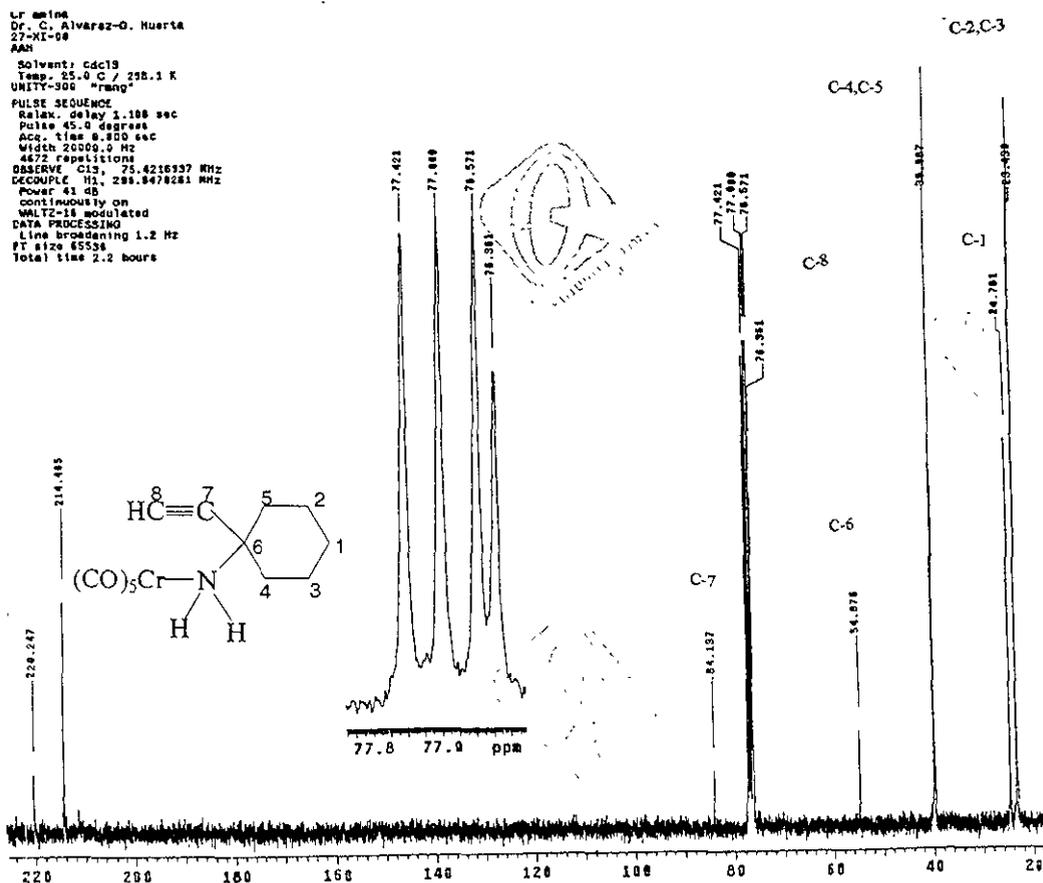


Figura 9 - Espectro de RMN ^{13}C 75 MHz en CDCl_3 para compuesto **29**

El espectro de IR de **29** (Fig 10) mostró bandas en 3305 y 3300 cm^{-1} debidas a la vibración simétrica y asimétrica N-H, Las bandas en 2939 y 2866 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones simétricas (y asimétricas) de los CH_2 del anillo de ciclohexano, lo cual es similar al compuesto **28**. Aparecen también tres bandas en la región de carbonilos metálicos debido a la pérdida de simetría en 2067 , 1980 y 1933 cm^{-1}

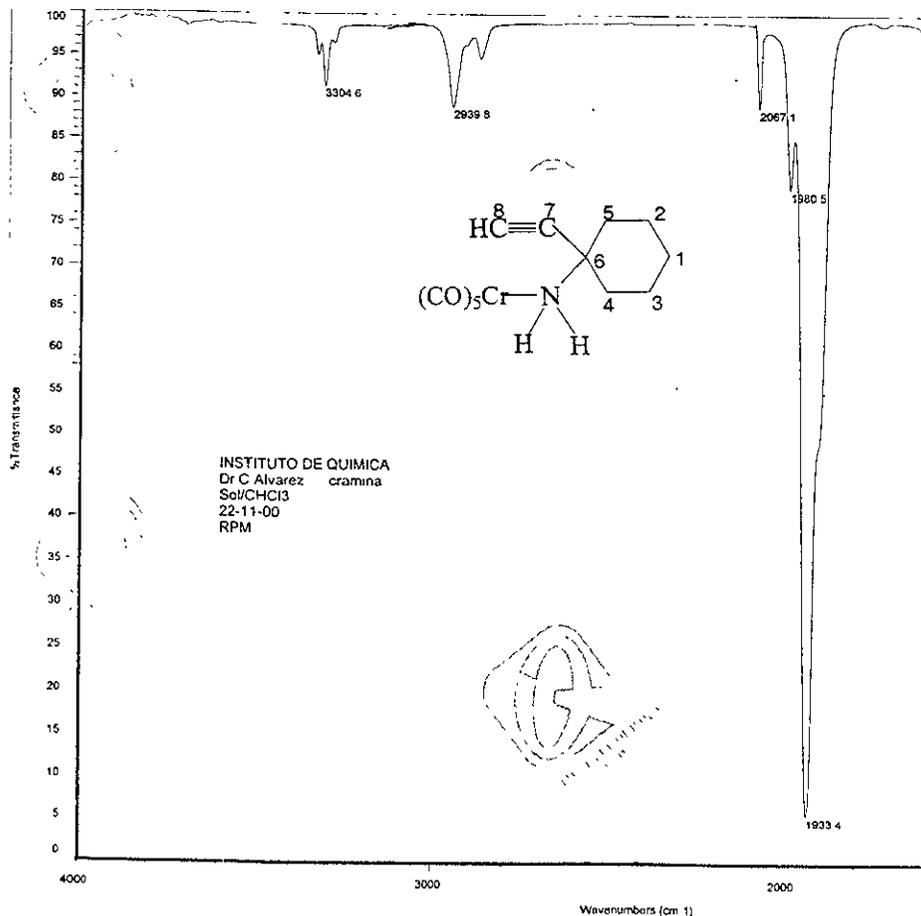


Figura 10 - Espectro de IR en solución de CHCl_3 para compuesto **29**

La espectrometría de masas realizada por medio de la técnica de FAB⁺ mostró el ion molecular en $m/z = 315$ que corresponde al peso molecular del compuesto **29**. se observaron además entre otros, los picos correspondientes a la decarbonilacion del complejo metálico y el pico base en $m/z = 203$ cuarta pérdida de CO [$M^+ - 112$].

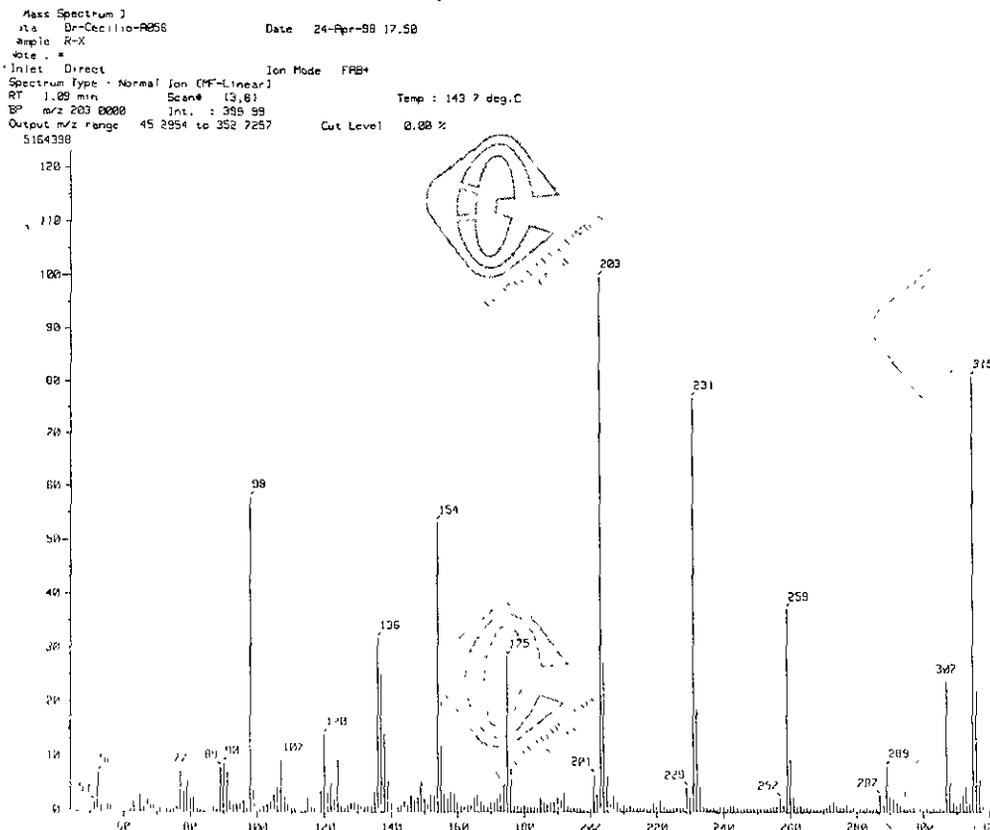


Figura 11.-Espectro de masas FAB⁺ para compuesto **29**

Todos estos datos están de acuerdo con la estructura propuesta para **29**, la cual fue además corroborada plenamente por difracción de rayos X de monocristal.

ANALISIS ESTRUCTURAL

Se obtuvieron cristales adecuados de éter-hexano para realizar un estudio por difracción de rayos-X, los datos cristalográficos, las distancias y ángulos selectos se encuentran resumidos en las tablas 3 y 4. La figura A muestra que la geometría alrededor del átomo de cromo es un octaedro distorsionado. Las distancias Cr-C de los carbonos carbonílicos que se encuentran *cis* al átomo de nitrógeno son muy similares, sin embargo la distancia Cr-C(10) del CO que se encuentra *trans* al nitrógeno es ligeramente mas corta. Los hidrógenos de la amina presentan una interacción con los oxígenos O(9) y O(10) con distancias de 2.46(5) y 2.37(5) Å, en ambos casos las distancias son menores que los radios de van der Waals (O-H 2.58 Å).

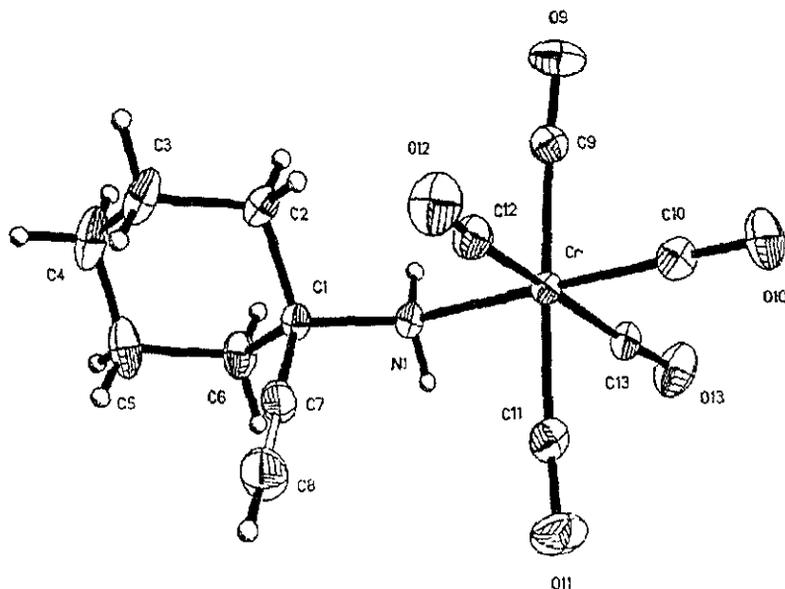


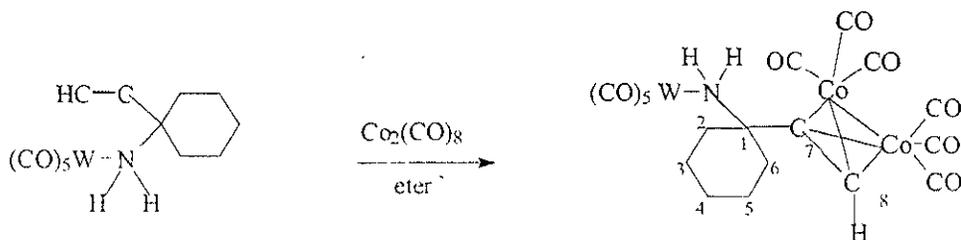
FIGURA A PROYECCION ORTEP DE COMPUESTO 29

Tabla 4 distancias y ángulos de enlace selectos del compuesto 29

Átomos	Distancia (Å)	Átomos	Ángulos
Cr-N (1)	2.206(3)	C(10)-Cr-C(9)	88.60 (19)
N(1)-C(1)	1.500(5)	C(10)-Cr-C(11)	88.29 (19)
C(7)-C(8)	1.167(7)	C(9)-Cr-C(11)	176.82 (18)
C(1)-C(2)	1.534(5)	C(10)-Cr-C(13)	87.71 (18)
C(1)-C(6)	1.545(6)	C(9)-Cr-C(13)	91.60 (18)
Cr-C(12)	1.916(4)	C(11)-Cr-C(13)	88.93 (18)
Cr-C(13)	1.910(4)	C(13)-Cr-C(12)	172.49 (18)
Cr-C(9)	1.898(4)		
Cr-C(10)	1.830(5)		
Cr-C(11)	1.904(4)		

OBTENCION DEL COMPLEJO 1-etinilciclohexilamina pentacarbonilo de tungsteno- hexacarbonilodicobalto (30).

El compuesto 30, se obtuvo de la reacción de 28 con $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en éter a temperatura ambiente (Esquema 17) dando un complejo de color rojo al cual le fue asignada su estructura en base a sus datos espectroscópicos.



28

30

ESQUEMA 17

En RMN de ^1H y ^{13}C (figuras 12 y 13) la asignación de las señales correspondientes al compuesto **30** fueron hechas por comparación con las del compuesto **28**, así al realizar un análisis comparativo de los desplazamientos químicos de **28**, con el respectivo complejo **30**, se observa que la señal simple H-8 en 2.6 ppm de **28** se desplaza a mayor frecuencia, hasta 6.4 ppm ($\Delta\delta=3.8$) para **30**, este comportamiento puede atribuirse al efecto de la coordinación del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ al triple enlace.

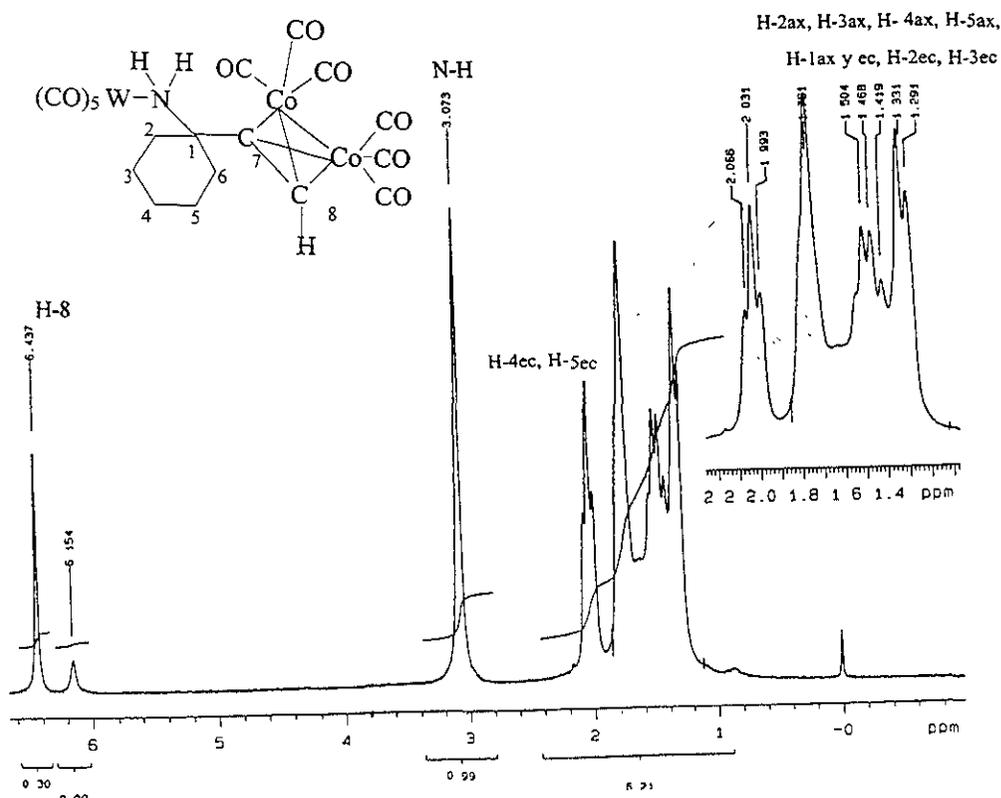


Figura 12 - Espectro de RMN ^1H 300 MHz para compuesto **30** en CDCl_3

En el espectro de RMN de ^{13}C para **30** la señal del C-7 en 101.5 ppm se encuentra desprotegida ($\Delta\delta=17.4$) con respecto al C-7 de **28** que se encuentra en 84.0 ppm, el resto de las señales no muestran cambios significativos respecto a **28**.

Las señales características a los carbonilos metálicos para **30** se observaron en la región de 200 ppm.

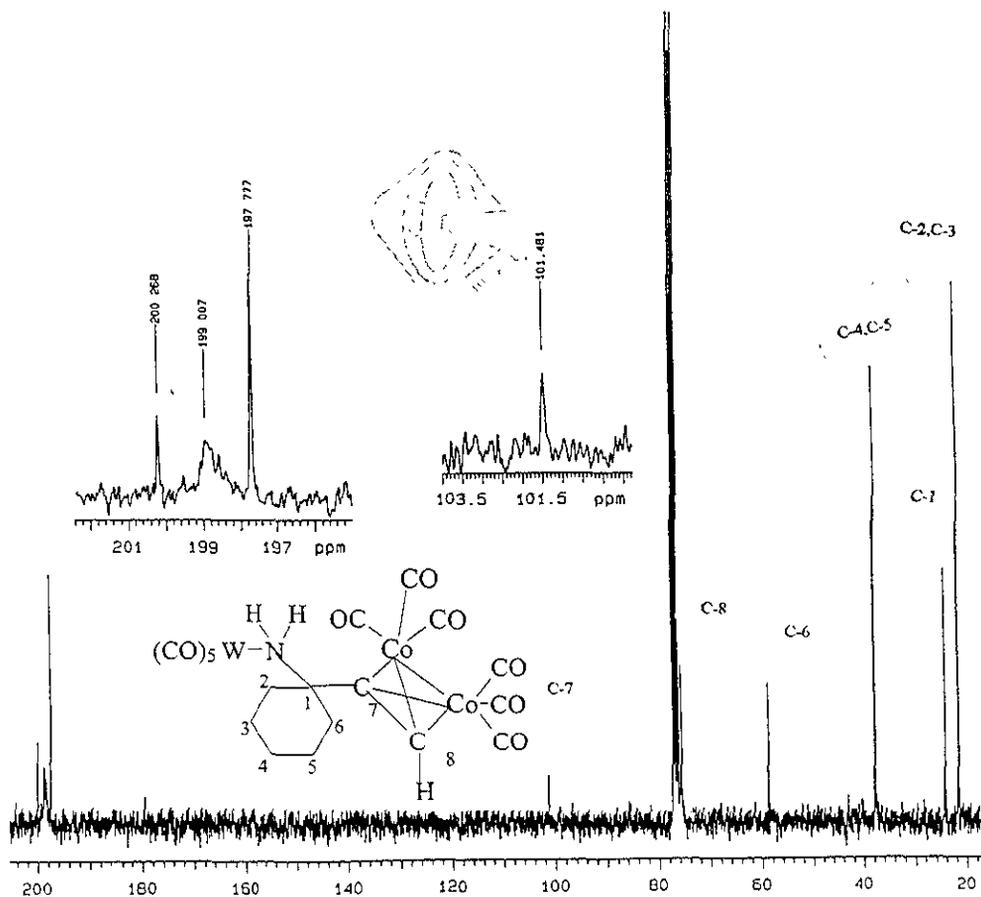
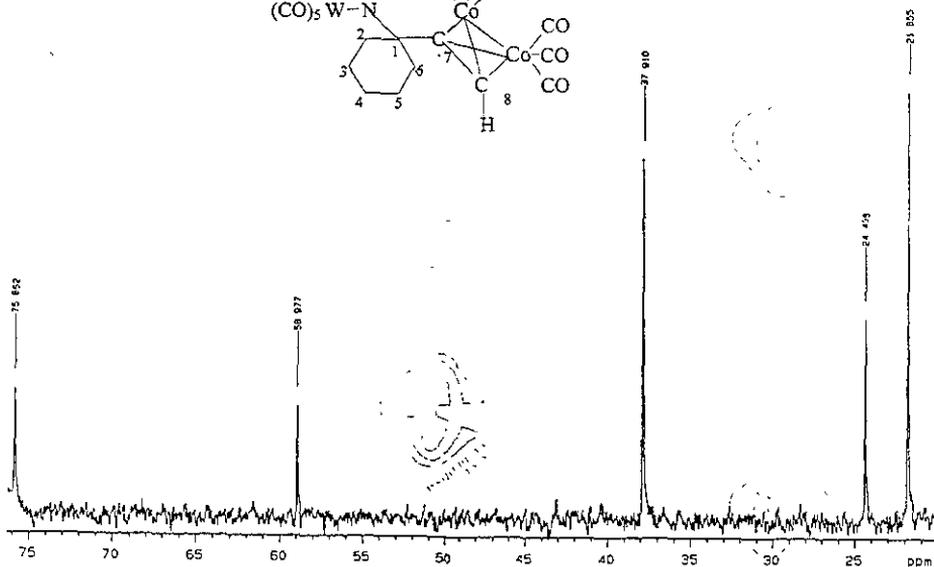
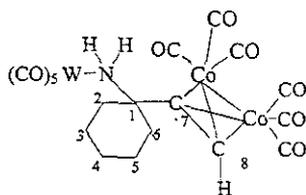


Figura 13 - Espectro de RMN ^{13}C 75 MHz en CDCl_3 para compuesto **27**

Dr. E. Alvarez Cornejo ICH
75 MHz
Disolvente CDCl₃



Espectro de RMN ¹³C 75 MHz en CDCl₃ para compuesto **30**

El espectro de IR del compuesto **30** muestra además de las bandas de **28**, bandas en 2097, 2060, 2035, 2025 cm⁻¹, debidas a los carbonilos del Co₂(CO)₆ coordinado al triple enlace.

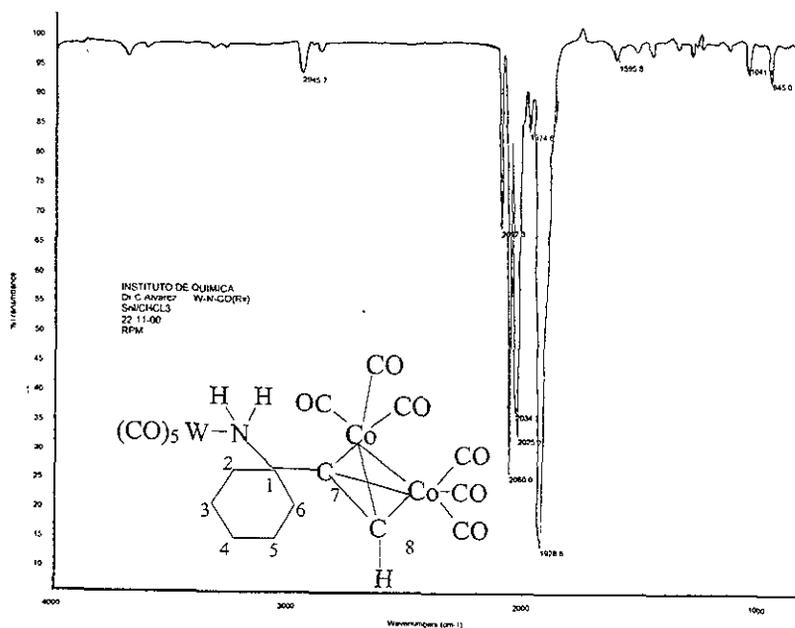


Figura 14 .- Espectro de IR en solución de CHCl_3 para compuesto **30**

La espectrometría de masas mostró el ion $m/z = 733$ que corresponde al peso molecular $[M^+]$ del compuesto **30**, se ven además las pérdidas de los carbonilos en $m/z = 705$ $[M^+ - 28]$, $m/z = 677$ es la segunda pérdida de CO $[M^+ - 56]$, $m/z = 649$ es la tercera pérdida de CO $[M^+ - 84]$ y el pico base, pico $m/z = 621$ correspondiente a $[M^+ - 4CO]$, hasta el pico $m/z = 453$ que es la décima primera pérdida de CO $[M^+ - 308]$.

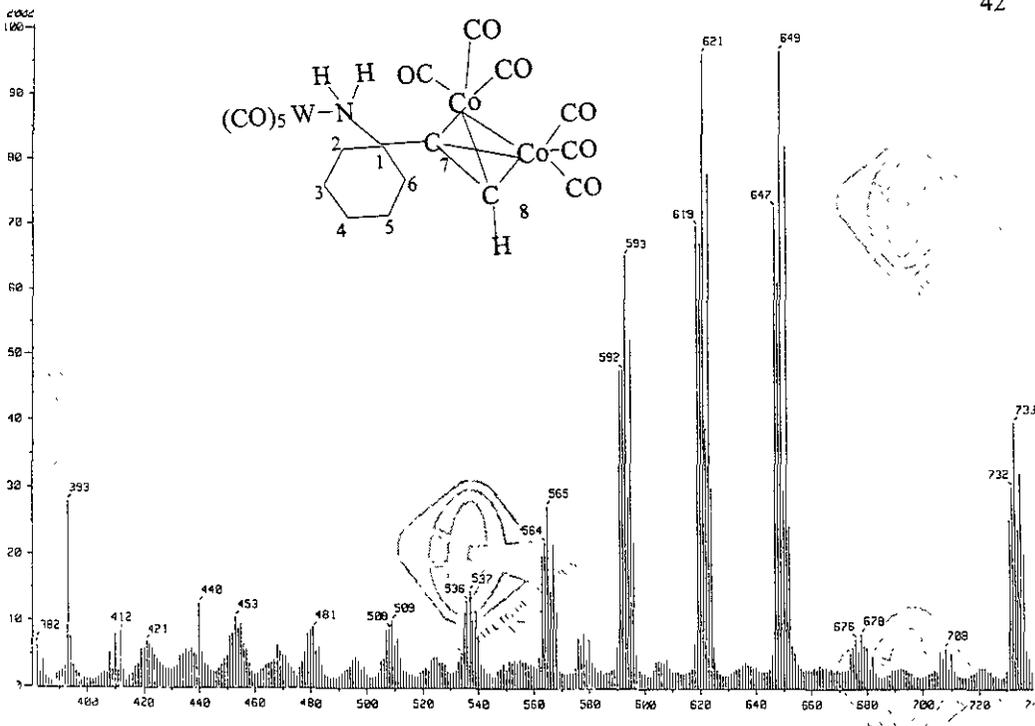


Figura 15.-Espectro de masas FAB⁺ para compuesto 30

La estructura de 30 establecida por los datos espectroscópicos descritos previamente, fue corroborada por difracción de rayos X de monocristal, obteniéndose cristales adecuados por recrystalización de acetona los datos del cristal y las distancias y ángulos de enlace se encuentran en las tablas 3 y 5. En la (fig. B) se muestra que el triple enlace acetilénico en el compuesto 30 se encuentra coordinado al cobalto ya que la distancia del enlace C(7)-C(8) es de 1.339 (11) Å lo cual indica que el alquino pierde su carácter de triple enlace y la distancia obtenida es más parecida a la de un doble enlace mientras que la distancia para un triple enlace libre es de 1.20 Å (± 0.02 Å)

La distancia W-N es de 2.331 (7) Å la cual es muy similar con otros compuestos descritos en la literatura³⁹ con distancias de 2.309 (13) Å. El hidrogeno del C(8) presenta una interacción con el O(10) con una distancia de 2.52(9) Å.

Podemos notar además que la geometría del átomo de tungsteno, es de octaédro distorsionado, (tres ángulos son cercanos a 90 y dos ángulos a 180). La geometría alrededor de los átomos de cobalto es octaédrica, el core Co_2C_2 , forman una unidad tetraédrica unida con un enlace sencillo C-C.

TABLA 6 DATOS ESTRUCTURALES PARA COMPUESTOS ALQUINO COORDINADOS A COBALTO^{48,49}

Complejo	Distancia (Å)				
	Co-Co	Co-CO _{ax}	Co-C _(alquino)	C≡C	C≡C-R
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	2.52	1.80	-----	-----	----
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PhC}_2\text{Ph})$	2.47	1.75	1.96	1.37	138
$\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{C}_6\text{F}_6)$	2.488(4)	1.81	1.92 (2)	1.36(3)	118.6(1.6)
$\text{RC}\equiv\text{CR}$	-----	-----	-----	1.203(2)	-----

La distancia Co-Co en el compuesto **30** (Coordinado) es de 2.4627(16), menor a la del $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sin coordinar (tabla 6).

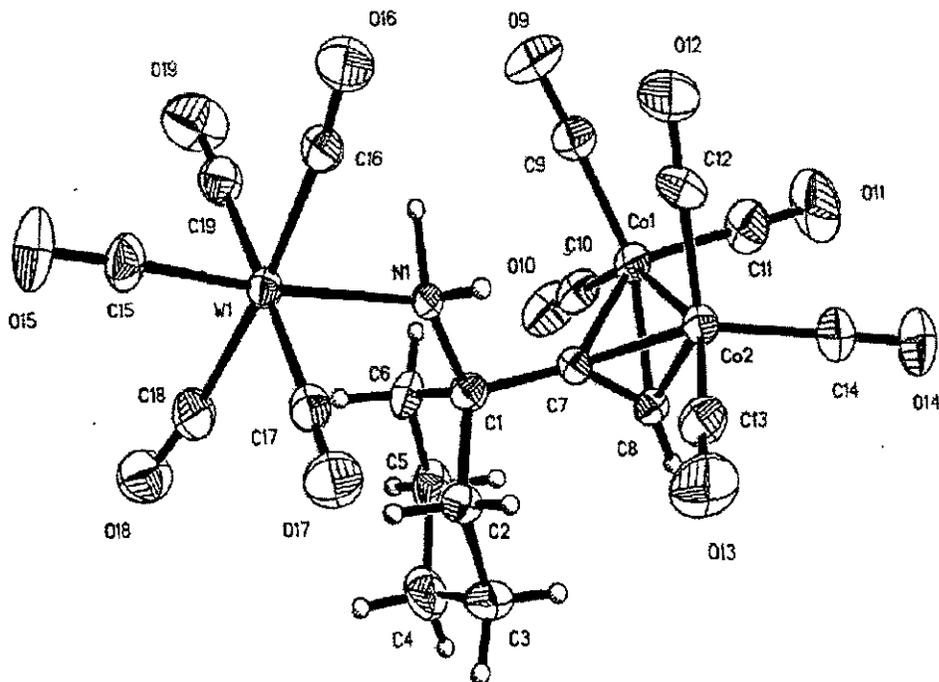


FIGURA B PROYECCIÓN ORTEP del COMPUESTO 30

Tabla 5 distancias y ángulos de enlace selectos de compuesto 30

Átomos	Distancia	Átomos	ángulos
Co(1)-C(7)	1.988 (8)	C(8)-Co(1)-C(7)	39.6(3)
Co(1)-C(8)	1.966 (8)	C(7)-Co(1)-Co(2)	51.8(2)
Co(2)-C(7)	1.989 (8)	C(8)-Co(1)-Co(2)	50.7(3)
Co(2)-C(8)	1.947 (8)	C(8)-Co(2)-Co(1)	51.3(2)
C(7)-C(8)	1.339 (11)	C(7)-Co(2)-Co(1)	51.7(2)
W(1)-N(1)	2.331 (7)	C(8)-C(7)-C(1)	142.4(7)

TABLA 3. DATOS CRISTALOGRAFICOS DE LOS COMPUESTOS 29 Y 30

	COMPUESTO 29	COMPUESTO 30
Fórmula	$C_{13}H_{13}CrNO_5$	$C_{19}H_{13}Co_2NO_{11}W$
Peso molecular (g/mol)	315.24	733.01
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Color	Amarillo	Rojo
Grupo espacial	$P2_1/n$	$P2_1/c$
A	6.376 (1)	10.274 (1)
B	11.547(1)	15.130 (1)
C	20.235(1)	16.105 (3)
α (°)	90	90
β (°)	92.6 (1)	100.90 (1)
γ (°)	90	90
Volumen	1488.2 (3)	2458.3(5)
Z	4	4
D.calculada (g/cm ³)	1.407	1.981
F(000)	648	1400
Tamaño del cristal mm	0.44x0.36x0.20	0.60x 0.36x 0.30
Reflexiones colectadas	2640	4584
Reflexiones independientes	2433	4328
No. Parámetros	191	317
Corrección por absorción	Psi- scans	Psi-scans
R ^a	0.0487	0.0615
R _w ^b	0.1184	0.0881

PARTE EXPERIMENTAL

METODOS ESPECTROSCOPICOS

Los espectros de Infrarrojo (IR) se obtuvieron en un aparato Perkin Elmer 283B FT-IR.

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , APT, DEPT, así como los espectros de correlación (heteronuclear) HETCOR, fueron obtenidos en un VARIAN ST y JEOL ECLIPSE de 300 MHz. El disolvente deuterado utilizado fue, en todos los casos, CDCl_3 , todos los desplazamientos químicos se encuentran descritos en partes por millón (ppm) con respecto al tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Para indicar los patrones de acoplamiento en Resonancia se recurrió a las siguientes abreviaturas: s = singulete, d = doblete t = triplete, m = multiplete.

Los espectros de masas (EM) fueron obtenidos en un espectrometro Hewlett Packard 595B utilizando la técnica FAB⁺, los valores entre paréntesis indican la intensidad relativa al 100% del pico base y los datos están expresados en unidades de masa/ carga (m/z).

Los estudios de difracción de Rayos X se realizaron en un difractómetro Siemens P4/PC se realizaron correcciones por Lorenz y efectos de polarización. Las estructuras, se resolvieron por métodos directos (programa SIR92) y fueron refinadas por mínimos cuadrados (SHELXL97). Las distancias interatómicas están expresadas en Amstrongs (Å) y los ángulos en grados (°). Los números entre paréntesis corresponden a la desviación estándar de la última cifra significativa.

REACTIVOS Y DISOLVENTES

Los disolventes utilizados en las reacciones se secaron con sodio metálico usando como indicador benzofenona y se destilaron bajo atmósfera de Argón. El material de vidrio se seco previamente en la estufa. Todas las reacciones se efectuaron bajo atmósfera de nitrógeno. Las cromatografías en columna se realizaron con gel de sílice Merck (70-230 mallas).

1-etinil-ciclohexilamina, N.óxido de trimetilamina, hexacarbonilo de cromo y tungsteno se adquirieron de la casa comercial Aldrich. El octacarbonilo de dicobalto es un producto comercial de Strem.

Obtención del complejo 1-etinilciclohexilaminpentacarboniltungsteno (28).

En un matraz de bola, se colocaron 1.01 g (4.63 mmol) de hexacarbonilo de tungsteno, en THF anhidro y se adicionaron 0.7 mL (4.63 mmol) de 1-etinilciclohexilamina bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción, se mantuvo en agitación hasta observar la completa disolución, posteriormente, se adicionaron 0.67 g (4.63 mmol) de N-óxido de trimetilamina. La mezcla se agitó por 1 h. El disolvente se evaporó a vacío, obteniéndose un sólido amarillo, que se purificó por cromatografía en columna empleando como eluyente hexano / acetato de etilo (9:1) obteniéndose 0.50 g de producto con un 50% de rendimiento, RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.30-1.40 (m, 4H, H-2ax, H-3ax, H-4ax, H-5ax), 1.5-1.8 (m, 4H, H-1ax y ec, H-2ec, H-3ec), 2.03-2.08 (m, 2H, H-4ec, H-5ec), 2.63 (s, 1H, H-8), 2.98 (s, 2H, NH), RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ : 24.7 (C-1), 23.5 (C-2, C-3), 39.8 (C-4, C-5), 56.0 (C-6), 76.6 (C-8), 84.0 (C-7), 198.1 (CO), 200.8 (CO), IR (CHCl_3) 3305, 2942, 2866, 2071, 1974, 1928 cm^{-1} , EM (70 eV, 146 $^\circ\text{C}$) m/z (%) = 447 (37) [M], 391 (100) [M-2CO], 307 (24) [M-5CO]

Obtención del complejo 1-etilciclohexilaminpentacarbonilcromo (29).

En un matraz de bola, se colocaron 1.01 g (2.87 mmol) de hexacarbonilo de cromo, en THF anhidro y se adicionaron 0.4 mL (2.87 mmol) de 1-etil-ciclohexilamina bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción, se mantuvo en agitación hasta observar la completa disolución, posteriormente se adicionaron 0.426g (2.87 mmol) de N-óxido de trimetilamina. La mezcla se agitó por 1 h. El disolvente se evaporó a vacío, obteniéndose un sólido amarillo, que se purificó por cromatografía en columna empleando como eluyente hexano / acetato de etilo (9:1) obteniéndose 0.67 g de producto con un 75% de rendimiento. Se obtuvieron monocristales adecuados del producto en una mezcla hexano/ éter para su estudio por Difracción de Rayos X. RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) (δ): 1.19-1.31(m, 4H, H-2ax, H-3ax, H-4ax, H-5ax), 1.54-1.67 (m, 4H, H-1ax y ec, H-2ec, H-3ec), 1.90-2.07 (m, 3H, H-4ec, H-5ec, H-8), 2.57 (s, 2H, NH); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ . 24.7 (C-1), 23.4 (C-2, C-3), 39.9 (C-4, C-5), 54.8 (C-6), 76.3, (C-8), 84.1 (C-7), 214.4 (CO), 220.24 (CO), IR $\nu(\text{CHCl}_3)$: 3305, 2942, 2866., 2071, 1974, 1928 cm^{-1} ; EM(FAB $^+$) (70 eV, 143.7°C): m/z (%) 315 (82) [M^+], 259 (38)[M^+-2CO], 231 (24) [M^+-3CO], 203 (100) . [M^+-4CO], 175 (28) [M^+-5CO].

Obtención de 1-etinilciclohexilamina pentacarbonilo de tungsteno-hexacarbonilodicobalto

(30)

En un matraz bola, se adicionaron 1.01 g. (2.23 mmol) del complejo mono 1-etinilciclohexilaminpentacarboniltungsteno, en éter anhidro recién destilado y posteriormente se adicionaron 0.76 g (2.23 mmol) de octacarbonil dicobalto. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente por 6 h. el progreso de la reacción se siguió por cromatografía en capa fina. El producto de la reacción, se purificó por cromatografía en columna a baja temperatura en gel de sílice, utilizando como eluyente hexano / acetato de etilo. (98:2), para obtener 1.14 g. de un sólido color rojo, en un rendimiento de 70%. RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.29-1.76 (m, 8H, H-2ax, H-3ax, H-4ax, H-5ax, H-1ax y ec, H-2ec, H-3ec), 1.99-2.06 (m, 4H_i), 1.90-2.07 (m, 2H, H-4ec, H-5ec), 3.07(s, 2H, NH), 6.43 (s, 1H, H.8); RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) (δ):24.4 (C-1), 21.9 (C-2, C-3), 37.9 (C-4, C-5), 58.97 (C-6), 75.9 (C-8), 101.5 (C-7) 197.8 (CO), 199.0 (CO), 200.3 (CO); IR $\nu(\text{CHCl}_3)$: 3305, 2942, 2866., 2071, 1974, 1928 cm^{-1} ; EM (FAB $^+$)(70 eV, 143 $^\circ\text{C}$): m/z (%) = 733 (42) [M^+], 705 (5)[$\text{M}^+ - \text{CO}$], 649 (98) [$\text{M}^+ - 3\text{CO}$], 621 (98) [$\text{M}^+ - 4\text{CO}$], 593 (66) [$\text{M}^+ - 5\text{CO}$], 565 (28) [$\text{M}^+ - 6\text{CO}$]

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se sintetizaron dos nuevos ligantes: 1-etinilciclohexilamina pentacarbonilo de tungsteno (**28**), 1-etinilciclohexilamina pentacarbonilo de cromo (**29**) los cuales fueron totalmente caracterizados por RMN de ^1H y ^{13}C , IR, EM, y en el caso de (**29**) por difracción de rayos X de monocristal los cuales son estables a temperatura ambiente en estado sólido, aunque en el caso del compuesto de cromo se encontró que es más inestable que el de tungsteno.

Se sintetizó el nuevo complejo trinuclear 1-etinilciclohexilamina pentacarbonilo de tungsteno-hexacarbonilodicobalto (**30**) el cual fue totalmente caracterizado por las técnicas espectroscópicas habituales, el modo de coordinación del cobalto en el compuesto (**30**) se estableció mediante difracción de rayos X, se establecieron los cambios en el desplazamiento químico, cuando el cobalto se coordinó al triple enlace, mediante RMN de ^1H y ^{13}C .

El complejo 1-etinilciclohexilamina pentacarbonilo de tungsteno-hexacarbonilodicobalto (**30**) puede ser un precursor potencial para la reacción de Pauson-Khand ya que se ha descrito que un alquino coordinado a cobalto en presencia de un alqueno, origina la formación de compuestos cíclicos que contienen un carbonilo $\alpha.\beta$ insaturado. Esto nos hace suponer que si sintetizamos complejos con alquinos deficientes en electrones y si estos sustratos, se hacen reaccionar con alquenos diversos, podríamos esperar que se efectúe la cicloadición.

Se propone la síntesis de otros complejos trinucleares de tungsteno y cromo (0), por reacción de los respectivos hexacarbonilos metálicos y diferentes aminas, además

de intentar sintetizar nuevamente complejos aminocarbénicos de tungsteno y cromo (0) para síntesis de compuestos orgánicos heterocíclicos.

BIBLIOGRAFIA

1. G. O. Spessard, G. L. Miessler, *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1997
 2. K. F. Purcell, J. C. Kotz *Inorganic chemistry*, W. B. Saunders Co, Philadelphia, 1977.
 3. J. S. Trayer. *Advances in Organometallic Chemistry*, **1957**, 1, 13.
 4. W. C. Zeise, *Annalen der Physik und Chemie*, **1831**, 21, 497-541
 5. P. Barbier, *Comp. Rend.*, **1899**, 128, 110
 6. V. Grignard, *Comp. Rend.*, **1900**, 130, 1322.
 7. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, **1951**, 168, 1039
 8. J. D. Dunitz, L. E. Orgel, R. A. Rich, *Acta Crystallogr*, **1956**, 9, 373T
 9. N. Zuniga V, *Avance y Perspectiva*, **1994**, 13, 289
 10. Elschenbroich C, Salzer A, *Organometallics a concise Introduction*, VCH, Verlagsgesellschaft, Germany, **1989**
 11. G. L. Geoffrey, M. S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, **1979**.
 12. M. O. Alberts, N. J. Coville, *Coordination Chemistry Reviews*, **1984**, 53, 227-259
 13. W. Hieber, A. Lipp, *Chem. Ber.*, 92, 2085, **1959**
 14. U. Koelle, *J. Organomet Chem.*, 133, 53-58. **1977**
 15. H. Werner, R. Prinz, *Z. Naturforsch B* **1966**, 22b, 260-263
 16. H. Werner, R. Prinz, *Z. Chem Ber.* **1967**, 100, 265-270
-

17. N. Kornblum, W. D. Gurowitz, H. O. Larson, D. E. Hardies, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3099-3102
 18. L. Schuster, *Tetrahedron lett.*, **1963**, 2001-2002
 19. R. A Donia, J. A. Shotton, L.O. Benz, *J.Org. Chem.*, **1949**, 14, 946-951
 20. J. A. Harpham, R. J. Simkins, G.F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 341-343
 21. C.S. Kraizenzel, F.A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 533-540
 22. Strotmann M. Butenschön, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2273-2284
 23. I. U. Khand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 36.
 24. K. M Brummond, J.L. Kent, *Tetrahedron*, **2000**, 56, 3263.
 25. S.T Ingate, J. Marco-Contelles *J. Org. Prep. Proced. Int.* **1998**, 30, 121-143
 26. a) P. L. Pauson, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 5855-5860. b) N. E. Shore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081-1119. a) Exon C, P Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* 105, **1983**, 2477, b) P. Magnus, L.M. Principle, *Tetrahedron Lett*, 26, 4851, **1985**. c) P. Magnus, L.M. Principle, M.J. Slater, *J. Org. Chem*, **1987**, 52, 1483.
 27. N. E Schore, M. C Croudacc, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4436,
 28. a) C. Exon, P. magnus, *J. Am Chem Soc.* **1983**, 105, 3835. , b) J. Castro, A. Moyano, M.A Pericás, A Riera, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 6541. , c) S.W. Brown P.L. Pauson, *J Chem. Soc. Perkin Trans 1*, **1990**, 1205. , D) P.L. Pagenkopf T. Livinhouse, *J. Am Chem. Soc.* **1996**, 118, 2285. d) W.A. Smith, A.S Gybin, A.S Shaskov, Y.T Strychkov, L.G. Kyzmina, G.S Mikaelian, R. Capple, E.D. Swanson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1241.
-

29. S.O. Simonyan, W.A. Smith, A.S. Gybin, A.S. Shashkov, G.S. Mikaelian, V.A. Tarasov, I.I. Ibragimov, R. Caple, D.E. Froen, *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 1245.
30. Chung Y. K. *Coordination Chem. Rev.*, **1999**, 188, 297
31. a) Shambayati S., Crowe W. E., S. L. Schreiber, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5289, b) N. Jeong, Chung Y.K., Lee B. Y., S.H. Lee, S.E. Yoo, *Synlett* **1991**, 204 c) Kraft M.E. I.L. Romero Scott *J. Org. Chem* **1992**, 57, 5277,
32. Simonian S.O., W.A. Smith, A.S. Gybin, A.S. Shashkov, G.S. Mikaelian, V.A. Tarasov, Ibragimov, I.I., Caple R, D.E. Froen *Tetrahedron Lett.*, **1986**, 27, 1245.
33. W. A. Smith, A. S. Gybin, A. S. Shashkov, Y. T. Strykov, G. S. Michaelin, R. Caple, E. D. Swanson, *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 1241-1244
34. L. Pérez Serrano, L. Casarrubios, G. Domínguez, J. Pérez – Castells, *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1187,
35. a) K. H. Dötz, *Angew. Chem Int Ed. Engl.* **1984**, 23, 587. b) E.O. Fischer,; A. Massbol, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580
36. E.O. Fischer, U. Schubert, W. kleine, H. Fischer, *Inorg. Synth.* **1979**, 19, 164-172
37. a) T. R. Hoye, K. Chen, J. R. Vyvyan, *Organometallics* **1993**, 12, 2806-2809. b) T. Nakamura, H. Matsuyama, M. Iyoda, *Chem. Lett.* **1994**, 1573-1540
38. a) M. F. Semmelhack, G. R. Lee, *Organometallics* **1987**, 6, 1839-1844. b) R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, *Organometallics* **1988**, 7, 702-706
39. H. Rudler, A. Parlier, J. C. Daran, C. Alvarez, F. Delgado Reyes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **1987**, 327, 339-356
40. A. Yamashita, *Tetrahedron Letters*, **1986**, 27, 5015-5018
-

- 41 H. Rudler, A Parlier, T. Durand- Réville, B. Martin- Vaca, M. Audouin, E. Garrier, V Certal , J Vaissermann. *Tetrahedron* **2000**, 56, 5001
- 42 -W. D. Wulff, T. S Powers, S Tribitt, A.L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10784
- 43 E. Juaristi, G. Cuevas, *J. Mol. Structure (Theochem)* **1997**, 418, 231
44. L.S Hegedus *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books : Mill Valley, CA, 1994, Chapter 8.
45. J. Pares, J.M. Moretó, S. Ricart, J. Barluenga, F.J. Fañanas, *J. Organomet. Chem*, **1999**, 586, 247.
46. Y. K. Chung, B Y. Lee, N. Jeong,. M Hundeczek,. P.L Pauson, *Organometallics* **1993**, 12, 220-223
- 47 K .H. Dotz, H. Fisher, P Hofmann, F. R Kreissel, U.S Schubert y K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Deer Field Beack, F.L. 1984
- 48 D. A. Brown, *J. Chem. Phys.*, **1960** 33, 1037,
49. R S Dickson, P. J. Fraser, *Adv. Organomet. Chem.*, **1974**, 12, 353.
-