



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"ESTUDIO PRELIMINAR DE LA REACTIVIDAD DE CARBENOS
DE FISCHER DERIVADOS DEL CICLOHEPTATRIENO
FRENTE A DIFENILACETILENO."

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

Q U Í M I C O

P R E S E N T A:

ARTURO GONZÁLEZ HERNÁNDEZ



EXAMENES PROFESIONALES
MÉXICO, D. F. FACULTAD DE QUÍMICA

2004



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	Prof. Cecilio Álvarez Toledano
VOCAL	Prof. Armando Cabrera Ortiz
SECRETARIO	Prof. Elizabeth Gómez Pérez
1er SUPLENTE	Prof. Bernardo Antonio Frontana Uribe
2do SUPLENTE	Prof. Marta Menes Arzate

La presente tesis se desarrolló en el Instituto de Química de la UNAM- Departamento de Química Inorgánica.



Dra. Elizabeth Gómez Pérez
Asesor



Q. Eugenia Josefina Aldeco Pérez
Supervisor Técnico



Arturo González Hernández
Sustentante

CONTENIDO

	PAGINA
DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
I. INTRODUCCIÓN.....	1
II. ANTECEDENTES.....	3
III. OBJETIVOS.....	13
IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	14
V. CONCLUSIONES.....	46
VI. PARTE EXPERIMENTAL.....	47
VII. BIBLIOGRAFÍA.....	51

DEDICATORIA

A esa persona que se encuentra en lo mas alto por guiarme siempre en mi camino y por haberme permitido llegar hasta aqui... Gracias Dios mio.

A mi madre: Carolina

Por su apoyo incondicional, por sus consejos y sobre todo por tu amor, esto es por ti " TE AMO ".

A mis hermanos: Alfredo y Erick

Quienes me han ayudado en todo momento sin importar la distancia.

A mis hermanos: Álvaro, Andrés y Andrea.

De quienes espero que sigan mi ejemplo de seguir continuando con sus estudios.

A mi padre: Alfredo e Irma

Quienes me ayudaron en todo lo que estuvo a su alcance, muchas gracias por apoyarme en todo momento.

A Janeth S. G.

*Quien permaneció en todo momento conmigo y me alentó a seguir adelante para lograr una de mis metas,
Caminemos juntos.*

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Elizabeth por permitirme trabajar a su lado, además, por todas las cosas que me ha enseñado y el apoyo incondicional que me ha brindado...

Al Dr. Cecilio por abrirme las puertas en su laboratorio y por haberme permitido formar parte de su grupo de investigación...

A Eugenia por toda su ayuda y los buenos ratos compartidos...

A Lupita y Paty por su amistad y compañerismo...

A todos y cada uno de mis amigos, Armando, Alicia, Ricardo, Fabiola, Edgar, Idania, Denisse, y los que me faltan por nombrar les digo gracias por su compañía.

Y muy en especial a cada uno de mis MUCHACHITOS con quienes he compartido gran parte de mi vida, son parte de mi gran familia, gracias por apoyarme en todo momento.

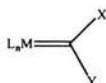
INTRODUCCIÓN.

En las tres últimas décadas la química de los complejos carbénicos de metales de transición ha sido objeto de estudio en el desarrollo de la química orgánica y organometálica.¹⁻⁵

El interés actual en esta área está enfocado al estudio del comportamiento de los carbenos metálicos en la metátesis de alquenos, en la polimerización de alquenos y alquinos,⁶ en reacciones de ciclopropanación, como intermediarios sintéticos (ciclopentadienos, ciclopentanonas, ciclobutanonas, β -lactamas, piridinas, ciclohexadienos, naftoles, fenoles, así como en ciclopropanos simples o policíclicos⁷); también en reacciones de cicloadición de complejos carbénicos α , β insaturados en donde se ha observado la inserción de carbonilos.

También se sabe que los carbonilos metálicos son susceptibles a reacciones de inserción cuando se hacen reaccionar con alquinos, isocianatos y monóxido de carbono. La inserción del alquino generalmente está dirigido hacia el enlace metal-carbono, sin embargo, se conocen inserciones en el C_{α} -H, N_{α} -H y C_{α} -C.⁸⁻²⁶

Los complejos carbénicos poseen un enlace doble metal-carbono,²⁷ y presentan la estructura general que se muestra en el esquema 1:



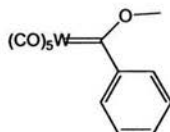
X, Y= alquilo, arilo, H, O, N, S y Halogenos

Esquema 1

La mayoría de estos complejos, incluyendo el primero sintetizado por Fischer (Esquema 2), contienen uno o dos heteroátomos por ejemplo, oxígeno (alcoxycarbenos), nitrógeno (aminocarbenos) y azufre (tiocarbenos), los cuales se encuentran unidos directamente al carbono carbénico.

El primer complejo carbénico fue reportado por Fischer y Maasböl en 1964,²⁸ actualmente los complejos carbénicos son conocidos para la mayoría de los metales de transición y para una gama amplia de ligantes, incluyendo el carbeno prototipo $:CH_2$.

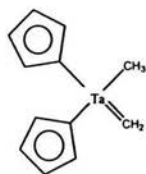
CARBENO TIPO FISCHER



Esquema 2

Varios años después Schrock y sus colaboradores estudiaron otro tipo de complejos carbénicos llamados alquilidenos o complejos carbénicos de tipo Schrock (Esquema 3).

CARBENO TIPO SCHROCK



Esquema 3

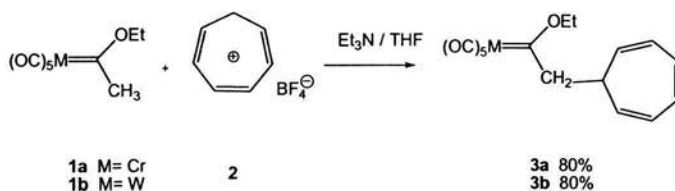
Existen algunas diferencias entre los dos tipos de carbenos, los de tipo Fischer son susceptibles a ataques nucleofílicos sobre el átomo de carbono carbénico en los cuales el metal se encuentra en un estado de oxidación bajo mientras que, los carbenos de tipo Schrock son más reactivos que los de Fischer y normalmente se forman con metales en estados de oxidación alto.

Los carbenos tipo Fischer son los más utilizados debido a su versatilidad para realizar síntesis orgánicas exitosas, esto se debe a que muchos de los intermediarios generados contienen elementos estructurales que están presentes en productos de interés biológico y medicinal. ²⁹⁻³³

ANTECEDENTES.

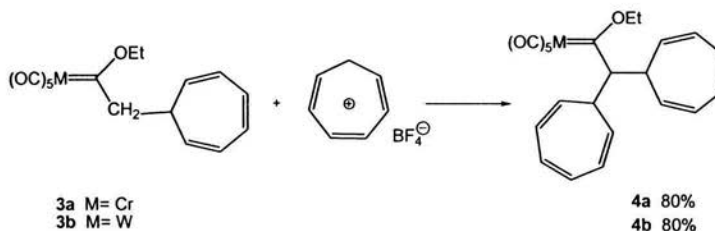
El interés de los complejos carbénicos que contienen al grupo cicloheptatrieno se inició en 1992 con los trabajos de Rudolf Aumann.³⁴ Su importancia se fundamenta en el hecho de que las reacciones con isocianatos, alquinos, olefinas coordinadas, así como de termólisis y fotólisis, proporcionan una gran diversidad de productos de reacción.

Los primeros complejos carbénicos de tipo cicloheptatrienil-metil (**3**) se obtuvieron en un rendimiento del 80% por reacción del correspondiente complejo carbénico metilado (**1**) con tetrafluoroborato de tropilio (**2**) en THF/ Et_3N .³⁴ (Esquema 4)



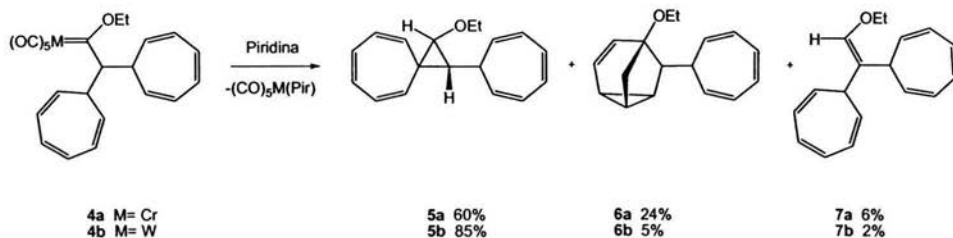
Esquema 4

Cuando se hacen reaccionar los complejos de tipo **1** con dos equivalentes de **2** se obtiene el producto de la alquilación en un rendimiento del 80%.³⁴ (Esquema 5)



Esquema 5

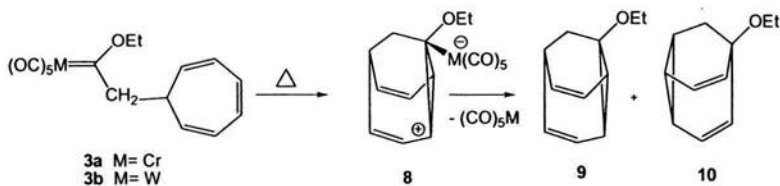
Con el propósito de evaluar la reactividad de los carbenos de tipo 4, Rudolf Aumann, los hizo reaccionar con piridina obteniendo una mezcla de tres compuestos. El producto principal es un compuesto de tipo espiro 5. El compuesto 6 (4,5-homotropilideno) se forma por una reacción de transferencia de hidrógeno β , mientras que el compuesto 7 (éter de enol) resultó ser el producto minoritario.³⁷ (Esquema 6)



Esquema 6

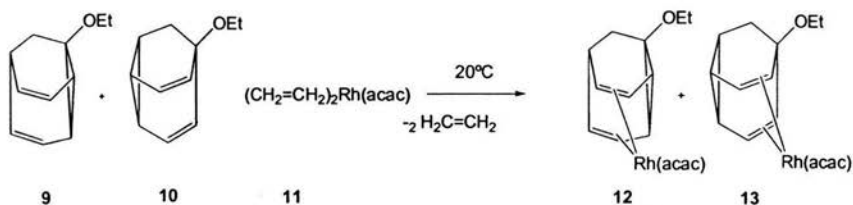
REACCIONES DE TERMÓLISIS

El interés de Rudolf Aumann y colaboradores en el estudio de compuestos de tipo homotropilideno motivó a estudiar la reacción de termólisis de los carbenos de tipo 3. Se encontró que de la reacción se obtiene una mezcla de 4,5-homotropilidenos 9 y 10. De acuerdo con los datos de RMN y utilizando cálculos teóricos AM1 se estableció que el compuesto 10 es favorecido.³⁴ (Esquema 6)



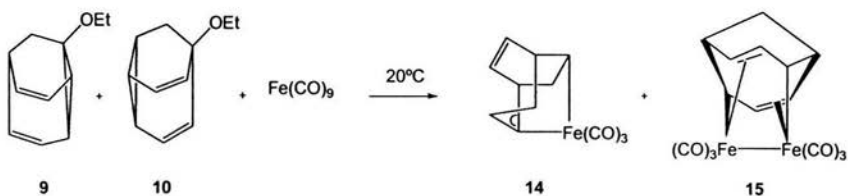
Esquema 6

Continuando con la investigación, Aumann hizo reaccionar la mezcla de los 4,5- homotropilidenos **9** y **10** con acetilacetonato de bis-etilen rodio (**11**), obteniendo los complejos **12** y **13** en una proporción 1:3 con un rendimiento de 23% y 62% respectivamente. Los complejos **12** y **13** son moderadamente estables a 20°C. ³⁴ (Esquema 7)



Esquema 7

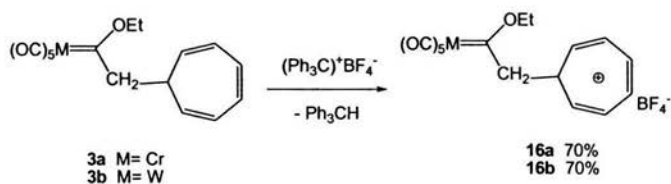
Por otro lado, al hacer reaccionar la mezcla de los 4,5-homotropilidenos **9** y **10** con nonacarbonilo de hierro se obtienen los complejos de tipo σ y π -alilo, **14** y **15** en una proporción 10:3. En el complejo **15**, el 4,5-homotropilideno se coordina como un donador de seis electrones al fragmento metálico (Fe_2CO_6). ³⁴ (Esquema 8)



Esquema 8

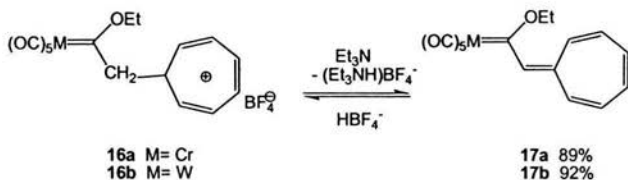
REACTIVIDAD FRENTE A ISOCIANATOS

Motivado con los resultados obtenidos, Aumann hizo reaccionar los complejos **3** con $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{BF}_4]^-$ para obtener el compuesto **16a** y **16b** en su forma iónica, por sustracción de un hidruro del anillo de cicloheptatrieno. La reacción procede con un rendimiento del 70%.³⁵ (Esquema 9)



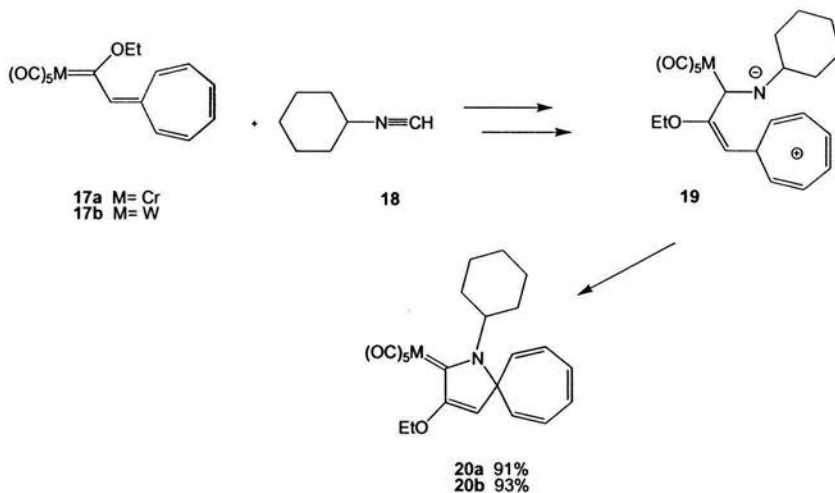
Esquema 9

Una vez obtenidos los complejos **16** los hizo reaccionar con trietilamina (Et_3N) para desprotonar y obtener los compuestos del tipo **17**.³⁵ (Esquema 10)



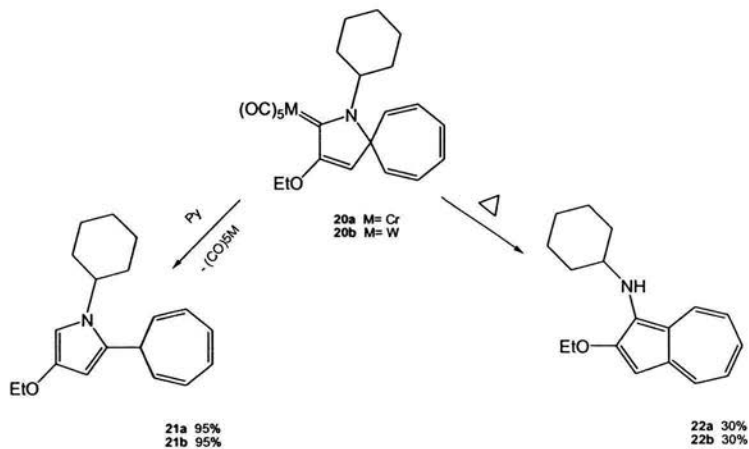
Esquema 10

Una vez preparados los carbenos **17** evaluó la reactividad frente a isocianato de ciclohexilo (**18**), obteniendo los compuestos tipo espiro **20a** y **20b** en rendimiento de 91, 93% respectivamente. Estos compuestos se forman via un intermediario ceten-imina, el cual se cicliza **19** espontáneamente.³⁵ (Esquema 11)



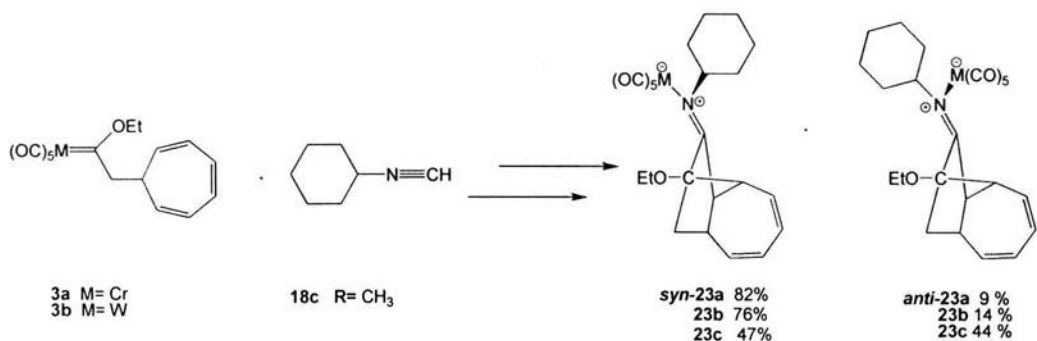
Esquema 11

Con el propósito de eliminar el fragmento metálico en los complejos **20a** y **20b**, estos se hicieron reaccionar con piridina obteniéndose el pirrol **21** en cantidades cuantitativas. Sin embargo, cuando se calienta en ausencia de piridina se forman compuestos de tipo azuleno **22**, en un rendimiento de 10-30%.³⁵ (Esquema 12)



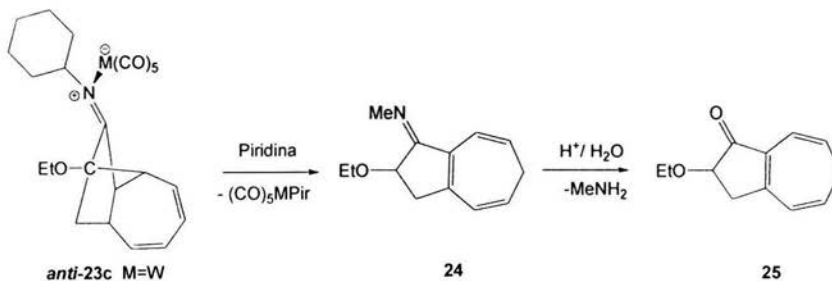
Esquema 12

Es importante hacer notar que a diferencia del carbeno **17**, el carbeno **3** reacciona con isocianato de ciclohexilo para formar los complejos **23** vía el intermediario ceten-imina y una posterior reacción de cicloadición [2+2].³⁸ (Esquema 13)



Esquema 13

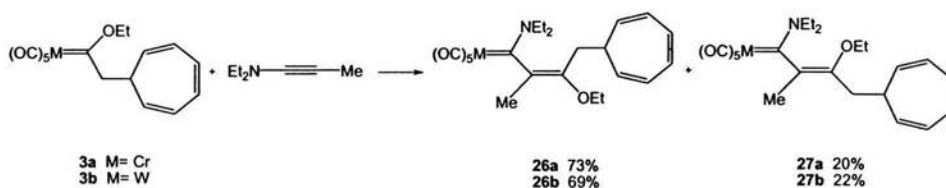
Los compuestos obtenidos de la reacción de cicloadición **23**, con piridina conducen a la formación de compuestos de tipo tetrahidroazulen-1-imina (**24**), debido a la fragmentación del anillo de cuatro miembros del complejo **23**. Mientras que el compuesto **25** se obtuvo de la hidrólisis de **24**³⁸ (Esquema 14)



Esquema 14

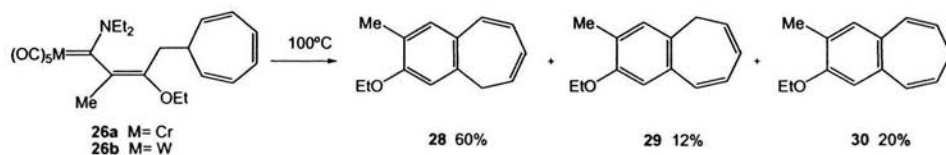
REACTIVIDAD FRENTE A ALQUINOS

Por otro lado, se sabe que la reacción de los carbenos de tipo 3 con alquinos procede de manera regioselectiva formando los complejos carbénicos *E* y *Z* (**26** y **27**).³⁶ (Esquema 15)



Esquema 15

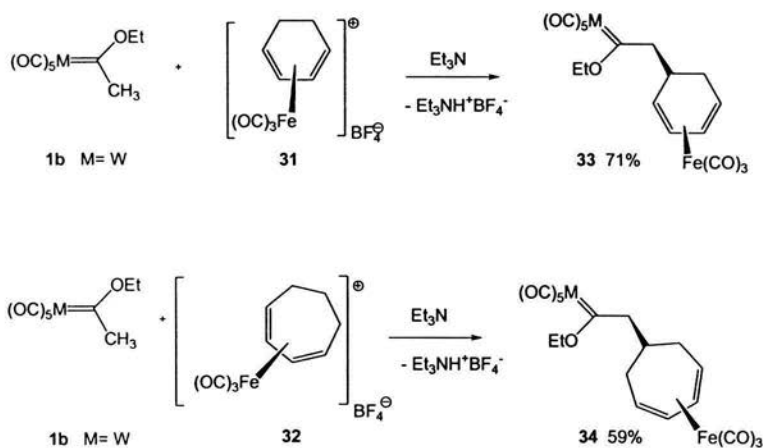
Cuando el complejo **21** se calienta a 100°C durante 5h se elimina el fragmento metálico y la amina permitiendo la formación regioespecífica de los etoxibenzocicloheptatrienos **28**, **29** y **30**. La reacción es cinéticamente controlada y se obtiene una mezcla de isómeros con rendimientos del 60, 12 y 20% respectivamente. Donde el isómero **28** es predominante y menos estable termodinámicamente.³⁶ (Esquema 16)



Esquema 16

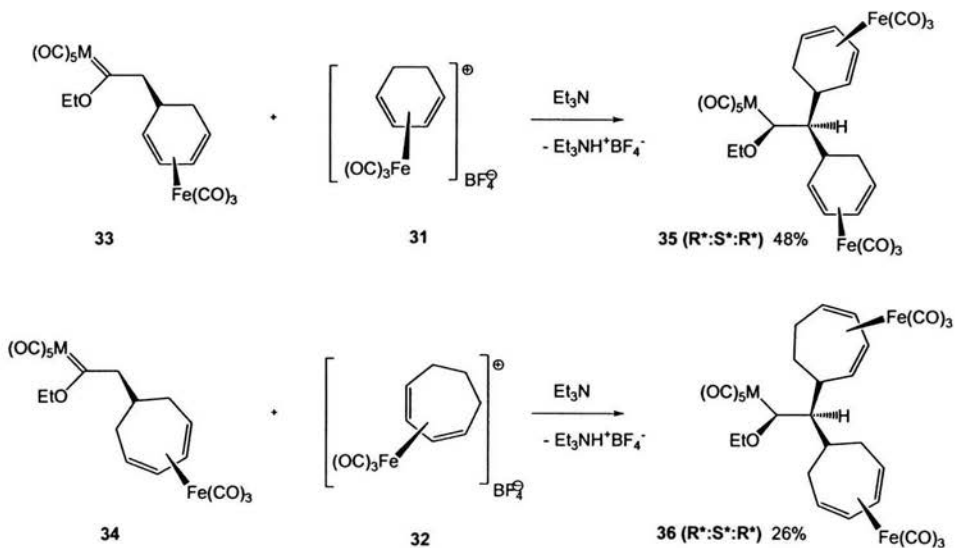
REACTIVIDAD FRENTE A OLEFINAS COORDINADAS

Como hemos visto los complejos metil carbeno **1** reaccionan con tetrafluoroborato de tropilio **2a** en presencia de Et_3N para dar los compuestos de tipo **3**, pero también se sabe que reaccionan con olefinas coordinadas de hierro del tipo **31** y **32** para dar los complejos **33** y **34** por la sustitución de uno o dos átomos de hidrógeno en la posición α .³⁷ (Esquema 17)



Esquema 17

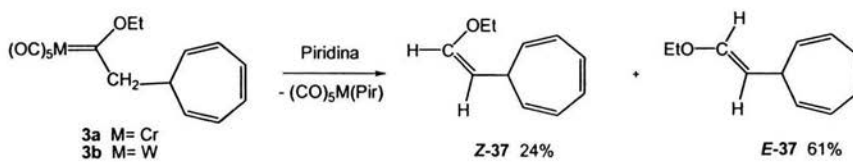
Por otra parte, se ha encontrado que cuando se hacen reaccionar los complejos **33** y **34** con dos equivalentes de olefina coordinada **31** y **32** es posible aislar los complejos quirales trimetalicos **35** y **36**. La reacción procede de manera selectiva formando tres estereoisómeros con rendimientos de 9 al 48%.³⁷ (Esquema 18)



Esquema 18

FORMACIÓN DE ÉTERES DE ENOL

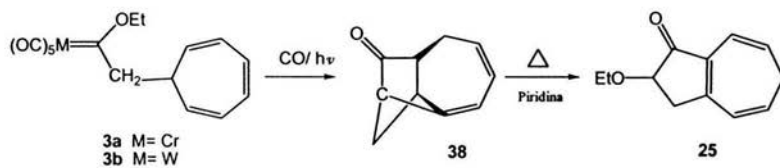
Cuando los complejos de tipo 3 se hacen reaccionar con piridina se elimina el fragmento metálico y el hidrógeno α al carbono carbénico formando los correspondientes éteres de enol (37). De los cuales el isómero *E* es favorecido sobre el *Z*.³⁷ (Esquema 19)



Esquema 19

FOTÓLISIS

También se ha establecido que cuando los carbenos de tipo **3a** se someten a fotólisis en presencia de monóxido de carbono es posible obtener compuestos de tipo cetona **38**. El cual al someterse a termólisis en presencia de piridina produce el compuesto **25**.³⁸ (Esquema 20)

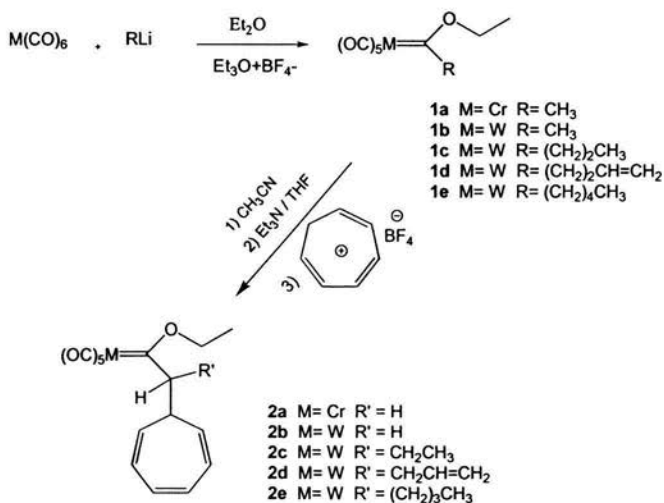


Esquema 20

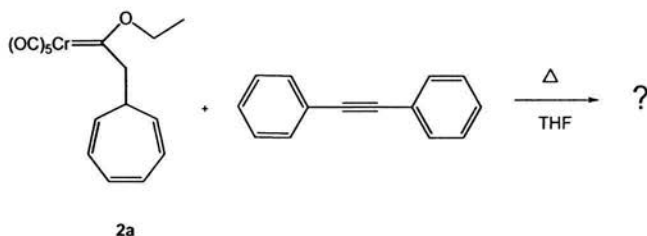
OBJETIVOS.

Como se ha presentado en los antecedentes, los complejos carbénicos que contienen al grupo cicloheptatrieno, bajo diferentes condiciones de reacción, conducen a la formación de cetonas, compuestos espiro, éteres de enol, homotropilidenos y pirroles entre otros; por lo cual resulta interesante evaluar la reactividad de este tipo de compuestos frente a difenilacetileno. Para lo cual se plantean los siguientes objetivos.

1. Sintetizar carbenos de W(0) y Cr(0) que contengan al grupo cicloheptatrieno.



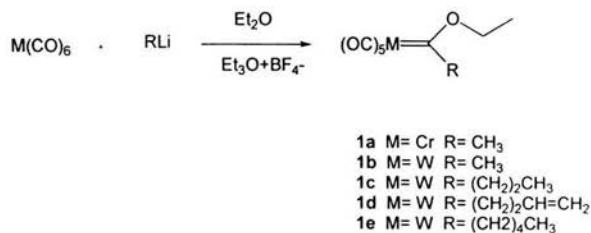
2. Caracterizar los productos obtenidos mediante resonancia magnética nuclear (RMN de ^1H ^{13}C), espectrometría de masas (EM) y espectroscopía de absorción infrarroja (IR).
3. Evaluar la reactividad preliminar de alguno de los carbenos sintetizados frente a difenilacetileno.



DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Pentacarbonil metil-etoxi carbeno de cromo y tungsteno (0)

Los compuestos **1a-1e** se obtuvieron por reacción del correspondiente compuesto litiado con hexacarbonilo del metal. (Esquema 21)



Esquema 21

La estructura de los compuestos **1a-1e** se estableció con base en los datos espectroscópicos de RMN ¹H, ¹³C y espectrofotometría de absorción IR, los cuales están de acuerdo con lo descrito en la literatura.²⁸

ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCION EN EL INFRAROJO

En el espectro de infrarrojo de **1b** (Figura 1), se observan las bandas características por la absorción de los carbonilos metálicos en 2067 y 1917 cm⁻¹.

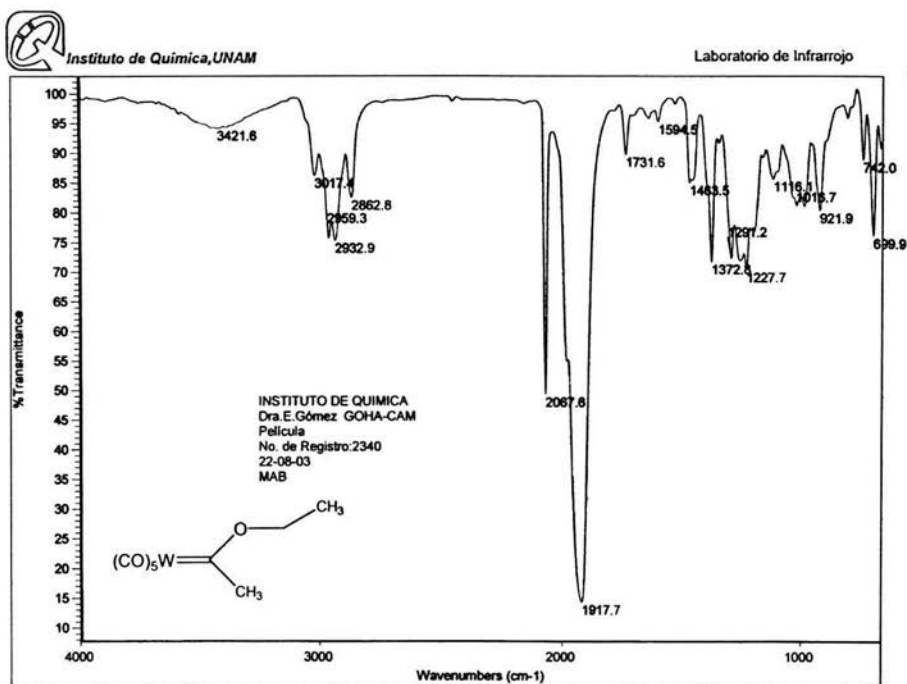
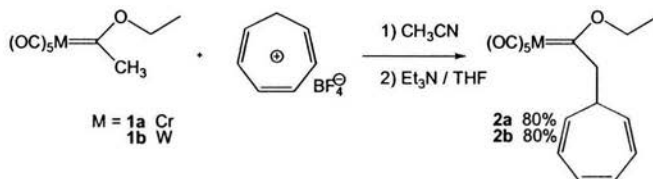


Figura 1. Espectro de IR para el compuesto **1b**.

(Pentacarbonil metil-ciclohepta-(2,4,6-trienil)-etoxi carbeno de cromo y tungsteno (0))

Los complejos **2a** y **2b** se obtuvieron al hacer reaccionar los carbenos **1a** y **1b** respectivamente con tetrafluoroborato de tropilio y trietilamina obteniéndose un aceite de color café oscuro para el compuesto **2a** y un aceite de color amarillo oscuro para el compuesto **2b** con un rendimiento del 80%. (Esquema 22).



Esquema 22

El compuesto **2a** se caracterizó totalmente utilizando los datos espectroscópicos de RMN, IR, EM y están de acuerdo con lo descrito en la literatura.³⁴

La estructura del compuesto **2b** fue establecida con base en los datos espectroscópicos de RMN ¹H y ¹³C, espectrofotometría de absorción IR y espectrometría de masas.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas obtenida por el método de IE (Figura 2) mostró el ion molecular $m/z = 486$, la cual corresponde a la masa molecular esperada para el compuesto **2b**; además se detectaron los iones $m/z = 458, 430, 402, 374$ y 346 , $[M^+ - (CO)]$, $[M^+ - (2CO)]$, $[M^+ - (3CO)]$, $[M^+ - (4CO)]$ y $[M^+ - (5CO)]$, que corresponden a pérdidas sucesivas de 28 unidades.

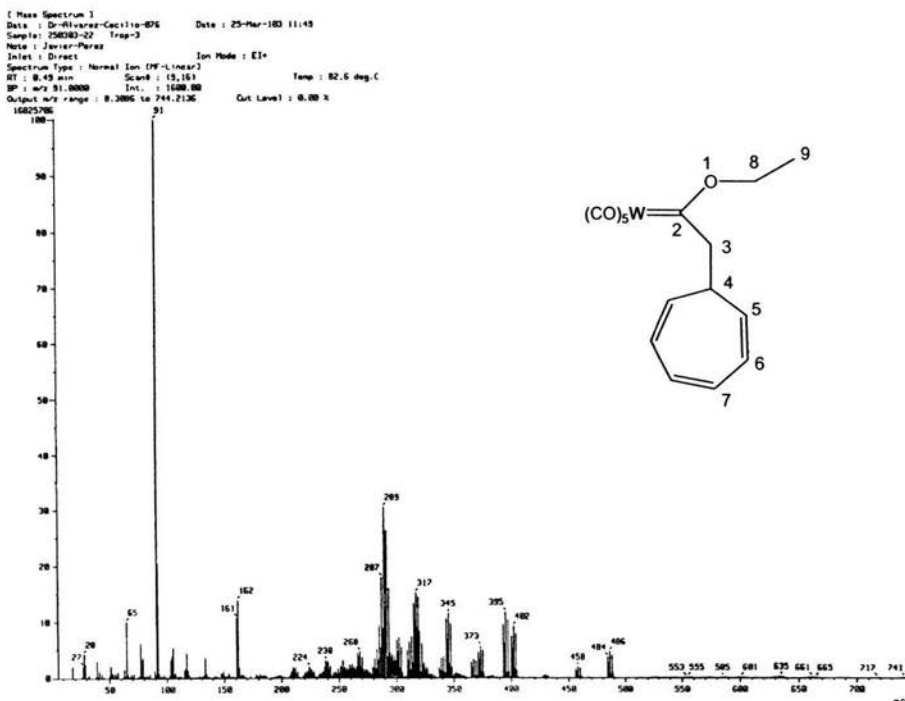


Figura 2. Espectro de masas del compuesto **2b**.

ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

El espectro de RMN ^1H del compuesto **2b** (Figura 3), presenta una señal triple en 1.60 ppm, la cual integra para tres protones, que se asignó al metilo; asimismo, se observa una señal múltiple en 2.25 ppm que integra para un protón y corresponde al metino. También se observa una señal doble en 3.59 ppm que integra para dos protones y corresponde al metileno base del cicloheptatrieno. La señal cuádruple en 4.91 ppm se asignó al metileno del grupo etoxilo, las tres señales múltiples en la región aromática corresponden a los metinos del cicloheptatrieno.

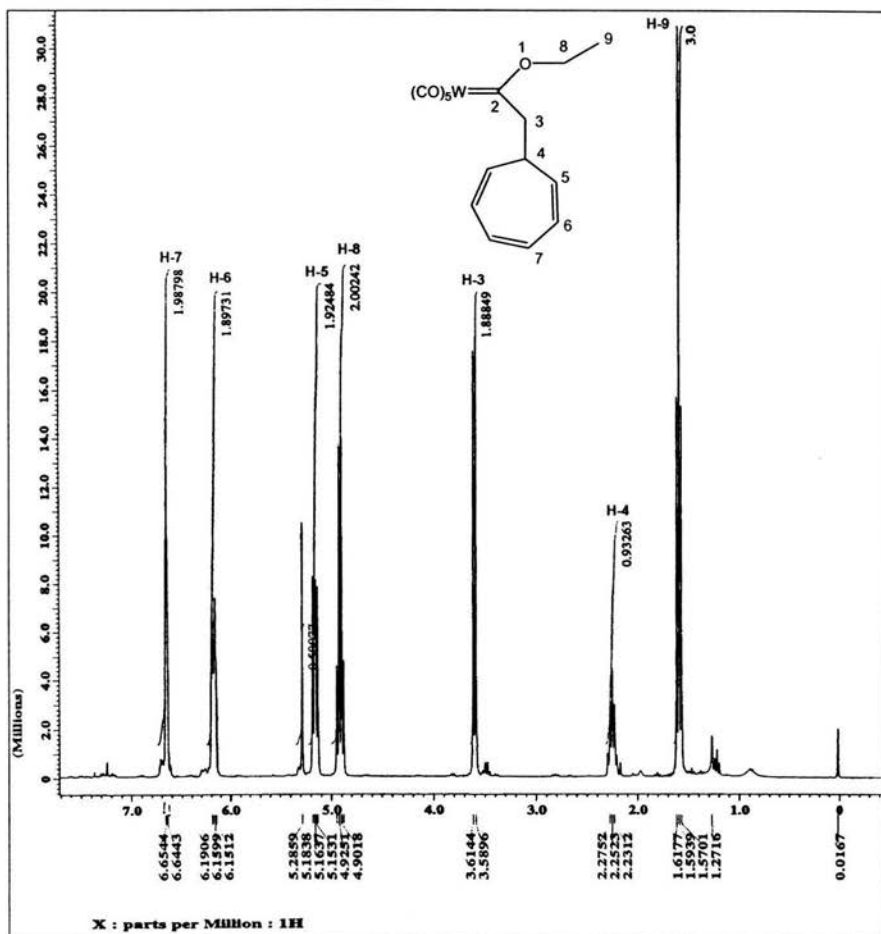


Figura 3. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **2b** determinado en CDCl_3 a 300 MHz.

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura 4) se observa una señal en 331.7 ppm, que corresponde al carbono carbénico C-2, mientras que las señales en 203.2 y 197.3 ppm pertenecen a los carbonilos unidos al metal.

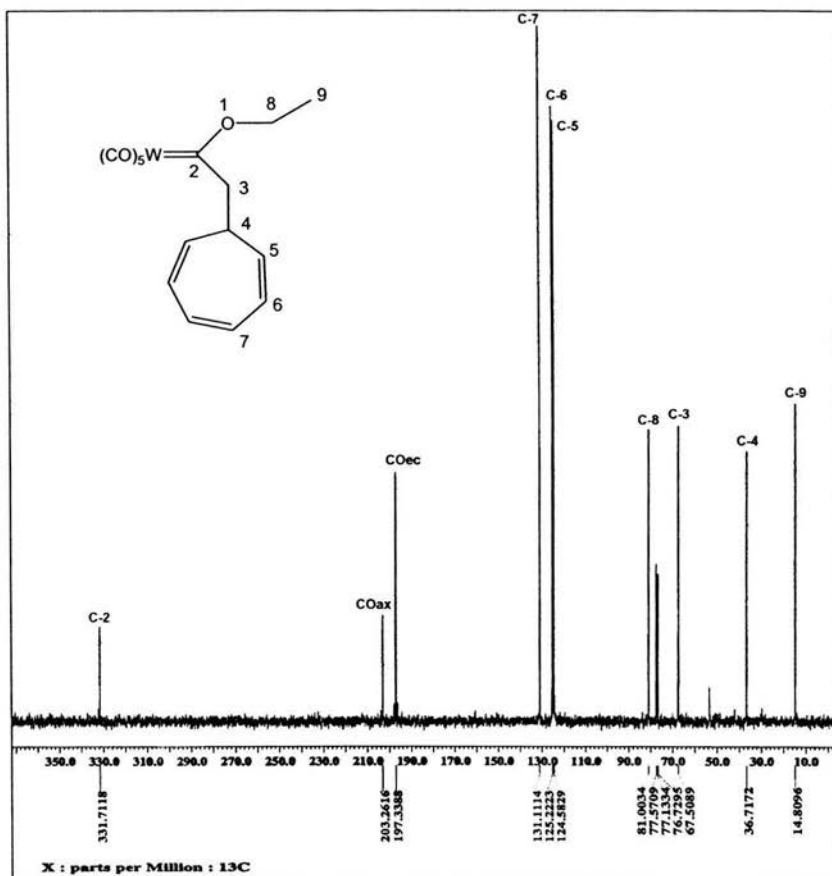


Figura 4. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2b determinado en CDCl_3 a 75.5 MHz.

Utilizando un experimento de correlación heteronuclear HETCOR (Figura 5), se asignaron de manera inequívoca la totalidad de las señales. Las señales en 131.1, 125.2 y 124.5 corresponden a los carbonos C-7, C-6 y C-5 ya que correlacionan con los hidrógenos del grupo cicloheptatrieno. Mientras que las señales en 81.0 y 67.5 ppm corresponden a los carbonos metilénicos C-8 Y C-3. Finalmente, las señales en 36.7 y 14.8 ppm correlacionan con los hidrógenos del metino C-4 y del metilo C-9, respectivamente.

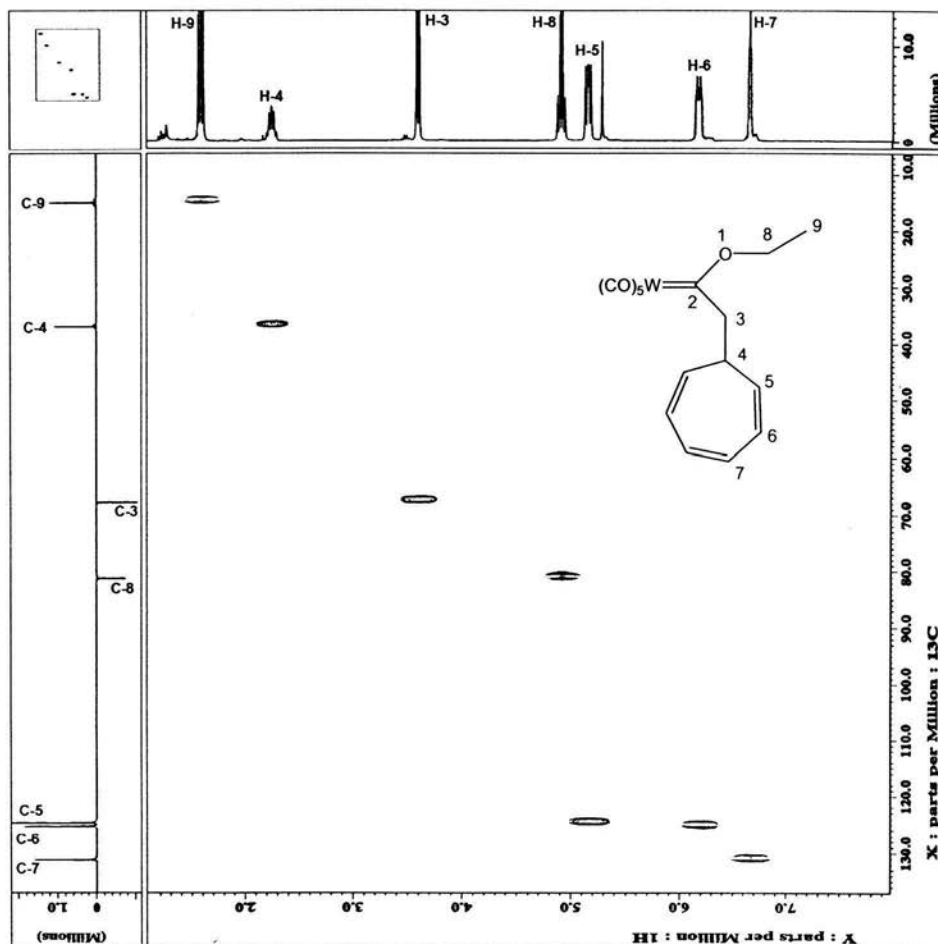


Figura 5. Espectro de correlación heteronuclear ^{13}C - ^1H (HETCOR) del compuesto 2b determinado en CDCl_3 .

ESPECTROMETRIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

En el espectro de IR (Figura 6) se observan bandas dominantes en 2064 y 1911 cm^{-1} , características de los carbonilos metálicos.

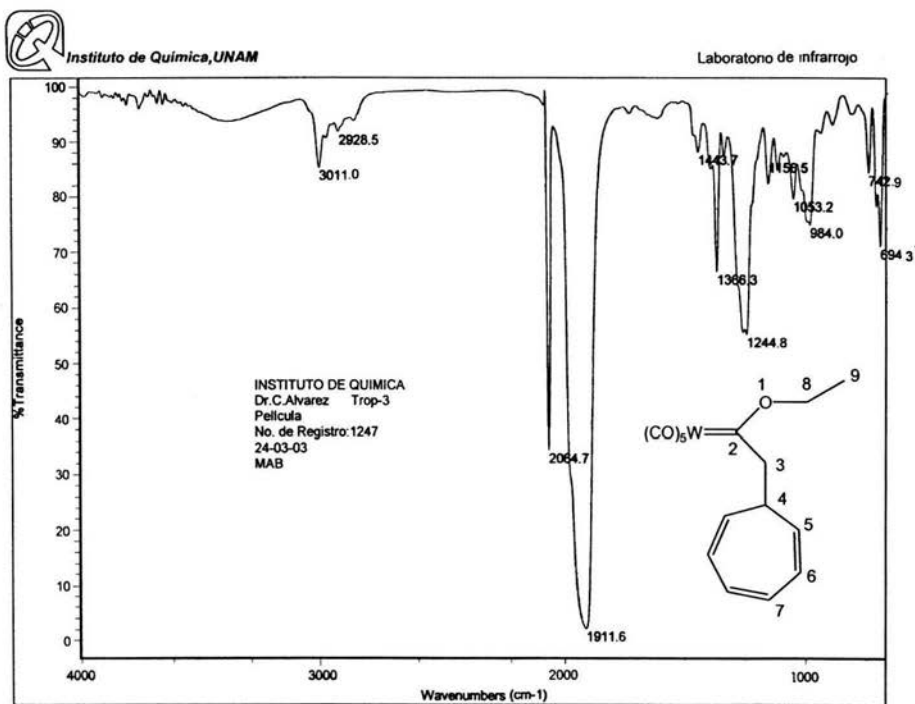
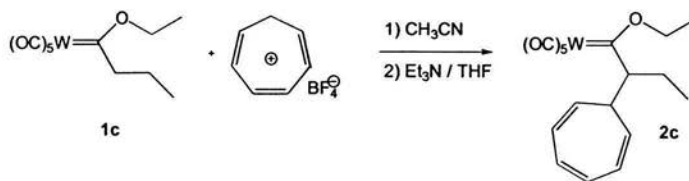


Figura 6. Espectro de IR para el compuesto 2b.

(Pentacarbonil-propan-il-ciclohepta-(2,4,6-trienil)-etoxi carbeno de tungsteno (0)

El complejo **2c** es un compuesto nuevo que se obtuvo al hacer reaccionar el carbeno **1c** con tetrafluoroborato de tropilio y trietilamina obteniéndose un aceite de color amarillo claro con un rendimiento del 42% (Esquema 23).



Esquema 23

La estructura del compuesto **2c** fue establecida con base en los datos espectroscópicos de RMN ¹H y ¹³C, espectrofotometría de absorción IR y espectrometría de masas.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas obtenida por el método de IE (Figura 7) muestra el ion molecular $m/z = 514$ que corresponde a la masa molecular esperada para **2c**, además se detectaron los iones $m/z = 486, 458, 430, 402$ y 374 , $[M^+ - (CO)]$, $[M^+ - (2CO)]$, $[M^+ - (3CO)]$, $[M^+ - (4CO)]$ y $[M^+ - (5CO)]$, corresponden a pérdidas sucesivas de 28 unidades.

[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Elizabeth-Gomez103 Date : 30-May-2003 13:54
 Sample: 300543-03 COMPOTRCP
 Note : Luis-Melero
 Inlet : Direct Ion Mode : F70+
 Spectrum Type : Normal Ion (PF-Linear)
 RT : 0.55 min Scan# : 12.51
 BP : m/z 91.0000 Int. : 100.00
 Output m/z range : 0.0000 to 654.3606 Cut Level : 0.00 %
 1111578

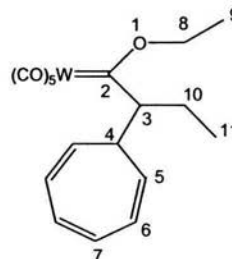
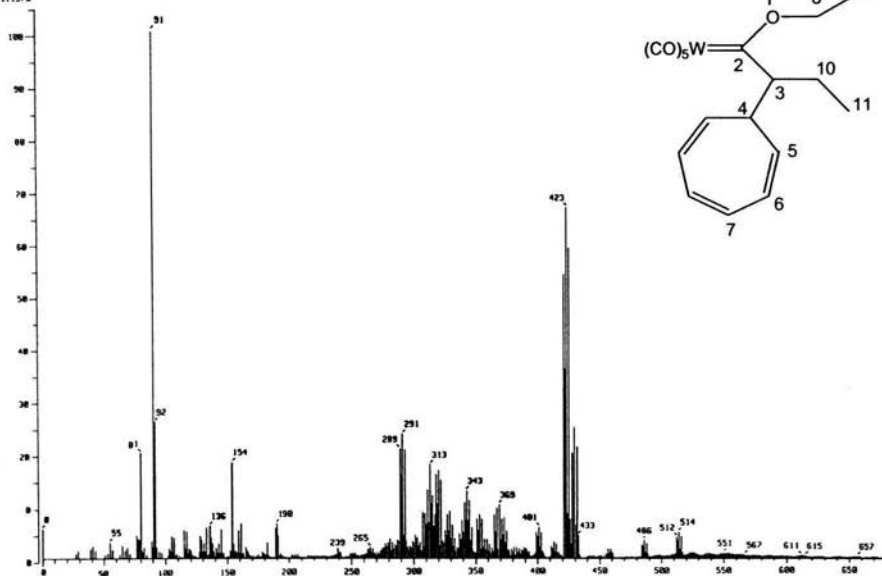


Figura 7. Espectro de masas del compuesto 2c.

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

El espectro de RMN ^1H del compuesto 2c (Figura 8), presenta dos señales triples en 0.92 y 1.54 ppm, las cuales integran para tres protones, y se asignaron a los metilos de la cadena alifática y del grupo etoxilo, respectivamente; asimismo se observa una señal múltiple en 1.56-1.81 ppm que integra para tres protones y corresponde al metino del cicloheptatrieno y al metileno de la cadena alifática. Adicionalmente se observa una señal múltiple en 4.35 ppm que integra para un protón y corresponde al metino base del cicloheptatrieno.

La señal cuádruple en 4.91 ppm se asignó al metileno del grupo etoxilo, mientras que las tres señales múltiples en la región aromática corresponden a los metinos del cicloheptatrieno.

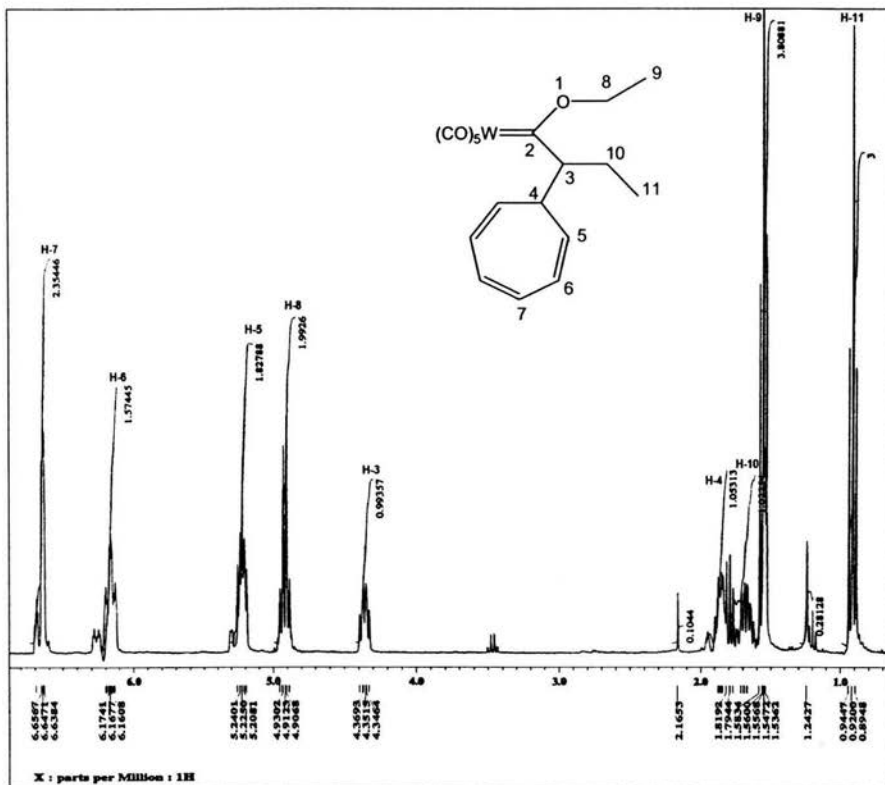


Figura 8. Espectro de RMN ^1H para el compuesto 2c determinado en CDCl_3 a 300 MHz.

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura 9) se observó una señal en 340.1 ppm, que corresponde al carbono carbénico C-2, mientras que las señales en 203.0 y 197.4 ppm pertenecen a los carbonilos unidos al metal.

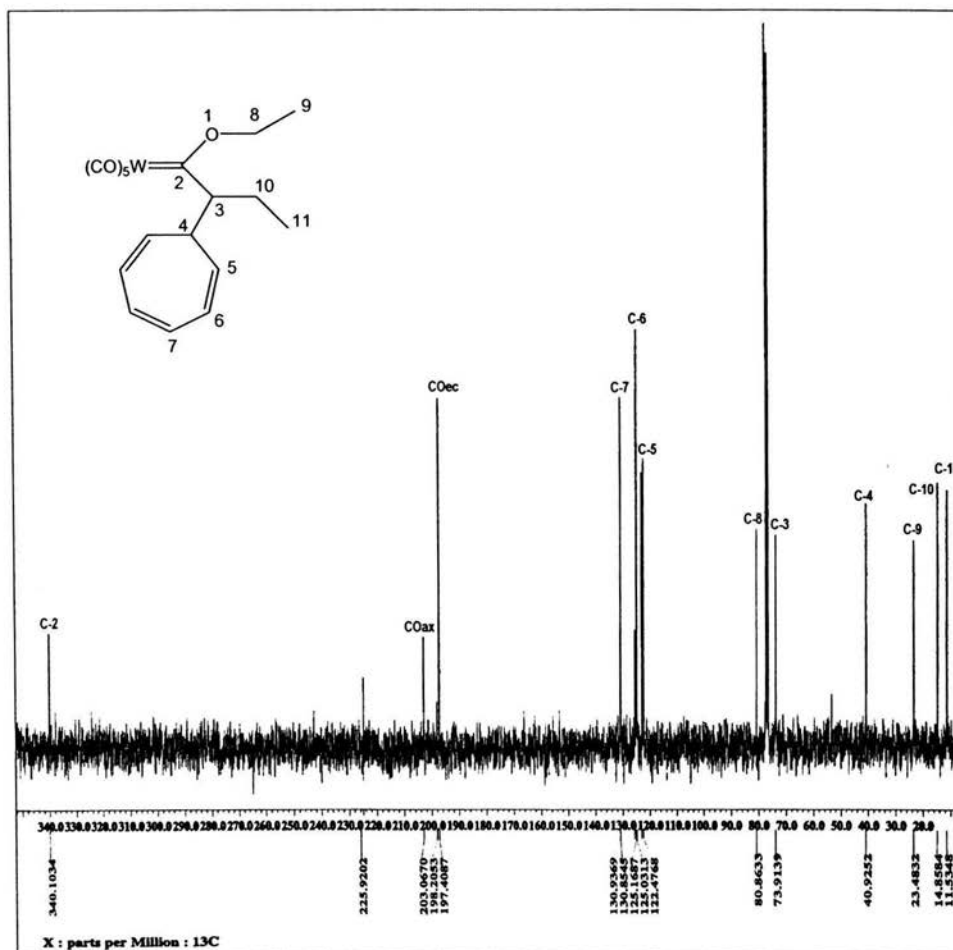


Figura 9. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 2c determinado en CDCl₃ a 75.5 MHz.

Finalmente mediante el experimento DEPT (Figura 10) se asignaron los carbonos metilénicos C-10 y C-8, en 23.4 y 80.8 ppm respectivamente, asimismo se asignaron los carbonos metínicos C-4, C-3, C-5, C-6 y C-7, en 40.9, 73.93, 122.6, 125.1 y 131.0 ppm respectivamente, de igual manera se asignaron las señales de los carbonos metílicos C-9 y C-11, en 11.5 y 14.8 ppm.

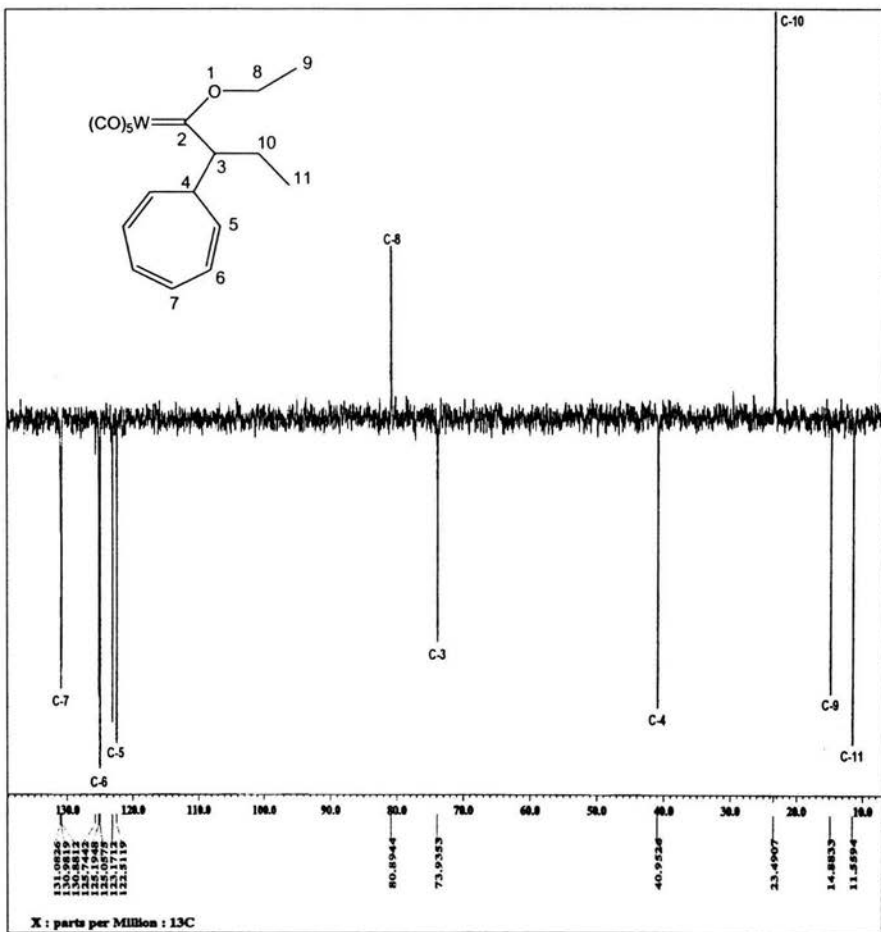


Figura 10. Espectro de RMN ¹³C [DEPT] para el compuesto **2c** determinado en CDCl₃.

ESPECTROMETRIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

En el espectro de IR (Figura 11) se observaron bandas dominantes en 2068 y 1915 cm^{-1} , características de los carbonilos metálicos.

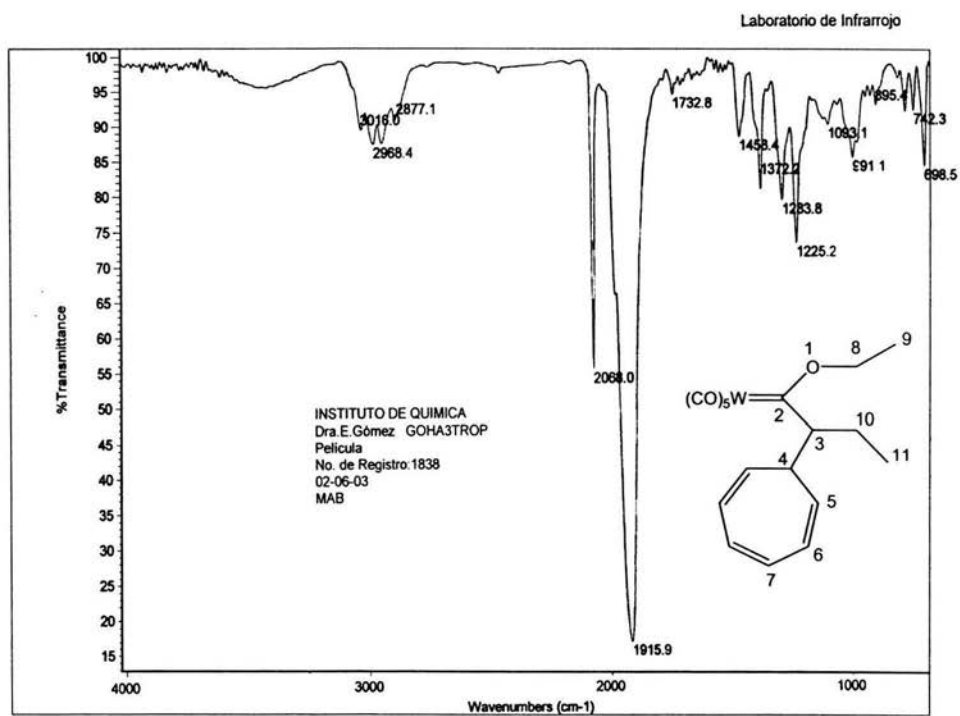
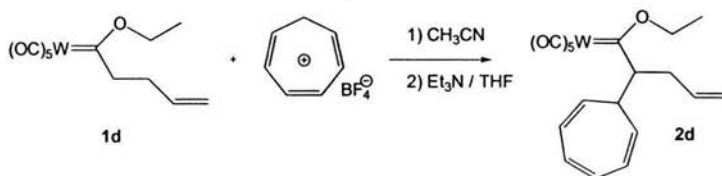


Figura 11. Espectro de IR para el compuesto 2c.

(Pentacarbonil-buten-il-ciclohepta-(2,4,6-trienil)-etoxi carbono de tungsteno (0)

El complejo **2d** es un compuesto nuevo que se obtuvo al hacer reaccionar el carbeno **1d** con tetrafluoroborato de tropilio y trietilamina resultando un aceite de color amarillo oscuro con un rendimiento del 79% (Esquema 24).



Esquema 24

La estructura del compuesto **2d** fue establecida con base a los datos espectroscópicos de RMN ¹H y ¹³C, espectrofotometría de absorción IR y espectrometría de masas.

ESPECTROMETRÍA DE MASAS

La espectrometría de masas obtenida por el método de IE (Figura 12) muestra el ion molecular $m/z = 526$, que corresponde a la masa molecular esperada para **2d**, además se detectaron los iones $m/z = 498, 442, 414$ y 386 , $[M^+ - (CO)]$; $[M^+ - (3CO)]$, $[M^+ - (4CO)]$ y $[M^+ - (5CO)]$, que corresponden a pérdidas sucesivas de 28 unidades.

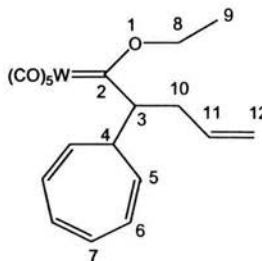
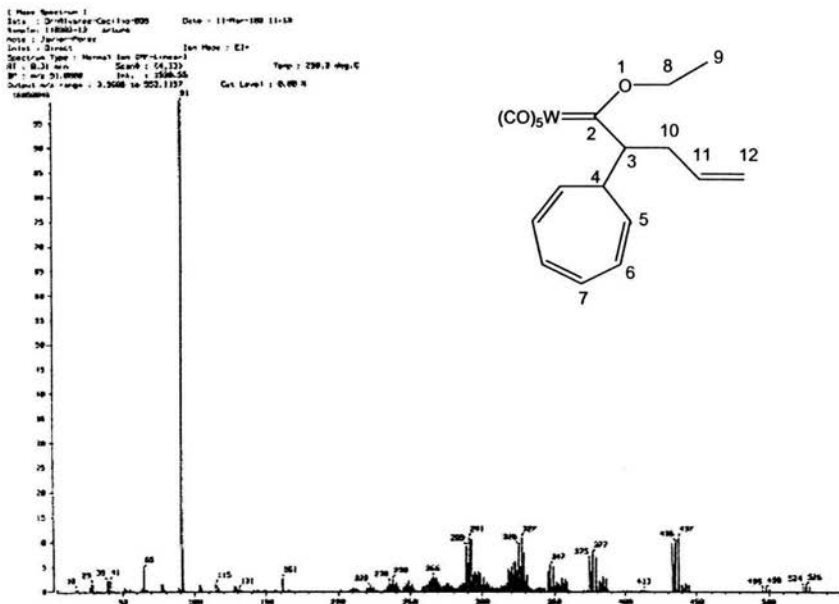


Figura 12. Espectro de masas para el compuesto 2d.

ESPECTROSCOPÍA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

El espectro de RMN ^1H del compuesto 2d (Figura 13), presenta una señal triple en 1.56 ppm, la cual integra para tres protones y se asignó al metilo; asimismo se observa una señal doble de triples en 1.98 ppm, la cual integra para un protón, y se asignó al metino del cicloheptatrieno; la señal múltiple 2.40-2.49 ppm, que integra para dos protones, corresponde al metileno de la cadena alifática. La señal múltiple 4.47-4.50 ppm que integra para un protón corresponde al metino base del cicloheptatrieno, además se observa una señal múltiple 4.90-4.98 ppm que integra para cuatro protones y corresponde al metileno del grupo etoxilo y a los protones vinílicos.

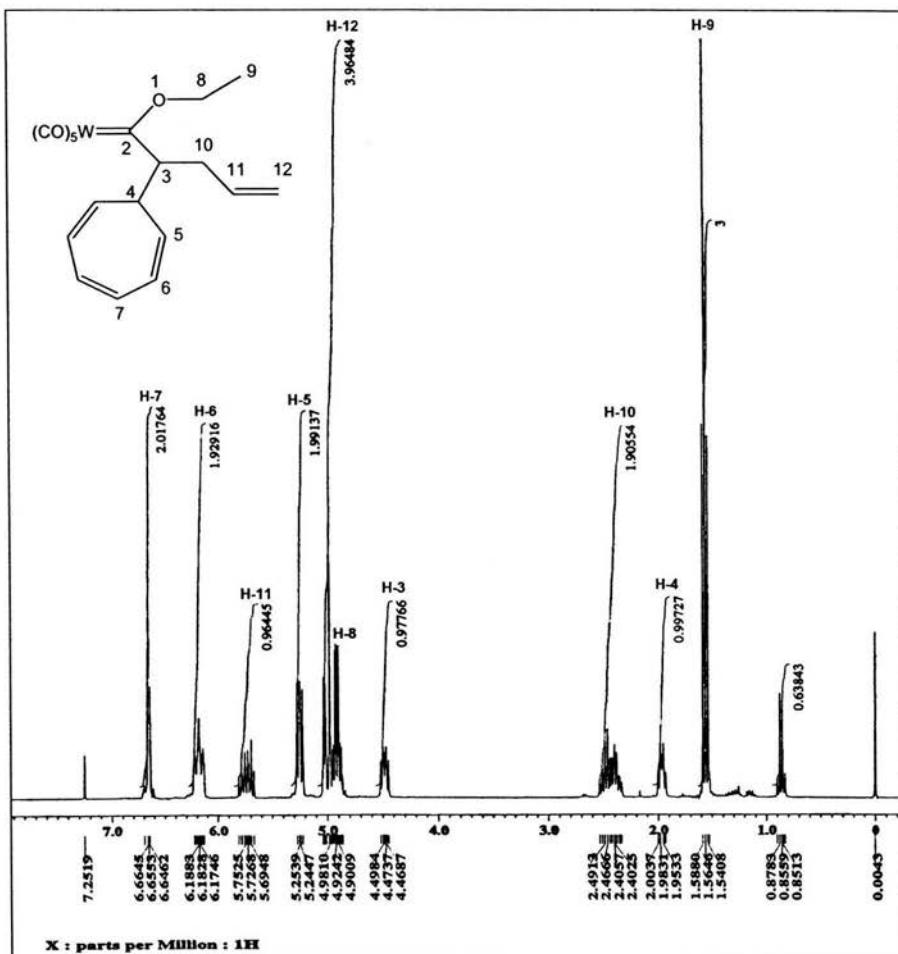


Figura 13. Espectro de RMN ¹H para el compuesto **2d**, determinado en CDCl₃ a 300 MHz.

Para la asignación inequívoca del compuesto **2d** se realizó un experimento de correlación homonuclear COSY (Figura 14), en donde se puede observar que el H-4 se encuentra acoplado con el H-3, mientras que el protón H-5 se acopla con H-6 y el H-6 se encuentra acoplado con H-7, en tanto que el H-12 se acopla con H-11.

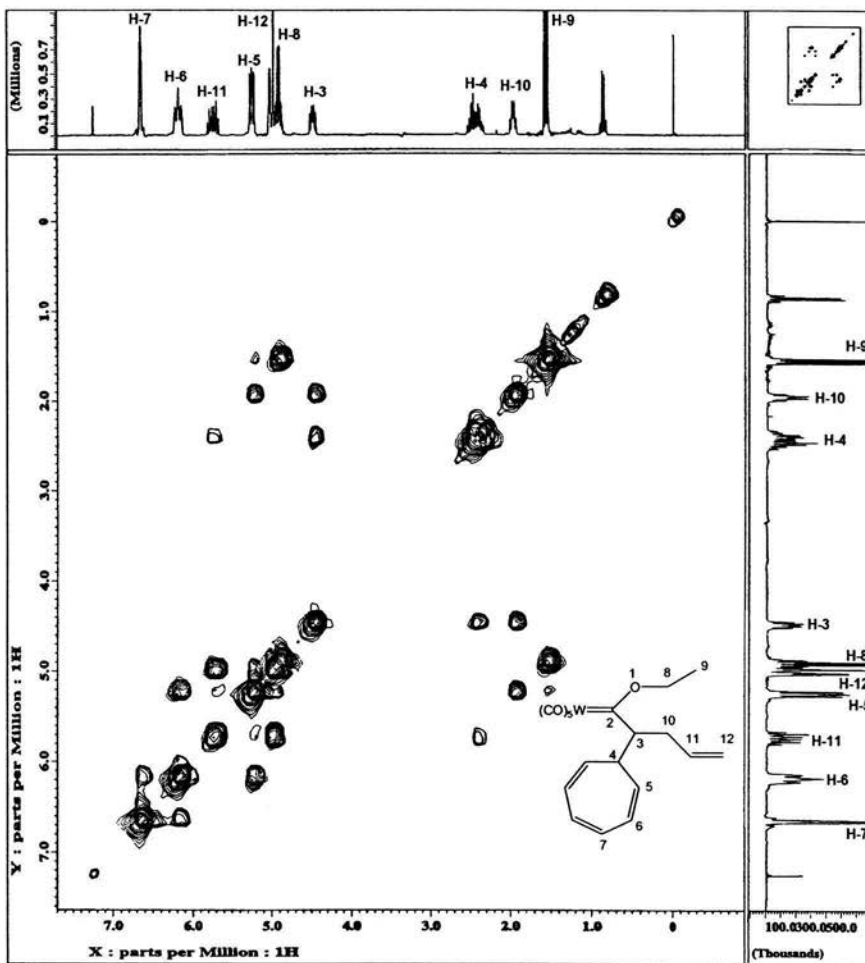


Figura 14. Espectro de correlación homonuclear H-H, [COSY] del compuesto 2d determinado en CDCl_3 .

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura 15) se observa una señal en 338.9 ppm, que corresponde al carbono carbénico C-2, mientras que las señales en 203.1 y 197.4 ppm pertenecen a los carbonilos unidos al metal.

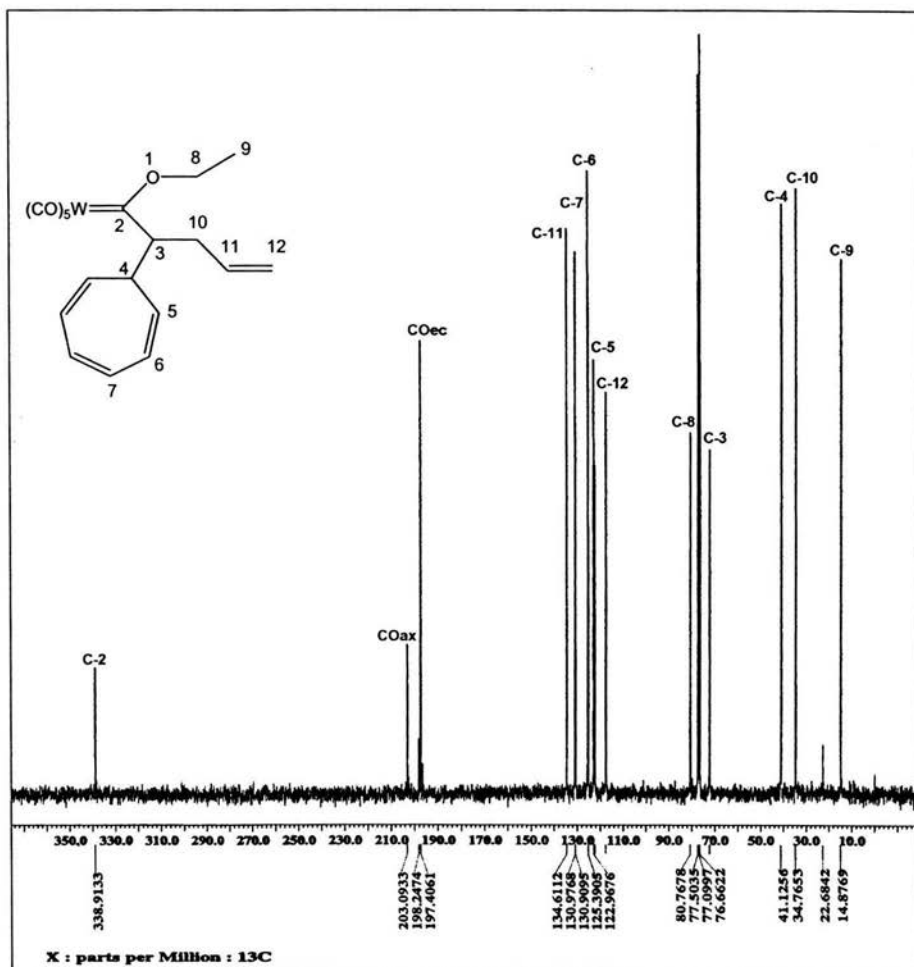


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2d determinado en CDCl_3 a 75 MHz.

Utilizando un experimento de correlación heteronuclear HETCOR (Figura 16), se asignaron de manera inequívoca la totalidad de las señales. Las señales en 131.0, 125.3 y 122.9 correspondientes a los carbonos C-5, C-6 y C-7 correlacionan con los hidrógenos del grupo cicloheptatrieno, las señales de carbono en 117.5 y 134.6 ppm correlacionan con los hidrógenos vinílicos H-12 y H-11, respectivamente. Mientras que las señales en 80.7 y 34.7 ppm corresponden a los carbonos metilénicos C-8 y C-10. Finalmente las señales en 72.4, 41.1 y 14.8 ppm correlacionan con los hidrógenos de los metinos C-3, C-4 y del metilo C-9, respectivamente.

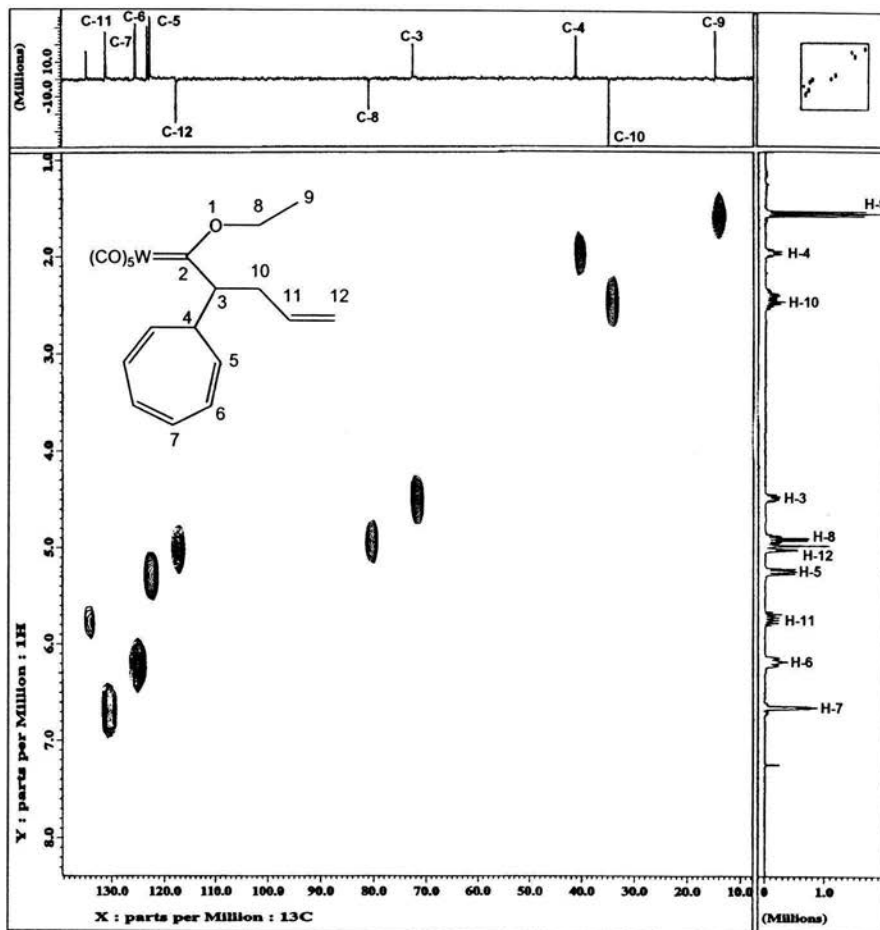


Figura 16. Espectro de correlación heteronuclear ^{13}C - ^1H HETCOR para el compuesto 2d determinado en CDCl_3 .

ESPECTROMETRIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

En el espectro de IR (Figura 17) se observan bandas dominantes en 2064 y 1915 cm^{-1} , características de los carbonilos metálicos.

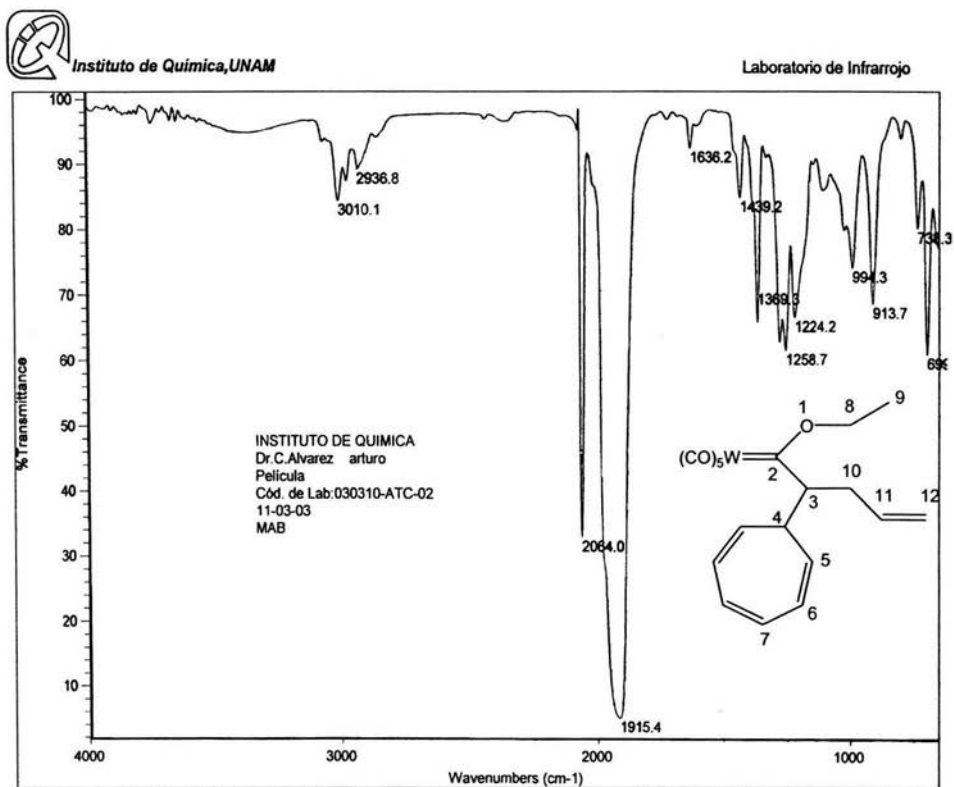
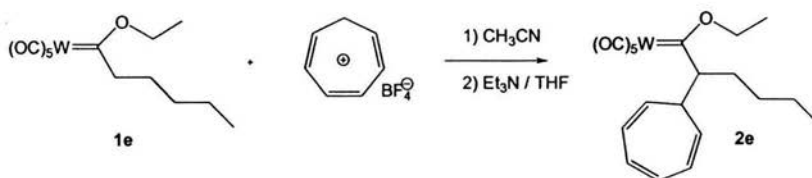


Figura 17. Espectro de IR para el complejo 2d.

(Pentacarbonil-pentan-il-ciclohepta-(2,4,6-trienil)-etoxi carbeno de tungsteno (0))

El complejo **2e** es un compuesto nuevo que se obtuvo al hacer reaccionar el carbeno **1e** con tetrafluoroborato de tropilio y trietilamina resultando un aceite de color amarillo oscuro con un rendimiento del 82% (Esquema 25).



Esquema 25

La estructura del compuesto **2e** 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

La espectrometría de masas obtenida por el método de IE (Figura 18) muestra el ion molecular $m/z = 542$ que corresponde a la masa molecular esperada para **2e**, además se detectaron los iones $m/z = 514, 486, 458, 430$ y $[M^+ - (CO)]$, $[M^+ - (2CO)]$, $[M^+ - (3CO)]$, $[M^+ - (4CO)]$ y $[M^+ - (5CO)]$ que corresponden a pérdidas sucesivas de 28 unidades.

[Mass Spectrum]
 Date : Dr-Elizabeth-Gomez124 Date 22-May-2003 20:07
 Sample: 220503-04 GC#4-5
 Note : Lutoy-Helvac
 Inlet : Direct Ion Mode : FID+
 Spectrum Type : Normal Ion (M+Linear)
 RT : 8.00 min Scan# : 1173
 SF : 40000 Int. : 100.00
 Output m/z range : 0.0000 to 554.0053 Cut Level : 0.00 z
 1203745

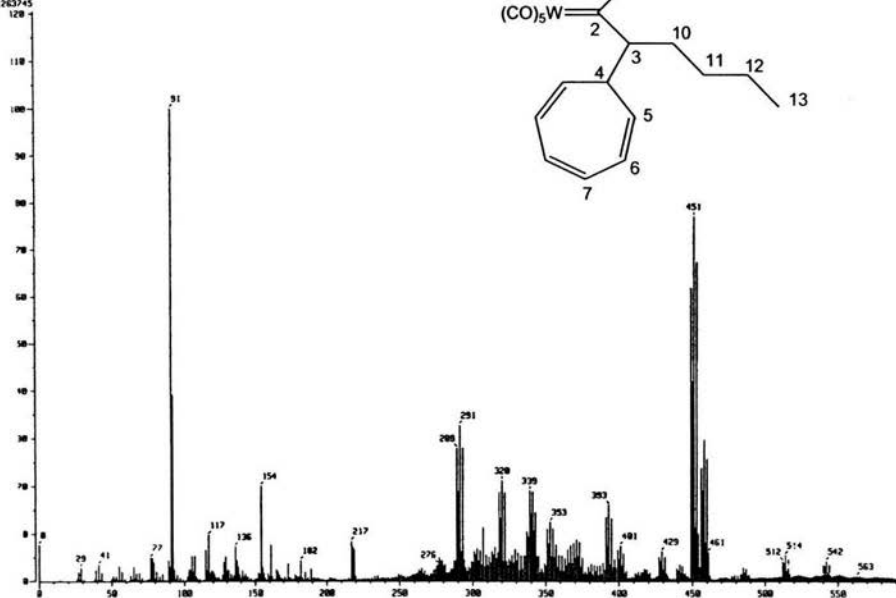


Figura 18. Espectro de masas para el compuesto 2e.

ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

El espectro de RMN ^1H del compuesto 2e (Figura 19), presenta una señal triple en 0.94 ppm, la cual integra para tres protones, y corresponde al metilo de la cadena alifática, asimismo, se observa una señal múltiple en 1.34-1.63 ppm que integra para nueve protones y corresponde a los metilenos H-10, H-11, H-12 de la cadena alifática y al metilo del grupo etoxilo. Además se observa una señal múltiple en 1.90-1.93 ppm que integra para un protón y corresponde al metino del cicloheptatrieno.

En 4.42 ppm aparece una señal doble de dobles en 4.42 ppm que integra para un protón y corresponde al metino base del cicloheptatrieno. La señal múltiple en 4.95 ppm se asignó al metileno H-8, mientras que las tres señales múltiples en la región aromática corresponden a los metinos del cicloheptatrieno.

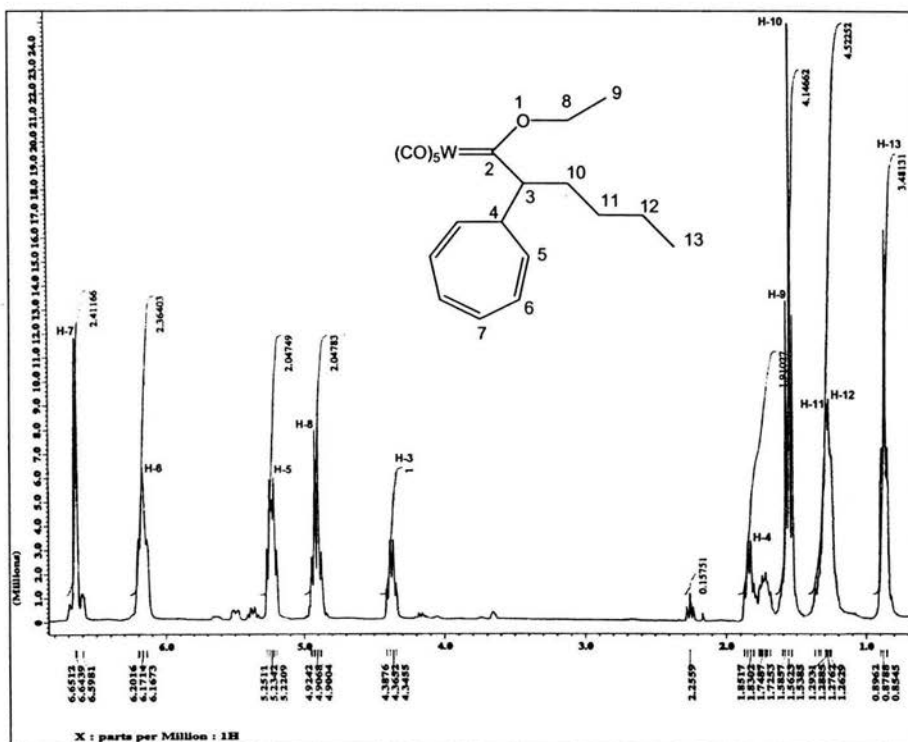


Figura 19. Espectro de RMN ^1H para el compuesto **2e** determinado en CDCl_3 a 300 MHz.

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura 20) se observa una señal en 339.8 ppm, que corresponde al carbono carbónico C-2, mientras que las señales en 203.0 y 197.4 ppm pertenecen a los carbonilos unidos al metal.

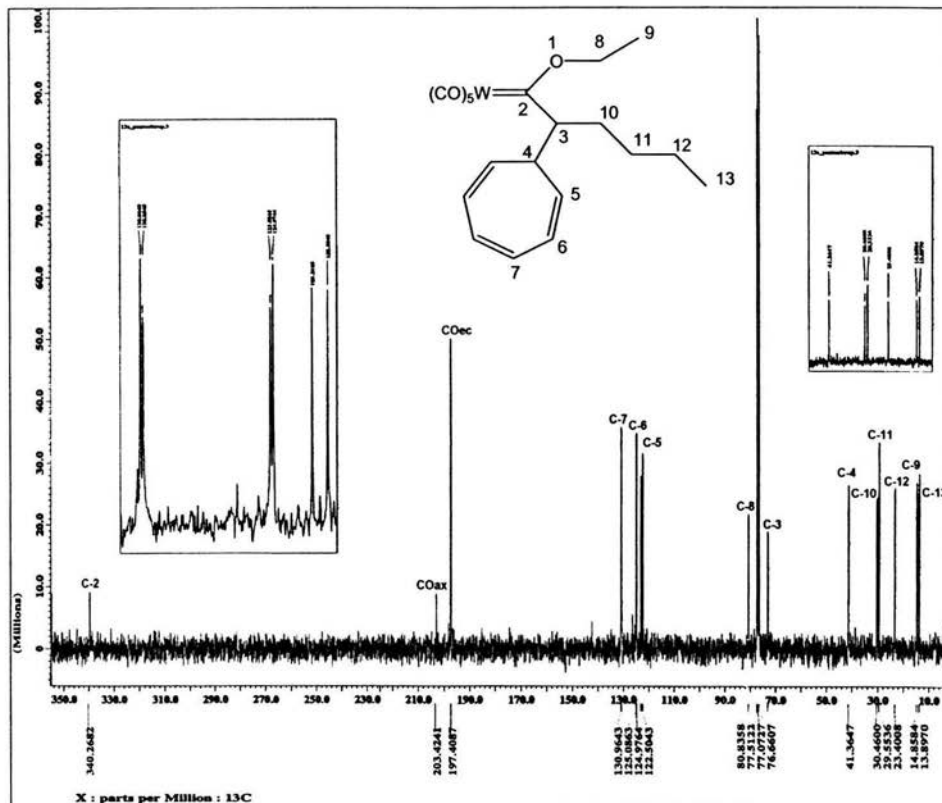


Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **2e** determinado en CDCl_3 a 75.5 MHz.

Mediante el experimento DEPT (Figura 21) se realizó la asignación de los carbonos metínicos C-4, C-3, C-5, C-6 y C-7, los cuales aparecen en 41.4, 73.2, 122.5, 125.1 y 131.0 ppm, respectivamente, de igual manera se asignaron las señales para los carbonos metilénicos C-10, C-11, C-12 y C-8, en 23.4, 29.9, 30.5 y 80.9 ppm, respectivamente. De la misma manera se asignaron las señales para los carbonos metílicos C-13 y C-9, en 13.9 y 14.8 ppm.

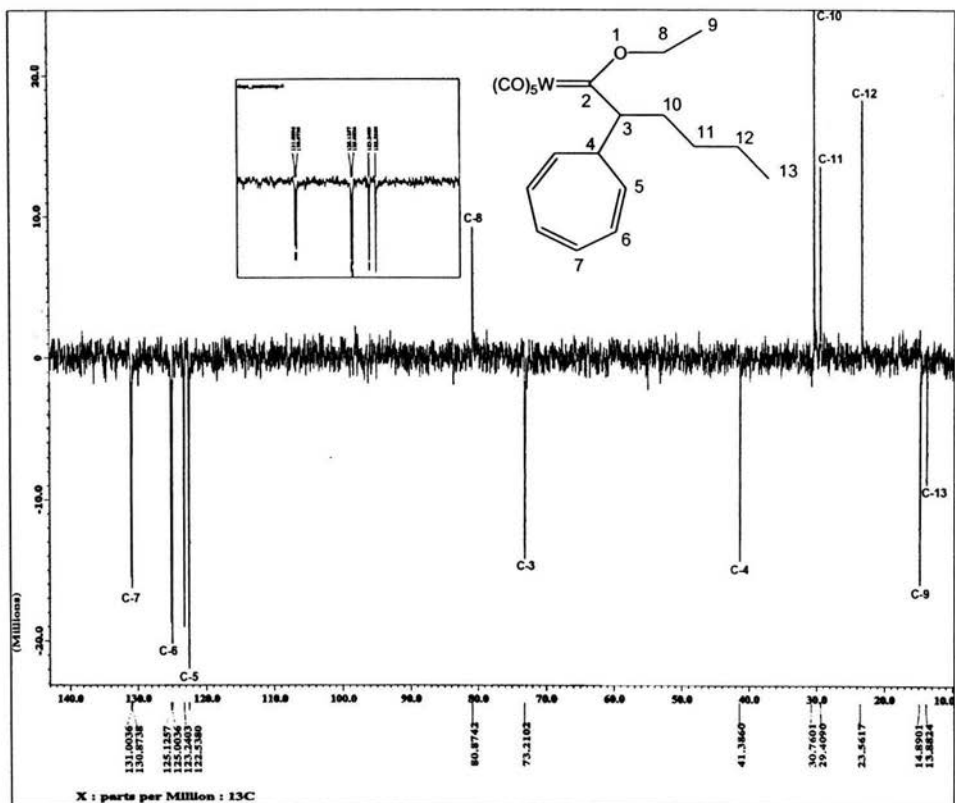


Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C DEPT para el compuesto **2e** determinado en CDCl_3 .

ESPECTROMETRIA DE ABSORCION EN EL INFRARROJO

En el espectro de IR (Figura 22) se observan bandas dominantes en 2064 y 1920 cm^{-1} , características de los carbonilos metálicos.

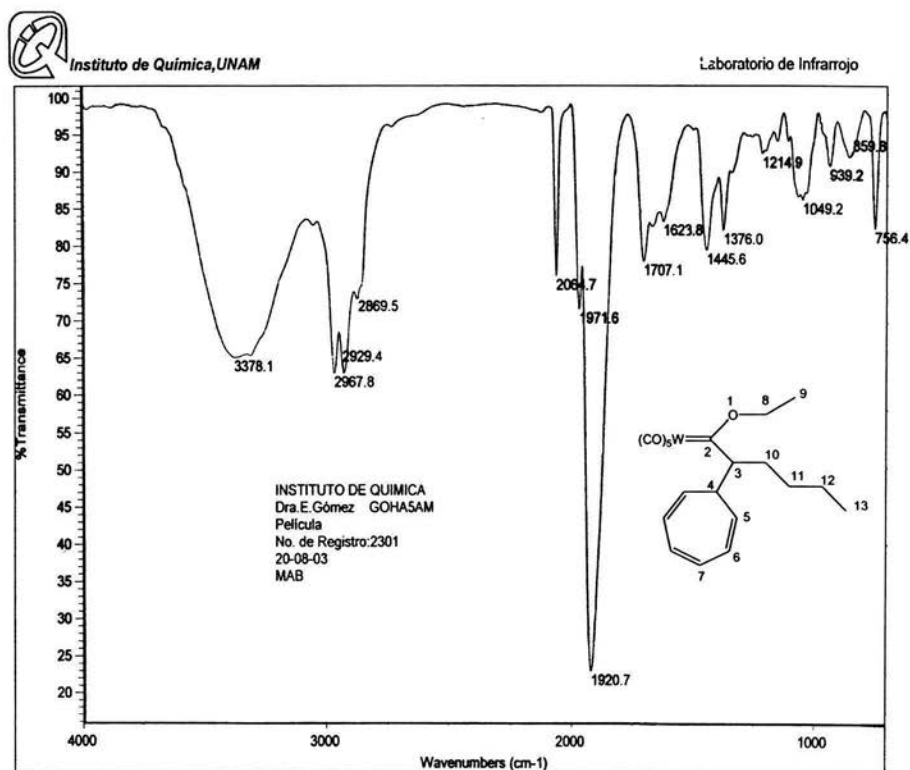
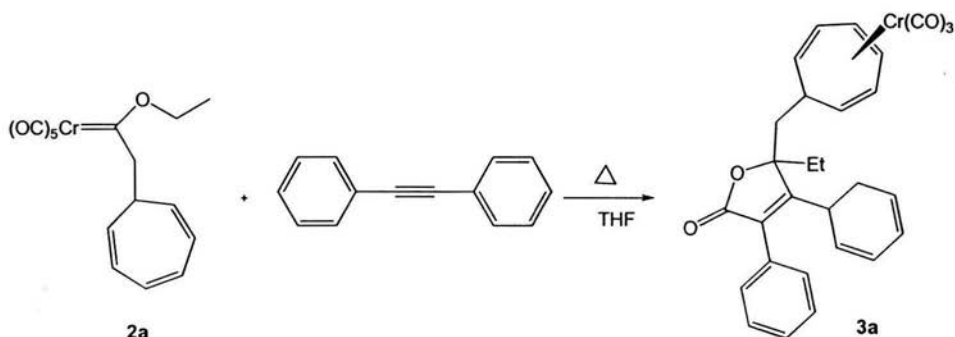


Figura 22. Espectro de IR para el compuesto 2e.

REACTIVIDAD FRENTE A DIFENILACETILENO.

Para evaluar la reactividad de los carbenos que contienen al grupo cicloheptatrieno se eligió el carbeno **2a** dado que es estructuralmente el más sencillo, con lo cual podría esperarse que la caracterización de los productos de reacción se facilitara. Así, al hacer reaccionar el carbeno **2a** con difenilacetileno a reflujo durante 48h, se obtuvo un aceite de color rojo intenso con un rendimiento del 46%. (Esquema 26).



Esquema 26

Con los datos de IR y la espectrometría de masas se podría sugerir la posible formación del compuesto **3a**.

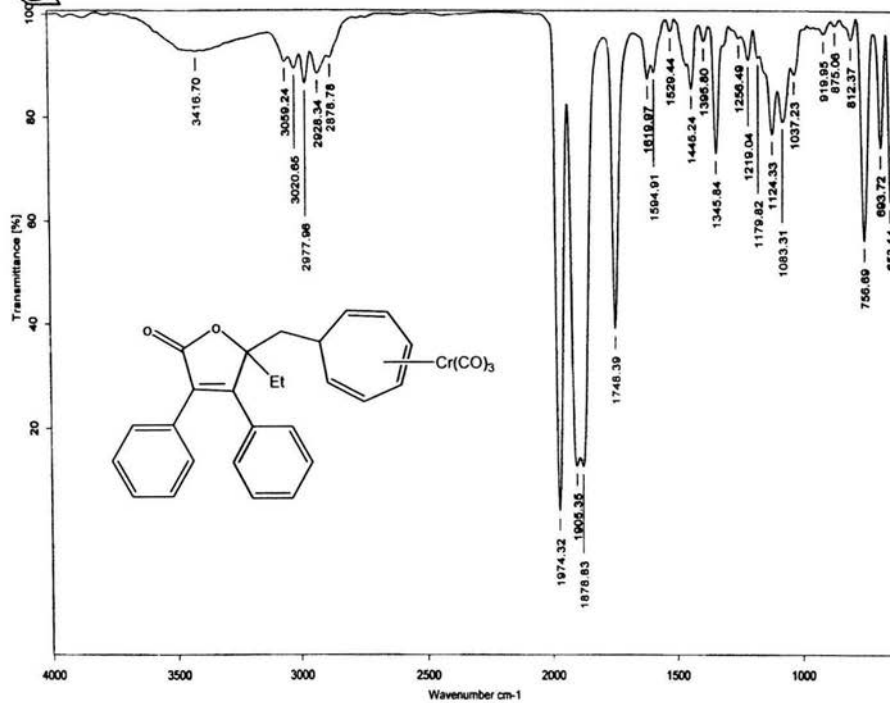
En el espectro de IR (Figura 23) se observan tres bandas de absorción en 1878, 1905 y 1974 cm^{-1} que corresponden a los carbonilos metálicos y una banda en 1748 cm^{-1} que es característica de carbonilo de ester,³⁹ adicionalmente en la espectrometría de masas obtenida por el método de IE (Figura 24) se observa el ion molecular $m/z = 504$ mismo que puede asignarse a la masa molecular esperada para **3a**.

También se observan los iones $m/z = 420$ **3.1** y 376 **3.2** que corresponden a la pérdida de tres carbonilos y CO_2 respectivamente, el pico base $m/z = 91$ pertenece al ion tropillo.



Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopia



C:\Infrarrojo\AIR-2004\3393.2 Dr. C. Alvarez carb-diface Pelicula EGR

Figura 23. Espectro de IR para el compuesto 3a.

[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Gomez-Elizabeth-008 Date : 22-Jun-104 11:20
 Sample: 220604-14 Rev JYG-RCS03-R
 Note : Javier-Perez
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion DF-Linear Temp : 178.4 deg.C
 RT : 0.37 min Scan# : (17,25)
 BP : m/z 420.0000 Int. : 710.20
 Output m/z range : 0.0000 to 800.0000 Cut Level : 0.00 %

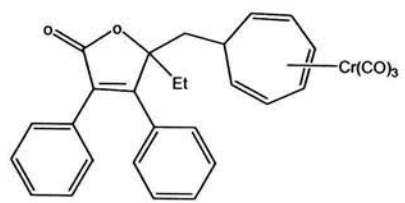
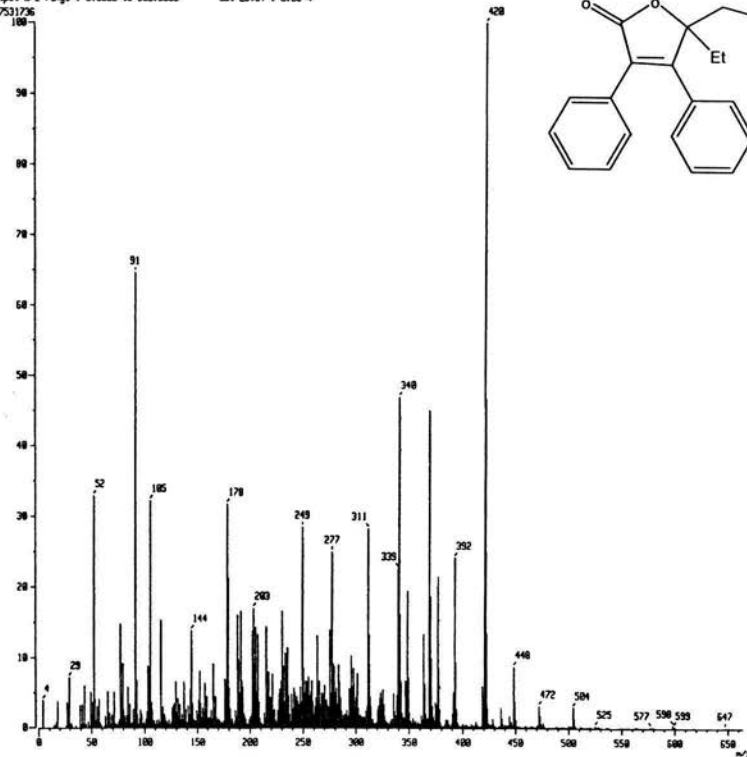
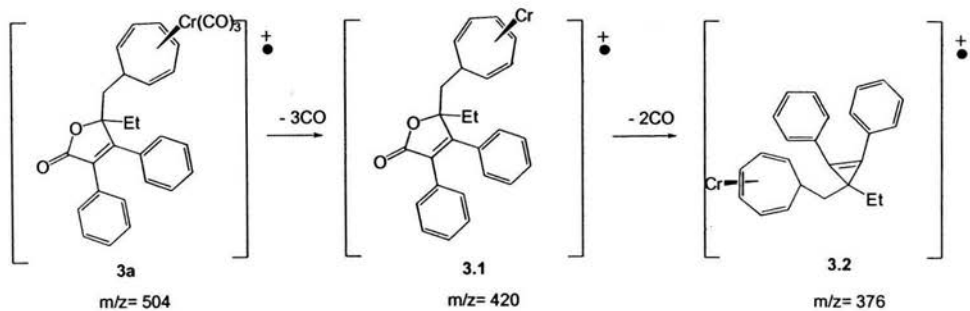


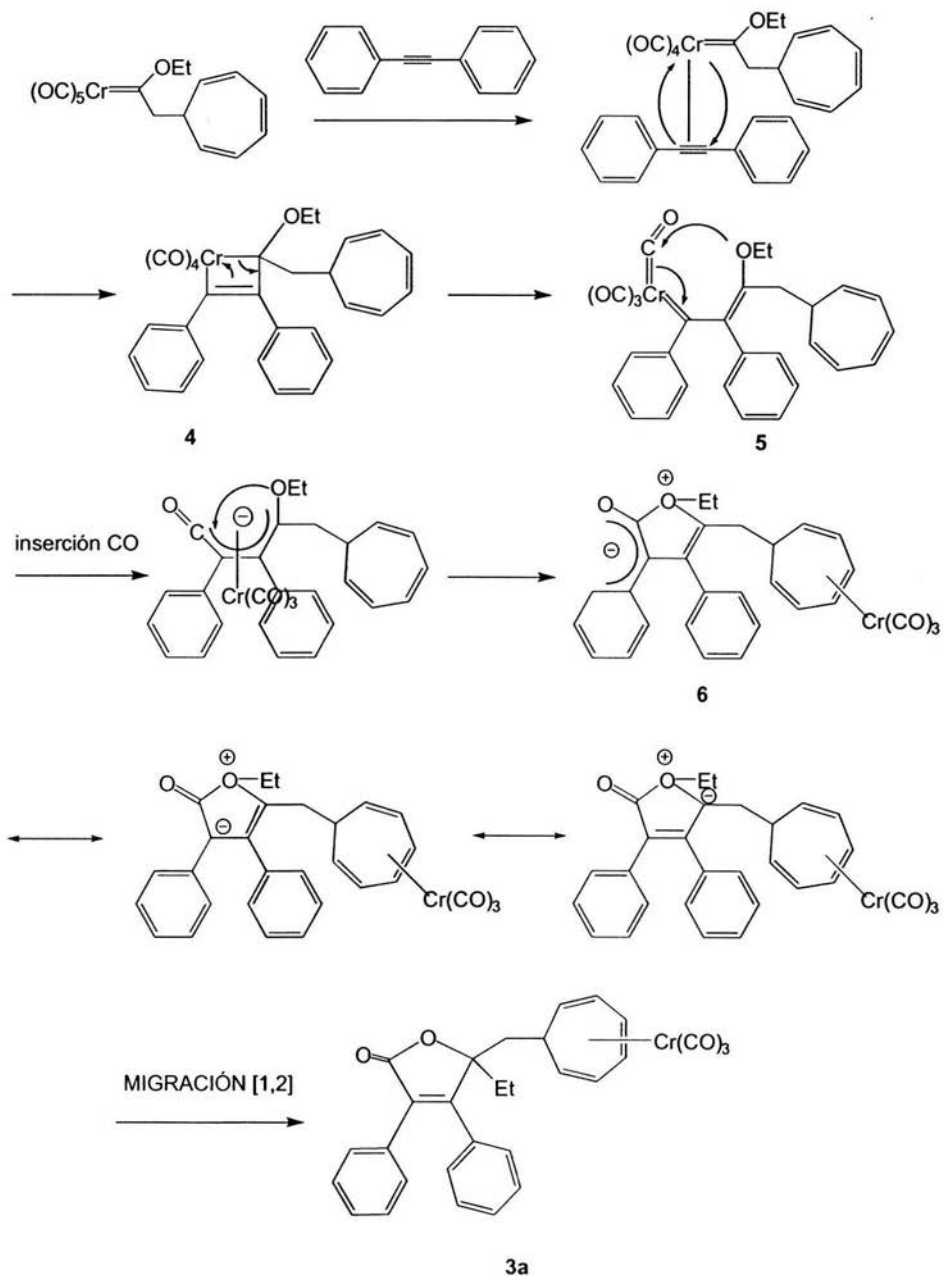
Figura 24. Espectro de masas para el compuesto 3a.



Dado que de acuerdo con los datos de la literatura, la formación del complejo **3a** puede explicarse mediante el siguiente mecanismo de reacción.⁴⁰⁻⁴¹

El primer paso consiste en la inserción del alquino generando el intermediario **4** posteriormente la inserción de CO genera la cetena **5**, el ataque del oxígeno sobre el carbono de la cetena forma el anillo de cinco miembros **6**. Finalmente la migración $[1,2]$ del grupo etilo del oxígeno y la coordinación del fragmento metálico con el cicloheptatrieno genera el compuesto **3a**.

MECANISMO:



PERSPECTIVAS

- Con el estudio de la reactividad del carbeno **2a** con difenilacetileno se encontró que el producto de la reacción corresponde a la formación de una lactona, por lo que se esperaría que al hacer reaccionar los compuestos nuevos con difenilacetileno formen compuestos semejantes bajo las mismas condiciones de reacción. Una de las ventajas que se esperan al utilizar esta ruta de síntesis es obtener complejos que podrían aprovecharse para efectuar otro tipo de reacciones.
- Dado que no fue posible obtener cristales para el compuesto **2a** debido a sus propiedades físicas podría esperarse que al hacer reaccionar el compuesto **2a** con un exceso de $\text{Cr}(\text{CO})_6$ se obtenga un compuesto con propiedades físicas distintas que permita realizar un análisis estructural completo.
- De comprobarse que la reacción procede para formar de manera sistemática los compuestos similares a **2a**; el método utilizado presentaría potenciales aplicaciones en la síntesis de lactonas altamente sustituidas.

CONCLUSIONES

- En el presente trabajo de investigación se obtuvieron cinco carbenos, de los cuales cuatro de ellos son complejos nuevos.
- Los compuestos nuevos **2c** y **2e** se caracterizaron por RMN ^1H , ^{13}C , espectrometría de masas y espectrofotometría de infrarrojo.
- Para la asignación de la estructura del carbeno nuevo **2d** se llevaron a cabo experimentos de correlación homonuclear (COSY) y heteronuclear (HETCOR).
- Al hacer reaccionar el carbeno **2a** con difenilacetileno se obtuvo un aceite de color rojo, al cual mediante los datos de espectrometría de masas e IR se le asignó la estructura **3a**. Y se propuso un posible mecanismo de reacción para la formación del mismo.
- El presente estudio demuestra la importancia de los carbenos metálicos en la formación de compuestos orgánicos, ya que la inserción de alquinos conduce a la formación de lactamas o lactonas.
- El estudio realizado presenta amplias expectativas a futuro debido a que pueden estudiarse el efecto de los sustituyentes en la formación de lactamas utilizando carbenos metálicos.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Todas las reacciones se realizaron utilizando material seco y atmósfera de nitrógeno. El éter dietílico 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 G60).

Los espectros de RMN ^1H , ^{13}C , y bidimensionales (HECTOR y COSY) se realizaron en un espectrómetro JEOL eclipse +300 a 300 MHz para ^1H y a 75 MHz para ^{13}C , utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente.

Los espectros de IR se obtuvieron en un aparato Nicolet FT-1 Magna 750, empleando la técnica de disolución en cloroformo.

Los espectros de masas se determinaron en un espectrómetro de masas JEOL modelo JMS-AX505HA, utilizando la técnica de ionización por impacto electrónico (EI) y la técnica de bombardeo atómico rápido (FAB^+) operando a un voltaje de 70 eV, los datos están expresados en unidades de masa/carga (m/z).

Síntesis de pentacarbonil-metil-etoxi carbeno de tungsteno (0) (1b).

El hexacarbonilo de tungsteno se secó previamente en una mezcla de disolventes hexano/benceno (80/20) en reflujo durante 12h.

7g (0.019 mmol) de hexacarbonilo de tungsteno se adicionaron a 100 mL de THF, posteriormente se agregaron 19.8 mL (0.019 mmol) de metil litio 1M. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 40 min observándose una coloración café intenso y se agregaron 100mL de agua helada (manteniéndose en agitación) y 3.76g (0.019 mmol) de tetrafluoroborato de trietiloxonio.

Se realizaron una serie de extracciones (3x30mL, 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 evaporó a presión reducida obteniéndose un aceite de color café, el cual se purificó por cromatografía en columna, utilizando como eluyente hexano, obteniéndose 4.98g (68.4%) de un aceite color café.

Síntesis de pentacarbonil-metil-etoxi carbeno de cromo (0) (1a)

El compuesto **1a** se obtuvo de la misma manera que el compuesto (**1b**) utilizando las siguientes cantidades, 4g (0.0181 mmol) de hexacarbonilo de cromo (0), 18.1 mL de metil litio 1M y 3.439 g de tetrafluoroborato de trietiloxonio, el compuesto se purificó por cromatografía en columna utilizando hexano como eluyente obteniéndose 2.94g (62%) de un aceite de color negro.

Síntesis de pentacarbonil-metil-(2, 4, 6, trienil)-etoxi carbeno tungsteno (0) (2b)

1g de pentacarbonil metil-etoxi carbeno de tungsteno (0) (**1b**) (2.52×10^{-3} mol) se disolvieron en 3 mL de acetonitrilo y se le adicionaron 0.89g de tetrafluoroborato de tropilio observando una coloración roja. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 10min a 0°C, posteriormente, se adicionó gota a gota una disolución de Et₃N/THF, observando una coloración amarilla. Una vez terminada la adición se evaporó el disolvente a presión reducida hasta un cuarto de su volumen, posteriormente, se agregaron 20 mL de n-hexano seco, la solución se filtró por una columna que contiene sulfato de sodio, celita y 0.9g de tetrafluoroborato de trietilamonio. Se procedió a eliminar el disolvente a presión reducida, el compuesto se purificó en una columna utilizando hexano/acetato de etilo (90/10) como eluyente obteniéndose 0.9g (81%) de un aceite de color amarillo oscuro. RMN ¹H(CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.59 (3H,t, J=7.14Hz, H-9), 2.25 (1H,dt, J=13.2, J=6.87 Hz, H-4), 3.60 (2H,d, J=7.44Hz, H-3), 4.91 (2H,d, J=7.0, H-8), 5.16 (2H,dd, J=3.18, J=6.03Hz, H-5), 6.15 (2H,dd, J=2.61Hz, J=9.21Hz, H-6), 6.64 (2H,dd, J=3.0Hz, J=9.21Hz, H-7); RMN ¹³C(CDCl₃, 75.5 MHz) δ: 14.8(C-9), 36.7(C-4), 67.5(C-3), 80.0(C-8), 124.6(C-5), 125.2(C-6), 131.1(C-7), 197.3(CO_{ec}), 203.2(CO_{ax}), 331.7(C-2); EMIE [m/z, (%ar)]: M⁺486 (4.9), [M+1]⁺ 487(4.7), [M⁺-(CO)]458(3.0), [M⁺-(3CO)]402(10.0), [M⁺-(4CO)]374(4.8), [M⁺-(5CO)]346(10.0); IR ν_{max} (Sol/CHCl₃) cm⁻¹: 2064, 1911, 1443, 1366 cm⁻¹ (M-CO).

Síntesis de pentacarbonil-metil-(2, 4, 6, trienil)-etoxi carbeno cromo (0) (2a)

El compuesto (**2a**) se obtuvo de la misma manera al compuesto (**2b**) utilizando las siguientes cantidades, 1g de pentacarbonil metil-etoxi carbeno de cromo (0) (**1a**) (3.78×10^{-3} mol), 3 mL de acetonitrilo, 0.89g de tetrafluoroborato de tropilio, 6mL de una solución de Et₃N/THF y 0.9 g de tetrafluoroborato de trietilamonio, el compuesto se purificó por cromatografía en columna utilizando hexano/acetato de etilo (9:1) como eluyente obteniéndose 0.8g (60%) de un aceite de color café oscuro. Los datos espectroscópicos para el compuesto **2a** están de acuerdo a lo descrito en la literatura.³⁴

Síntesis de pentacarbonil-propan-il-(2, 4, 6, trienil)-etoxi carbeno de tungsteno (0) (2c)

El compuesto (4) se obtuvo de manera similar al compuesto (2) utilizando las siguientes cantidades, 1g de pentacarbonil-propan-il-etoxi carbeno de tungsteno (0) (3) (2.35×10^{-3} mol), 3 mL de acetonitrilo, 0.89g de tetrafluoroborato de tropilio, 6mL de una solución de $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$ y 0.9 g de tetrafluoroborato de trietilamonio, el compuesto se purificó por cromatografía en columna utilizando hexano/acetato de etilo (9:1) como eluyente obteniéndose 0.5g (42%) de un aceite de color amarillo oscuro. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 0.92 (3H,t, $J=7.56\text{Hz}$, H-11), 1.54 (3H,t, $J=7.0\text{Hz}$, H-9), 1.56-1.82 (2H,m, H-4, H-10), 4.34-4.36 (1H,m, H-3), 4.91 (2H,q, $J=6.48$, H-8), 5.22 (2H,td, $J=9.60\text{Hz}$, $J=4.53\text{Hz}$, H-5), 6.14-6.19 (2H,m, H-6), 6.38-6.66 (2H,m, H-7); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ : 11.54(C-11), 14.8(C-9), 23.4(C-10), 40.9(C-4), 73.9(C-3), 80.0(C-8), 122.4(C-5), 125.1(C-6), 130.9(C-7), 197.4(CO_{ec}), 203.0(CO_{ax}), 340.1(C-2); EMIE [m/z,(%ar)]: $\text{M}^+ 514$ (5.0), $[\text{M}+1]^+ 515$ (4.8), $[\text{M}^+-(\text{CO})] 486$ (4.0), $[\text{M}^+-(3\text{CO})] 430$ (28.0), $[\text{M}^+-(4\text{CO})] 402$ (3.0), $[\text{M}^+-(5\text{CO})] 374$ (4.0); IR ν_{max} (Sol/ CHCl_3) cm^{-1} : 2068, 1915, 1458, 1372 cm^{-1} (M-CO).

Síntesis de pentacarbonil-buten-il-(2, 4, 6, trienil)-etoxi carbeno de tungsteno (0) (2d)

El compuesto (6) se obtuvo de manera similar al compuesto (4) utilizando las siguientes cantidades, 1.61g de pentacarbonil-buten-il-etoxi carbeno de tungsteno (0) (5) (3.78×10^{-3} mol), 3 mL de acetonitrilo, 0.89g de tetrafluoroborato de tropilio, 6mL de una solución de $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$ y 0.9 g de tetrafluoroborato de trietilamonio. El compuesto se purificó por cromatografía en columna utilizando hexano/acetato de etilo (9:1) como eluyente obteniéndose 0.96g (80%) de un aceite de color amarillo claro. RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 1.56 (3H,t, $J=7.14\text{Hz}$, H-9), 1.96 (1H,dt, $J=8.94\text{Hz}$, $J=6.18\text{Hz}$, H-4), 2.38-2.49 (2H,m, H-10), 4.47-4.50 (1H,m, H-3), 4.90-4.98 (2H,m, H-8, H-12), 5.25 (2H,dd, $J=2.7\text{Hz}$, $J=8.94\text{Hz}$, H-5), 5.67- 5.78 (1H,m, H-11), 6.14-6.22 (2H,m, H-6), 6.64-6.69 (2H,m, H-7); RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ : 14.9(C-9), 34.7 (C-10), 41.1(C-4), 72.4(C-3), 80.7(C-8), 117.5(C-12), 123.0(C-5), 125.3(C-6), 131.0(C-7), 134.6(C-11), 197.4(CO_{ec}), 203.0(CO_{ax}), 338.9(C-2); EMIE [m/z,(%ar)]: $\text{M}^+ 526$ (2.5), $[\text{M}+1]^+ 527$ (1.5), $[\text{M}^+-(\text{CO})] 498$ (1.0), $[\text{M}^+-(3\text{CO})] 442$ (1.0), $[\text{M}^+-(4\text{CO})] 414$ (0.5), $[\text{M}^+-(5\text{CO})] 386$ (3.0); IR ν_{max} (Sol/ CHCl_3) cm^{-1} : 2064, 1915, 1439, 1369 cm^{-1} (M-CO).

Síntesis de pentacarbonil-pentan-il-(2, 4, 6, trienil)-etoxi carbeno de tungsteno (0) (2e)

El compuesto (8) se obtuvo de manera similar al compuesto (6) utilizando las siguientes cantidades, 1g de pentacarbonil-pentan-il-etoxi carbeno de tungsteno (0) (7) (2.21×10^{-3} mol), 3 mL de acetonitrilo, 0.89g de tetrafluoroborato de tropilio, 6mL de una solución de $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$ y 0.9 g de tetrafluoroborato de trietilamonio.

El compuesto se purificó por cromatografía en columna utilizando hexano/acetato de etilo (9:1) como eluyente obteniéndose 1.10g (92%) de un aceite de color amarillo obscuro. RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ: 0.94 (3H,t, J=7.29Hz, H-13), 1.34-1.63 (2H,m, H-12, H-11, H-9, H-10), 1.91 (1H,dt, J=6.72 Hz, H-4), 4.42 (1H,dd, J=12.66Hz, J=5.91Hz, H-3), 4.95 (2H,m, H-8), 5.26-5.35 (2H,m, H-5), 6.18-6.32 (2H,m, H-6), 6.68-6.74 (2H,m, H-7); RMN ¹³C (CDCl₃, 75.5 MHz) δ:13.9(C-13),14.8(C-9), 23.4(C-12), 29.5(C-11), 30.4(C-10), 41.4(C-4), 76.7(C-3), 80.8(C-8), 122.4-123.2(C-5), 125.0(C-6), 130.9(C-7), 197.4(CO_{ec}), 203.0(CO_{ax}),339.8(C-2); EMIE [m/z,(%ar)]:M⁺542 (4.5),[M+1]⁺ 543(4.3), [M⁺-(CO)]514(6.0), [M⁺-(3CO)]458(30.0), [M⁺-(4CO)]430(3.0), [M⁺-(5CO)]402(3.0); IR ν_{max} (Sol/CHCl₃) cm⁻¹:2068,1917,1465,1373 cm⁻¹ (M-CO).

Metodología general para la síntesis de los compuestos litiados

En un matraz bola de dos bocas de 250mL equipado con un refrigerante y un embudo de adición se colocaron 1 mol de Li^o metálico en 100 mL de THF, y posteriormente se adicionaron 1 mol del correspondiente bromuro de alquilo o de arilo, la reacción se mantuvo en agitación durante dos horas o hasta que el litio metálico reaccione totalmente.

Valoración de los compuestos litiados

En un matraz Erlenmeyer de 25 mL se colocan 0.05g (2.35x10⁻⁴ mol) de ácido difenilacético y 1mL de THF, posteriormente se procedió a adicionar la disolución a valorar utilizando una jeringa hasta observar el punto de equivalencia (incolore-amarillo) se realiza por triplicado para obtener la media posteriormente.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) J. P. Collan, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, Mill Valley, CA, 1987.
- 2) M. P. Doyle, *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 248.
- 3) N. E. Schore, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1081.
- 4) K. C. Bishop, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 461.
- 5) K. H. Dötz, M. Popall, *Tetrahedron* **1985**, 41, 5795.
- 6) R. H. Grubbs, in: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Able (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 8, Pergamon, New York, **1982**, p. 499.
- 7) T. R. Hoye, J. A. Soriano, *Organometallics*, **1992**, 11, 2044.
- 8) K.-H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587.
- 9) W. D. Wulff in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, p. 1065.
- 10) W. D. Wulff in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Eds.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, New York, **1995**, p. 387.
- 11) D. F. Harvey, D. M. Sigano, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 271.
- 12) H.W. Frühauf *Chem. Rev.* **1997**, 97, 523.
- 13) H. Schirmer, M. Duetsch, A. deMeijere, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3964.
- 14) K. H. Dötz, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1689.
- 15) K. H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 644.
- 16) K. H. Dötz, C. G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.* **1975**, 99, 309.
- 17) H. Fischer, *J. Organometal. Chem.* **1980**, 197, 303.
- 18) F. Hohmann, S. Siemoniet, M. Nieger, S. Kolita, K.-H. Dötz, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 853.
- 19) P. Hofmann, M. Hämmerle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 908.
- 20) P. Hofmann, M. Hämmerle, G. Unfried, *New. J. Chem.* **1991**, 15, 769.
- 21) C. P. Casey, R. A. Boggs, R. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8947.

- 22) C. P. Casey, W. R. Brunsvold, D. M. Scheck, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 3059.
- 23) L. S. Hegedus, *Pure. Appl. Chem.* **1983**, 55, 1743.
- 24) K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 118, C13-C15.
- 25) K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 3597.
- 26) M. Murakami, T. Itahashi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc. Comm.* **2002**, 124, 13976.
- 27) Nora Olmos Barcenás, Tesis de Licenciatura en Química "Nuevos complejos carbénicos de tungsteno que contienen cobalto coordinado a un triple enlace", Instituto de Química.
- 28) E. O. Fischer y A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.
- 29) A. De Meijere, H. Schirmer, M. Duetsh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3964.
- 30) U. Schick, L. Jordi, S. Ricart, J. Veciana, K. H. Dötz, J. M. Moretó, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2283.
- 31) K. H. Dötz, D. Böttcher, M. Jendro, *J. Organomet. Chem.*, **1999** 583, 34.
- 32) D. T. Rutherford, S. D. R. Christie, *Tetrahedron Letters*, **1998** 39, 9805.
- 33) L. Jordi, J. M. Moretó, S. Ricart, J. M. Viñas, *Organometallics*, **1992** 11, 3507.
- 34) R. Aumann, M. Runge, *Chem. Ber.* **1992** 125, 259.
- 35) R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992** 125, 1141.
- 36) R. Aumann, *Chem. Ber.* **1992** 125, 1861.
- 37) R. Aumann, M. Laege, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1994** 127, 731
- 38) R. Aumann, C. Krueger, R. Goddard, *Chem. Ber.* **1992** 125, 1627.
- 39) Helmut Günzer, Hans-Ulrich Gremlich, *IR Spectroscopy*, Wiley-VCH, Germany 2002, pages 219-223.
- 40) H. Rudler, M. Audouin, E. Chelain, B. Denise, R. Goumont, A. Massoud, A. Parlier, A. Pacreau, M. Rudler, R. Yefsah, C. Alvarez, F. Delgado-Reyes, *Chem. Soc. Rev.* **1991** 20, 503.
- 41) E. Chelain, R. Goumont, L. Hamon, A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J.C. Daran, J. Vaissermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992** 114, 8088.