



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

"NUEVOS COMPLEJOS DE TUNGSTENO QUE CONTIENEN COBALTO COORDINADO A UN TRIPLE ENLACE,"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
QUIMICA FARMACEUTICA BIOLOGA
P R E S E N T A :
NORA OLMOS BARCENAS

ASESORES: DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO
DRA. ELIZABETH GOMEZ PEREZ





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



VERDAD NACIONAL  
AVANZAMA DE  
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS

"Nuevos complejos de tungsteno que contienen cobalto coordinado a un triple enlace"

que presenta la pasante: Nora Olmos Bárcenas

con número de cuenta: 9136669-8 para obtener el TITULO de:

Química Farmacéutica Bióloga

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 4 de mayo de 2001

PRESIDENTE	<u>Dr. Cecilio Alvarez Toledano</u>	
VOCAL	<u>Dr. René Miranda Ruvalcaba</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. Enrique Angeles Anguiano</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dra. Olivia García Mellado</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q.F.B. Brígida del C. Camacho</u> Enríquez	

## *Dedicatorias*

*A Dios*

*Por haberme concedido el maravilloso Don de la vida, espero que no me dejes de la mano durante mi camino para aprender algo más que existir.*

*A mis Padres Estela y José*

*Por su amor, su apoyo incondicional, sus grandes consejos y dedicación para conmigo a lo largo de mi vida "los amo".*

*A mis hermanos: Karla y Jesús*

*Quienes han estado en los momentos más decisivos de mi vida y ser mis más grandes amigos forman parte mi*

*A Raúl G.*

*Quien permaneció conmigo en todo momento a lo largo de mi carrera y me ayudó a seguir adelante para lograr una de mis grandes metas. Caminemos siempre*

*A la generación DFB 22*

*A mis queridos amigos y compañeros de la escuela con quienes compartí innumerables momentos llenos de alegría.*

*A la Máxima Casa de Estudios la UNAM la cual da albergue a todo aquel que tiene sed del conocimiento*

*A todos los maestros de la carrera de DFB*

*Quienes me enseñaron hacer algo más que pensar, obrar, algo más que leer, acumular, algo más que mirar, observar; algo más que escuchar, comprender. Los recordaré en todo momento.*

## *Agradecimientos*

*A mi asesor el Dr. Cecilio Alvarez Toldano*

*Por haberme permitido formar parte de su equipo de investigación y contribuir a mi formación profesional.*

*A la Dra. Elizabeth G. P.*

*Por ser mi asesora y amiga, quien me dio su cooperación y apoyo hasta la conclusión de este trabajo.*

*A mis compañeros y amigos del Instituto de Zutuoca. Raúl, Oscar, el Dr. Guillermo Ponce y Lulema por sus consejos observaciones y comentarios para el término de esta tesis.*

**EL PRESENTE TRABAJO SE REALIZO EN EL INSTITUTO DE QUIMICA DE LA UNAM, EN EL LABORATORIO DE QUIMICA INORGANICA - 4, BAJO LA DIRECCION DEL DR. CECILIO ALVAREZ TOLEDANO Y LA DRA. ELIZABETH GOMEZ PEREZ.**

**AGRADECIENDO TAMBIEN AL CONACyT POR EL APOYO OTORGADO MEDIANTE UNA BECA PARA LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO**

" NUEVOS COMPLEJOS CARBENICOS DE  
TUNGSTENO QUE CONTIENEN COBALTO  
COORDINADO A UN TRIPLE ENLACE "

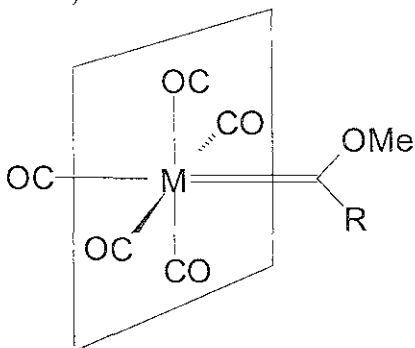


## INDICE

Introducción.....	1
<b>CAPÍTULO 1. Antecedentes.....</b>	<b>4</b>
1.1 - Aminocarbenos .....	4
1.1.1.- Efecto de aminas primarias en la formación de aminocarbenos.....	5
1.1.2.- Efecto del sustituyente y aminas secundarias en la formación de aminocarbenos.....	5
1.1.3 - Efecto de la temperatura en la aminólisis.....	8
1.2.- Reacción de Pauson-Khand.....	11
1.2.1.- Importancia del fragmento metálico y efecto del sustituyente adyacente al triple enlace.....	13
1.2.2.- Influencia del heteroátomo en la cadena alilica .....	15
1.2.3.- Variación de sustituyentes en la cadena alilica.....	17
1.2.4.- Efecto de un nuevo sustituyente alílico en el átomo de nitrógeno .....	19
1.2.5.- Cambio de posición del doble y triple enlace.....	20
1.2.6.- Competencia entre triples enlaces por el $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .....	21
<b>CAPÍTULO 2. Reacción de carbonilos metálicos con acetilenos.....</b>	<b>23</b>
<b>Objetivos.....</b>	<b>25</b>
<b>CAPÍTULO 3. Discusión de resultados.....</b>	<b>26</b>
3.1.- (1-Etoxi-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0).....	26
3.2.- (1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0).....	33
3.3.- $\mu$ -(2,3- $\eta$ ).(2,3- $\eta$ )-[(1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0) bis[tricarbonilcobalto (0)](Co-Co).....	41
<b>CAPÍTULO 4. Desarrollo Experimental.....</b>	<b>56</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>61</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>63</b>

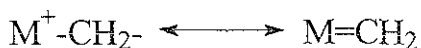


o las sales de trimetiloxonio resultando la alquilación sobre el átomo de oxígeno produciendo el alcoxycarbene correspondiente. El heteroátomo se requiere para estabilizar al correspondiente carbene debido a que el par libre del heteroátomo se deslocaliza con el orbital  $p$  del carbono carbenico, y éste a su vez sobre el fragmento del pentacarbonilo metálico (Esquema 2).



Esquema 2

b) Los complejos carbenicos que tienen un átomo de carbono nucleofílico son llamados metal-alkilidenos, en esta clase se encuentran los complejos carbenicos de Schrock, de Grubbs, y de Osborn, este tipo de complejos son más reactivos que los de Fischer y normalmente se forman con metales de transición con estado de oxidación alto y ligandos fuertemente donadores tales como alquilo, ciclopentadienilo y ligandos no aceptores, estos complejos son representados como se esquematiza.



Esquema 3

Los complejos carbénicos más utilizados en síntesis orgánica son los complejos carbénicos de Fischer ya que han logrado ser bloques irremplazables, debido a que como intermediarios de reacción son disponibles y manipulables, ciertamente son descritos como los reactivos organometálicos más versátiles debido a que con esta clase de complejos se pueden lograr una diversa y útil gama de compuestos nuevos<sup>3</sup>

Los carbenos han recibido considerable atención como intermediarios sintéticos útiles en la formación de: fenoles, naftoles, ciclohexadienos, piridinas,  $\beta$ -lactamas, ciclobutanonas, ciclopentenonas, cicloheptadienos, así como ciclopropanos simples o policíclicos.<sup>4</sup> La importancia de los complejos carbénicos de Fischer radica principalmente en que son utilizados en la síntesis de anillos pequeños en donde los productos de estos complejos pueden establecerse como estructuras dirigidas a la investigación de compuestos biológicamente activos, esto es precisamente lo que hace que las reacciones de los complejos carbénicos sean interesantes e invaluable para la síntesis orgánica.<sup>5-9</sup>

## CAPÍTULO 1

### ANTECEDENTES

Inicialmente los carbenos de Fischer fueron únicamente introducidos en la química orgánica preparativa, pero encontraron un lugar establecido en estrategias sintéticas, debido a la gran variedad de reacciones que presentan, las cuales poseen enantioselectividad y estereoselectividad.

En la actualidad la utilización de compuestos organometálicos para la síntesis orgánica, se ha incrementado debido a su versatilidad y reactividad. Así en el caso de complejos carbénicos se les describe como “Multitalentos Químicos”

Su importancia se fundamenta en el hecho de que, pueden proporcionar una diversidad de productos de reacción, dependiendo de las condiciones externas y de la elección de los sustratos adecuados, logrando la preparación selectiva de compuestos.<sup>5</sup>

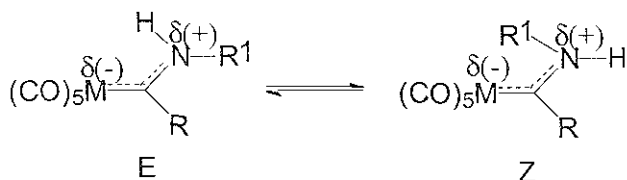
#### 1.1. AMINOCARBENOS

Se ha descrito que dependiendo de las características estructurales de los complejos alcóxicarbenos, éstos pueden reaccionar con amoníaco, aminas primarias e incluso con aminas secundarias para dar complejos aminocarbénicos con buenos rendimientos.<sup>1</sup>

La reacción de aminólisis en complejos alquínilarbenos fueron estudiados por primera vez por Fischer y Kreissl<sup>10</sup> en 1972, en donde describen la reacción de adición - 1,4 de una amina secundaria a un complejo alquínilarbénico

### 1.1.1. EFECTO DE AMINAS PRIMARIAS EN LA FORMACIÓN DE AMINOCARBENOS

En general las aminas primarias reaccionan con los complejos de Fischer dando una mezcla de isómeros E y Z, debido a la nula rotación alrededor del enlace carbono carbénico-nitrógeno.<sup>11</sup> En concordancia con el concepto de una donación fuertemente estabilizadora del heteroátomo al carbono carbénico, Kreiter<sup>1</sup> demostró, por estudios de RMN de <sup>1</sup>H, que el isómero predominante es el E (Esquema 4).

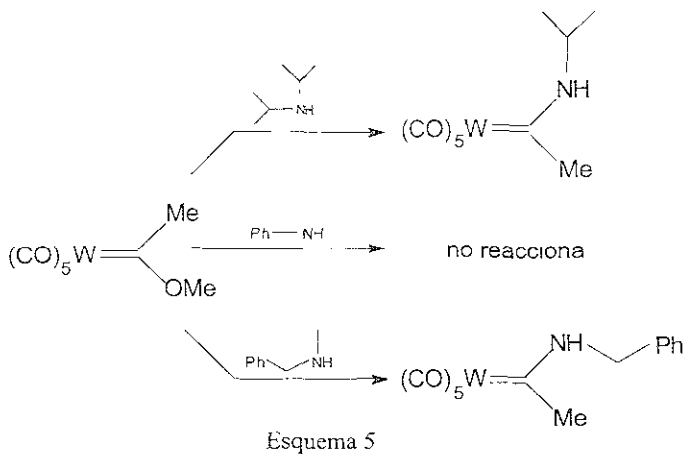


Esquema 4

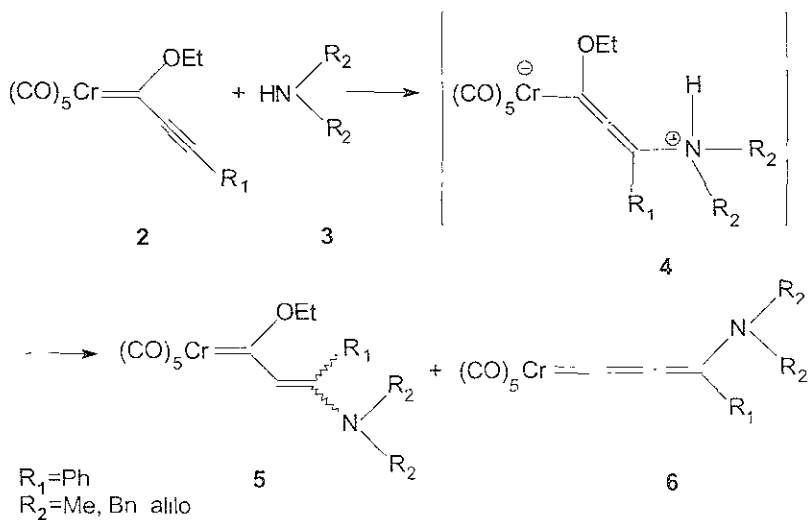
### 1.1.2. EFECTO DEL SUSTITUYENTE Y AMINAS SECUNDARIAS EN LA FORMACIÓN DE AMINOCARBENOS

Es importante mencionar que en este tipo de sustituciones nucleofílicas la rapidez de reacción disminuye a medida que el factor estérico en la amina es incrementado.

Nuestro grupo de investigación<sup>1</sup> encontró que las aminas secundarias reaccionan en forma similar a las primarias (Esquema 5), pero los factores estéricos parecen ser extremadamente importantes, debido a que en algunos casos el heteroátomo pierde un grupo alquilo en el aminocarbénico resultante.



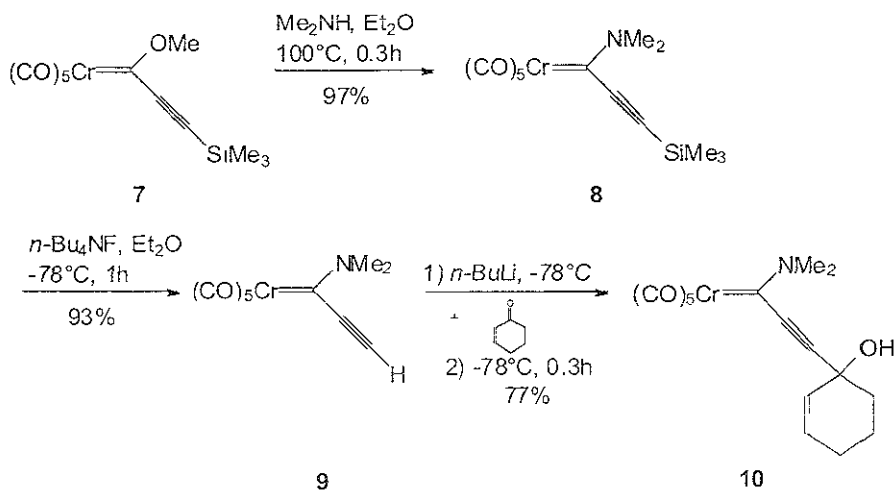
Otro grupo de investigadores, Meijere y colaboradores, establecieron que se obtienen diferentes complejos sustituidos con **2**, si se hace reaccionar con aminas secundarias **3**<sup>12, 13</sup>. A 20°C la reacción generalmente conduce al aducto **5** tipo Michael (Esquema 6), con rendimientos cuantitativos.<sup>14, 15</sup>



El producto **5** se obtiene como único diastereoisómero, (isómero-E), cuando R<sup>1</sup> no es muy grande y la amina utilizada es una amina secundaria, en contraste si, R<sup>1</sup> es un sustituyente terciario o extremadamente grande (ej. R<sup>1</sup> = CH(Me)OSiMe<sub>2</sub>t-Bu), se forman los productos **5** con estereoquímica Z<sup>10, 12, 16</sup>

Wulff y colaboradores describieron que la reacción del complejo **7** con la dimetilamina, se forma únicamente el complejo 1-dimetilaminocarbeno **8**, debido a que el sustituyente trimetilsilano es estéricamente impedido, posteriormente el grupo trimetilsilano de **8** puede removerse por tratamiento con fluoruro de tetrabutilamonio para dar **9**; el cual reacciona fácilmente también con electrófilos tales como la ciclohexenona para dar complejos carbénicos de tipo **10** después de la conversión con el derivado de litio.<sup>17</sup>

Este grupo de investigadores también obtuvo el primer derivado acetilénico no sustituido **9** a partir del complejo **8** (Esquema 7).

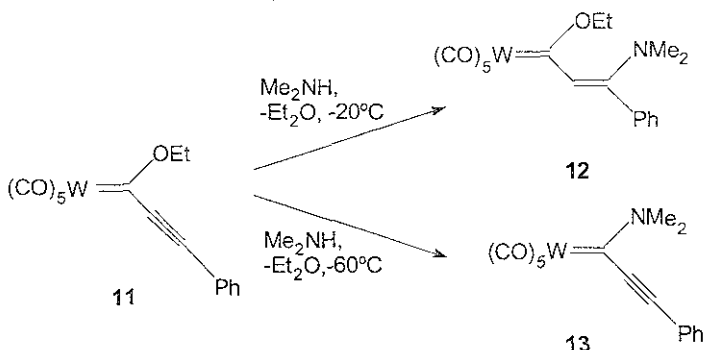


Esquema 7



### 1.1.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA AMINÓLISIS

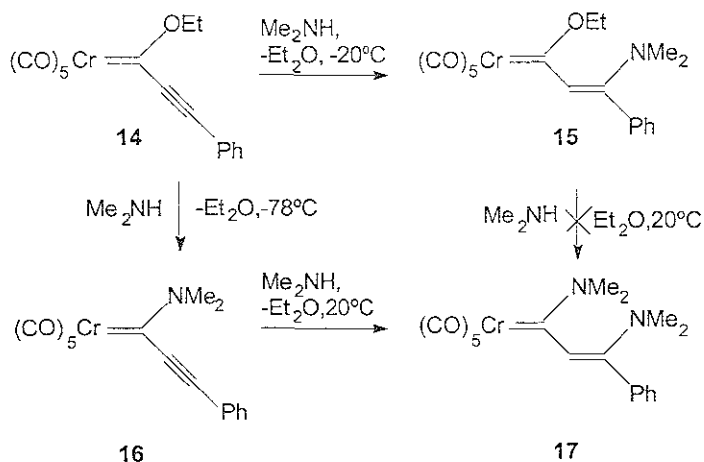
Fischer y Kalder<sup>18</sup> en 1975 describen la dependencia de la temperatura en la formación de complejos, encontrando que el complejo **12** se obtiene por adición-1,4 de la amina mientras que el complejo **13** por adición-1,2 (sobre el átomo de carbono carbénico) y eliminación de etanol. (Esquema 8)



Esquema 8

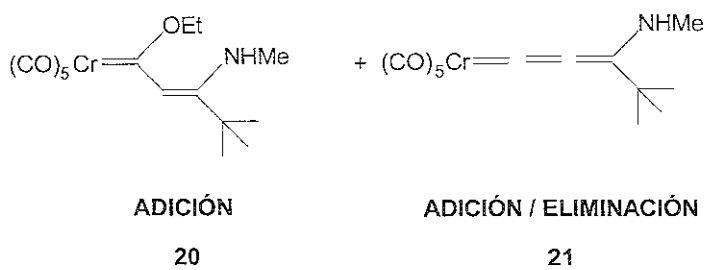
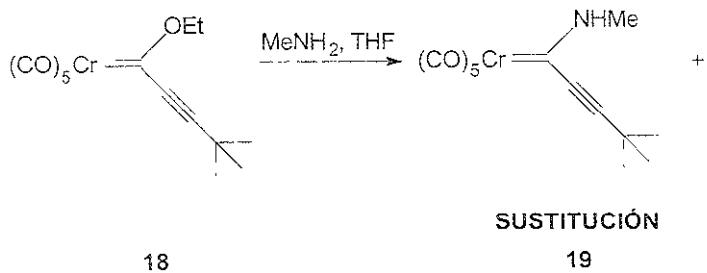
También encontraron que en la reacción de **14** con dimetilamina a  $-78^\circ\text{C}$ , se obtiene solamente el producto de sustitución **16**,<sup>13</sup> mientras que a temperatura de  $-20^\circ\text{C}$  se forma únicamente el aducto **15** tipo Michael<sup>18</sup> Sin establecer la configuración del doble enlace formado.

El complejo nuevo **16** con dimetilamina a  $20^\circ\text{C}$  condujo fácilmente al complejo carbénico dimetilamino (dimetilaminoetenil) **17**, sin embargo, **15** no reaccionó para formar **17** bajo las mismas condiciones, en un periodo largo de reacción (Esquema 9).



Esquema 9

En otro ejemplo la reacción del complejo carbénico (3,3 dimetilbutnil) **18** con metilamina es el único ejemplo que se encuentra en la literatura en el cual, se lleva a cabo la adición de Michael, en donde entran en competencia tres reacciones: a) la sustitución en 1 para proporcionar el 1-aminocarbeno complejo **19**, b) la adición en 3 para dar el (2-aminoalqueniil) carbeno complejo **20** vía el intermediario alenilideno **4** y c) la sustitución 1,3 para dar el (3-amino) alenilideno complejo **21**.<sup>4</sup> Los dos compuestos isoméricos **19** y **21** se distinguen en el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  debido a la considerable diferencia del desplazamiento químico del carbono carbénico. Se determinó también la dependencia de la temperatura en los productos **19**, **20** y **21** donde a bajas temperaturas de  $-17$  hasta  $3^\circ\text{C}$  se favorece la adición/eliminación-1,2 (sustitución formal), a temperaturas medias de  $25$  hasta  $41^\circ\text{C}$  la adición 1,4 y a altas temperaturas de  $65^\circ\text{C}$  la adición/eliminación 1,4 (Esquema 10)<sup>15</sup>



Esquema 10

## 1.2. REACCIÓN DE PAUSON–KHAND

Es en 1973 cuando Pauson logró la síntesis de ciclopentenonas, catalizada por octacarbonilo de dicobalto ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ),<sup>19,21</sup> partiendo de olefinas y acetilenos. En años posteriores se encuentra que la reacción se facilita por la nula rotación que existe en el enlace C-N de complejos (E-alilamino)alquínilcarbenos de cromo y tungsteno.<sup>9,11</sup>

La reacción de Pauson-Khand además de ser una ruta muy conveniente, es una de las más rápidas para la síntesis de ciclopentenonas, por lo tanto, este procedimiento se ha transformado en una herramienta cada vez más popular y de continuo estudio en la síntesis de una gran variedad de productos naturales.<sup>22</sup>

El mecanismo propuesto implica:<sup>19,21</sup>

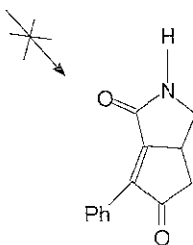
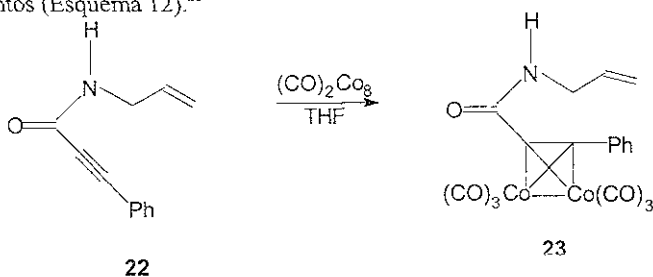
- a) la coordinación de una olefina por la cara menos impedida, a un complejo de hexacarbonilo de dicobalto acetilénico, seguido de la formación de un enlace carbono-carbono, vía generación de un metalociclo, una mezcla de complejos isoméricos se forma en disolución previa a la cicloadición, el siguiente paso es
  
- b) la inserción de un grupo carbonilo, de la molécula del  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ , para finalizar con
  
- c) una eliminación reductiva dando como resultado la ciclopentenona (Esquema 11)



### 1.2.1. IMPORTANCIA DEL FRAGMENTO METÁLICO Y EFECTO DEL SUSTITUYENTE ADYACENTE AL TRIPLE ENLACE

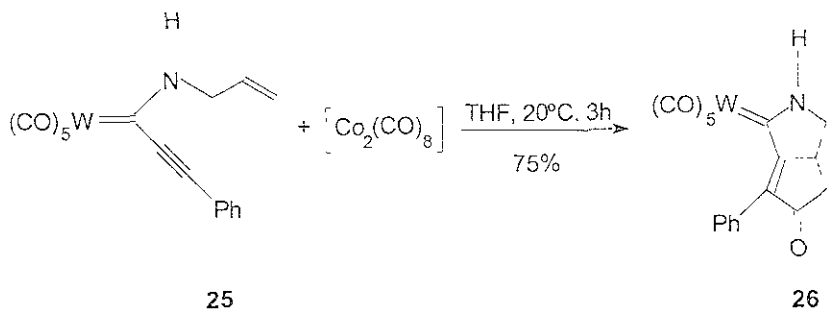
Una aportación importante es la realizada por Moretó y colaboradores, quienes en condiciones muy suaves y tiempos cortos de reacción estudiaron la reactividad de (alil)alquilamidas y 1-(alil)alquilideno de Cr y W en la reacción de P-K.

Ellos trataron el compuesto **22** con  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  el cual posteriormente no dio la reacción de Pauson-Khand, obteniendo únicamente el complejo **23**, en buenos rendimientos (Esquema 12).<sup>23</sup>



Esquema 12

Sin embargo, con el complejo **25** bajo las mismas condiciones de reacción condujo a el correspondiente cicloaducto **26** en buenos rendimientos (75%) (Esquema 13)<sup>24</sup>

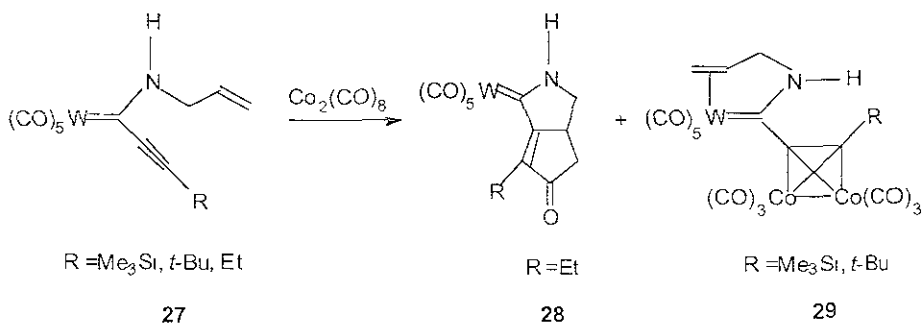


Esquema 13

Descubriendo así que los complejos 1-(alilamino)alquilidenos de tungsteno experimentan la reacción de Pauson-Khand.<sup>9, 25</sup> Teniendo como característica importante, la permanencia del fragmento metálico en el producto final.<sup>26</sup>

El  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  resultó muy eficiente en promover la cicloadición, ya que el cobalto no permaneció coordinado a ningún sitio del cicloaducto final

Esta observación preliminar animó a Moretó y su grupo para proseguir y realizar estudios con el propósito de determinar como el carbeno ejerce el papel de activador. Para completar este objetivo el complejo original fue sistemáticamente modificado con sustituyentes de diferente carácter electrónico y estérico,<sup>23</sup> así el grupo fenilo en **25** fue reemplazado por diferentes sustituyentes (Esquema 14).

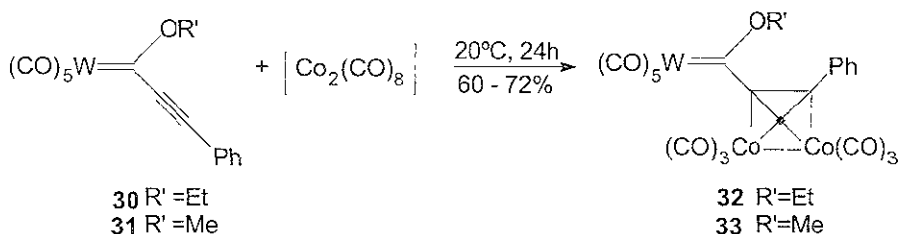


Esquema 14

En el complejo **27** (cuando R = Et) se obtiene en tiempos cortos de reacción y buenos rendimientos (70%) el cicloadducto **28**. En contraste, con los grupos SiMe<sub>3</sub> y *t*-Bu, obtuvieron los complejos Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> **29** en buenos rendimientos para el SiMe<sub>3</sub> (84%), pero bajo para el *t*-Bu (40%). Atribuyéndose estos resultados a razones estéricas.<sup>24</sup>

## 1.2.2. INFLUENCIA DEL HETEROÁTOMO EN LA CADENA ALILICA

Annette Wienand y colaboradores,<sup>27, 29</sup> sintetizaron los primeros complejos alcoxi alquilcarbenos de tungsteno teniendo como heteroátomo el oxígeno, tal como **30** y **31** los cuales forman fácilmente los complejos alquinoxidocarbonylos de dicobalto **32** y **33** donde observaron la permanencia del fragmento metálico (Esquema 15).

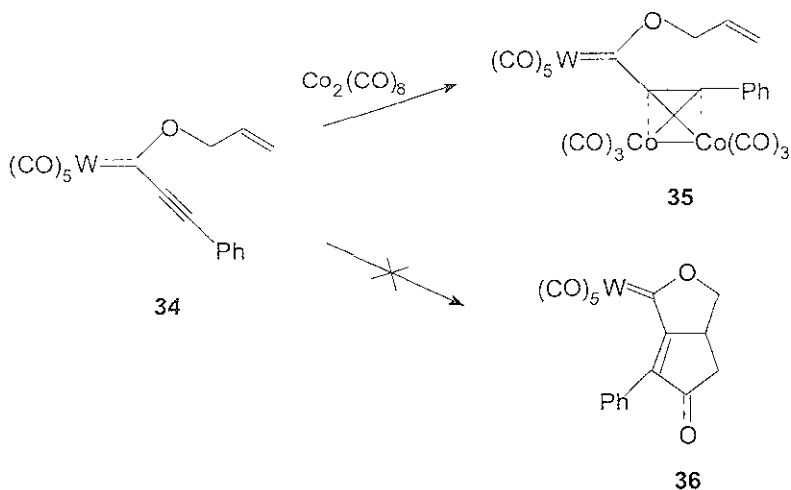


Esquema 15

Con el interés de encontrar nuevos compuestos se abrió una nueva línea de investigación, en donde se estudió el efecto del heteroátomo sobre el carbono carbénico, de esta manera Moretó y colaboradores,<sup>23</sup> prepararon el complejo (aliloxi)carbeno **34**, para hacerlo reaccionar con el Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> en THF a temperatura ambiente, logrando como único producto el complejo **35** (85%), el cual no mostró tendencia a la descomposición



El tratamiento con calor del complejo **35** y atmósfera de CO, dio como resultado una variedad de compuestos que no se pudieron caracterizar (Esquema 16) Resultados similares obtuvieron con el análogo de cromo



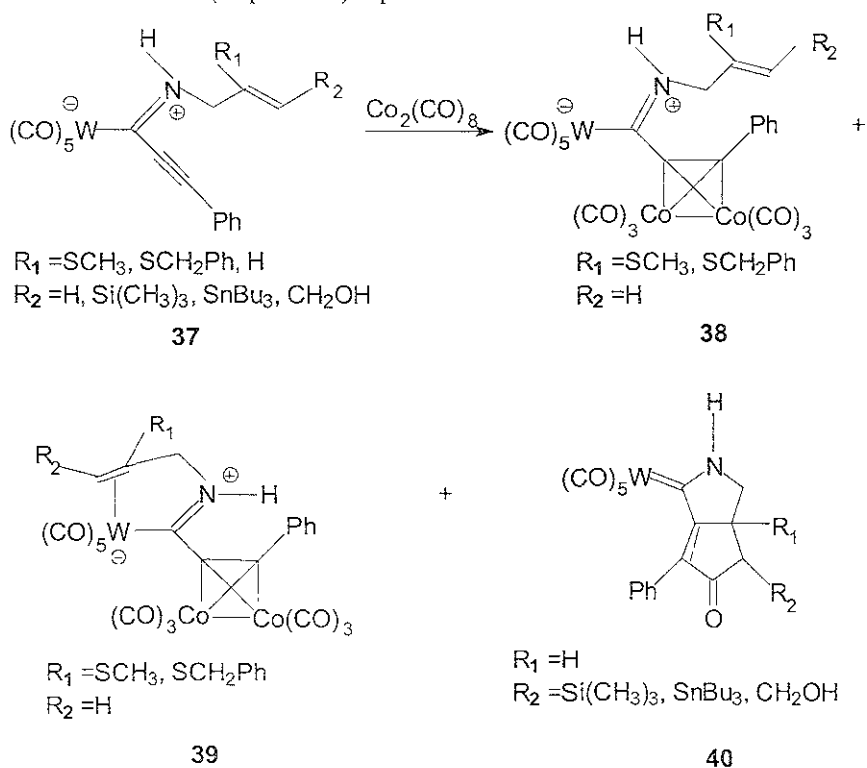
Esquema 16

Kraff y Juliano<sup>19</sup> demostraron que la presencia de un heteroátomo no únicamente promueve la cicloadición carbonilativa intramolecular sino que también incrementa el resultado estereoselectivo. La presencia de un grupo amino, en el caso de un complejo carbénico, es esencial para completar la cicloadición (Esquema 13).

### 1.2.3. VARIACION DE SUSTITUYENTES EN LA CADENA ALILICA

La modificación en la cadena alilica parece ser un buen camino para adentrarse en el mecanismo de reacción y además alterar las características electrónicas y/o estéricas logrando una alta estereoselectividad en la reacción<sup>28</sup>

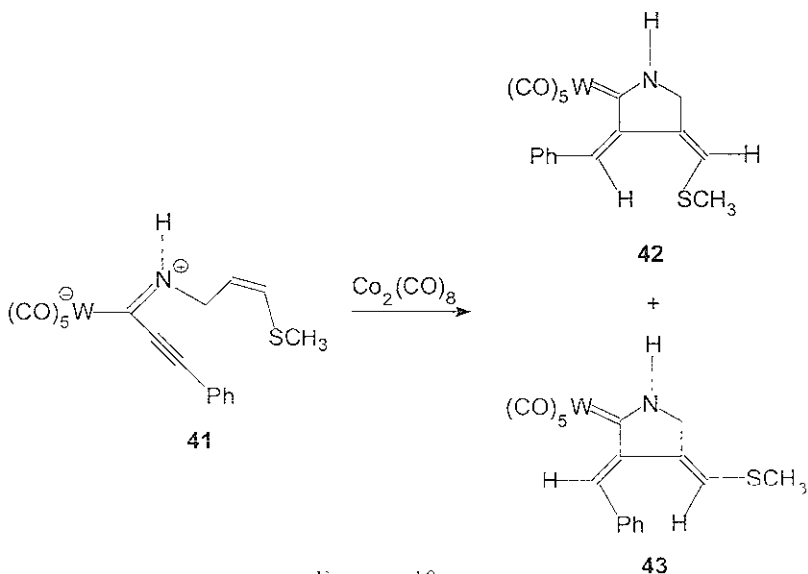
Moretó y sus colaboradores sintetizaron una serie de nuevos complejos aminocarbénicos variando los sustituyentes en el doble enlace encontrando que los productos obtenidos (Esquema 17) dependen fuertemente de éstos.



Esquema 17

Ellos observaron que aunque el aducto **40** fue obtenido en todos los casos, la presencia del azufre en la cadena alílica, adyacente al átomo de nitrógeno, produce un rendimiento global bajo, en comparación con los correspondientes complejos carbénicos alílicos sin sustituir. En el caso del silicio en R<sub>2</sub> y H en R<sub>1</sub> solamente el aducto **40** fue obtenido, esto se atribuye a la habilidad de los grupos trimetilsilano y tributilestañil por incrementar la estabilidad del carbanión adyacente α-ceto derivado del cicloaducto final.

Por otro lado el aminocarbeno **41** bajo las mismas condiciones, reacciona de manera diferente. Así cuando se adicionó el Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> a este compuesto, los nuevos complejos carbénicos **42** y **43** fueron obtenidos, los cuales parecen surgir de una desviación del curso normal de la cicloadición de Pauson-Khand. La formación de **42** y **43** indica que la presencia de un heteroátomo con propiedades coordinativas no sólo puede estabilizar el intermediario de cobalto como demostró Krafft en un sistema intramolecular, sino también lleva a una diferencia del curso normal del mecanismo, es decir, a una completa inhibición en la fase de inserción del carbonilo<sup>28</sup> (Esquema 18).

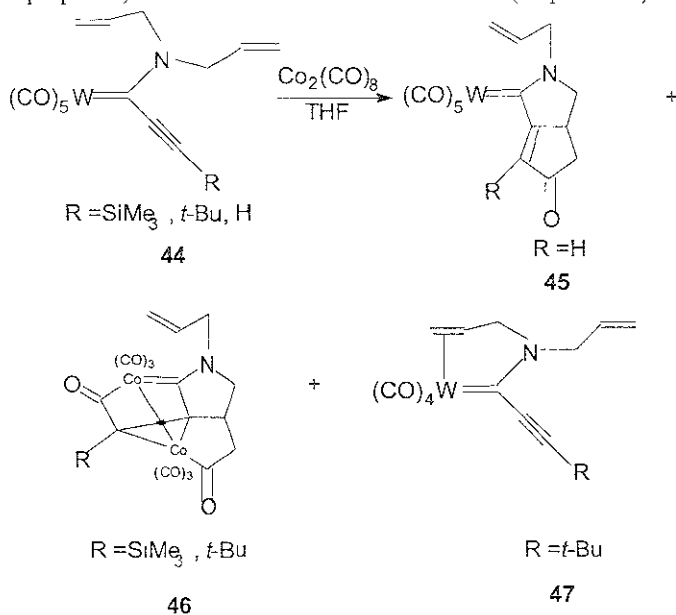


Esquema 18

### 1.2.4. EFECTO DE UN NUEVO SUSTITUYENTE ALÍLICO EN EL ÁTOMO DE NITRÓGENO

En vista de los resultados obtenidos el grupo de Moretó,<sup>9</sup> para determinar las causas del cambio de curso de la reacción de P-K,<sup>23</sup> decidieron extender el estudio, colocando un nuevo grupo alilo en el átomo de nitrógeno, con diferentes sustituyentes en el triple enlace.

Con este propósito, se sintetizaron nuevos dialilcarbenos (Esquema 19).



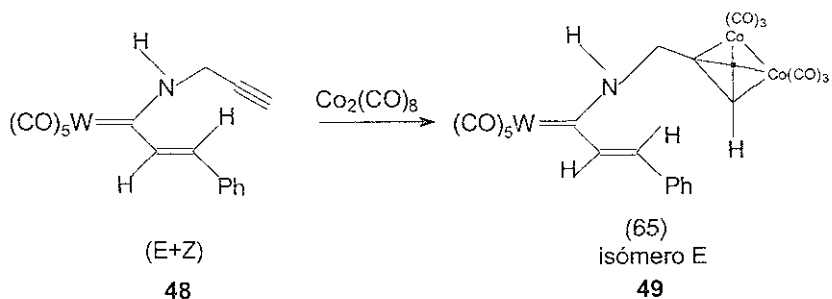
Esquema 19

La reacción cuando hidrógeno es sustituyente en **44**, sigue el camino usual del correspondiente ciclooaducto Pauson-Khand. En el caso del *t*-Bu reaccionó para dar **46** en un rendimiento del 11%, y el correspondiente complejo coordinado alilalquilinil **47** en un

rendimiento de 20%. El complejo **46**, se obtiene como único producto si el sustituyente utilizado es SiMe<sub>3</sub>, estos resultados lo atribuyen a que en ambos casos existen grupos muy voluminosos, los cuales impiden la coordinación hacia el cobalto.<sup>23</sup>

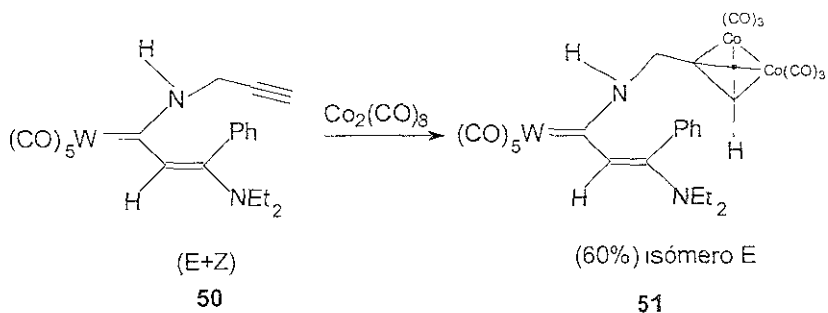
### 1.2.5. CAMBIO DE POSICIÓN DEL DOBLE Y TRIPLE ENLACE

En otro artículo, el mismo autor para asegurar que la interacción electrónica del triple enlace es la responsable de la activación en la cicloadición de P-K; así decidió cambiar el arreglo del doble y triple enlace en el complejo aminocarbeno, sintetizando el complejo **48**. Los nuevos complejos **48** (E+Z), no dieron el correspondiente cicloadducto, por tratamiento con Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, ya que solamente se obtuvo la unidad Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> coordinada al triple enlace isómero **49** (Esquema 20).



Esquema 20

La deficiencia de electrones en la olefina, pudo ser la razón por la cual no se llevó a cabo la cicloadición en **49**, por lo que prepararon el complejo **50** conteniendo el fragmento NEt<sub>2</sub> en el doble enlace (Esquema 21)

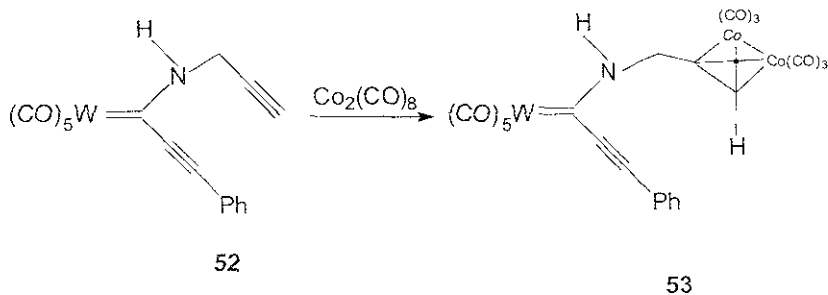


Esquema 21

Nuevamente obtuvieron solamente el complejo **51** isómero E con la unidad  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  coordinada al triple enlace, por lo que concluyeron que cuando la olefina se conjuga con el carbono carbénico se obtienen este tipo de compuestos.

### 1.2.6. COMPETENCIA ENTRE TRIPLES ENLACES POR EL $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Para ilustrar la diferencia electrónica (Esquema 22) del triple enlace conjugado al carbono carbénico Moretó,<sup>23</sup> sintetizó el complejo **52**, después de tratarlo únicamente con  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  produce el complejo **53** con un rendimiento de 49%.



Esquema 22

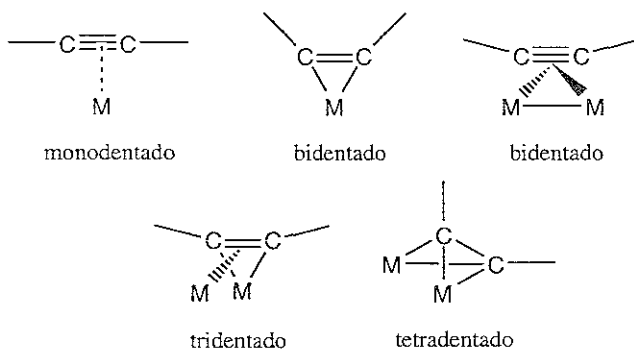
Este hecho se interpretó como el resultado de una coordinación preferencial del cobalto al enlace triple rico en electrones de la propargilamina. Desde este último experimento, se considera al cobalto como capaz de distinguir entre dos alquinos.

## CAPÍTULO 2

### REACCIÓN DE CARBONILOS METÁLICOS CON ACETILENOS

Los carbonilos metálicos reaccionan con alquinos en disolventes orgánicos inertes para dar una variedad de carbonilos organometálicos estables. Las principales formas de coordinación pueden ser

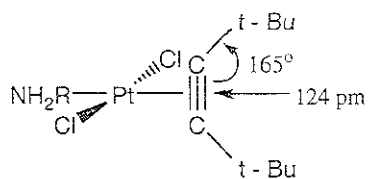
El ligando puede ocupar uno o dos sitios de coordinación. La asignación de la denticidad está estrechamente relacionada con el tipo de enlace (Esquema 23).



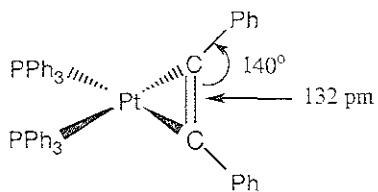
Esquema 23

Las longitudes de enlace en alquinos coordinados a metales de transición se encuentran en el intervalo de un enlace triple <sub>libre</sub> 120 pm y un enlace doble <sub>libre</sub> 134 pm además existe una correlación entre la distancia de enlace C-C coordinado y la frecuencia de elongación en IR 2190-2260  $\text{cm}^{-1}$  dependiendo del sustituyente y una desviación del ángulo de 180° (Esquema 24).





$$\nu_{\text{C-C}} = 2028 \text{ cm}^{-1}$$



$$\nu_{\text{C-C}} = 1750 \text{ cm}^{-1}$$

Esquema 24

La coordinación de un alquino a la especie de  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  reduce considerablemente la reactividad del triple enlace  $\text{C}\equiv\text{C}$  permitiendo que se puedan realizar reacciones selectivas de grupos funcionales al alquino coordinado.

## OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

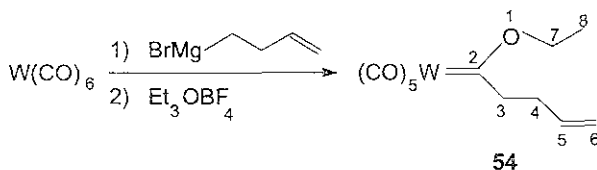
- 1) Sintetizar alcoxycarbenos de tungsteno (0) conteniendo un doble enlace en la cadena alquímica
- 2) Preparar aminocarbenos a partir de alcoxycarbenos sintetizados, que contengan dobles y triples enlaces en su estructura.
- 3) Evaluar la reactividad de los aminocarbenos frente al octacarbonilo de dicobalto (Reacción de Pauson-Khand).
- 4) Realizar la caracterización de las estructuras de los productos obtenidos, esto mediante: resonancia magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ), espectrometría de masas (EM), espectrofotometría de absorción infraroja (IR) y en el caso de la obtención de monocristales, por medio de difracción de rayos X (DRX)

## CAPÍTULO 3

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 3.1. (1-Etoxi-4-penten-1-iliden)pentacarbonil tungsteno (0)

El reactivo de Grignard (bromuro de 3-butenilmagnesio) obtenido de la reacción entre el 4-bromo-1-buteno con  $Mg^0$ , se adicionó a una suspensión de hexacarbonilo de tungsteno en THF posteriormente se agregó el fluoroborato de trietiloxonio, obteniendo un aceite rojo, siendo el complejo **54**<sup>30</sup> (1-Etoxi-4-penten-1-iliden)pentacarbonil tungsteno (0) (Esquema 25) con un rendimiento del 43%.



Esquema 25

La estructura del complejo **54** fue establecida con base a los datos espectroscópicos de RMN  $^1H$  y  $^{13}C$ , espectrofotometría de absorción IR y espectrometría de masas.

#### ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El espectro de masas del complejo **54** obtenido mediante impacto electrónico, mostró el ion molecular  $m/z = 436$  que corresponde al peso molecular esperado,

asimismo se observan las pérdidas sucesivas de 28 unidades correspondiente a los grupos carbonilos unidos al átomo de tungsteno  $[M^+ - (CO)]$ ;  $[M^+ - (2CO)]$  y  $[M^+ - (3CO)]$  en  $m/z$  408, 380 y 352 respectivamente, así como el pico base en 323

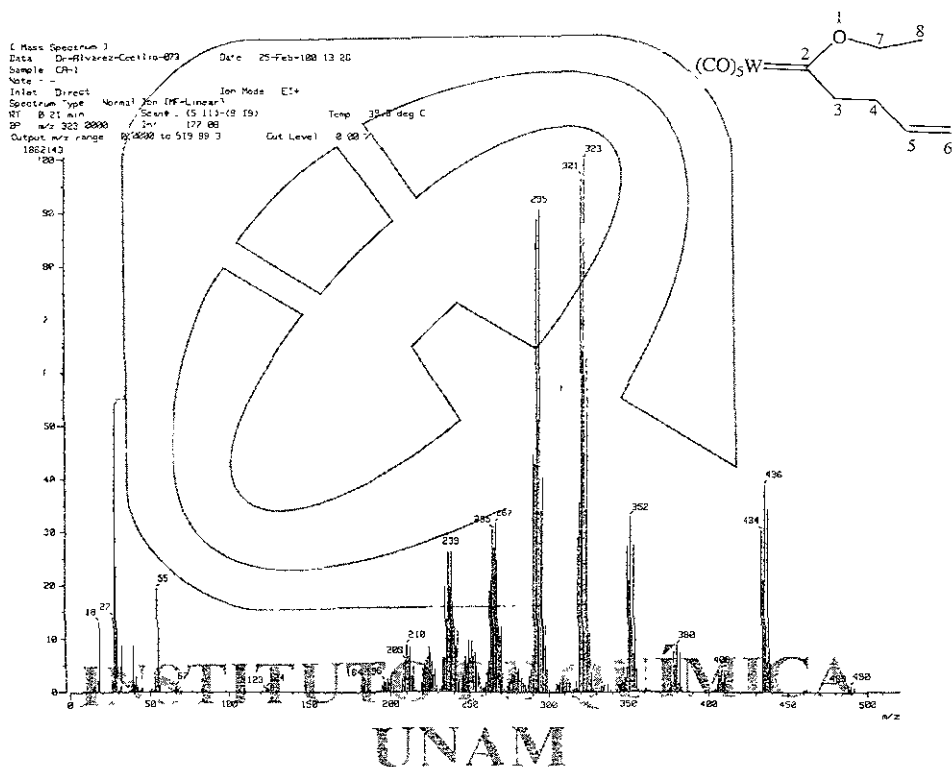


Figura 1. Espectro de masas del complejo 54

## ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

El espectro de RMN  $^1H$  del compuesto 54 (Fig 2), presentó una señal cuádruple centrada en 4.89 ppm, la cual integra para dos protones. que se asignó al metileno

adyacente al átomo de oxígeno (del grupo etoxilo) ello en base a la multiplicidad y el desplazamiento químico;

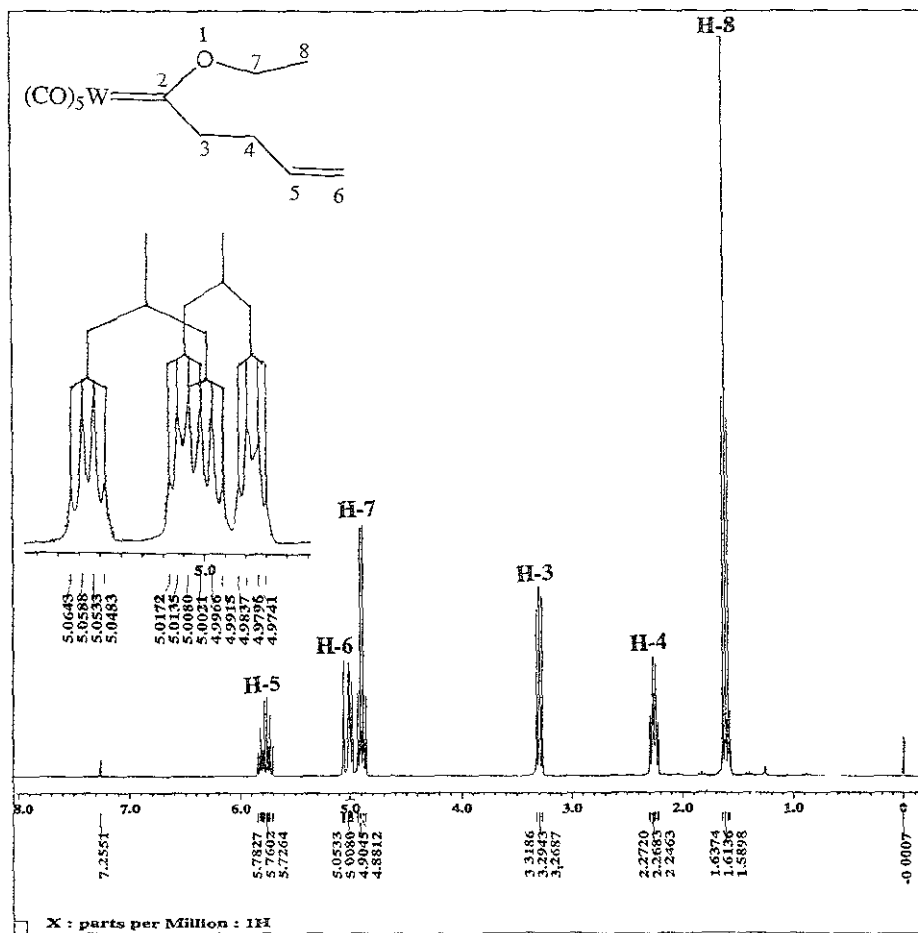


Figura 2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el complejo 54 determinado en  $\text{CDCl}_3$  a 300 MHz

asimismo, este metileno está acoplado al metilo originándose una señal triple, con una constante de acoplamiento  $J=7.1$  Hz, desplazada en 1.61 ppm que integra para tres protones, para los hidrógenos vinílicos *cis* y *trans* H-6b y H-6a fue observada una señal doble de cuádruple para cada uno, con constantes de acoplamiento de  $J=9.0$  Hz y  $J=17.0$  Hz respectivamente, la cual integra para dos protones en 5.00 y 5.04 ppm (la asignación de estos hidrógenos se realizó mediante las constantes de acoplamiento), la misma región presenta una señal doble de doble de triples en 5.75 ppm correspondiente al hidrógeno vinílico H-5 con un constante de acoplamiento de  $J=17$  Hz la cual se acopla con la señal del H-6a, las señales correspondientes a los hidrógenos del metileno adyacente al carbono carbénico aparecen como una señal triple en 3.29 ppm que integra para dos protones, teniendo al final una señal múltiple en 2.24-2.27 ppm que corresponde a los hidrógenos alílicos H-4

Utilizando un experimento de correlación heteronuclear (HETCOR) (Fig 3), se asignaron de manera inequívoca la totalidad de las señales: C-4 y C-3 en 30.4 y 64.0 ppm, las señales de carbono en 115.8 y 136.4 ppm correlacionan con los hidrógenos vinílicos H-6 y H-5 respectivamente, teniendo finalmente los carbonos del grupo etoxilo en 14.8 y 80.8 ppm para C-8 y C-7 de manera correspondiente y, en consecuencia en el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Fig 4) se observó una señal en 295.7 ppm característica del carbono carbénico C-2, por lo tanto para carbonilos metálicos se asignaron las señales 203.3 ppm para los  $\text{CO}_{ax}$  y 197.3 ppm. para los  $\text{CO}_{cc}$ .

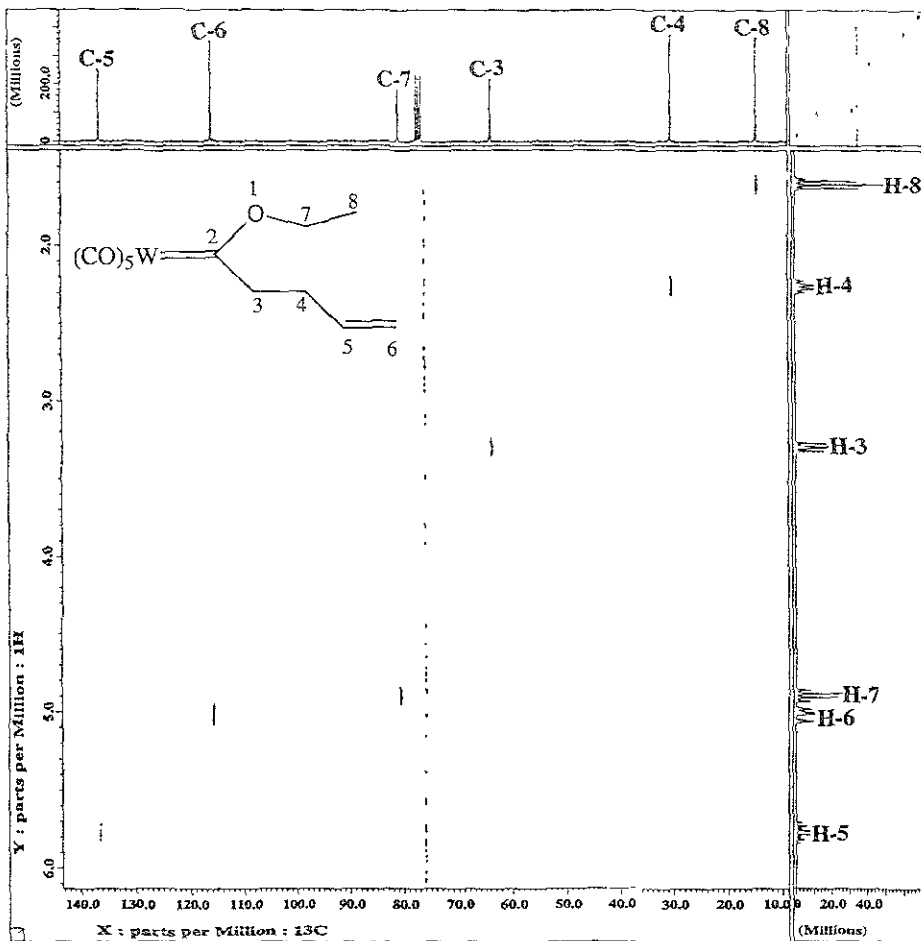


Figura 3. Espectro de correlación heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HETCOR del compuesto 54 determinado en  $\text{CDCl}_3$ .

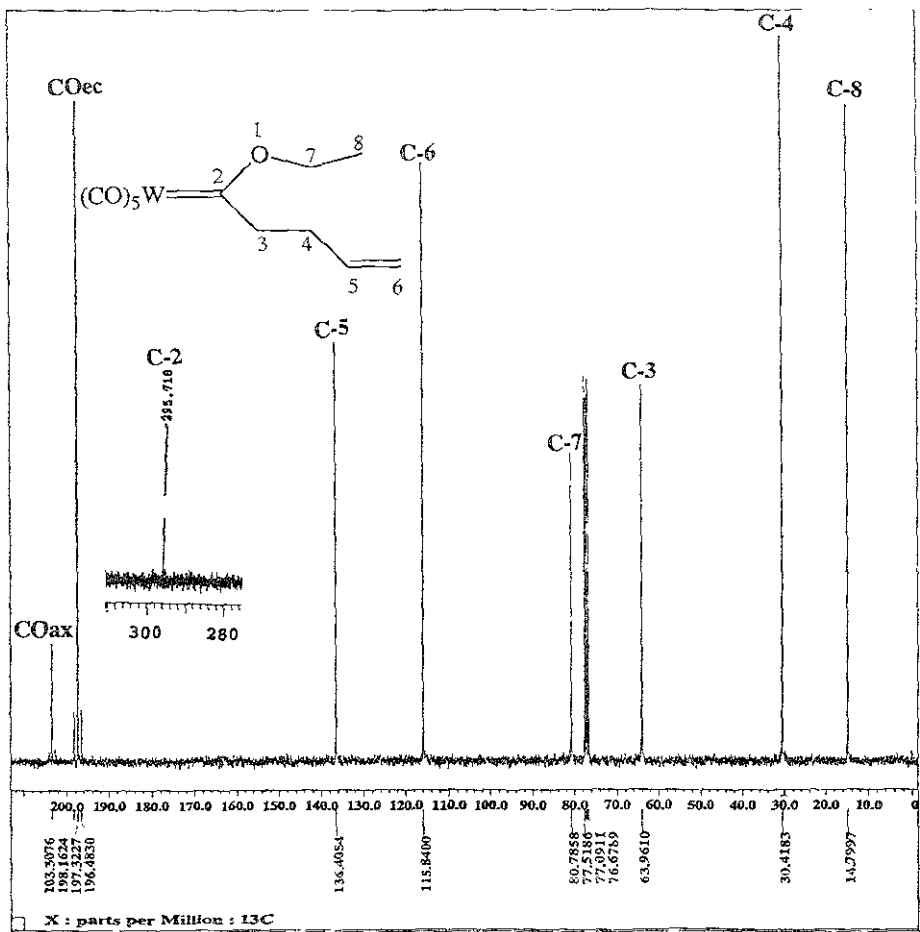


Figura 4 Espectro de RMN  $^{13}C$  del compuesto 54 determinado en  $CDCl_3$  a 75.5 MHz.



## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO

El espectro de absorción en la región de infrarrojo (Fig. 5), se observaron las bandas características por la absorción de los carbonilos metálicos en 2069, 1979 y 1938  $\text{cm}^{-1}$ .

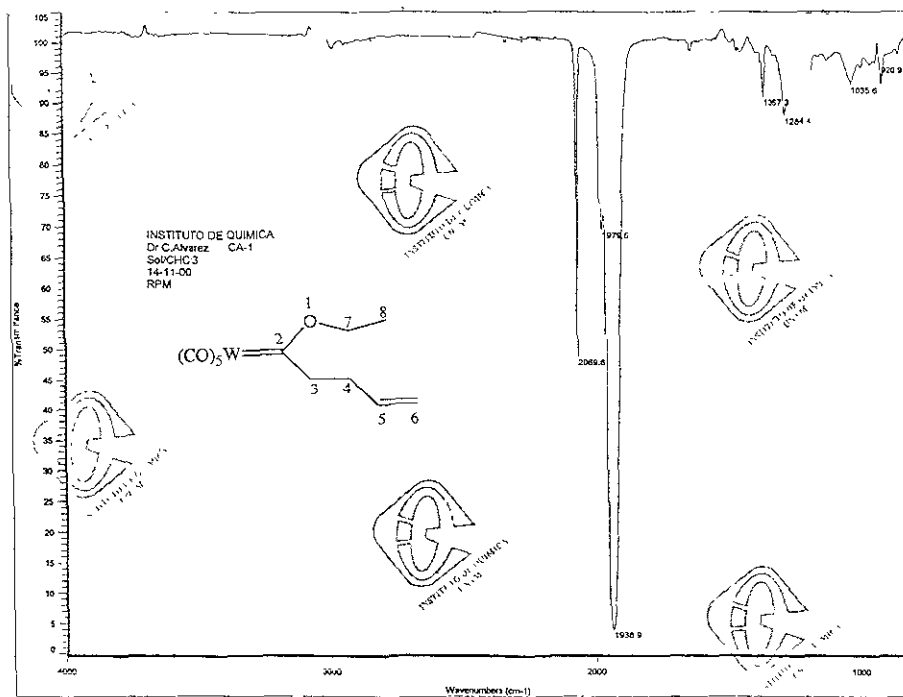
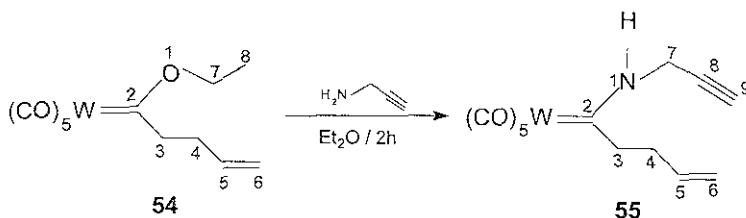


Figura 5. Espectro de IR para el compuesto 54

### 3.2. (1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0)

Al hacer reaccionar el complejo **54** con propargilamina se obtuvo un aceite amarillo oscuro al cual le fue asignada la estructura correspondiente al (1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0) compuesto **55**<sup>30</sup>, el cual dio como resultado la sustitución nucleofílica del grupo alcoxi por la amina, obteniéndose un rendimiento de 79% (Esquema 26).



Esquema 26

La estructura del complejo **55** fue establecida con base a los datos espectroscópicos de RMN <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C, espectrofotometría de absorción IR y espectrometría de masas.

### ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El espectro de masas del complejo **55** (Fig. 6) presentó el ion molecular esperado en  $m/z = 445$ , además de las pérdidas sucesivas de 28 unidades, atribuidas a la pérdida de los 5 grupos carbonilo del fragmento metálico [ $M^+ - (CO)$ ], [ $M^+ - (2CO)$ ], [ $M^+ - (3CO)$ ],

$[M^--(4CO)]$  y  $[M^+-(5CO)]$  en  $m/z$  417, 389, 361, 333 y 305 respectivamente, siendo este ultimo el pico base, con un comportamiento similar al de su precursor el complejo 54.

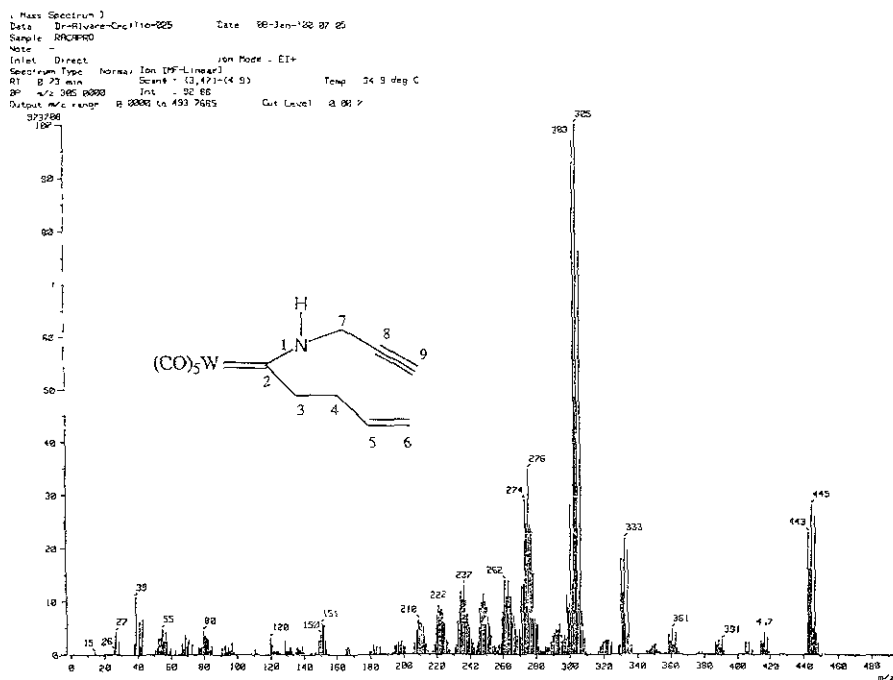


Figura 6. Espectro de masa para el compuesto 55.

## ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

La asignación de las señales para el espectro de RMN <sup>1</sup>H del complejo 55 (Fig 7) se hizo a través de la comparación con el complejo precursor para los H-3, H-4, H-5 y H-6, debido a que presentan las mismas señales, pero no el mismo desplazamiento químico

Se observa además una señal triple en 2.52 ppm que integra para un protón, el cual se asignó para el hidrógeno acetilénico H-9, observándose además una señal doble de dobles en 4.14 ppm que se asignó al metileno adyacente al átomo de nitrógeno H-7, finalmente se encuentra una señal simple y ancha en 8.81 ppm que integra para un protón correspondiente al H-1 del átomo de nitrógeno.

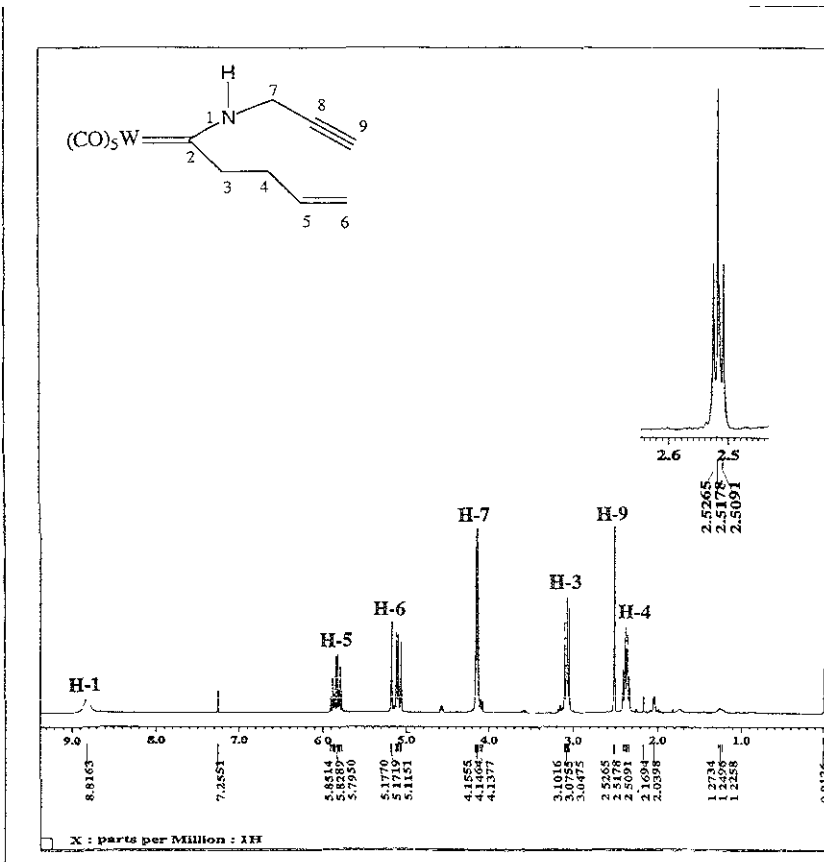


Figura 7 Espectro de RMN<sup>1</sup>H para el compuesto 55 determinado en CDCl<sub>3</sub> a 300

MHz.

Estos datos fueron corroborados por medio del experimento homonuclear (COSY) (Fig 8), que permitió observar el acoplamiento que existe entre el doble de doble de triples para el H-5 en 5.8 ppm con el doble de cuádruple de los H-6 en 5.12 ppm y la señal múltiple para los H-4 en 2.35-2.38 ppm, además se observa que existe un acoplamiento entre los H-3 en 3.08 ppm y los H-4, en consecuencia se logró establecer sin lugar a duda la estructura del compuesto 55.

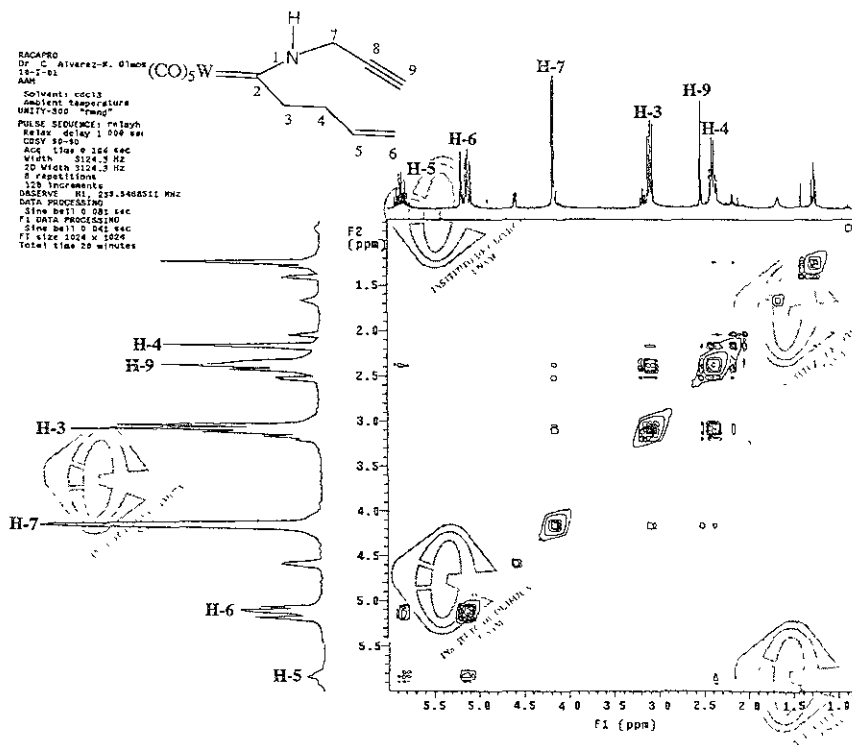


Figura 8. Espectro de correlación homonuclear H,H COSY para el compuesto 55 determinado en  $\text{CDCl}_3$

Como complemento se utilizaron los datos de RMN  $^1\text{H}$  para asignar los carbonos correspondientes a cada protón mediante un espectro bidimensional de correlación heteronuclear HETCOR (Fig. 9). Así se observó que los metilenos C-3, C-4 y C-7 en 48.5 ppm, 30.8 ppm y 37.7 ppm correlacionan con la señal triple de los H-3, la señal múltiple del H-4 y el doble de doble de los H-7 respectivamente, además de observar la relación que existe entre el C-5 en 135.7 ppm y el C-6 en 116.8 ppm con los hidrógenos vinílicos H-5 y H-6.

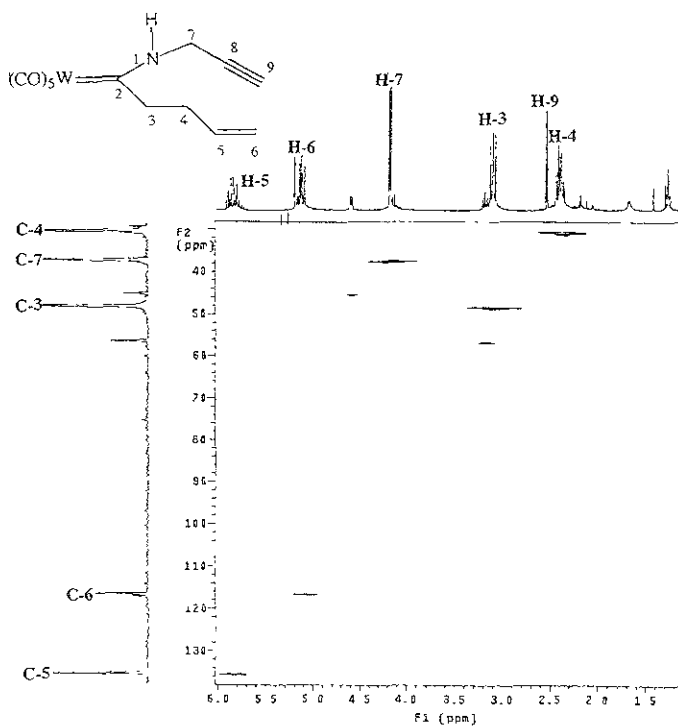


Figura 9. Espectro de correlación  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HETCOR para el compuesto **55** determinado en  $\text{CDCl}_3$

Finalmente mediante el experimento DEPT en RMN  $^{13}\text{C}$  (Fig. 10) se corroboró la asignación de los carbonos secundarios C-3, C-4, C-6 y C-7, en 48.5, 30.8, 116.7 y 37.64 ppm respectivamente, de igual manera se asignaron las señales para los carbonos terciarios C-5 y C-9, en 135.7 y 75.5 ppm, sin embargo la asignación del carbono cuaternario C-8 se hizo por su ausencia de señal en el espectro.

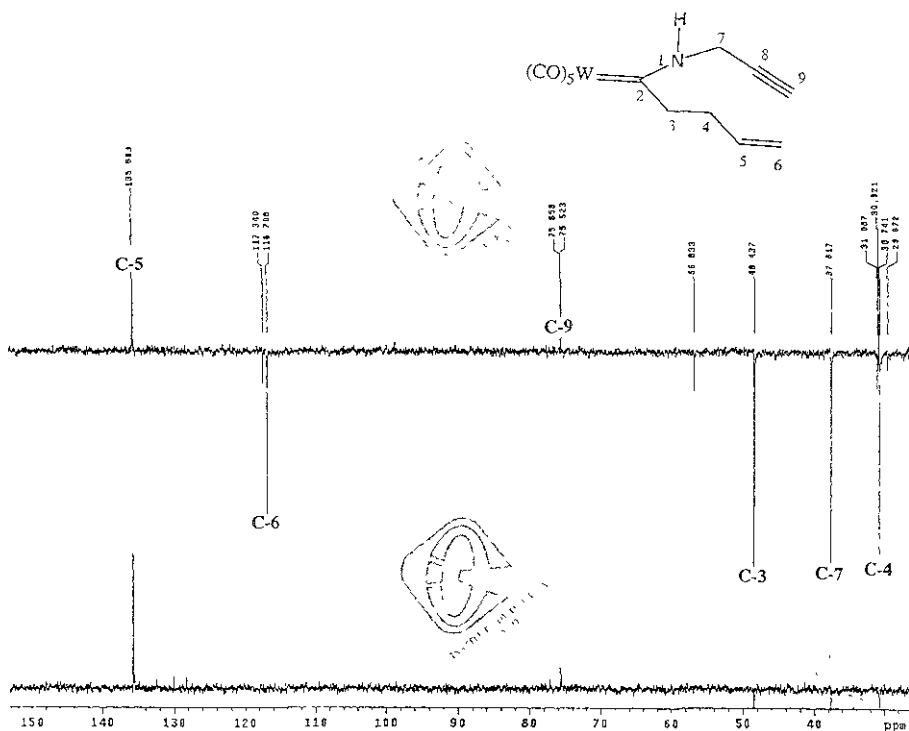


Figura 10 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  DEPT para el compuesto **55** determinado en  $\text{CDCl}_3$ .

Como complemento de lo anterior el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Fig 11) del compuesto **55** muestra una señal en 267.5 ppm, con cuyas características se asignó al carbono carbénico C-2, presentándose finalmente, también las señales de los carbonilos metálicos en 202.5 y 198.6 ppm.

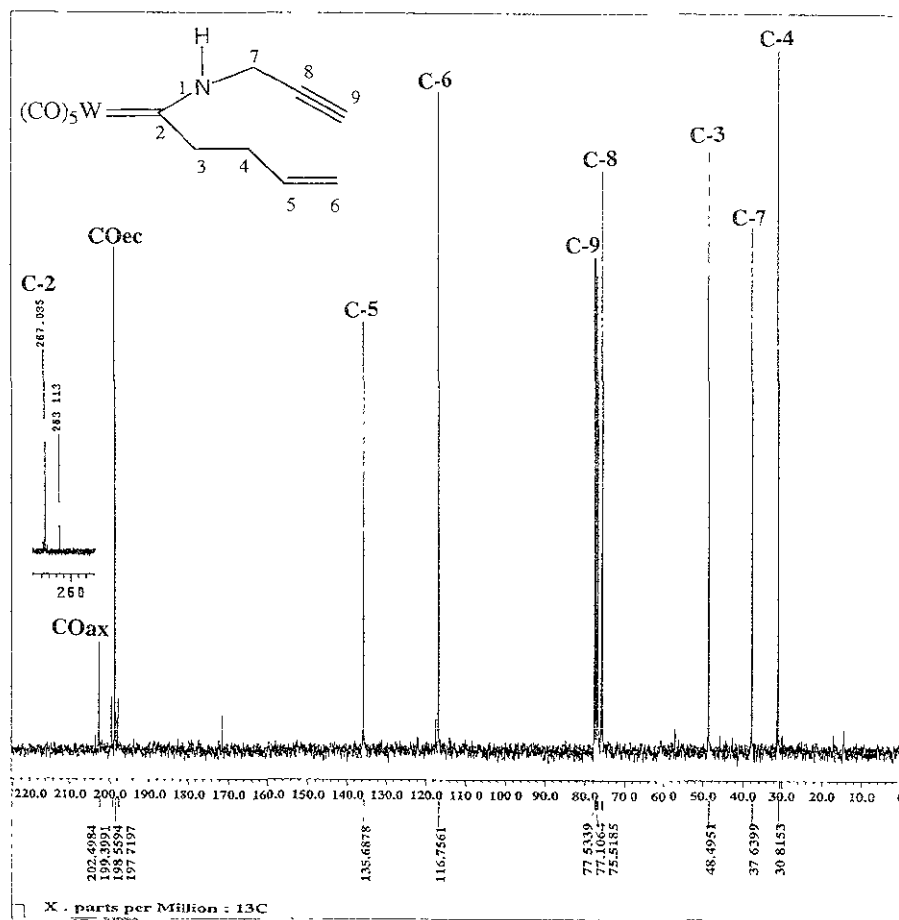


Figura 11. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **55** determinado en  $\text{CDCl}_3$  a 75.5 MHz.



## ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

Así mismo en el espectro de IR (Fig 12), se observaron bandas dominantes en frecuencias de 2062, 1969 y 1926  $\text{cm}^{-1}$ , características de los carbonilos metálicos.

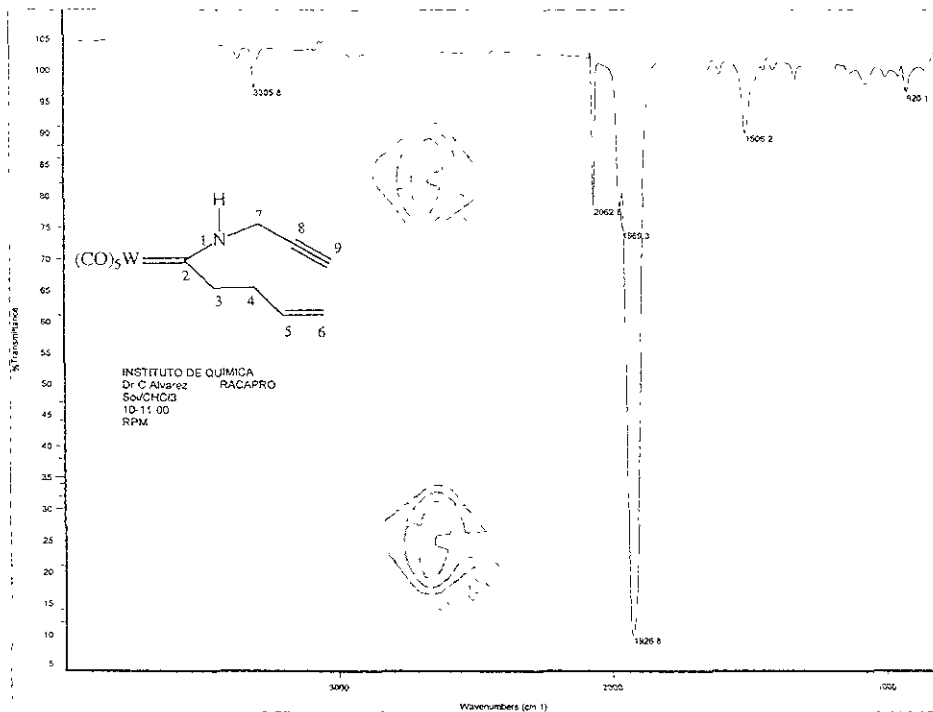
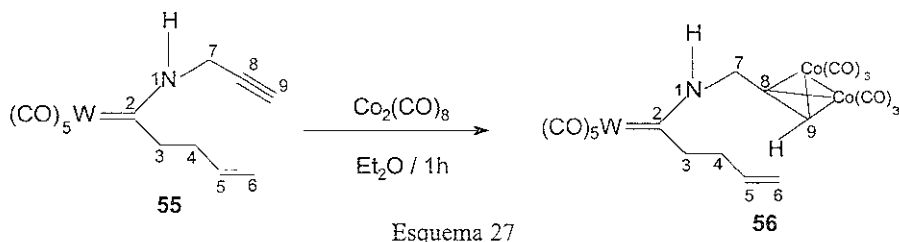


Figura 12. Espectro de IR para el compuesto 55.

### 3.3 $\mu$ -(2,3- $\eta$ ):(2,3- $\eta$ )-[(1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0)] bis[tricarbonilcobalto (0)](Co-Co)

Al hacer reaccionar un equivalente de **55** en presencia de un equivalente del octacarbonilo de dicobalto  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , se obtuvo un compuesto sólido de color rojo con p.f. 76-78 °C, el cual dio como resultado de la coordinación del metal al triple enlace, asimismo le fue asignada la estructura correspondiente  $\mu$ -(2,3- $\eta$ ):(2,3- $\eta$ )-[(1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0)] bis[tricarbonilcobalto (0)](Co-Co) complejo **56**<sup>30</sup> (Esquema 27).



La estructura del complejo **56** fue establecida con base a los datos espectroscópicos de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectrofotometría de absorción IR, espectrometría de masas, así como por difracción de rayos X.

### ESPECTROMETRÍA DE MASAS

El ion molecular  $m/z = 730$  del compuesto sintetizado, fue detectado en el espectro de masas (Fig. 13) con pérdidas de 28 unidades correspondientes a los carbonilos metálicos, indicando la formación de **56**

F Mass Spec run 1  
 Data: D:\Rivarez-Cecilia-828 Date: 12-jan-1997 25:24  
 Sample: C9PR000  
 Name: -  
 Inlet: Direct Ion Mode: E+  
 Spectrum Type: Normal Ion (14.0V) Scan: (14.21 - 17.24) Temp: 78.5 deg C  
 RT: 1.35 min BP: 0.25 mmHg  
 Output range: P 0000 to 745 1000 GC Level: 0.00

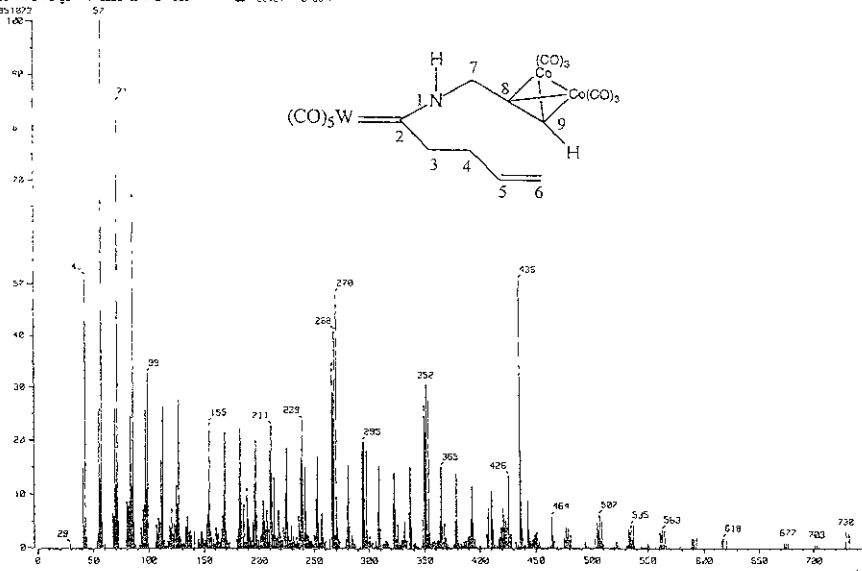


Figura 13. Espectro de masas para el compuesto 56.

## ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Con referencia al espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Fig. 14) el cual muestra una señal triple en 3.15 ppm que integra para dos protones, se asignó a los H-3; en 2.41 ppm se observa una señal con multiplicidad doble de triples que corresponde a los H-4. Esta señal tiene una constante de acoplamiento  $J=7.5$  Hz, que se acopla a la señal del H-3, en zona de protones vinílicos se encuentran dos señales dobles que integran para dos protones en 5.16 y 5.08 ppm que pertenecen a H-6a y H-6b respectivamente, con constantes de acoplamiento de  $J=16.5$  y  $J=10.0$  Hz, en esta misma zona se observa una señal múltiple

con desplazamiento en 5.85 ppm, que se atribuyó al protón vinílico H-5, observándose además en 6.18 ppm una señal simple que integra para un protón correspondiente al H-9. La señal doble de 4.66 ppm que integra para 2 protones se asignó al metileno adyacente al átomo de nitrógeno y la señal correspondiente al H-1 aparece como una señal simple y ancha en 8.89 ppm.

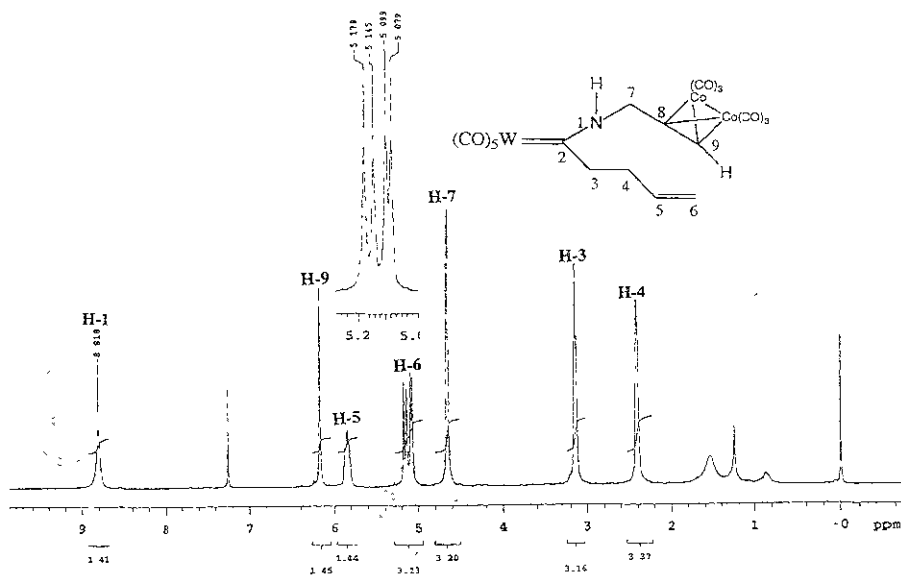


Figura 14. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  para el compuesto **56** determinado en  $\text{CDCl}_3$  a 500 MHz

Para confirmar los datos anteriormente descritos del espectro de RMN  $^1\text{H}$  se realizó el experimento COSY (Fig. 15) donde se observa la correlación que existe entre la señal simple y ancha en 8.89 ppm del H-1 y la señal doble de los H-7 en 4.66 ppm, además del acoplamiento que existe entre el doble de triple de los H-4 en 2.41 ppm con la

señal triple de los H-3 en 3.15 ppm y la señal múltiple para los H-5 en 5.85 ppm, observando asimismo la relación existente entre el H-5 y las dos señales dobles de los H-6.

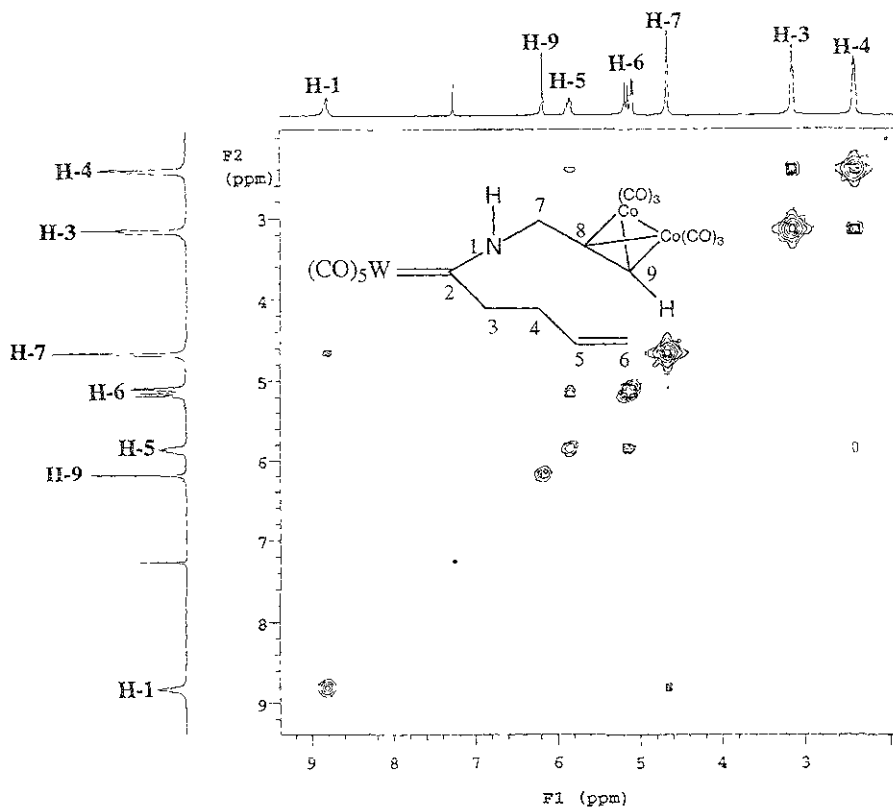


Figura 15 Espectro de correlación homonuclear H-H, COSY del compuesto 56 determinado en CDCl<sub>3</sub>.

Asimismo se obtuvo el correspondiente experimento HETCOR que permitió la asignación total del espectro de  $^{13}\text{C}$  (Fig. 16) donde se observó la correlación entre los C-5 en 135.5 ppm y C-6 en 116.8 ppm con los hidrógenos vinílicos H-5 y H-6, presentando también la relación entre los metilenos C-3, C-4 y C-7 en 48.8 ppm, 30.9 ppm y 50 ppm respectivamente, con la señal triple de los H-3, el doble de triple de los H-4 y la señal doble de los H-7, además de la relación que existe entre el C-9 en 72.7 ppm con la señal simple del H-9, asignando al final por exclusión la señal para el carbono cuaternario C-8 en 85.9 ppm.

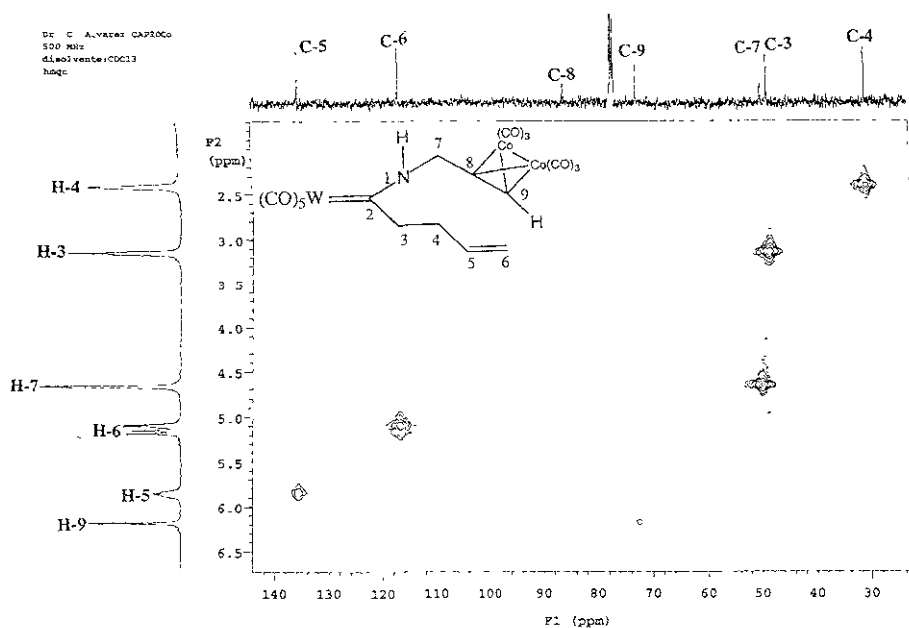


Figura 16 Espectro de correlación heteronuclear  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  HETCOR para el compuesto **56** determinado en  $\text{CDCl}_3$ .

La ausencia de señal en 85.9 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}$  DEPT (Fig. 17) corroboró la asignación al carbono cuaternarios C-8, así como los carbonos terciarios C-5 en 135.5 ppm y C-9 en 72.7 ppm, y los carbonos secundarios C-3 en 48.8 ppm, C-4 en 30.9 ppm, C-6 en 116.8 ppm y C-7 en 50 ppm.

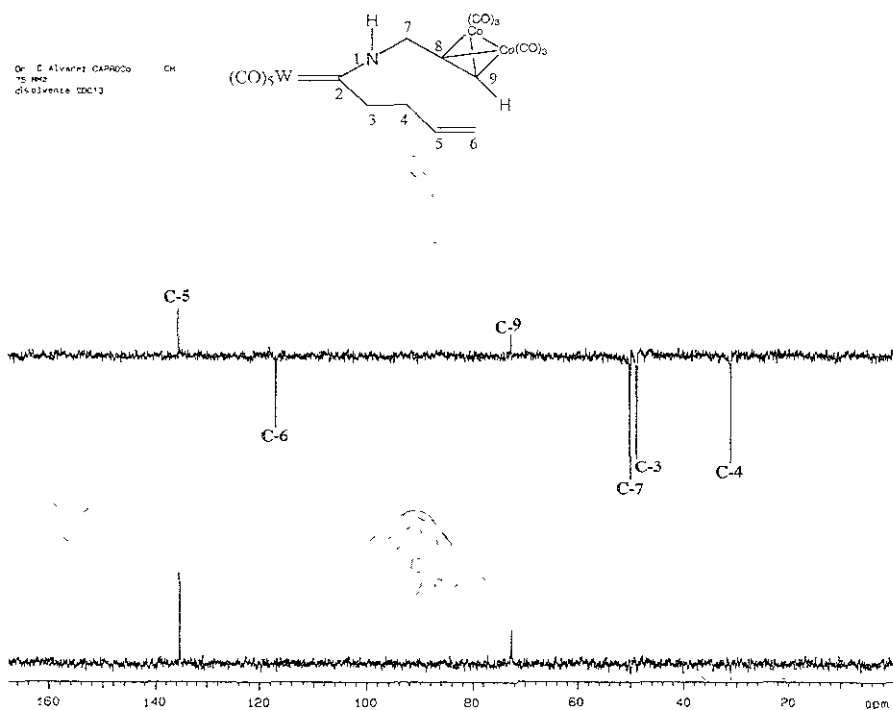


Figura 17. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  DEPT para el compuesto 56 determinado en  $\text{CDCl}_3$ .

El espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  presenta una señal en 265.7 ppm característica del carbono carbénico C-2, muestra también señales en 202.3 y 198.5 ppm (Fig. 18) que en base a su desplazamiento se asignaron a los carbonilos metálicos.

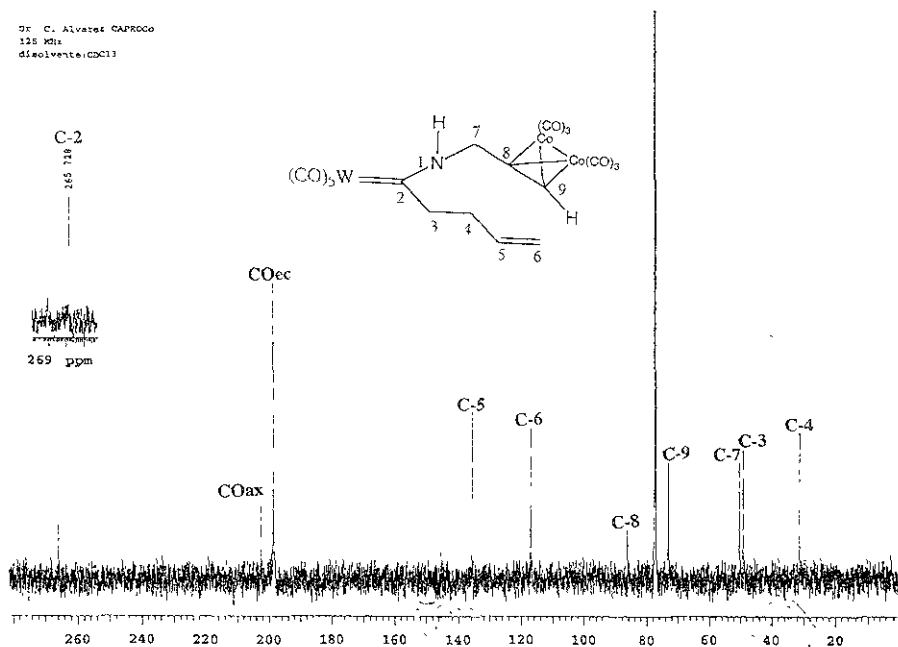


Figura 18. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del compuesto **56** determinado en  $\text{CDCl}_3$  a 125MHz.

Comparando los valores de desplazamiento químico del complejo **56** y de su precursor **55** se observa una gran similitud en los valores de  $\delta$  tanto para  $^1\text{H}$ , como para  $^{13}\text{C}$ , en referencia a la olefina y el fragmento metálico



Sin embargo los valores de  $\delta$  para protones y de  $^{13}\text{C}$  en la cadena alquénica son afectados profundamente, debido a la coordinación del metal al triple enlace.

Consecuentemente se destacan las siguientes observaciones:

a) El valor de  $\delta$  del H-9 del complejo (1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0) (**55**) se encuentran notoriamente a frecuencias más bajas con relación a  $\mu$ -(2,3- $\eta$ ):(2,3- $\eta$ )-[(1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0)] bis[tricarbonilcobalto (0)](Co-Co) complejo (**56**) (Fig. 19)

b) El valor de  $\delta$  del C-7 del complejo (1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0) (**55**) se encuentra a frecuencias más bajas con relación a  $\mu$ -(2,3- $\eta$ ):(2,3- $\eta$ )-[(1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0)] bis[tricarbonilcobalto (0)](Co-Co) complejo (**56**) (Fig. 20).

Esta disensión entre el complejo coordinado al cobalto puede ser racionalizado en el siguiente término:

El H-9 aparece con una diferencia de 3.66 ppm en los complejos **55** y **56**, y el C-7 del complejo coordinado se encuentra 12 38 ppm a frecuencias más altas, indicando que existe una pérdida en el carácter del enlace triple .

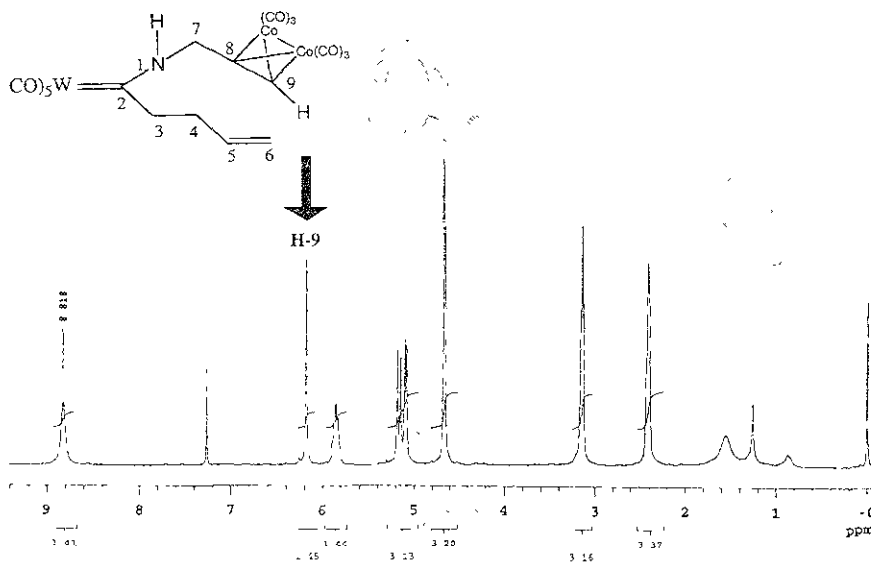
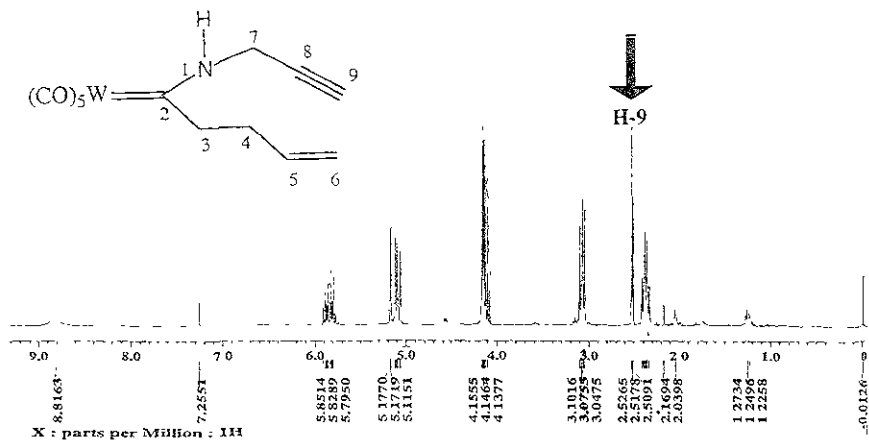


Figura 19. Espectros de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  de los complejos 55 (superior a 300 MHz) y 56 (inferior a 500MHz)

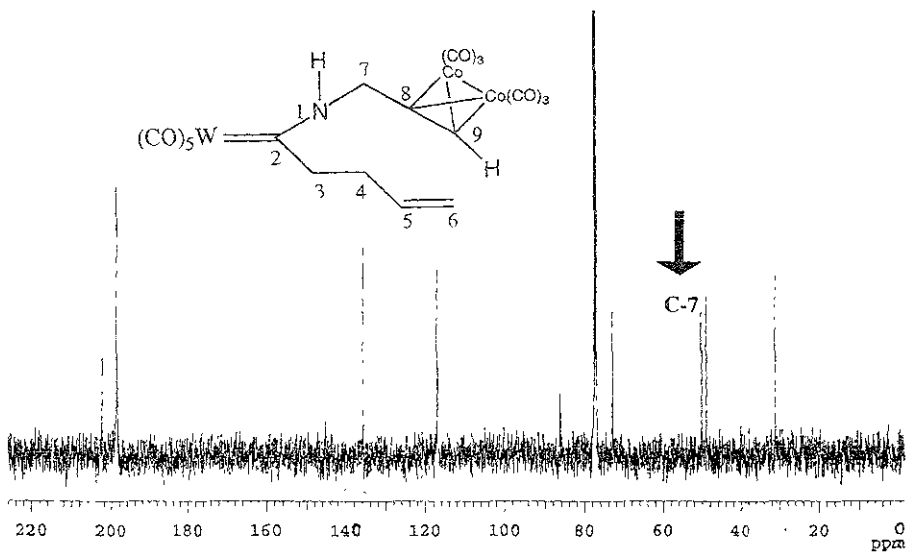
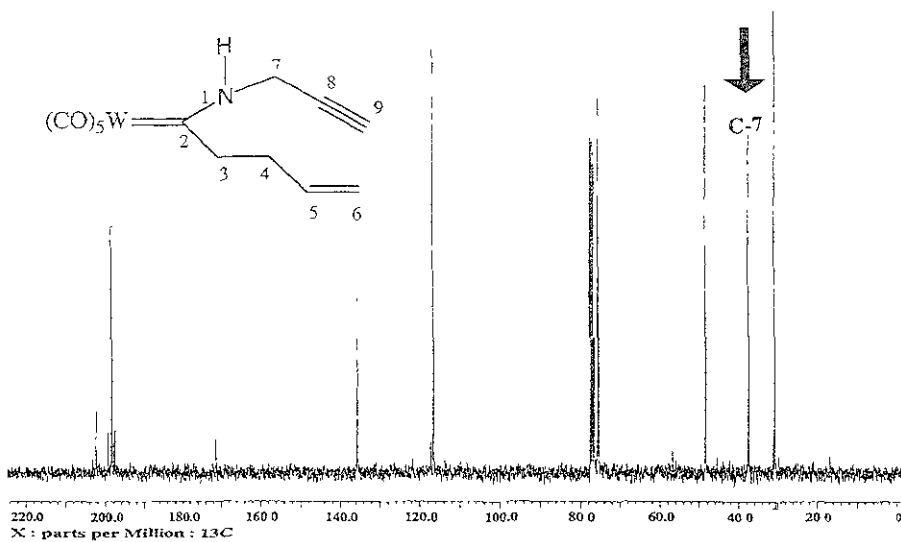


Figura 20 Espectros de RMN  $^{13}C$  en  $CDCl_3$  de los complejos 55 (superior a 75 5 MHz) y 56 (inferior a 125 MHz)

## ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN EN EL INFRARROJO

El espectro de IR mostró cuatro bandas intensas correspondientes a carbonilos metálicos en frecuencias de 2100, 2062, 2036 y 1925  $\text{cm}^{-1}$  (Fig 21), donde el complejo **56** conservó señales características del precursor

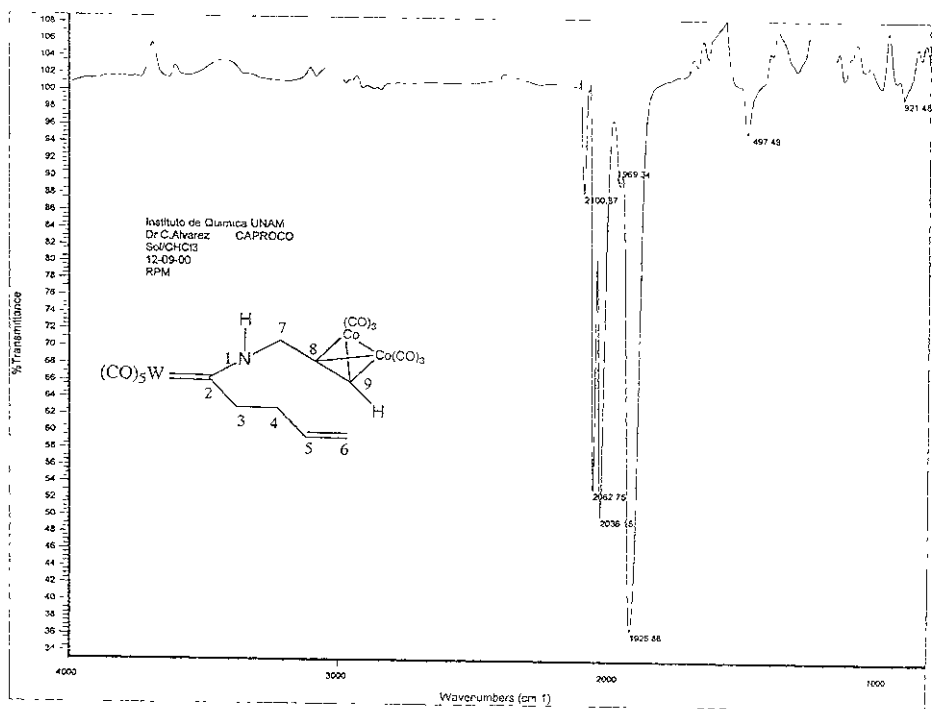


Figura 21 Espectro de IR para el complejo **56**.

## ESTRUCTURA CRISTALINA

La estructura molecular del compuesto **56**, el cual cristalizó en éter etílico, se confirmó por difracción de rayos X, mostrándose claramente su perspectiva (Fig 22), destacando la existencia exclusiva del isómero Z. Las distancias de enlace, ángulos selectos y datos cristalográficos, del complejo **56** se encuentran en las tablas 1 y 2

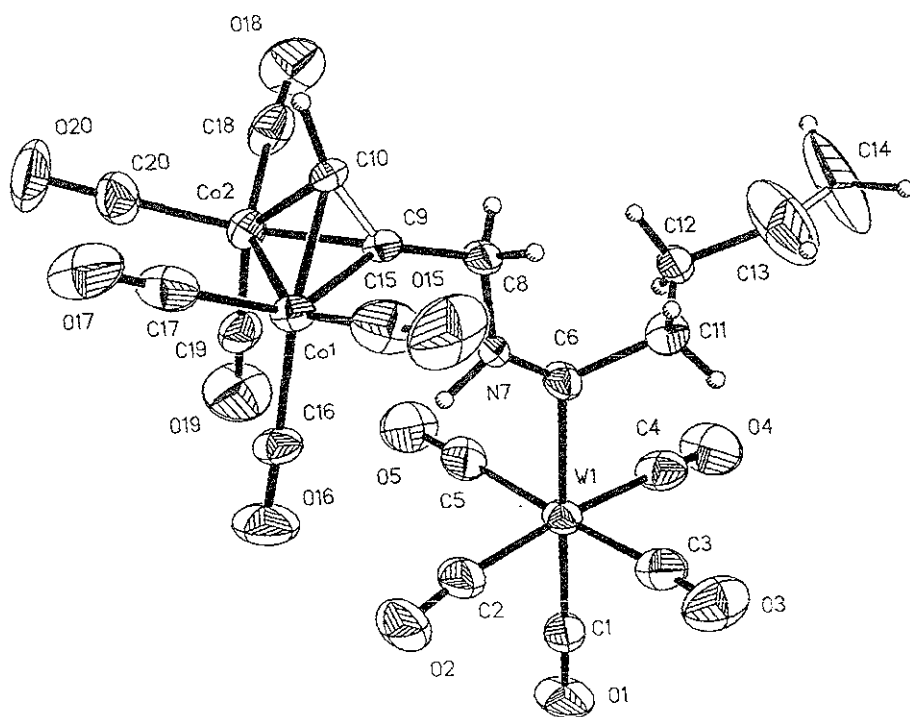


Figura 2.2 Perspectiva molecular del compuesto **56**.

Tabla 1 Parámetros de enlace selectos para 56

Longitudes (Å)			
W (1) – C (2)	2.006 (19)	C (9) – C (10)	1.355 (15)
W (1) – C (3)	2.03 (2)	C (12) – C (13)	1.61 (5)
W (1) – C (4)	2.07 (2)	Co (1) – Co (2)	2.470 (2)
W (1) – C (1)	2.002 (13)	N (7) – C (8)	1.488 (12)
W (1) – C (5)	2.07 (2)	C (6) – N (7)	1.276 (17)
W (1) – C (6)	2.241 (11)	C (6) – C (11)	1.64 (3)
C (8) – C (9)	1.456 (16)	C (11) – C (12)	1.33 (5)
C (14) – C (13)	0.97 (5)		
Angulos (°)			
C (2) – W (1) – C (4)	174.5 (6)	C (10) – C (9) – Co (1)	68.6 (7)
C (3) – W (1) – C (4)	90.9 (8)	C (10) – C (9) – Co (2)	69.5 (7)
C (2) – W (1) – C (3)	87.9 (8)	C (9) – C (10) – Co (2)	70.4 (7)
C (2) – W (1) – C (5)	91.2 (8)	C (12) – C (11) – C (6)	106 (3)
C (3) – W (1) – C (5)	174.8 (6)	C (14) – C (13) – C (12)	158 (8)
C (1) – W (1) – C (6)	177.9 (7)	C (10) – C (9) – C (8)	138.6 (10)
N (7) – C (6) – W (1)	124.1 (9)	C (11) – C (12) – C (13)	108 (4)
C (11) – C (6) – W (1)	117.0 (11)	C (6) – N (7) – C (8)	130.4 (9)
C (9) – C (8) – N (7)	113.2 (9)		

Tabla 2. Datos cristalográficos para 56

Fórmula	$C_{19}H_{11}Co_2NO_{11}W$
PM ( $g\text{mol}^{-1}$ )	731 00
Tamaño (mm)	0.44 x 0.30 x 0.12
Color	rojo
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial.	<i>P-1</i>
a (Å)	7.614(3)
b (Å)	8.047(2)
c (Å)	21.183(6)
$\alpha$ (°)	93.98(2)
$\beta$ (°)	100.33(4)
$\gamma$ (°)	101.39(3)
V (Å <sup>3</sup> )	1244.3(7)
Z	2
$D_{\text{calcd}}$ ( $g/cm^3$ )	1.951
Reflex. Colect.	4415
Reflex ind.	4074
Parámetros	339
$R^a$	0.0574
$R_w^b$	0.1308
GOOF	1.043

Con respecto al átomo de W y los grupos  $\text{CO}_{\text{ax}}$  y  $\text{CO}_{\text{ec}}$ , estos forman un octaedro distorsionado, con base a los ángulos antes descritos.

Con relación a las distancias de enlace entre los átomos, se observa que el triple enlace sufre un alargamiento  $\text{C}_9 - \text{C}_{10}$  igual a  $1.355\text{\AA}$ , distancia que es mayor en comparación con la longitud informada para un enlace triple, lo que indica que este enlace tiende a igualarse a la distancia de un enlace doble.



## CAPÍTULO 4

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se realizaron utilizando material seco y atmósfera de nitrógeno. El éter etílico, benceno y el tetrahidrofurano se secaron previamente con sodio empleando benzofenona como indicador.

La purificación de los compuestos se llevó a cabo por cromatografía en columna, utilizando gel de sílice Merck (malla 70 – 230), en el caso de la cromatografía en capa fina se utilizó gel de sílice Merck G60.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , además de los experimentos bidimensionales se realizaron en espectrómetros Varian modelos Unity +300, y VX - R +300, a 300MHz para  $^1\text{H}$  y a 75MHz para  $^{13}\text{C}$ , y JEOL eclipse +300 a 300MHz para  $^1\text{H}$  y a 75MHz para  $^{13}\text{C}$  empleando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente y como referencia interna al tetrametilsilano (TMS).

Las técnicas bidimensionales empleadas son las siguientes:

- COSY
- HETCOR

Para la alta resolución de los espectros de resonancia se empleó un espectrómetro Varian modelo Unity -500, a 500MHz para  $^1\text{H}$  y 125MHz para  $^{13}\text{C}$ , empleando cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente y como referencia interna al tetrametilsilano (TMS).

Los espectros de IR se obtuvieron en un aparato Nicolet FT-I Magna 750, empleando la técnica de difusión en cloroformo.

Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de Masas JEOL modelo JMS-AX505HA, empleando la técnica de ionización por impacto electrónico operando a un voltaje de 70 eV y los datos están expresados en unidades de masa/carga ( $m/z$ ).

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato MEL – TEMP II y no están corregidos.

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 distancias interatómicas están expresadas en Amstrongs (Å) y los ángulos en grados (°). Los números en los paréntesis corresponden a la desviación estándar de la última cifra significativa.

### **Síntesis de (1-Etoxi-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0) (54)**

El hexacarbonilo de tungsteno se seco previamente en una mezcla de disolventes *n*-hexano/benceno (80:20) en reflujo durante 12h.

A una disolución de 6g (0.017 mmol) de hexacarbonilo de tungsteno en 30mL de THF se le adicionaron 40mL (0.017 mmol) del reactivo de Grignard 0.436M, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 6h observándose una coloración rojo intenso, posteriormente el disolvente se evaporó a presión reducida y se adicionaron 150 mL de agua helada (manteniéndose en agitación) y 3.22g (0.017 mmol) de

tetrafluoroborato de trietiloxonio, se realizaron una serie de extracciones (3 x 30mL, *n*-hexano), la fase orgánica se lavó con una disolución saturada de bicarbonato de sodio, y posteriormente con agua destilada. La fase orgánica se secó con sulfato de sodio y el disolvente se avaporó a presión reducida obteniéndose un aceite rojo el cual se purificó por cromatografía en columna, utilizando como eluyente *n*-hexano, obteniéndose 3.21g. (43%) de un aceite rojo RMN <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 1.61 (3H, t, *J*= 7.15Hz, H-8), 2.24-2.27 (2H, m, H-4), 3.29 (2H, t, *J*= 7.29Hz, H-3), 4.89 (2H, q, *J*= 7.14Hz, H-7), 5.00 (1H, dq, *J*= 9.00Hz, *J*= 1.1Hz, H-6b), 5.04 (1H, dq, *J*= 17.01Hz, *J*= 1.65Hz, H-6a), 5.75 (1H, ddt, *J*= 17.04Hz, *J*= 10.4Hz, *J*= 6.6Hz, H-5); RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75.57 MHz) δ: 14.8 (C-8), 30.4 (C-4), 64.0 (C-3), 80.8 (C-7), 115.8 (C-6), 136.4 (C-5), 197.2 (CO<sub>cc</sub>), 203.1 (CO<sub>av</sub>), 295.7 (C-2); EMIE[m/z,(%ar)]: M<sup>+</sup> 436 (37.3), [M+1]<sup>+</sup> 437 (32.6), [M<sup>+</sup>-(CO)] 408 (4), [M<sup>+</sup>-(2CO)] 380 (8), [M<sup>+</sup>-(3CO)] 352 (32); IR ν<sub>max</sub> (Sol/CHCl<sub>3</sub>): 2069, 1979, 1938 cm<sup>-1</sup> (M – CO).

### Síntesis de (1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0) (55)

2.86g. (6.56 mmol) de (1-Etoxi-4-penten-1-iliden)pentacarboniltungsteno (0) (54) se disolvieron en 100mL de éter etílico y se le adicionaron 0.45mL (6.56 mmol) de propargilamina manteniéndose en agitación constante durante 2h., posteriormente el disolvente se evaporó a vacío, el residuo fue cromatografiado en una columna utilizando *n*-hexano/acetato de etilo (90:10) como eluyente obteniéndose 3.22g. (79%) de un aceite de color amarillo obscuro. RMN <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 2.35-2.38 (2H, m, H-4), 2.52 (1H, t, *J*= 2.61Hz, H-9), 3.08 (2H, t, *J*= 7.83Hz, H-3), 4.14 (2H, dd, *J*= 2.61Hz, *J*= 5.34Hz, H-7), 5.12 (1H, dq, *J*= 18.57Hz, *J*= 1.23, H 6b), 5.09 (1H, dq, *J*= 18.57Hz, *J*= 1.53Hz, H 6a), 5.8 (1H, ddt, *J*= 16.9Hz, *J*= 10.1Hz, *J*= 6.9Hz, H-5), RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>,

75.57 MHz)  $\delta$ : 30.8 (C-4), 37.7 (C-7), 48.5 (C-3), 75.5 (C-9), 75.8 (C-8), 116.8 (C-6), 135.7 (C-5), 198.6 (CO<sub>cc</sub>), 202.5 (CO<sub>ax</sub>), 267.5 (C-2); EMIE[m/z,(%ar)]: M<sup>+</sup> 445 (26.7), [M+1]<sup>+</sup> 446 (24.7), [M<sup>+</sup>-(CO)] 417 (6.6), [M<sup>+</sup>-(3CO)] 361 (4.67), [M<sup>+</sup>-(4CO)] 333 (21.3), [M<sup>+</sup>-(5CO)] 305 (95.3); IR<sub>vmax</sub>(Sol/CHCl<sub>3</sub>): 3305, 2062, 1969, 1926, 1506, 920 cm<sup>-1</sup> (M-CO).

### **Síntesis de $\mu$ -(2,3- $\eta$ ):(2,3- $\eta$ )-[(1-Propargilamino-4-penten-1-iliden)]pentacarboniltungsteno (0)] bis[tricarbonilcobalto (0)](Co-Co) (56)**

A una disolución de 0.91g. (2.04 mmol) del aminocarbeno **55** en 100mL de éter etílico se adicionaron 0.7g. (2.04 mmol) de octacarbonilo de dicobalto, la reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante 1h. y posteriormente el disolvente se evaporó bajo presión reducida obteniéndose 1.69g. (96%) de un sólido rojo con p.f. 76-78.5 °C el cual cristalizó en éter etílico. RMN <sup>1</sup>H(CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 2.41 (2H, dt, J= 7.5Hz, J= 7.5Hz, H-4), 3.15 (2H, t, J= 7.5Hz, H-3), 4.66 (2H, d, J= 4Hz, H-7), 5.08 (1H, d, J= 10.0Hz, H-6b), 5.16 (1H, d, J= 16.5Hz, H-6a), 5.85 (1H, m, H-5), 6.18 (2H, s, H-9), 8.89 (1H, sa, H-1); RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 125MHz)  $\delta$ : 30.9 (C-4), 48.8 (C-3), 50 (C-7), 72.7 (C-9), 85.9 (C-8), 116.8 (C-6), 135.5 (C-5), 198.5 (CO<sub>cc</sub>), 202.3 (CO<sub>ax</sub>), 265.7 (C-2); EMIE[m/z,(%ar)]: M<sup>+</sup> 730 (2.6), [M+1]<sup>+</sup> 731 (2.6), [M<sup>+</sup>-(CO)] 563 (3.3), [M<sup>+</sup>-(2CO)] 535 (4), IR<sub>vmax</sub>(Sol/CHCl<sub>3</sub>) 2100, 2062, 2036, 1925, 1497 cm<sup>-1</sup> (M-CO).

## **Síntesis del Reactivo de Grignard**

En un matraz de bola de 250mL y dos bocas equipado con un refrigerante y un embudo de adición se colocaron 0.899g (0.037mol) de  $Mg^0$  en 75mL de THF, y posteriormente se adicionaron 5g (0.037mol) de 4-bromo-1-buteno.

La reacción se dejó en agitación dos horas y posteriormente se valoró.

## **Valoración del Reactivo de Grignard**

La disolución titulante es una mezcla 1.09M preparada con 5ml (0.0545mol) de sec-butanol en 45ml de tolueno destilado.

En un matraz de 25mL se colocó 1mL de tolueno y fenantrolina como indicador, a esta solución se le adicionó 1mL del Reactivo de Grignard y posteriormente se procedió a adicionar la disolución para valorar la cual se encuentra colocada en jeringa anotando el volumen gastado para observar el punto de equivalencia (morado-incoloro) todo se realiza por triplicado para obtener la media posteriormente.

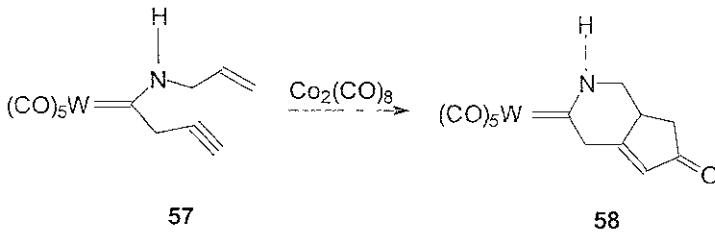
## CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se sintetizaron tres compuestos de los cuales dos son nuevos complejos. Complementariamente para uno de ellos se realizó su estudio por difracción de rayos X.

- El nuevo complejo aminocarbeno, obtenido a partir de un alcóxicarbeno **54**, contiene como centro metálico al tungsteno (0), es el complejo **55**, que fue caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , espectrometría de masas y espectrofotometría de absorción infrarroja.
- De la reacción del compuesto **55** en presencia del octacarbonilo de dicobalto  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , condujo a la formación del complejo **56**, obteniéndose su estructura de rayos X, la cual mostró que la geometría alrededor del átomo de W es un octaedro distorsionado
- A partir , del complejo **55** con octacarbonilo de dicobalto  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , se obtuvo un complejo muy estable **56**, el cual no procedió para formar la correspondiente cicloadición de Pauson-Khand, este comportamiento podría atribuirse a que el ciclo que se formaría es de 7 miembros, el cual cinéticamente no es muy favorecido.
- La estabilidad del complejo **56** se comprobó por calentamiento y diferentes tiempos de reacción en diversos disolventes.
  - a) *n*-hexano: reflujo por 5h (23%)
  - a) Benceno: reflujo por 2 (62%), 3 (47%) y 5h (25%).
  - b) Éter etílico temperatura ambiente por 1 (94%), 2 (83%) y 3 (71%) díasEn todos los caso se aisló el complejo **56**.

## PERSPECTIVAS

- Para lograr la cicloadición de Pauson-Khand se propone acortar la cadena de la olefina en el complejo **55** de tal forma que se favorezca la formación de un anillo de seis miembros.
- Formar un aminocarbeno que contenga un doble enlace en la posición  $\beta$  con respecto al átomo de nitrógeno y un triple enlace en la posición  $\beta$  al carbono carbénico, esto debido a que se ha establecido que la coordinación del cobalto a este tipo de enlace triple que no contiene nitrógeno en la cadena tiene diferentes características con respecto a su reactividad, por lo que la reacción de ciclización se vería favorecida (Esquema 29).



Esquema 29

## REFERENCIAS

- 1) José Francisco Delgado Reyes, Tesis de Maestría en Ciencias “Síntesis y estudio estructural de complejos aminocarbenos de tungsteno conteniendo un ligante bidentado 1-4”, Instituto de Química, (1987).
- 2) a) E. O. Fischer y A. Maasböl, *Angew. Chem.*, (1964) **76**, 645; b) E. O. Fischer y A. Maasböl *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1964) **3**, 580.
- 3) Reviews. W. D. Wulff, *Organometallics*, (1998) **17**, 3116.
- 4) T. R. Hoye y J. A. Suriano, *Organometallics*, (1992) **11**, 2044.
- 5) Reviews. A. De Meijere, H. Schirmer, y M. Duetsh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2000) **39**, 3964.
- 6) U. Schick, L. Jordi, S. Ricart, J. Veciana, K. H. Dötz y J. M. Moretó, *J. Am. Chem. Soc.*, (1998) **120**, 2283.
- 7) K. H. Dötz, D. Böttcher y M. Jendro, *J. Organomet. Chem.*, (1999) **583**, 34.
- 8) D. T. Rutherford y S. D. R. Christie, *Tetrahedron Letters*, (1998) **39**, 9805.
- 9) L. Jordi, J. M. Moretó, S. Ricart y J. M. Viñas, *Organometallics*, (1992) **11**, 3507
- 10) E. O. Fischer y F. R. Kreissl, *J. Organomet. Chem.*, (1972) **35**, C47.
- 11) R. Sabaté, U. Schick, J. M. Moretó y S. Ricart, *Organometallics*, (1996) **15**, 3611.
- 12) M. Duetsch, F. Stein, R. Lackman, E. Pohl, R. Herbst-Irmer y A. De Meijere. *Chem. Ber.*, (1992) **125**, 2051.
- 13) F. Stein, M. Duetsch, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, A. De Meijere, *Organometallics*, (1993) **12**, 2556.
- 14) R. Aumann, P. Hinterding, C. Krüger, R. Goddard, *J. Organomet. Chem.*, (1993) **459** 145.
- 15) R. Pipoh, R. V. Eldik, y G. Henkel, *Organometallics*, (1993) **12**, 2236.
- 16) R. Aumann, B. Jasper, R. Goddard y C. Kruger. *Chem. Ber.*, (1994) **127**, 717.



- 17) A. Rahm, W. D. Wulff y A. L. Rheingold, *Organometallics*, (1993) **12**, 597.
- 18) E. O. Fischery H J. Kalder, *J Organomet. Chem.*, (1977) **131**, 57
- 19) M. E. Krafft y C. A. Juhano, *J. Org. Chem.*, (1992) **57**, 5106.
- 20) T. Rajesh y M. Periasamy, *Tetrahedron Letters*, (1998) **39**, 117.
- 21) M. E. Krafft, *J. Am. Chem. Soc.*, (1988) **110**, 968.
- 22) J. M. Moretó y S. Ricart, *Organometallics*, (1998) **17**, 697.
- 23) L. Lordi, S. Ricart, J. M. Viñas y J. M. Moretó, *Organometallics*, (1997) **16**, 2808
- 24) F. Camps, J. M. Moretó, S. Ricart y J. M. Viñas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1991) **30**, 1470.
- 25) K. H. Dötz y J. Christoffers, *J. Organomet. Chem* , (1992) **426**, C58.
- 26) M. E. Krafft, A. M. Wilson, O. A. Dasse, L. V. R Boñaga, Y. Y. Cheung, Z Fu, B. Shao y I. L. Scott, *Tetrahedron Lett.*, (1998) **39**, 5911.
- 27) A. Wienand, H.-U, H. Fischer, D. Pflumm y C. Troll, *J. Organomet. Chem.*, (1992) **427**, C9.
- 28) J. Pares, J M. Moretó, S. Ricart, J. B. y F. J. Fañanás, *J. Organomet. Chem* , (1999) **586**, 247.
- 29) I. Moldes, J. Ros, M. R. Torres, A. Perales y R. Mathieu, *J Organomet. Chem.*, (1994) **464**, 219.
- 30) La numeración de los complejos **54**, **55** y **56** de los Esquemas 25, 26 y 27 fue utilizada para asignación espectroscópica y no cumple con las reglas de la IUPAC.