



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS DE (ETOXI) (FERROCENIL) CARBENO DE
PENTACARBONILCROMO Y TUNGSTENO (0) Y SU
REACTIVIDAD CON AMINAS INSATURADAS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

JESSICA GUADALUPE GARCIA LOPEZ



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

2005

m. 342647



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 Dra. Martha Rodríguez Pérez

Vocal Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe

Secretario Dr. José Guadalupe López Cortés

1er. Suplente Dra. Araceli Tovar Tovar


2do. Suplente Dr. Daniel Mendez Iturbe

Sitios donde se desarrolló el tema:


Laboratorio de Química Inorgánica, Instituto de Química.

Asesor del tema

Supervisor técnico



Dr. José Guadalupe López Cortés



Dra. Ma. del Carmen V. Ortega Alfaro

Sustentante



Jéssica Guadalupe García López.

*Pobre químico sería aquel que se limitase a una
pequeña porción del conocimiento.*

*Quien no haya experimentado la seducción que la
ciencia ejerce sobre una persona jamás comprenderá
su tiranía.*

*Frankenstein.
(Mary W. Shelley)*

A Dios y a Lupita

Por todo lo que me has dado, por el trabajo, por las dificultades y las lagrimas, pero sobre todo *Gracias* por haberme dejado vivir.

A mis padres

Por su apoyo, sacrificios, por la familia que formaron y por enseñarme los valores importantes de la vida.

A Diego y a Olga

Por su apoyo incondicional y colaboración en esta tesis.

Dr. José Guadalupe. López

Por dejarme ser parte de su equipo, darme las herramientas necesarias para la realización de esta tesis y por ser mi tío.

Al Dr. Cecilio Álvarez

Por dejarme ser parte de su equipo y darme las herramientas necesarias para la realización de esta tesis.

A la Dra. Carmen Ortega, al Dr. Ivan y al Dr. Fernando.

Por ayudarme en mi formación profesional y brindarme su amistad.

A mis compañeros del Laboratorio de Inorgánica 4.

Eugenia, Ulises, Olga, Pablo, Blanca, Pancho, Adrián y Armando, por las alegrías y tristezas que pasamos realizando nuestro trabajo.

Al Instituto de Química

Por dejarme descubrir el campo de la investigación.

A la facultad de Química

Por permitirme ser parte de ella y dejarme conocer el amplio mundo de la química.

A mis sinodales

Por su valiosa colaboración en esta tesis.

A mi mamá

*Por sacrificar tu vida para que yo viviera la mía; más de la mitad de esta tesis es tuya,
¡lo logramos!*

A mi papá

Por tu apoyo, confianza incondicional y porque nos parecemos mucho.

A Nestor

*Por ser mi hermano, por compartir conmigo los momentos mas felices y por darme tu apoyo
en los momentos más tristes de mi vida.*

A Aylín

Por ser la luz de mi existencia.

A mi papá[†]

*Porqué donde quiera que te encuentres, se que estarás conmigo en cada momento de mi
vida, se que no te defraudaré.*

A mi abuelita

Por tu cariño, apoyo y por considerarme tu hija.

A Leobardo

Por darme tu cariño, tu apoyo y por ser un pilar muy importante en mi vida.

A Silvia, Gabriel, Marcela, Lupe y Amalia

*Por compartir conmigo mis alegrías y tropiezos, por ser el mejor de mis ejemplos, por
formar conmigo una gran familia y dejarme ser la menor de ustedes.*

A mis primos

Carmen, Jesús, Paola, Jorge, Omar, Susana, Cristian.

A Diego y a Olga

Por su cariño, apoyo, comprensión, paciencia, por demostrarme que la amistad no se expresa con palabras si no con hechos.

A Elaine

Por ser como una hermana para mí, y por enseñarme a ver la vida de una forma distinta desde que te conocí.

A Hugo por tu paciencia, tu dulzura y cariño; a Yussel por enseñarme que la vida es del color que la quiera ver; a José Arturo por ser mi diamante en bruto; a Juan por ayudarme a sonreír aún en la adversidad; a Edgar por creer en mí a ustedes por compartir conmigo sueños, alegrías y tristezas, por darme en todo momento su apoyo y por ser los mejores amigos que pude haber encontrado, los quiero mucho.

A Selene, a Gabriela y a Gustavo

Por ser los amigos más especiales y ayudarme a sobrevivir en la facultad.

A Laura y a Jazmín

Porque no pude llegar hasta aquí sin mis mejores amigas de la infancia, gracias por dejarme ser parte de su familia.

A mis maestros

Todos aquellos que desde el inicio de mi educación influyeron de una manera satisfactoria, especialmente a Mario Ramos por ayudarme en mi formación y brindarme tu amistad.

A mis amigos

Que de alguna u otra manera me hicieron disfrutar mi estancia en cada una de las escuelas en que he asistido.

F. M. C. A.

Porque tú eres el sacrificio mas grande que pudo exigir mi carrera. Por ser esa persona tan maravillosa, que me mantuvo con ilusiones, que me brindo paciencia, comprensión y sobre todo amor.

CAPITULO I		
INTRODUCCIÓN		3
CAPITULO II		
OBJETIVOS		4
CAPITULO III		
ANTECEDENTES		5
III.1	CLASIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS	5
III.2	LIGANTES ORGANOMETÁLICOS	6
III.2.1	CARBONIOS METÁLICOS	7
III.2.2	FERROCENO	9
III.3	CARBENOS	12
III.3.1	CARBENOS ORGÁNICOS	12
III.3.2	CARBENOS METÁLICOS	13
III.4	COMPLEJOS CARBÉNICOS	14
III.4.1	METAL-ALQUILIDENOS	14
III.4.2	METAL-CARBENOS	16
III.5	SÍNTESIS DE CARBENOS DE FISCHER	19
III.5.1	SÍNTESIS DE FERROCENILCARBENOS DE FISCHER	22
III.6	SÍNTESIS DE AMINOCARBENOS	23
III.6.1	REACTIVIDAD DE LOS AMINOCARBENOS	27
CAPITULO IV		
PARTE EXPERIMENTAL		
REACTIVOS Y APARATOS		29
IV.1	METODOLOGÍA GENERAL	30
CAPITULO V		
RESUMEN ESPECTROSCÓPICO		34

CAPITULO VI	
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	40
VI.1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE (ETOXI) (FERROCENIL)CARBENO DE PENTACARBONILCROMO Y TUNGSTENO (0)	40
VI.2 REACCIÓN DEL (ETOXI) (FERROCENIL)CARBENO DE PENTACARBONILCROMO (0) FRENTE A ALILAMINA Y 2-(1-CICLOHEXENIL)ETILAMINA	44
VI.3 REACCIÓN DEL (ETOXI) (FERROCENIL)CARBENO DE PENTACARBONILTUNGSTENO (0) FRENTE A ALILAMINA Y 2-(1- CICLOHEXENIL)ETILAMINA	49
 CAPITULO VII	
CONCLUSIONES	55
 CAPITULO VIII	
REFERENCIAS	56
 CAPITULO X	
APÉNDICE	59

I. INTRODUCCIÓN

El siguiente trabajo de tesis se llevó a cabo dentro del área de la química organometálica, área que fascina no solo a causa de la química, formas de enlace y estructura, si no también por la importancia actual y el potencial de sus aplicaciones.

En esta tesis, se presenta como primera parte la utilización de dos hexacarbonilos metálicos del grupo VI (Cr y W) para la formación de carbenos de Fischer que contienen el fragmento carbénico unido directamente a una unidad ferrocénica.

El intenso desarrollo en el campo de los carbenos de Fischer, especialmente los del grupo VI, ha sido impulsado gracias a sus aplicaciones como catalizadores en diferentes reacciones y sobre todo como sintones para su uso en síntesis orgánica.

Con el objeto de conocer mas sobre la reactividad de los ferrocenilcarbenos de Fischer, como segunda parte se realizó la síntesis de nuevos aminocarbenos de Fischer con un doble enlace C=C en su estructura, para ello se utilizó la alilamina y la 2-(1-ciclohexenil)etilamina. Posteriormente los diferentes compuestos aminocarbénicos se caracterizaron mediante las técnicas espectroscópicas convencionales en química (Espectroscopia de Infrarrojo, Espectrometría de Masas, RMN ^1H y de ^{13}C).

II. OBJETIVOS.

- Realizar la síntesis de Etoxi ferrocenilcarbena de pentacarbonilcromo y tungsteno (0).
- Efectuar la reacción de sustitución nucleofílica del grupo etoxilo de los Etoxi ferrocenilcarbena de Fischer por Alilamina y 2-(1-Ciclohexenil)etilamina.
- Caracterizar los productos de reacción mediante las siguientes técnicas: Espectroscopia de Infrarrojo, Espectrometría de Masas, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C .

III. ANTECEDENTES

Un compuesto organometálico es aquel compuesto de coordinación en el que al menos un átomo de carbono se encuentra enlazado a un metal, la naturaleza del enlace puede ser covalente o iónica y la carga puede estar localizada o deslocalizada entre el átomo metálico y el átomo de carbono del grupo orgánico. Así los complejos organometálicos se caracterizan por el uso de ligandos aceptores π y metales en bajos estados de oxidación.

III. 1 CLASIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS.

Los compuestos organometálicos se pueden clasificar por dos métodos:¹

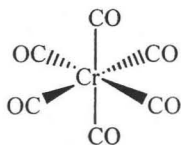
- a) Basándonos en la naturaleza del enlace.
- b) Describiendo el número de electrones disponibles a partir del ligante (Tabla 1).

Tabla 1: Electrones cedidos por distintos ligantes.

Donantes de 1 electrón	alquilos
Donantes de 2 electrones	olefinas
Donantes de 3 electrones	alilos
Donantes de 4 electrones	Dienos conjugados
Donantes de 5 electrones	Ciclopentadienilos
Donantes de 6 electrones	Trienos y arenos

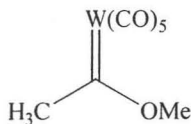
III.2 LIGANTES ORGANOMETÁLICOS

Los compuestos en los que el grupo orgánico es un donador σ y aceptor π son formados exclusivamente por los metales de transición en sus estados bajos de valencia y pueden citarse los complejos con isonitrilos, monóxido de carbono y carbenos (Figura 1).²



Hexacarbonilo
de cromo.

1



Metil metoxicarbena de
pentacarboniltungsteno (0).

2

Figura 1.

Otros compuestos organometálicos donde el grupo orgánico es donador σ , π y aceptor π , son formados particularmente por los metales de transición del grupo VI a VIII y se pueden mencionar los complejos como la sal de Zeise y el ferroceno (Figura 2).³

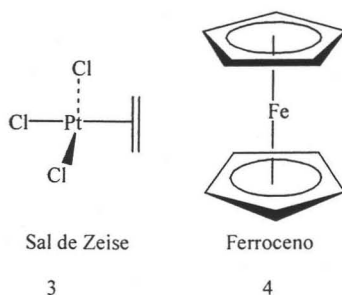


Figura 2.

III.2.1 CARBONILOS METÁLICOS

Los carbonilos de metales de transición son con frecuencia materiales de partida para la preparación de otros compuestos. El carácter del enlace Metal-CO, se explica considerando que para el CO la molécula libre tiene dos enlaces π tanto como un enlace σ uniendo a los dos átomos y además un par solitario de electrones en un orbital p en el carbono. La donación de el último a un átomo metálico ocasiona la condición de enlace dibujada en la figura 3.⁴

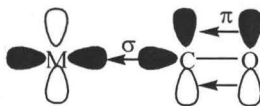


Figura 3: Enlace σ entre un átomo metálico y un carbonilo, enlace π entre el átomo de carbono y el átomo de oxígeno.

Si M es un metal de transición, un orbital lleno d del metal puede ahora superponerse con un orbital vacante π^* del grupo carbonilo (Figura 4) y a esto se le conoce como retrodonación.⁵ Estos ligantes no solo pueden ser sustituidos por un amplia variedad de ligantes si no que los compuestos carbonilo que quedan, frecuentemente estabilizan la molécula con respecto a la oxidación y a la descomposición térmica.

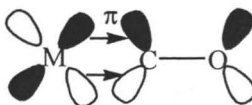
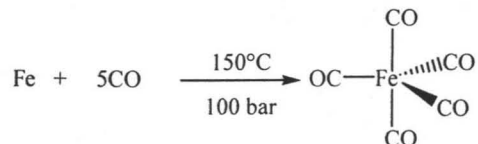


Figura 4: Enlace π entre un átomo metálico y un carbonilo.

Además los grupos CO, pueden utilizarse como una prueba de la estructura electrónica y molecular del compuesto al que pertenecen, tal información se puede obtener con la frecuencia e intensidad de los modos de vibración de tensión de enlace C-O que aparece en la región de infrarrojo.

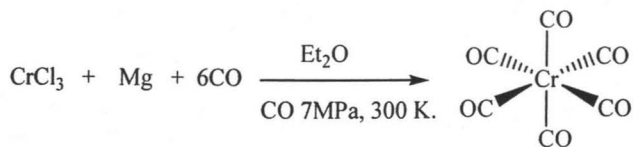
Los métodos mas simples para sintetizarlos son:⁶

a) Por la reacción directa del metal con CO.



Esquema 1.

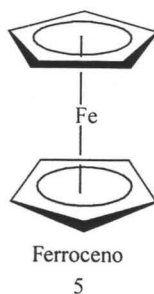
b) Por carbonilación reductiva.



Esquema 2.

III.2.2 FERROCENO

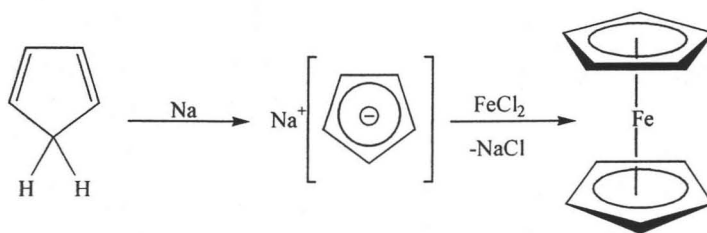
El ferroceno fue el primer derivado organometálico de hierro, sintetizado por Kealy y Pauson en 1951,⁷ pero su estructura correcta fue esclarecida por Wilkinson y Ernest Fischer de manera independiente en 1975 (Figura 5).⁸

**Figura 5.**

Las siguientes características lo hacen un ligante excepcional en química organometálica.⁹

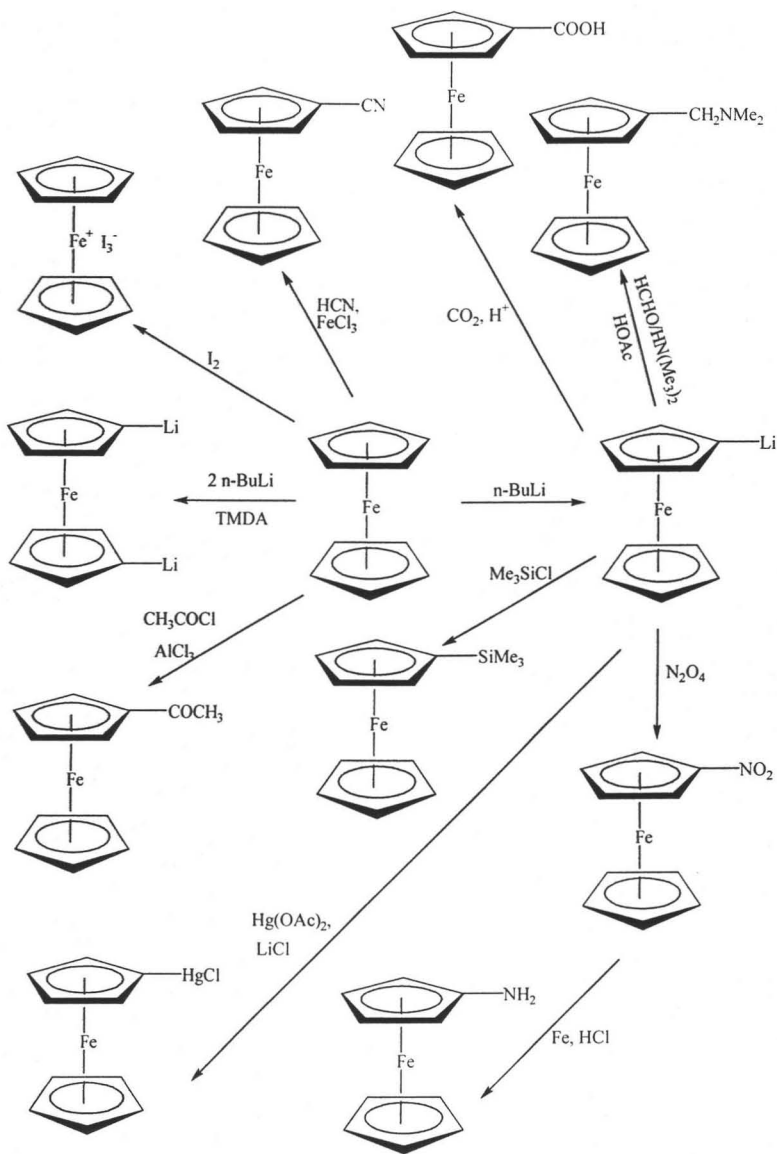
1. Ambos anillos ciclopentadienilos, tienen una estructura rígida, la cual puede ser utilizada para síntesis de compuestos quirales.
2. Presenta quiralidad planar, al ser introducidos dos grupos funcionales diferentes en un mismo anillo de ciclopentadienilo.
3. Su volumen es un factor importante en cuanto estereo y enantioselectividad.
4. La carga parcial negativa de los anillos de ciclopentadienilo le dan propiedades donadoras.
5. El ferroceno es termodinámicamente estable, tolera el oxígeno y la humedad.
6. Es un compuesto de bajo costo y fácilmente asequible.

El ferroceno se puede sintetizar a partir de ciclopentadienilo y Fe^0 a altas temperaturas, mediante el uso de aminas, pero uno de los reactivos de uso común en la síntesis de complejos tipo sándwich es el ciclopentadienuro sódico, su formación se lleva a cabo por la acción de sodio sobre ciclopentadieno, de este modo reacciona con cloruro de hierro (haluro metálico) para formar el ferroceno (Esquema 3).¹⁰



Esquema 3: Síntesis del ferroceno a partir de ciclopentadienuro sódico.

Entre las reacciones más comunes del ferroceno podemos mencionar la acetilación, aminometalación, nitración, halogenación y metalación (Esquema 4).¹¹



Esquema 4.

III.3 CARBENOS

Una propiedad de los metales de transición es presentar múltiples estados de oxidación estabilizando a las moléculas que tienen tiempos cortos de vida media, como los nitrenos, carbocationes y carbenos. La estabilidad que da el metal de transición a los carbenos facilita su manipulación, con el objeto de ser caracterizados y estudiados. Además el metal puede considerarse un grupo protector, el cual a menudo puede eliminarse al momento de ser necesario.

Los compuestos que contienen un doble enlace metal carbono son denominados carbenos metálicos y a partir de la preparación del primer carbeno reportado por Fischer y Maasböl,¹² comenzó su evolución dentro de la química organometálica,¹³ ya que en la actualidad son utilizados en síntesis orgánica de ciclopropanos, ciclobutanonas y como sintones en síntesis orgánica.^{14,15,16}

III.3.1 CARBENOS ORGÁNICOS

Los carbenos orgánicos son moléculas inestables en las que un átomo de carbono se encuentra enlazado a dos sustituyentes (X y Y) y posee además un par de electrones libres, como por ejemplo el metileno. Frecuentemente los carbenos pueden encontrarse en dos estados energéticos diferentes: el estado de singulete, estructura análoga a un carbanión o en estado de triplete, estructura similar a un radical libre, (Figura 6).¹⁷

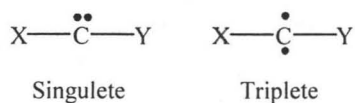


Figura 6.

El comportamiento químico de los carbenos orgánicos depende de la energía relativa de los diferentes estados en que se encuentre, de los sustratos y del método de generación. Dichos compuestos se pueden obtener mediante diazocompuestos, cetonas e hidrazonas,¹⁸ a partir de la inducción en condiciones térmicas o fotoquímicas y a partir de compuestos organometálicos.¹⁹

III.3.2 CARBENOS METÁLICOS.

Los carbenos metálicos son el resultado de la unión de un fragmento metálico y un carbeno orgánico (Figura 7), sus propiedades químicas dependen fundamentalmente de la naturaleza de los sustituyentes sobre el átomo de carbono divalente, o de la estructura del fragmento metálico, la naturaleza del metal, estado de oxidación, etc.

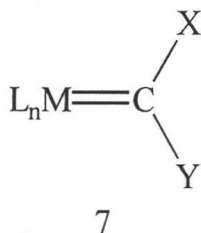


Figura 7.

Los complejos carbénicos, que se encuentran estabilizados por un metal de transición se clasifican en dos clases: los metal-carbeno o carbenos de Fischer²⁰ y los metal-alquilideno o carbenos de Schrock, aunque también se representan por los complejos carbénicos de Grubbs y de Osborn²¹ (Figura 8).

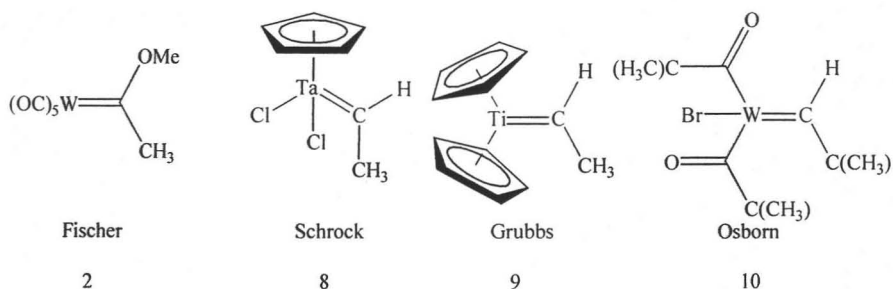


Figura 8: Clasificación de complejos carbénicos.

El siguiente apartado se enfoca en las diferencias de estos complejos carbénicos, pero dentro de sus semejanzas, podemos mencionar que ambos contienen un enlace metal-carbono de orden mayor de uno y el carbono carbénico tiende a aportar o a buscar electrones dependiendo del grado de enlace π entre el metal y los sustituyentes del carbono.²²

III.4 COMPLEJOS CARBÉNICOS:

III.4.1 METAL-ALQUILIDENOS

Los representantes de este tipo de complejos carbénicos son los carbenos de Schrock $[(Cp)_2(Me)Ta=CH_2]$, de Grubbs $[(Cp)_2Ti=CH_2]$ y de Osborn $[Br_2(tBuCH_2CO)_2W=CH(tBu)]$. Estos complejos se forman por la unión de:

- a) Un grupo CXY ($X = H, CH_3$ y $Y = H, CH_3, C(CH_3)_3$), el cual se encuentra en estado de triplete, es decir contiene dos electrones desapareados, uno de ellos se encuentra en un orbital s y el otro en un orbital p . El átomo de carbono divalente puede estar enlazado a dos radicales alquilo a dos átomos de hidrógeno o aun radical alquilo y a un átomo de hidrógeno.
- b) El fragmento organometálico, en donde el metal contiene dos orbitales d cada uno con un electrón desapareado, compromete generalmente a que se encuentre en estados de oxidación altos, estas características las pueden presentar metales como el Ta, Nb, etc. De esta manera se forma una doble ligadura covalente entre los dos fragmentos (Figura 9).

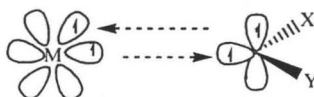


Figura 9: Naturaleza del enlace en los complejos metal-alquilidenos.

Como características principales estos carbenos, presentan una polarización en donde, la carga positiva es asignada al metal y la carga negativa al carbono carbénico, reaccionando en forma similar a un reactivo de Witting²³ y no contienen el heteroátomo típico (N, O y S) de los carbenos de Fischer.

III.4.2 METAL-CARBENOS

Los carbenos de Fischer, representan este grupo y se caracterizan por sufrir ataques nucleofílicos sobre el átomo del carbono carbénico. Los complejos metal-carbeno se forman por la combinación de:

- Un grupo CXY, donde el carbono se encuentra en estado de singlete, es decir el estado basal, presenta un orbital s con dos electrones y un orbital p vacío. Esta condición es necesaria cuando el carbono tiene como sustituyentes un heteroátomo (O, S o N) y un radical alquilo, arilo o dos halógenos (Figura 10).

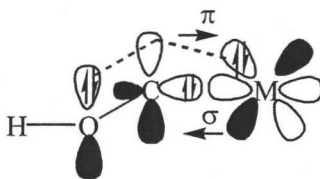


Figura 10: Enlace del tipo donador σ -aceptor π , en un sistema de retrodonación.²⁴

La estabilidad de los complejos metal-carbeno se explica en las estructuras de resonancia de la figura 11, esto se presenta debido a que el par de electrones del orbital sp^2 puede donarse al átomo metálico para formar un enlace σ y hay presente un orbital p^z vacío que acepta la densidad electrónica del metal, generando el enlace σ (12) y hay presente un orbital p^z vacío que acepta la densidad electrónica de los orbitales d llenos del metal, lo cual conlleva a la formación de un doble enlace $C=M$, a este fenómeno se le conoce como retrodonación. Los electrones sobre los orbitales p llenos del heteroátomo (O, N, o S) también pueden donarse para formar un doble enlace entre el átomo de carbono y el heteroátomo (13).

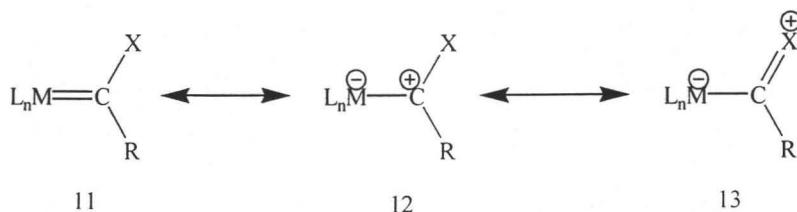


Figura 11: Estructuras de resonancia de los carbenos de Fischer.

El primer complejo carbénico caracterizado por rayos X fue el Fenil metoxicarbena de pentacarbonilcromo (0), (Figura 12). El carbono carbénico de este complejo tiene una hibridación sp^2 , las distancias entre sus sustituyentes, en especial en los heteroátomos son mas cortas en comparación con los enlaces simples.

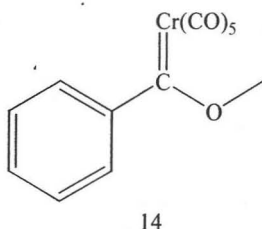


Figura 12: Fenil metoxicarbena de pentacarbonilcromo (0).

Al elucidar la estructura del Fenil metoxicarbena de pentacarbonilcromo (0) por difracción de rayos X, se observa que el carbono carbénico y los tres átomos unidos a él (cromo, carbono y oxígeno), son coplanares. La distancia entre el átomo de carbono carbénico y el átomo de cromo es de 2.05 Å, más pequeña que la distancia para un enlace simple C-Cr de 2.21 Å, pero más grande que el valor encontrado para un enlace simple C-Cr de 1.88 Å, lo que indica un cierto carácter de doble enlace entre el átomo del carbono carbénico y el metal que puede explicarse debido a la débil retrodonación entre los orbitales d llenos del cromo y el orbital p vacío del átomo del carbono carbénico.

La longitud de la unión entre el átomo de oxígeno y el átomo del carbono carbénico de 1.33 Å, es considerablemente más corta que la longitud de la unión entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono del metilo 1.46 Å, lo que indica un carácter parcial de doble enlace entre el átomo de oxígeno y el átomo del carbono carbénico (estructura de resonancia **13** de la figura 11), el grupo metilo es coplanar con el grupo carbeno y el ángulo C-O-CH₃ es de 121° en concordancia con un doble enlace parcial carbono carbénico-oxígeno (Figura 13).

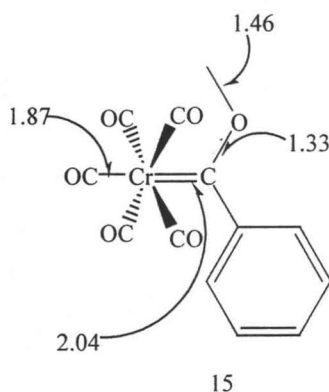
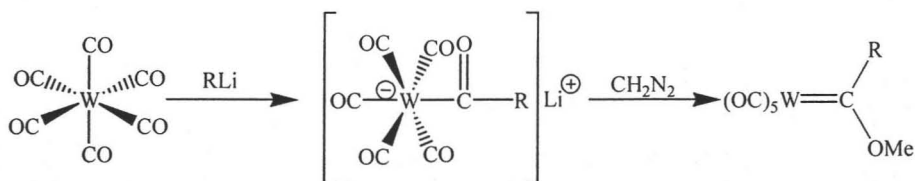


Figura 13: Distancias de enlace (Å) del Fenil metoxicarbonylo de pentacarbonilcromo (0).

III.5 SÍNTESIS DE CARBENOS DE FISCHER.

En 1964 Fischer y Maasböl realizaron la primer síntesis de un complejo metal-carbeno, como se muestra en el esquema 5, pero a través del tiempo se han logrado considerables mejoras en lo que respecta a la conveniencia y alcance en el campo de la síntesis, remplazando al diazometano por otros agentes alquilantes, como las sales de triflato o de trimetil oxonio.²⁵

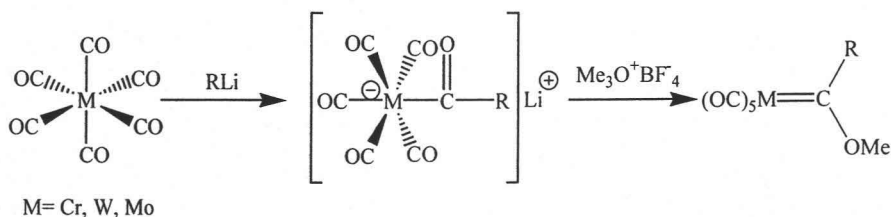


Esquema 5: Síntesis del primer carbeno de Fischer.

Actualmente se utilizan básicamente tres métodos en la síntesis de carbenos de Fischer:

- Transformación de un enlace metal-carbono ya existente.
- La adición de un carbeno precursor a un complejo metálico de coordinación insaturada.
- La modificación de un complejo carbénico.

La adición de un compuesto organolitado a un carbonilo metálico (método a) es el método de mayor importancia, en particular debido a la gran cantidad de carbonilos metálicos comercialmente disponibles que pueden ser usados como reactivos. En esta ruta de síntesis un ligante carbonilo es convertido en un ligante alcoxi o ariloxycarbeno por adiciones sucesivas de un nucleófilo y un electrófilo (Esquema 6).



Esquema 6: Adiciones sucesivas de un nucleófilo (RLi) y un electrófilo ($\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$) a un carbonilo metálico.²⁶

La reactividad general de los carbenos de Fischer se ilustra en la figura 14.

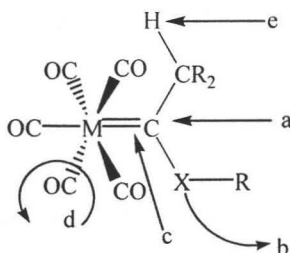


Figura 14: Reactividad de los carbenos de Fischer.

Así, los carbenos de Fischer pueden ser susceptibles a ataques nucleofílicos sobre el átomo del carbono carbénico (electrófilo) ruta **a**. En contraste, los reactivos electrofílicos pueden reaccionar con el heterátomo del carbeno ruta **b**. Pueden presentar desplazamiento del ligante carbénico, por métodos oxidativos y reductivos, o por reacciones de inserción de una molécula insaturada ruta **c**. La ruta **d** nos indica que se puede liberar un ligante CO mediante procedimientos térmicos, fotoquímicos o químicos generando un sitio vacante de coordinación, el cual puede ser ocupado por otro ligante. Los aniones correspondientes, se pueden generar con tratamiento con bases fuertes, dado que los hidrógenos en posición α al carbono carbénico presentan carácter ácido, ruta **e**.

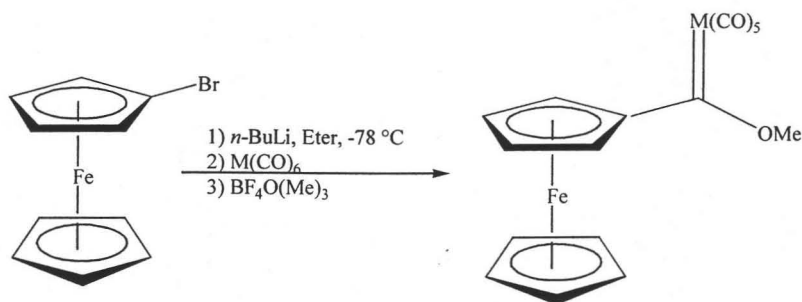
Las reacciones que presentan los carbenos de Fischer son atribuidas en gran medida a las diferentes estructuras de resonancia, discutidas con anterioridad (Figura 11). Estas reacciones se pueden clasificar, según la participación de la función carbénica:

- a) Si el enlace metal carbono, interviene directamente en la reacción dando lugar a la formación de enlaces carbono-carbono y a una nueva funcionalidad orgánica. Estas reacciones se llevan a cabo en la esfera de coordinación del metal formando productos con una alta enantio, estereo y regioselectividad.^{27,28}

Si las reacciones se realizan fuera de la función carbénica, la cual permanece intacta, como por ejemplo la condensación aldólica,²⁹ la reacción de alquilación³⁰ y reacciones de Diels-Alder.³¹

III.5.1 SÍNTESIS DE FERROCENILCARBENOS DE FISCHER.

El método más general para preparar los ferrocenilcarbénos de Fischer, consiste en la reacción de Bromoferroceno³² o Cloruro de ferrocenilmercurio,³³ con *n*-BuLi, enseguida la adición del carbonilo metálico y la posterior alquilación con $\text{Me}_3\text{O}^+\text{BF}_4$, obteniéndose de esta forma un rendimiento del 47% (Esquema 7).³⁴



M: Cr, W, Mo

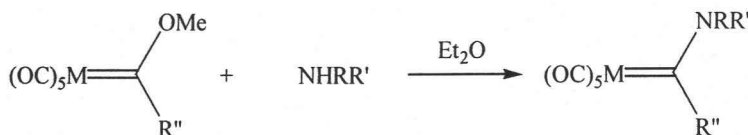
Esquema 7: Síntesis de Ferrocenilcarbénos de Fischer.

Se han logrado grandes avances en lo que respecta a la síntesis de estos compuestos, preparando el ferrocenilitio a partir de la reacción del ferroceno con *t*-BuLi, obteniéndose rendimientos del 70%.³⁵ El estudio de los derivados del ferroceno ha crecido debido a que algunas sales de ferroceno han mostrado actividad antitumoral,^{36,37,38} en la actualidad los ferrocenilcarbénos son utilizados en síntesis orgánica en la preparación de ciclobutanonas, cetoésteres y furanos.^{39,40,41}

III.6 SÍNTESIS DE AMINOCARBENOS.

Los complejos aminocarbénicos se conocen desde hace tiempo y son fáciles de preparar, hasta ahora se han aplicado como sintones, en la síntesis de β -lactamas monocíclicas análogas a la penicilina, las cuales muestran importantes propiedades biológicas.⁴²

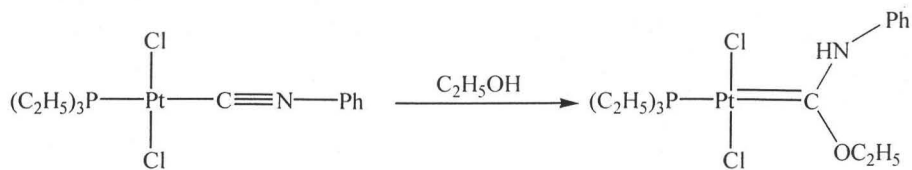
Los complejos aminocarbénicos se forman a partir de la reacción de sustitución nucleofílica de los carbenos con amoniaco, aminas primarias e incluso con aminas secundarias (Esquema 8).⁴³



M= Cr, W, Mo
 R= Alquilo, arilo
 R'= R''= Alquilo o hidrógeno.

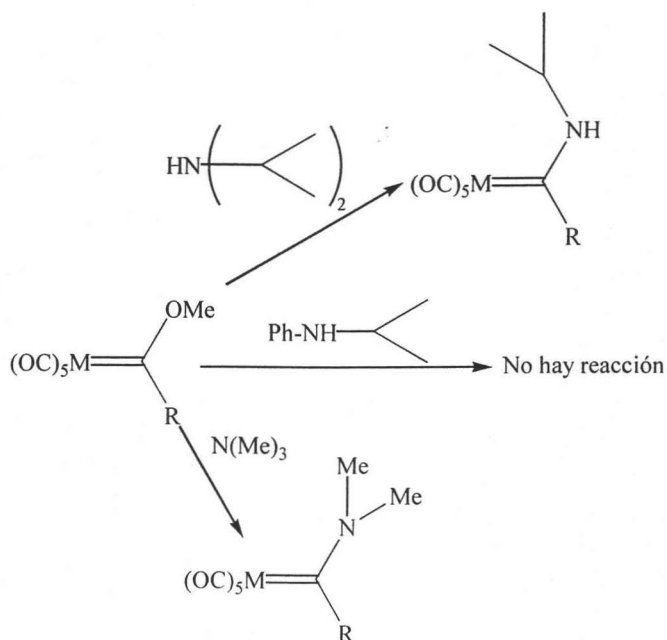
Esquema 8: Síntesis de complejos aminocarbénicos.

Pero no solo se han utilizado aminas para obtener estos complejos, también se pueden preparar por medio de la adición de un alcohol a un complejo de isocianuro (Esquema 9).⁴⁴



Esquema 9.

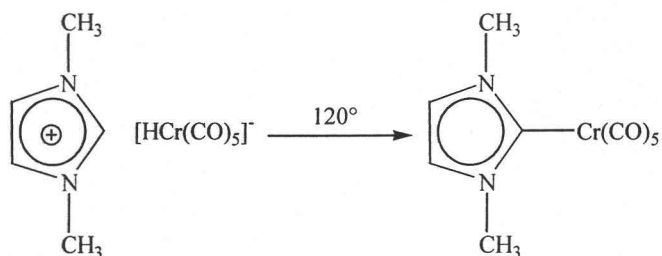
El factor estérico es determinante en la utilización de aminas secundarias, ocasionando que en algunos casos el heterátomo pierda un radical alquilo, dando lugar a un aminocarbeno distinto al esperado o sencillamente no se lleva a cabo la reacción (Esquema 10).



Esquema 10: Influencia estérica en las aminas secundarias.

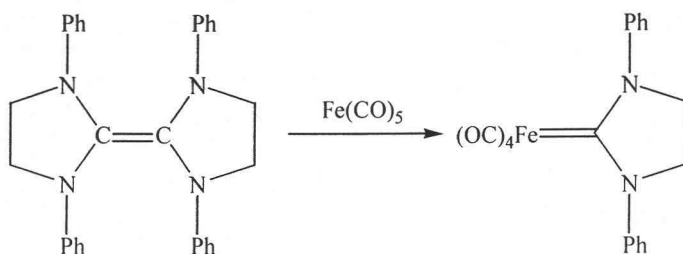
Existen distintas propuestas para sintetizar complejos aminocarbénicos del tipo $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{CR}(\text{NR}'\text{R}'')$, dentro de éstas podemos mencionar tres métodos:

- a) Utilizando 1,3-Dimetilimidazol-hidrogen-pentacarbonilcromo (II) (Esquema 11).⁴⁵



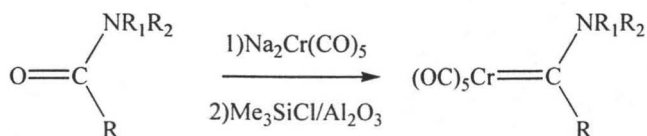
Esquema 11.

- b) A partir de olefinas ricas en electrones (Esquema 12).⁴⁶



Esquema 12.

- c) Al hacer reaccionar $\text{Na}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ con sales de Vilsmeier, amidas y un agente deshidratante (Esquema 13).^{47,48}



$\text{R}=\text{R}_1=\text{R}_2=\text{H}$, alquilo o fenilo.

Esquema 13.

Realizando una comparación de los aminocarbenos con los alcóxicarbenos, podemos decir que existe una donación mayor del par libre de electrones del nitrógeno hacia el carbono carbénico, lo que ocasiona que la fuerza de enlace entre los ligantes CO y el centro metálico aumente y como consecuencia se dificulta la sustitución de los carbonilos metálicos por otros ligantes, disminuyendo la reactividad de los aminocarbenos,⁴⁹ dichos compuestos tienen isomería E y Z. La barrera rotacional entre el enlace C-N de la figura 15 es del orden de 25 Kcal/mol,⁵⁰ mientras que para los isómeros geométricos de la figura 16 se sabe que la energía de activación para la interconversión es de 12.4 Kcal/mol.⁵¹

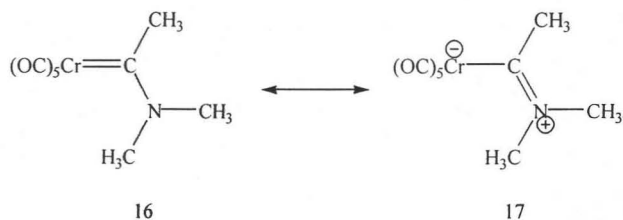


Figura 15: Formas de resonancia de un aminocarbena de cromo.

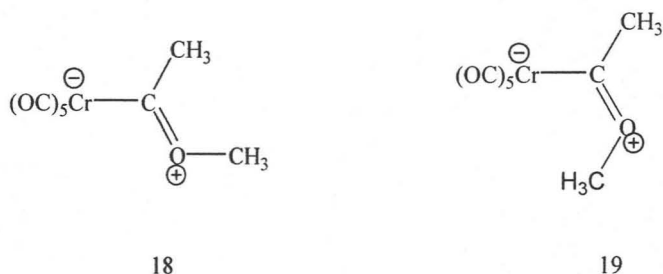
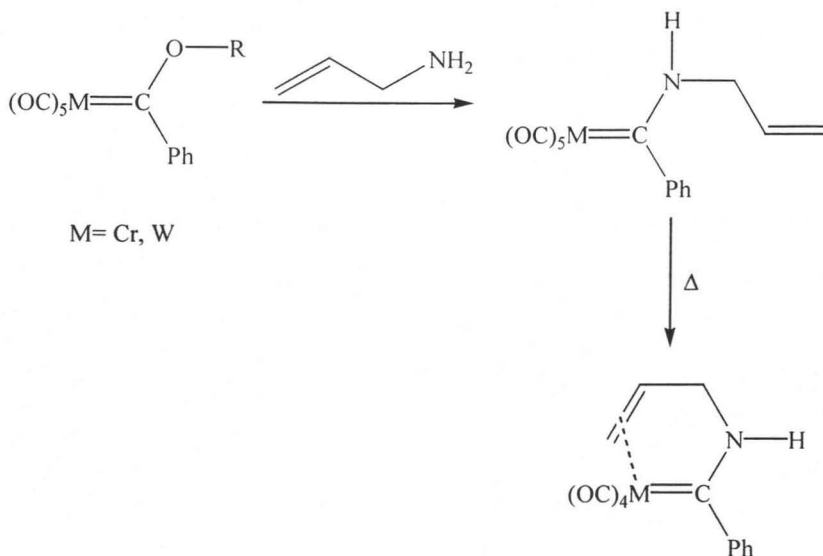


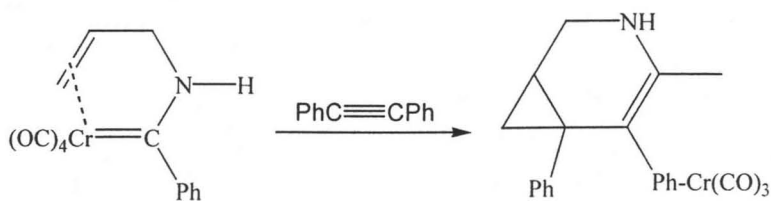
Figura 16: Isómeros geométricos de un metoxicarbena de cromo.

III. 6.1 REACTIVIDAD DE LOS AMINOCARBENOS

Entre los grupos de investigación que más han contribuido a la química de complejos aminocarbénicos se encuentra el de Rudler y colaboradores.⁵² En uno de sus reportes describen la síntesis de aminocarbénicos de cromo, tungsteno y derivados de la Alilamina (Esquema 14) los cuales al ser complejos bidentados, se utilizan como modelos para la reacción de ciclopropanación intramolecular (Esquema 15).⁵³



Esquema 14.



Esquema 15.

En el siguiente capítulo se abordara la síntesis de nuevos aminocarbenos de Fischer, estos compuestos se plantean a futuro para utilizarse en reacciones de coordinación y polimerización.

IV. PARTE EXPERIMENTAL.

Reactivos y aparatos

En la realización de este trabajo se utilizaron reactivos marca Aldrich, grado reactivo analítico. Los disolventes se destilaron previamente a su uso, además el THF (Tetrahidrofurano) y el éter fueron secados con sodio metálico y benzofenona como indicador. El material de vidrio se seco en una estufa a 150°C. La purificación de los compuestos se llevó a acabo por cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice (malla 70-230), alúmina neutra y diversos disolventes como fase móvil. Para la cromatografía en capa fina (ccf) se utilizaron cromatofolios de alumina Alugram Sil G/UV254 de 0.54 mm de espesor, cámara de UV modelo UVGL-85 y vapores de yodo como reveladores.

En la evaporación de los disolventes se utilizó un rotavapor marca Büchi modelo R114 con un baño térmico de la misma marca modelo B-480, acoplado a una bomba marca Marvac Scientific Manufacturing Co. Modelo B2, como fuente de vacío.

La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro JEOL JMSAX505 usando la técnica de impacto electrónico a un potencial de ionización de 70 eV. Los espectros de infrarrojo se elaboraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283B utilizando discos de KBr.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C se realizaron en un espectrómetro JEOL eclipse GX300 (300 MHz), utilizando como disolventes cloroformo deuterado y tetrametilsilano como referencia interna.

La determinación de los puntos de fusión para cada uno de los compuestos se hizo empleando un aparato MEL-TEMP II y no están corregidos. La cuantificación del rendimiento de las reacciones se realizó mediante el peso de los productos purificados utilizando una balanza analítica OHAUS modelo Explorer.

IV.1 METODOLOGÍA GENERAL.

1) Síntesis de Etoxi ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (0).

En un matraz de bola de 100 mL previamente seco, se pesó el Ferroceno (2.5 gr, 13.43 mmol), se agregaron 15 mL de THF anhidro y se purgó en línea de vacío con nitrógeno por 15 minutos en agitación constante. Con una jeringa gota a gota se adicionaron 8 mL (13.6 mmol) de *ter*-Butilitio (1.7 M) a una temperatura de 0° C. Terminado este proceso, se dejó en agitación durante 10 minutos a 0° C y 5 minutos a temperatura ambiente.

Previamente en un matraz bola de 250 mL completamente seco, se pesó Hexacarbonilo de cromo (1.5 gr, 6.8 mmol) y 15 mL de THF, este se purga con atmósfera de nitrógeno durante 15 minutos.

La solución de ferrocenilítio se adiciona al matraz que contiene el Hexacarbonilo de cromo mediante una cánula, finalizada la adición se protege el matraz de reacción de la luz y se deja agitando bajo atmósfera de nitrógeno por 3 horas.

La solución resultante se colocó a una temperatura de 0° C y se agrega hielo y tetrafluoroborato de trietiloxonio (2.58 gr, 13.57 mmol); se conservó la agitación por 5 minutos, posteriormente se realizaron extracciones sucesivas con diclorometano, el extracto orgánico fue secado con NaSO₄ anhidro y se concentró este último por destilación a presión reducida hasta sequedad, el producto se purificó por cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano. Se obtuvieron 1.89 gr de un polvo color morado oscuro, que corresponde a un rendimiento del 65% con un punto de fusión de 129-130° C.

2) Síntesis de Etoxi ferrocenilcarbena de pentacarboniltungsteno (0).

La síntesis de este compuesto así como su purificación se desarrolló igual al inciso 1) del procedimiento experimental, utilizando 1.5 gr (4.26 mmol) de Hexacarbonilo de tungsteno. Se registró un peso de 0.9 gr de un polvo color morado obscuro, que corresponde a un rendimiento del 66% con un punto de fusión de 158° C.

3) Síntesis de Alilamino ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (0).

En un matraz de bola de 50 ml, se peso el Etoxi ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (0) (0.3 gr, 0.68 mmol), se adicionó 15 mL de éter anhidro y se purgó en la línea de vacío con nitrógeno por 5 minutos posteriormente se añadió Alilamina (0.1 mL, 1.33 mmol). Finalizado el proceso se protege el matraz de la luz y se deja en agitación constante durante 6 horas.

La solución resultante se concentró por destilación a presión reducida hasta sequedad con una temperatura de 25° C. El producto se purificó por cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria alúmina y como fase móvil hexano/acetato de etilo en una proporción de 97:3. Se registró un peso de 0.27 gr de un sólido color naranja, que corresponde a un rendimiento del 88% con un punto de fusión de 154-155° C.

4) Síntesis de Alilamino ferrocenilcarbeno de pentacarboniltungsteno (0).

La síntesis de este compuesto se desarrollo igual al inciso 3) del procedimiento experimental, partiendo de 0.5 gr (0.88 mmol) del carbeno correspondiente y 0.26 mL (3.5 mmol) de Alilamina. La purificación se llevo a acabo mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria alúmina y como fase móvil hexano/acetato de etilo en una proporción de 97:3.

Se registró un peso de 0.3 gr de un sólido color rojo naranja, correspondiente a un rendimiento del 65%, con un punto de fusión de 117-118° C.

5) Síntesis de 2-(1-Ciclohexenil)etilamino ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (0).

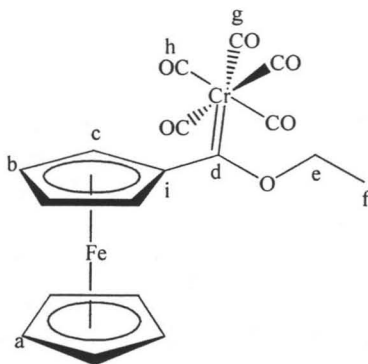
Al igual que en el inciso 3) del procedimiento experimental, se utilizaron 0.5 gr (1.15 mmol) del carbeno correspondiente y 0.5 mL (3.4 mmol) de 2-(1-Ciclohexenil)etilamina. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria alúmina y como fase móvil hexano/acetato de etilo en una proporción de 98:2. se registró un peso de 0.55 gr de un sólido color naranja, correspondiente a un 93% de rendimiento, con un punto de fusión de 65-66° C.

6) Síntesis de 2-(1-Ciclohexenil)etilamino ferrocenilcarbena de pentacarboniltungsteno (0).

Como en el inciso 3) del procedimiento experimental, en la síntesis de este compuesto se emplearon 0.5 gr (0.88 mmol) del carbena conveniente y 0.4 mL (2.64 mmol) de 2-(1-Ciclohexenil)etilamina. Para su purificación se utilizó la técnica de cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria alúmina y como fase móvil hexano/acetato de etilo en una proporción de 98:2, obteniendo un peso de 0.34 gr de un sólido color naranja, correspondiente a un 61% de rendimiento con un punto de fusión de 78-80°C.

V. RESUMEN ESPECTROSCÓPICO.

Etoxi ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (0).



Compuestò I.

Fórmula molecular: $C_{18}H_{14}CrFeO_6$

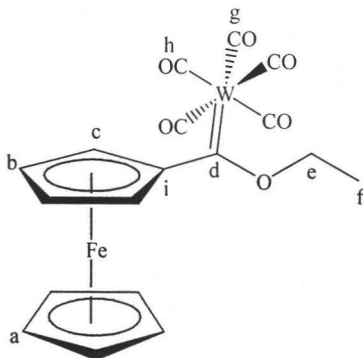
Peso molecular: 434.15 g/mol

Punto de fusión: 129-130° C.

Color: morado oscuro

IR: (KBr) cm^{-1} : 2053, 1905 (Cr-CO)EM-FAB⁺ (70 eV) m/z: 434 [M^+], 378 [(M^+-2CO)], 350 [(M^+-3CO)], 322 [(M^+-4CO)].RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ: 5.00 (s, 4H, H_{c ó b} y H_e), 4.77 (s, 2H, H_{b ó c}), 4.22 (s, 5H, H_a), 1.60 (s, 3H, H_f).RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ: 329.6 (C_d), 223.0 (C_h), 217.3 (C_g), 93.6 (C_i), 75.5 (C_e), 74.5 (C_{c ó b}), 72.3 (C_{c ó b}), 70.6 (C_a), 15.5 (C_f).

Etoxi ferrocenilcarbeno de pentacarboniltungsteno (0).



Compuesto II.

Fórmula molecular: $C_{18}H_{14}FeO_6W$

Peso molecular: 565.99 g/mol

Punto de fusión: 158° C.

Color: morado oscuro

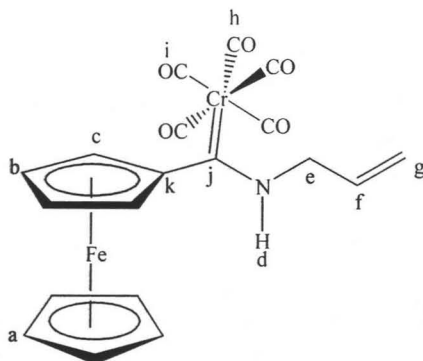
IR: (KBr) cm^{-1} : 2061, 1955 (W-CO), 1895 (W-CO)

EM-EI⁺ (70 eV) m/z: 565 [M⁺], 510 [(M⁺-2CO)], 482 [(M⁺-3CO)+1], 425 [(M⁺-5CO)], 397 [(M⁺-5CO-Et)+1].

RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ: 4.98 (s, 2H, H_{c ó b}), 4.88-4.83 (m, 4H, H_{b ó c}, H_e), 4.25 (s, 5H, H_a), 1.58 (s, 3H, H_f).

RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ: 304.3 (C_d), 202.5 (C_h), 198.0 (C_g), 95.2 (C_i), 78.1 (C_e), 75.0 (C_{c ó b}), 73.3 (C_{c ó b}), 70.8 (C_a), 15.4 (C_f).

Alilamino ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (0).



Compuesto III.

Fórmula molecular: $C_{19}H_{15}CrFeNO_5$

Peso molecular: 445.19 g/mol

Punto de fusión: 154-155° C.

Color: naranja

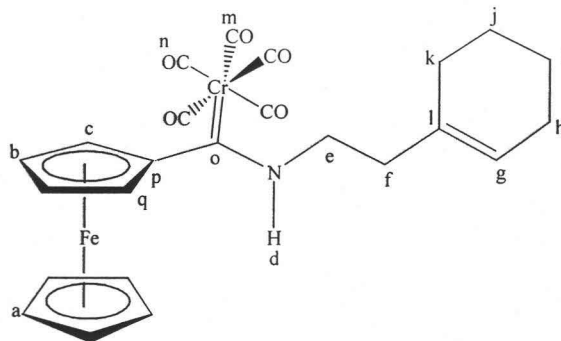
IR: (KBr) cm^{-1} : 3332(NH), 2051, 1900.0 (Cr-CO)

EM-FAB⁺ (70 eV) m/z: 445 [M^+], 417 [(M^+-CO)], 361 [(M^+-3CO)], 333 [(M^+-4CO)], 305 [(M^+-5CO)].

RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ: 9.47 (s, 1H, H_d), 6.14 (s, 1H, H_f), 5.51 (s, 2H, H_g), 4.71 (s, 2H, H_e), 4.49 (s, 4H, H_{c_yb}), 4.21 (s, 5H, H_a).

RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ: 272.6 (C_j), 223.5 (C_i), 217.7 (C_h), 132.21 (C_f), 120.4 (C_g), 98.9 (C_k), 70.4 (C_{c_ob}), 69.6 (C_a), 68.6 (C_{c_ob}), 55.3 (C_e).

2-(1-Ciclohexenil)etilamino ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (0).



Compuesto IV.

Fórmula molecular: $C_{24}H_{23}CrFeNO_5$

Peso molecular: 512.83 g/mol

Punto de fusión: 65-66° C.

Color: naranja

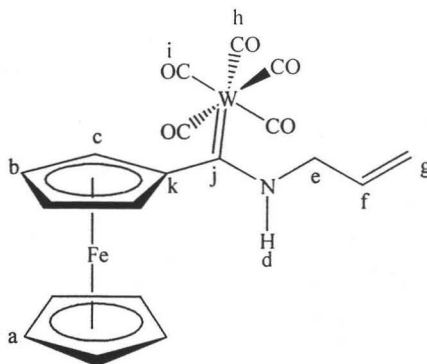
IR: (Película) cm^{-1} : 2926, 2051, 1970 (Cr-CO), 1914 (Cr-CO).

EM-EI⁺ (70 eV) m/z: 513 [M⁺], 457 [(M⁺-2CO)], 429 [(M⁺-3CO)], 401 [(M⁺-4CO)], 321 [(C₁₃H₁₁CrFeO₂)].

RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ: 9.32 (s, 1H, H_d), 5.76 (s, 1H, H_g), 4.43 (s_{ancho}, 2H, H_{c ó b}), 4.18 (s, 2H, H_{c ó b}), 4.16 (s, 5H, H_a), 4.10 (s, 2H, H_e), 2.51 (s, 2H, H_f), 2.15 y 2.07 (m, 4H, H_{h y k}), 1.69 (m, 4H, H_{i y j}).

RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ: 270.7 (C_o), 223.6 (C_n), 217.9 (C_m), 134.1 (C_l), 125.4 (C_g), 97.7 (C_p), 70.4 (C_{c ó b ó q}), 69.8 (C_{c ó b ó q}), 69.5 (C_a), 68.7 (C_{c ó b ó q}), 49.6 (C_e), 37.7 (C_f), 27.8 (C_k), 25.5 (C_i), 22.7 (C_j), 22.3 (C_h).

Alilamino ferrocenilcarbeno de pentacarboniltungsteno (0).



Compuesto V.

Fórmula molecular: $C_{19}H_{15}FeNO_5W$

Peso molecular: 577.02 g/mol

Punto de fusión: 117-118° C.

Color: rojo-naranja

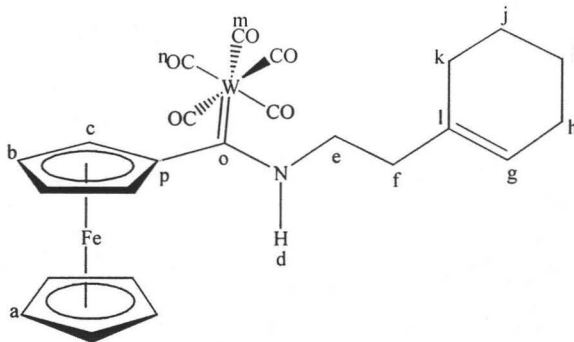
IR: (KBr) cm^{-1} : 3317 (NH), 2059 (W-CO), 1903.22 (W-CO), 1869.29 (W-CO).

EM-FAB⁺ (70 eV) m/z: 577 [M^+], 493 [(M^+-3CO)], 465 [(M^+-4CO)].

RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ: 9.00 (s, 1H, H_d), 6.08 (s, 1H, H_f), 5.48 (s, 2H, H_g), 4.60 (s, 2H, H_e), 4.54 (s, 4H, H_{c_yb}), 4.22 (s, 5H, H_a).

RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ: 251.6 (C_j), 203.3 (C_i), 198.6 (C_h), 132.1 (C_f), 120.2 (C_g), 96.9 (C_k), 77.3 (C_{c_ob}), 71.1 (C_a), 69.85 (C_{c_ob}), 57.6 (C_e).

2-(1-Ciclohexenil)etilamino ferrocenilcarbena de pentacarboniltungsteno (0).



Compuesto VI.

Fórmula molecular: $C_{24}H_{23}FeNO_5W$

Peso molecular: 645.15 g/mol

Punto de fusión: 78.7- 80° C.

Color: naranja

IR: (Película) cm^{-1} : 2927.7, 2857, 2059, 1967.6 (W-CO), 1909 (W-CO).

EM-EI⁺ (70 eV) m/z: 645 [M^+], 589 [(M^+-2CO)], 321 [$(C_9H_{14}NW+1)$].

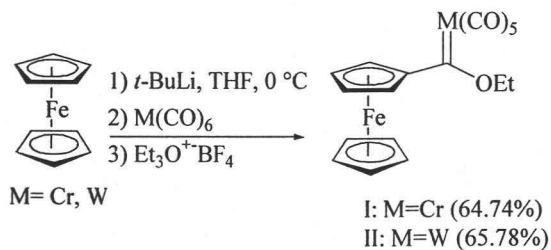
RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ: 8.95 (s, 1H, H_d), 5.73 (s, 1H, H_g), 4.5 (s, 4H, H_c y b), 4.21 (s, 5H, H_a), 3.90 (s, 2H, H_e), 2.46 (s, 2H, H_f), 2.14 y 2.04 (d, 4H, H_h y k), 1.68 (m, 4H, H_i y j).

RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ: 250.2 (C_o), 203.0 (C_n), 198.8 (C_m), 134.2 (C_l), 125.5 (C_g), 96.6 (C_p), 73.5 (C_{c ó b}), 71.2 (C_{c ó b}), 70.1 (C_a), 51.93 (C_c), 37.5 (C_f), 29.78 (C_k), 27.3 (C_i), 25.5 (C_j), 22.7 (C_h).

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

VI.1 SÍNTESIS Y PURIFICACIÓN DE ETOXI FERROCENILCARBENO DE PENTACARBONILCROMO Y TUNGSTENO (0).

En el grupo de investigación dirigido por el Dr. Cecilio Álvarez y el Dr. José Gpe. López, se han llevado a cabo distintos métodos para sintetizar ferrocenilcarbenos de Fischer y han encontrado que la adición gota a gota y a 0°C del compuesto litiado a una suspensión de ferroceno influye notoriamente en una mayor formación del monoanión de ferroceno y con lo anterior se mejoran los rendimientos obtenidos (Esquema 16).⁵⁴



Esquema 16: Síntesis de ferrocenilcarbenos de Fischer.

Así los Etoxi ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo y tungsteno (0), se purificaron mediante cromatografía en columna utilizando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano.

Durante la purificación, la primera fracción que eluye es ferroceno, una segunda corresponde al carbeno de interés en un 65% (para cromo (0)) y 66% (para tungsteno (0)) de rendimiento.

En el análisis de los espectros de infrarrojo (Espectro 1 y 7) del compuesto **I** y **II** de la figura 15 se identificaron con rapidez las bandas correspondientes en 2053 y 1905 cm^{-1} , para el primero y en 1955 y 1894 cm^{-1} para el segundo, características de carbonilos metálicos.

Mientras que en los espectros de masas de ambos compuestos (Espectro 2 y 8) se muestra el ión molecular de **I** en 434 m/z , el cual corresponde al peso molecular del compuesto esperado, además a partir de este fragmento se observa la pérdida sucesiva de carbonilos hasta llegar al pico base en 322 m/z . De igual manera se localizó el ión molecular para el compuesto **II** en 565 m/z , que corresponde al peso molecular del compuesto deseado y además de este fragmento se observa el pico base en 369 m/z .

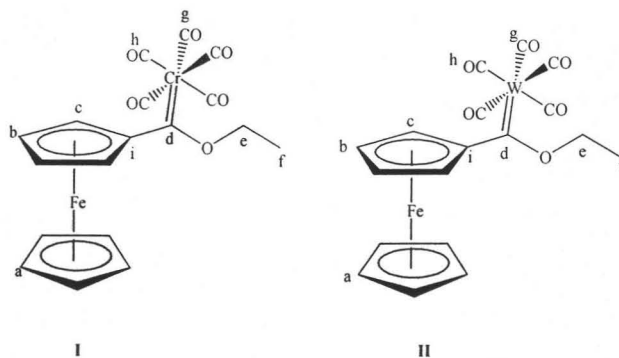


Figura 15.

En el espectro de RMN ^1H (Espectro 3) del compuesto I (Figura 15) se muestra un singlete en 1.6 ppm que integra para los hidrógenos del grupo metilo (H_f), en 4.22 ppm se distingue una señal simple que integra para cinco protones, correspondientes a los átomos de hidrógeno del ciclopentadienilo que no está sustituido (H_a).

En 4.76 ppm se observa un singlete que integra para dos hidrógenos y que se identifican como los protones del ciclopentadienilo monosustituido (H_b ó H_c), en 5.0 ppm se puede ver una señal simple que integra para cuatro protones, cada uno fue asignado para los átomos de hidrógeno del ciclopentadienilo monosustituido (H_c ó H_b) y el metileno del grupo etoxi (H_e), esta asignación se confirmó mediante un experimento de correlación heteronuclear HETCOR (Espectro 5).

De forma análoga al compuesto **I** se puede observar en el espectro de RMN ^1H (espectro 9) del compuesto **II**, que los desplazamientos de los hidrógenos no varían de forma significativa.

En los espectros de RMN ^{13}C (Espectro 4 y 10) del compuesto **I** y **II** respectivamente se muestran los desplazamientos característicos de un carbono de Fischer, los cuales como se sabe dependen del metal, en este caso se trata de cromo y tungsteno. Para **I** (Figura 15) se aprecia en 329.6 ppm una señal la cual corresponde al carbono carbénico; mientras que para **II** esta señal se encuentra más desplazada hacia campo alto (304.3 ppm); tomando en cuenta que en ambos compuestos hay dos carbonilos apicales, contra tres ecuatoriales, se asigna respectivamente la señal más grande (217.3 ppm (**I**) y 198 ppm (**II**)) a los carbonos ecuatoriales y la señal más pequeña (223.3 ppm (**I**) y 202.5 (**II**)) a los carbonos apicales. La señal atribuida al carbono *ipso* al carbono carbénico se ve a un campo más bajo en **II** (95.2 ppm) que en **I** (93.6 ppm).

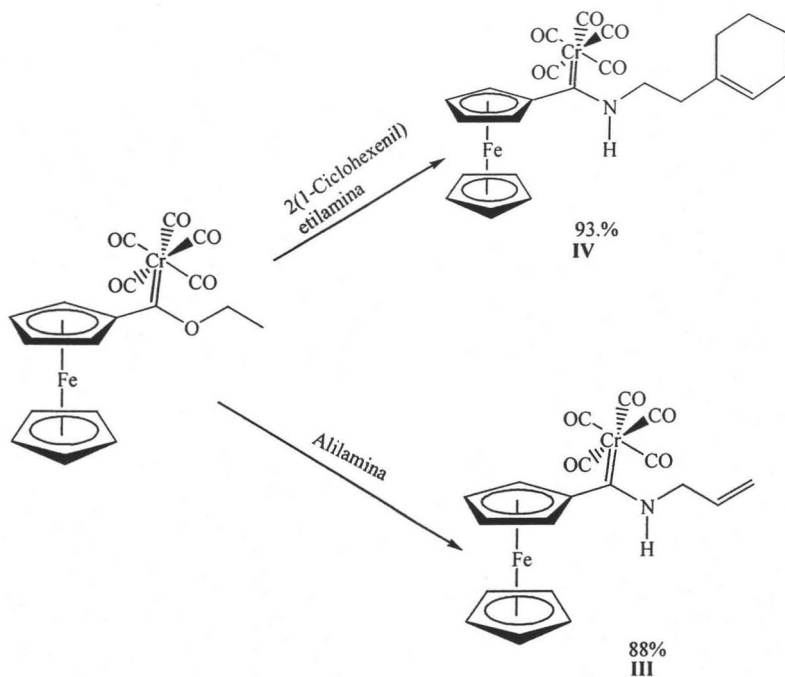
Para el compuesto **I**, en 75.5 ppm se identifica una señal perteneciente al metileno, lo cual se corrobora con un experimento DEPT (Espectro 6). En 74.5 y 72.3 ppm se pueden ver dos señales que se deben a los carbonos del ciclopentadienilo monosustituido, los cuales no son diferenciables entre si, en 70.6 ppm se indica una señal asignada a los carbonos del ciclopentadienilo que no esta sustituido y por último en 15.5 ppm se aprecia una señal debida al carbono del grupo metilo.

En comparación con los desplazamientos del párrafo anterior, los desplazamientos del compuesto **II** son muy semejantes , por lo que ya no serán mencionados.

Con la ayuda de los experimentos HETCOR (Espectro 5 y 11) se puede distinguir la correlación de las señales de hidrógeno con sus correspondientes señales de carbono, confirmando las asignaciones realizadas, pero este experimento no logró ser de particular ayuda para la asignación de las señales correspondientes a los protones y carbonos asignados como c y b.

VI.2 REACCIÓN DEL ETOXI FERROCENILCARBENO DE PENTACARBONILCROMO (O) FRENTE A ALILAMINA Y 2(1-CICLOHEXENIL)ETILAMINA.

Para la síntesis de los aminocarbenos, las condiciones de reacción implicaron únicamente atmósfera de nitrógeno y agitación, dado que la sustitución del grupo etoxilo por las aminas se realiza rápidamente y de forma cuantitativa. Se obtuvieron distintos rendimientos dependiendo de la amina empleada (Esquema 17).



Esquema 17: Síntesis de los ferrocenilaminocarbomos de cromo (0).

La mezcla de reacción de los aminocarbomos sintetizados se purificó mediante cromatografía en columna con una fase estacionaria de alumina y como fase móvil distintas proporciones de Hexano/Acetato de etilo, donde se puede observar que el compuesto **III** tiene una mayor polaridad que el compuesto **IV** (Figura 16) debida a que la 2-(1-Ciclohexenil)etilamina tiene una cadena mas larga que la Alilamina.

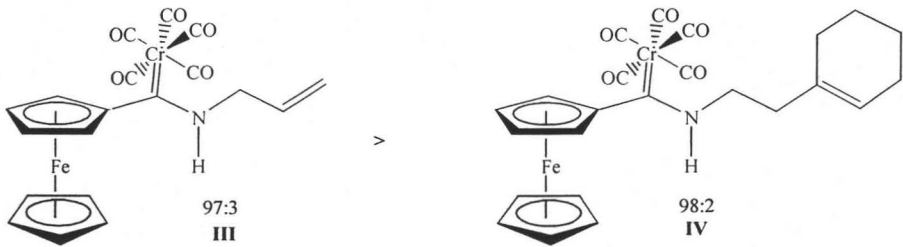


Figura 16: Orden en función de la polaridad observada en la columna cromatográfica de los compuestos con cromo.

En el espectro de infrarrojo (Espectro 13) del compuesto **III** (Figura 17) se distingue una banda en 3225 cm^{-1} de una amina secundaria y en 1900 cm^{-1} la banda que corresponde a la vibración de los carbonilos metálicos. En el espectro de masas se muestra (Espectro 14) en 445 m/z el ión molecular correspondiente al peso molecular del compuesto esperado, así como la pérdida sucesiva de cinco grupos carbonilo característica para este tipo de compuestos y en 267 m/z el pico base.

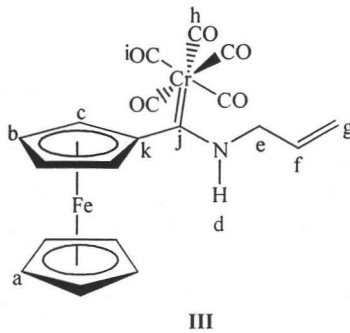


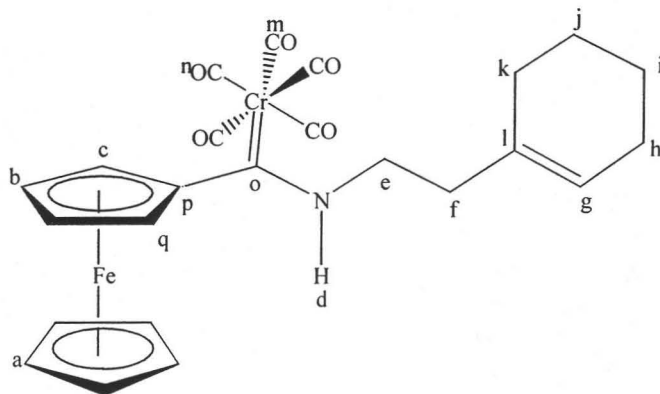
Figura 17.

A su vez el espectro de RMN ^1H (Espectro 15), se aprecia en 9.47 ppm un singulete que integra para un protón unido al nitrógeno el cual fue asignado como H_d , en 6.14 ppm se observa una señal simple que integra para un hidrógeno que corresponde a H_f y en 5.51 ppm se indica un singulete que integra para dos protones que pertenecen a H_g esta asignación se corroboró por un experimento HETCOR (Espectro 17). En 4.71 ppm se percibe una señal simple que integra para dos hidrógenos que fueron establecidos como H_e , en la señal correspondiente a 4.49 ppm se distingue un singulete que integra para cuatro protones correspondientes a $\text{H}_{c,y,b}$ no consiguiendo diferenciarse uno de otro con este experimento, por último en 4.21 ppm se ve una señal simple correspondiente a los hidrógenos del ciclopentadienilo que no se encuentra sustituido.

El espectro de RMN ^{13}C (Espectro 16), muestra una señal en 272.6 ppm relacionada al carbono carbénico, en 223.5 ppm se notan los carbonilos en posición apical (C_i) y en 217.7 ppm se atribuye esta señal a los carbonilos en posición ecuatorial (C_h), mientras que la señal designada como C_f se encuentra en 122.21 ppm. En 120.4 ppm se distingue la señal asignada al carbono C_g , y en 55.3 ppm se observa una señal debida al carbono citado como C_e , estas asignaciones se justificaron al realizar un experimento DEPT (Espectro 18).

En 98.9 ppm se aprecia una señal atribuida al carbono *ipso* al carbono carbónico, las señales de 70.4 y 68.6 ppm corresponden a los carbonos del ciclopentadienilo sustituido, los cuales no son diferenciables entre si, finalmente la señal asignada a 69.6 ppm pertenece a los carbonos del ciclopentadienilo no sustituido.

En lo que concierne al compuesto IV (Figura 18), su espectro de Infrarrojo (Espectro 19) muestra una banda en 2926 cm^{-1} propia de una amina secundaria y además se observan las bandas de 2051 y 1914 cm^{-1} pertenecientes a grupos carbonilo metálicos. En la espectrometría de masas (Espectro 20), se identifica el ión molecular en 513 m/z , la pérdida de dos, tres y cuatro grupos carbonilos y el pico base en 321 m/z .



IV

Figura 18.

En el espectro de RMN ^1H (Espectro 21) se puede observar un singlete que integra para un protón en 9.32 ppm asignado como H_d el cual está unido al nitrógeno vecino del carbono carbénico, del mismo modo se puede ver una señal en 5.76 ppm que corresponde al hidrógeno designado como H_g .

En 4.43 y 4.18 ppm se encuentra un singlete ancho que corresponde a los protones distinguidos como $\text{H}_{b,y,c}$, en 4.16 ppm se observa una señal simple que corresponde a los hidrógenos del ciclopentadienilo no sustituido, mientras que en 4.10 ppm se indica un singlete que integra para dos protones y corresponde a los hidrógenos designados como H_e , la siguiente señal simple se localiza en 2.51 ppm e integra para dos protones y corresponden a los hidrógenos designados como H_f . En 2.15 y 2.07 ppm se observa un multiplete que integra para cuatro hidrógenos que corresponden a $\text{H}_{h,y,k}$ los cuales en el espectro no son diferenciables entre sí, por último un múltipete en 1.69 ppm que muestra la localización de los hidrógenos $\text{H}_{i,y,j}$.

Para confirmar la asignación se realizó el experimento COSY (Espectro 24) en el que se observaron correlaciones para los hidrógenos e y f, k y h con i.

El espectro de RMN ^{13}C (Espectro 22) nos muestra una señal en 270.7 ppm que pertenece al carbono carbénico (C_o), la señal en 223.6 ppm indica los carbonilos apicales (C_n) y la de 217 ppm revela los carbonilos ecuatoriales (C_m), los carbonos correspondientes a la olefina se distinguen en 134.1 ppm para el carbono designado como C_l , y en 125.4 ppm el carbono citado como C_g , en 97.7 ppm se observa la señal del carbono *ipso* al carbono carbénico, las señales para los carbonos del ciclopentadienilo monosustituido se encuentran en 70.4, 69.8 y 68.7 ppm designados como C_b , C_c y C_q , los cuales son indistinguibles entre sí, en 69.5 ppm se localizan los carbonos del ciclopentadienilo no sustituido, para finalizar las últimas señales correspondientes al ciclohexenilo se encuentran en 27.8 ppm (C_k), en 25.5 ppm la designada como C_i , en 22.7 ppm la distinguida como C_j y en 22.3 ppm la señal C_h , se corroboraron con el experimento DEPT (Espectro 25) al aparecer en fase inversa.

Como ya se mencionó para reafirmar la asignación se realizó el experimento HETCOR (Espectro 23) en el que se observaron las correlaciones entre los espectros de RMN ^1H y ^{13}C , de los carbonos con sus respectivos hidrógenos designados como b, c, e, f, h, k, j, l y q, desafortunadamente con este experimento tampoco se logró observar las diferencias entre los carbonos e hidrógenos b, c y q, correspondientes al ciclopentadienilo monosustituido y a los hidrógenos designados como h, i, j y k que pertenecen al ciclohexenilo.

VI.3 REACCIÓN DEL ETOXI FERROCENILCARBENO DE PENTACARBONILTUNGSTENO (0) FRENTE A ALILAMINA Y 2-(1-CICLOHEXENIL)ETILAMINA.

Para la síntesis de los compuesto **V** y **VI**, se utilizó el Etoxi ferrocenilcarbena de pentacarboniltungsteno (0) (**I**), las condiciones de reacción, así como la purificación y grado de polaridad (Figura 19), fueron semejantes a los compuestos **II** y **III** y de igual manera se obtuvieron distintos rendimientos dependiendo de la amina empleada (Esquema 18).

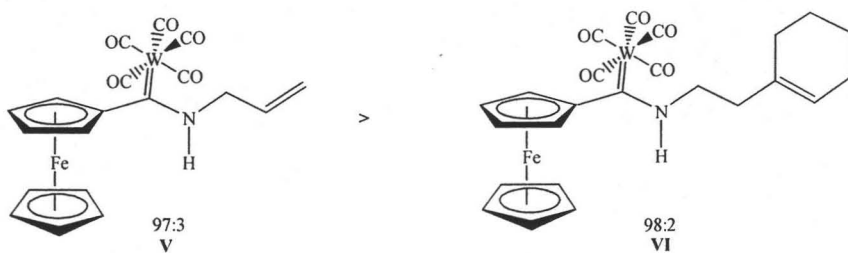
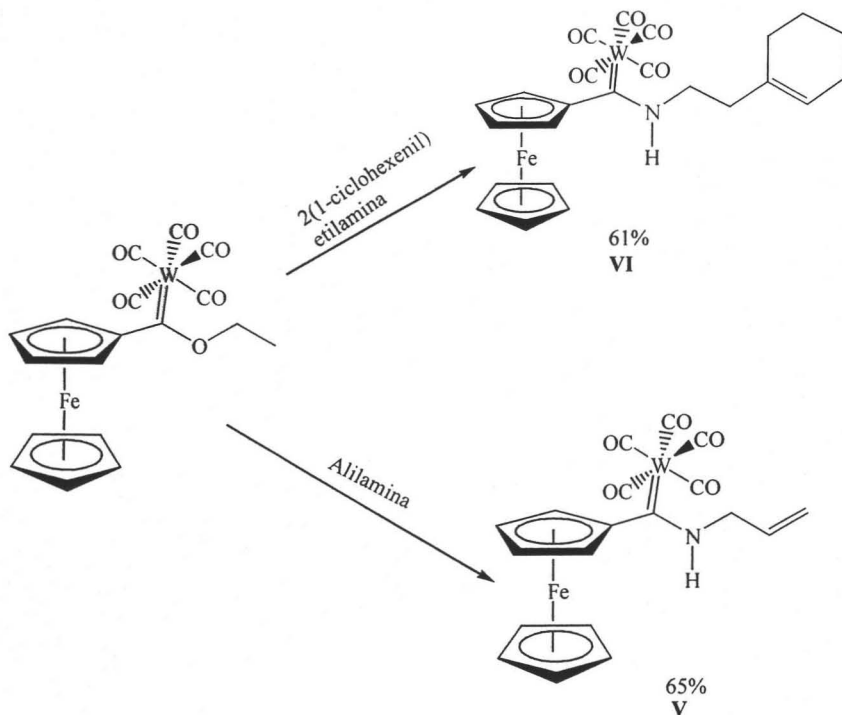


Figura 19: Orden en función de la polaridad observada en la columna cromatográfica de los compuestos con tungsteno.



Esquema 18: Síntesis de los ferrocenilaminocarbonylos de tungsteno(0).

En el espectro de Infrarrojo (Espectro 26) del compuesto **V** (Figura 20) se notan las bandas correspondientes a los carbonilos metálicos (1903 y 1869 cm^{-1}) y una banda característica de aminas secundarias en 3316.60 cm^{-1} . En el espectro de masas (Espectro 27) se localiza el ión molecular en 577 m/z esperado para este compuesto, así como la pérdida sucesiva de tres y cuatro grupos carbonilos, donde esta última fragmentación resalta por ser el pico base (465 m/z).

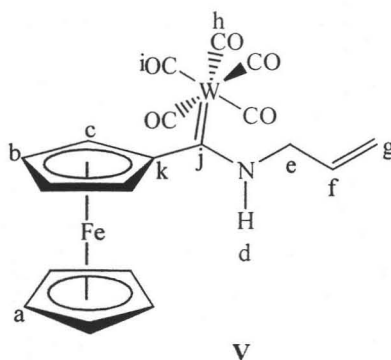
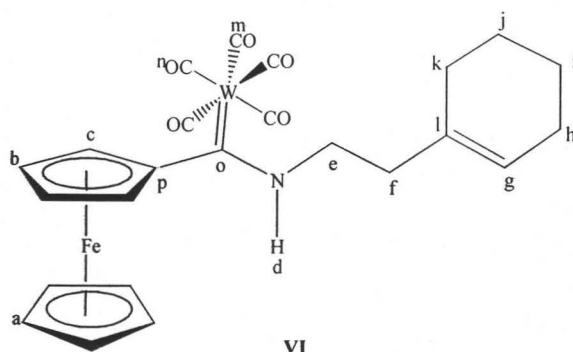


Figura 20.

De forma análoga al compuesto **III** en el espectro de RMN ^1H del compuesto **V** (Espectro 28) se observa que los desplazamientos son muy semejantes y no serán discutidas, sin embargo en el espectro de RMN ^{13}C (Espectro 29) se observan algunas diferencias significativas, las cuales se mencionaran más adelante en la tabla 3.

En lo concerniente al compuesto **VI** (Figura 21) su espectro de Infrarrojo (Espectro 32) nos muestra una banda particular de los carbonilos metálicos en 1909.01 cm^{-1} , mientras que la banda de la amina secundaria no se observa debido tal vez a la poca concentración con que se realizó el espectro. En la espectrometría de masas (Espectro 33) se aprecia el ión molecular (645 m/z) esperado para el compuesto, la pérdida de dos grupos carbonilos y el pico base en 337 m/z .



VI

Figura 21.

De forma semejante que para el compuesto IV en el espectro de RMN ^1H (Espectro 34) y en los experimentos HETCOR (espectro 36) y DEPT (espectro 37) se aprecia que los desplazamientos de los hidrógenos se encuentran en un rango muy parecido, por lo cual no serán analizados. Mientras en el espectro de RMN ^{13}C se notan algunas diferencias significativas en los desplazamientos del carbono carbénico y el carbono α al heteroátomo, pero estas serán discutidas en la tabla 4.

A continuación se confrontan los datos mas relevantes que confirmaron la caracterización de los etoxicabenos y aminocarbenos (Tabla 2, 3 y 4).

Tabla 2: Desplazamientos (ppm) en RMN ^{13}C de los Etoxi ferrocenilcarbenos de pentacarbonilcromo y tungsteno (0).

Compuesto	Carbono carbénico	Carbono α al heteroátomo.	Rendimiento %.
I	329.6	75.5	65
II	304.3	78.1	66

Como se puede observar en la tabla 2, el rendimiento de los compuestos no depende del carbonilo utilizado y el principal cambio en el δ del carbono carbénico depende del metal, ya que el tungsteno tiene un radio mayor que el cromo y mayor electronegatividad ocasionando que el carbono carbénico se encuentra más protegido y se desplace hacia un campo más alto. Mientras que para el carbono α no existe diferencia significativa en el desplazamiento.

Tabla 3: Desplazamientos (ppm) en RMN ^{13}C para los Alilamino ferrocenilcarbenos de pentacarbonilcromo y tungsteno.

Compuesto	Carbono carbénico	Carbono α al heteroátomo.	Rendimiento %.
III	272.6	55.3	88
V	251.6	57.6	65

Tabla 4: Desplazamientos (ppm) en RMN ^{13}C para los 2-(1-Ciclohexenil)etilaminocarbenos de pentacarbonilcromo y tungsteno.

Compuesto	Carbono carbénico	Carbono α al heteroátomo.	Rendimiento %.
IV	270.7	49.6	93
VI	250.2	51.9	61

En las tablas 3 y 4 se aprecia que el rendimiento en los aminocarbenos si depende de el metal utilizado, pero al comparar el compuesto **III** y **IV**, **V** y **VI** que tienen el mismo metal en su estructura la amina utilizada influye muy poco. El cambio mas notable en los desplazamiento se observa en el carbono carbénico ya que este como ya se mencionó depende del metal y no de la amina sustituida.

Por último al comparar los desplazamientos del carbono carbénico y el carbono α en los etoxicarbenos (Tabla 2) y aminocarbenos (Tabla 3 y 4) se puede observar que en los compuestos **I** y **II** estos desplazamientos se encuentran a campos mas bajos debido a que el átomo de oxígeno es más electronegativo que el átomo de nitrógeno.

VII. CONCLUSIONES

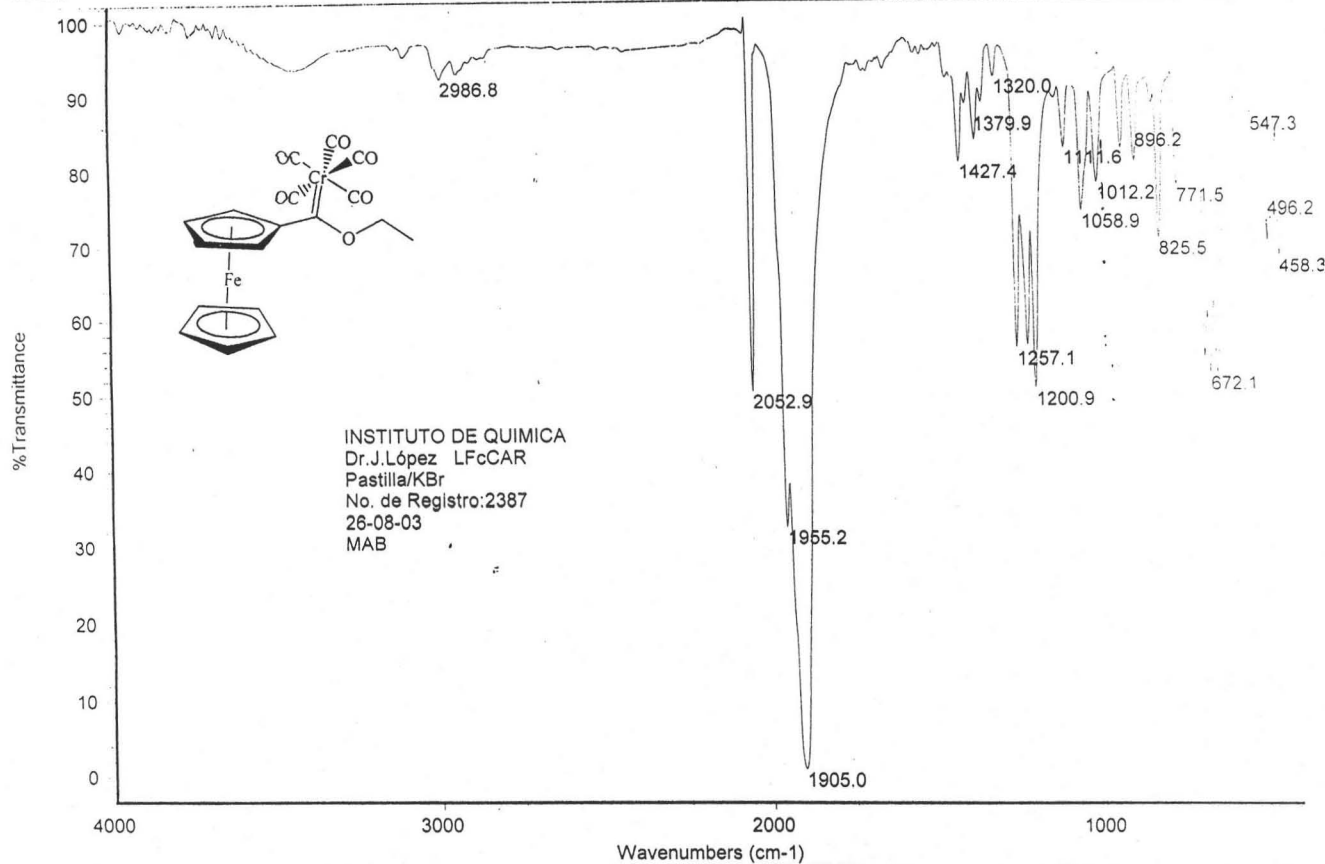
- Al hacer reaccionar ferrocenilítio con hexacarbonilo de cromo y de tungsteno, en cada caso se logró sintetizar satisfactoriamente el carbeno de Fischer con una unidad ferrocénica unida directamente al carbono carbénico.
- Las reacciones de sustitución del grupo etoxilo del Etoxi ferrocenilcarbeno de pentacarbonilcromo (0) por Alilamina y 2-(1-Ciclohexenil)etilamina llevan a compuestos estables con rendimientos superiores al 87%.
- Las reacciones de sustitución del grupo etoxilo del Etoxi ferrocenilcarbeno de pentacarboniltungsteno (0) por Alilamina y 2-(1-Ciclohexenil)etilamina llevan a compuestos estables con rendimientos superiores al 60%.
- Los compuestos sintetizados se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas convencionales y gracias a éstas se corroboró la obtención de cuatro nuevos compuestos, los cuales no se encuentran reportados en la literatura. Estos compuestos se probarán en un futuro en reacciones de coordinación intramolecular de la doble ligadura al átomo de cromo y tungsteno, en reacciones de polimerización, además se estudiará la nucleofilia del átomo de nitrógeno.

VIII. REFERENCIAS

- ¹ G. C. Demitras, "Química Inorgánica", Prentice/Hall, México, 1979, 462-465.
- ² K. F. Purcell, J. C. Kotz, "Química Inorgánica", Saunders Co, Philadelphia, 1977, 1018, 1019.
- ³ M. A. Bennet, *Adv. Organomet. Chem.* 1966, 4, 453.
- ⁴ G. C. Demitras, "Química Inorgánica", Prentice/Hall, México, 1979, 465,466.
- ⁵ M. Bochmann, "Organometallics 1. Complexes with transition metal-carbon σ bonds", Oxford University Press, East Anglia, 2001, 11.
- ⁶ J. C. Hileman, "Metal Carbonyls. Preparative Inorganic Reactions", Interscience, New York, 1964. Vol. 1.
- ⁷ T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature*, 1951, 168, 1039.
- ⁸ G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.*, 1975, 100, 273.
- ⁹ Li-Xin Dal, Tao Tu, Shu-Li You, Wei-Ping Deng, Xue-Long Hou, *Acc. Chem. Res.*, 2003, 36, 659.
- ¹⁰ El esquema de reacción de la síntesis de Ferroceno a partir de ciclopentadienuro sódico, puede consultarse en la pagina web: <http://www.uclm.es/profesorado/afantinolo/QAVANZADA/ferroceno/síntesis.htm>
- ¹¹ M. Bochmann, "Organometallics 2. Complexes with transition metal-carbon π bonds", Oxford University Press, East Anglia, 2001, 50.
- ¹² E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1964, 3, 580.
- ¹³ J. Barluenga, F, J. Fañás, *Tetrahedron*, 2000, 56, 4599.
- ¹⁴ M. Zora, B. Yucel, N. B: Peynircioglu, *J. Organomet. Chem.* 2002, 656, 11.
- ¹⁵ J. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 1980, 185, 373.
- ¹⁶ J. Barluenga, M. A. F. Rodríguez, E. Aguilar, *J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 539.
- ¹⁷ H. R, Christein, "Fundamentos de química orgánica", Alambra, España, 1983, 388.
- ¹⁸ R. J. F. Delgado, "Preparación, estructura y reactividad de aminocarbenos de cromo y molibdeno frente a difenilacetileno", Tesis Doctoral, Facultad de Química, UNAM, México, 1993.
- ¹⁹ G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 1976, 98, 5399.
- ²⁰ U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 1980, 185, 373-384.
- ²¹ G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* 1967, 6, 4.
- ²² M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.*, 1986, 25, 121.
- ²³ R. R, Schrock, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, 98, 5399.

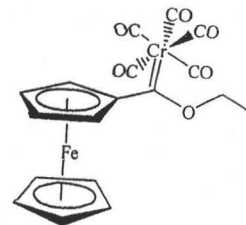
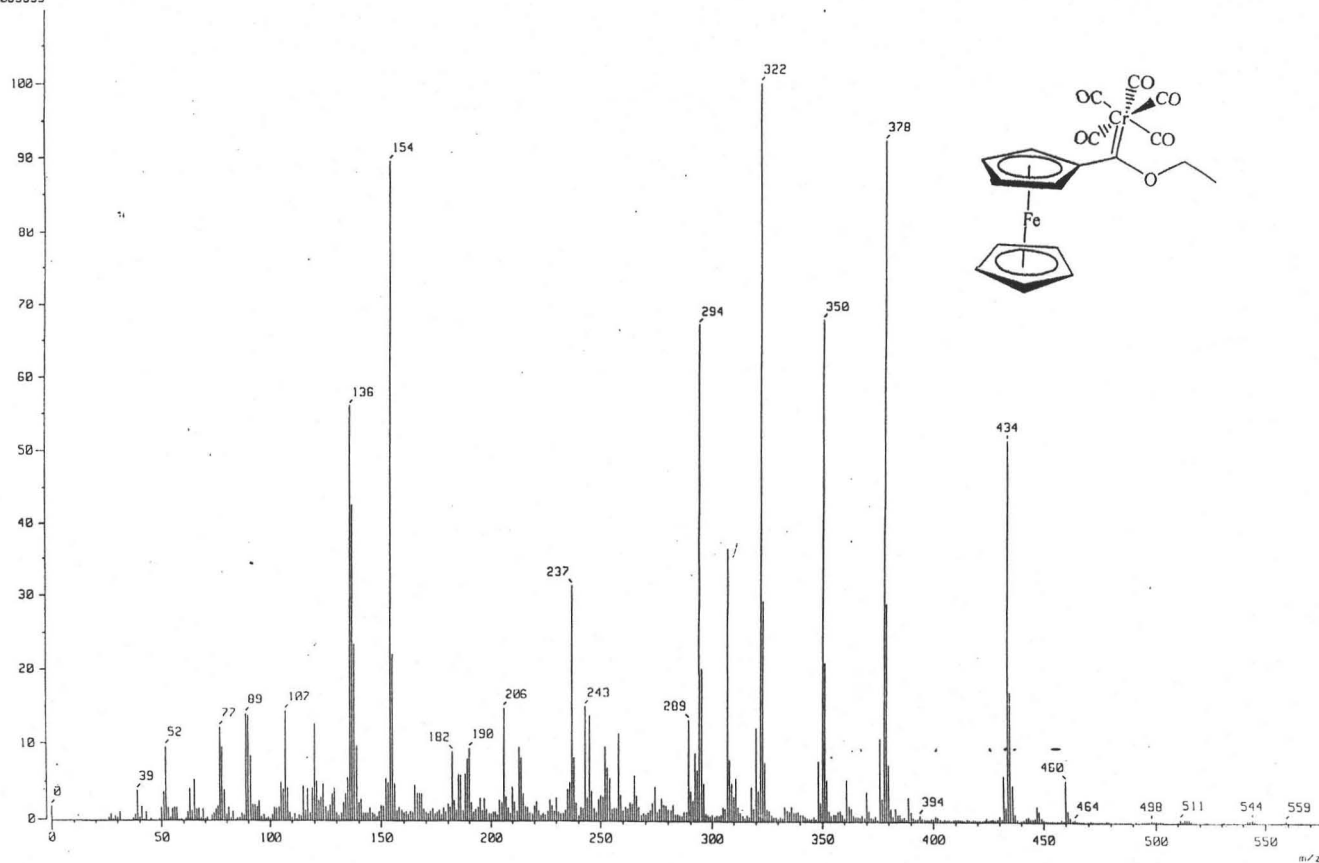
- ²⁴ F. Mathey, A. Sevin, "Molecular Chemistry of the Transition Elements An Introductory Course", Wiley, New York, **1996**, 88.
- ²⁵ J.E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, "Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad", Harla, México, **1993**, 699.
- ²⁶ L. S. Hegedus, "Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules", University Science books, Colorado, **1994**, 152.
- ²⁷ Y. C. Xu y W. D. Wulff, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3263.
- ²⁸ S. You, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7471.
- ²⁹ W. D. Wulff, C. Tang, W. E. Bauto, R. W. Kaesler, P.J. Lankford, R. A. Miller y C. k. Murray, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3642.
- ³⁰ W. D. Wulff, B. A. Anderson, AxToole, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5485.
- ³¹ K. H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1975**, 19, 644.
- ³² F. L. Hedberg and H. Rosenberg, *Tetrahedron Letters*, **1969**, 4011.
- ³³ D. Seyferth, H. P. Hoffmann, R. Burton and J. F. Helling, *Inorg. Chem.*, **1962**, 1, 227.
- ³⁴ J. A. Connor, J. P. Lloyd, *J. C. S. Dalton*, **1972**, 1470-1476.
- ³⁵ M. Zora, B. Yucel, N. B. Peynircioglu, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 656, 11.
- ³⁶ D. Osella, M. Ferrali, P. Zanello, F. Laschi, M. Fontani, C. Nervi, G. Cavigiolio, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 306, 42-48.
- ³⁷ S. A. Georgopoulou, P. M. D. Mingos, P. J. A. Whithe, J. D. Williams, R. B. Horrocks, A. Houlton, *J. Chem. Soc., Dalton, Trans.*, **2000**, 2969.
- ³⁸ P. Kopf-Maier, H. Kopf, W. E. Neuse, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 456.
- ³⁹ M. Zora, E. U. Güngör, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 4733.
- ⁴⁰ A. Meijere, H. Schirmer, M. Duetsch, *Ange. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3965.
- ⁴¹ W. D. Wulff, E. W. Abel, E. G. A. Stone, G. Wilkinson, L. S. Hegedus, "Comprehensive Organometallic Chemistry II", Pergamon Press, Oxford, **1994**, 469-547.
- ⁴² L. S. Hegedus, *Pure & Appl. Chem.*, **1983**, 55, 1745.
- ⁴³ A. Parlier, R. Yefsa, M. Rudler, J. C. Daran y J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 381, 191.
- ⁴⁴ E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards, y G. A. Sim, *Chem. Commun.*, **1969**, 1322.
- ⁴⁵ K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 12, P-42.
- ⁴⁶ C. Elschenbroich, A. Salzer, "Organometallics. A. Concise Introduction", VCH, Weinheim, **1989**, 210-211.
- ⁴⁷ A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, *J. Chem. Soc. Dalt.* **1977**, 348.

-
- ⁴⁸ C. Borel, L. S. Hegedus, J. Krebs y Y. Satoh, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1101.
- ⁴⁹ J. Berluenga, F. J. Fañanás, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 4957.
- ⁵⁰ E. O Fischer, Moser. E., *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *13*, 387.
- ⁵¹ E. O Fischer, C. G. Kreiter, *Angew. Chem. Int. ed. Engl.*, **1969**, *8*, 761.
- ⁵² A. Parlier, H. Rudler, N. Platzer. M. Fontaniele, A. Soum, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *287*, C-8.
- ⁵³ H. Rudler, A Palier, B. Denise, R. Yefsah, C. Álvarez, J.C. Daran, J. Vassermann, C. Knobler, *Advances in Metal Carbene Chem.*, **1989**, 279.
- ⁵⁴ A. R. Martínez, "Síntesis de (etoxi)(ferrocenil)metiliden pentacarboniltungsteno (0) y su reactividad con diaminas y aminoalcoholes", Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México, **2004**.

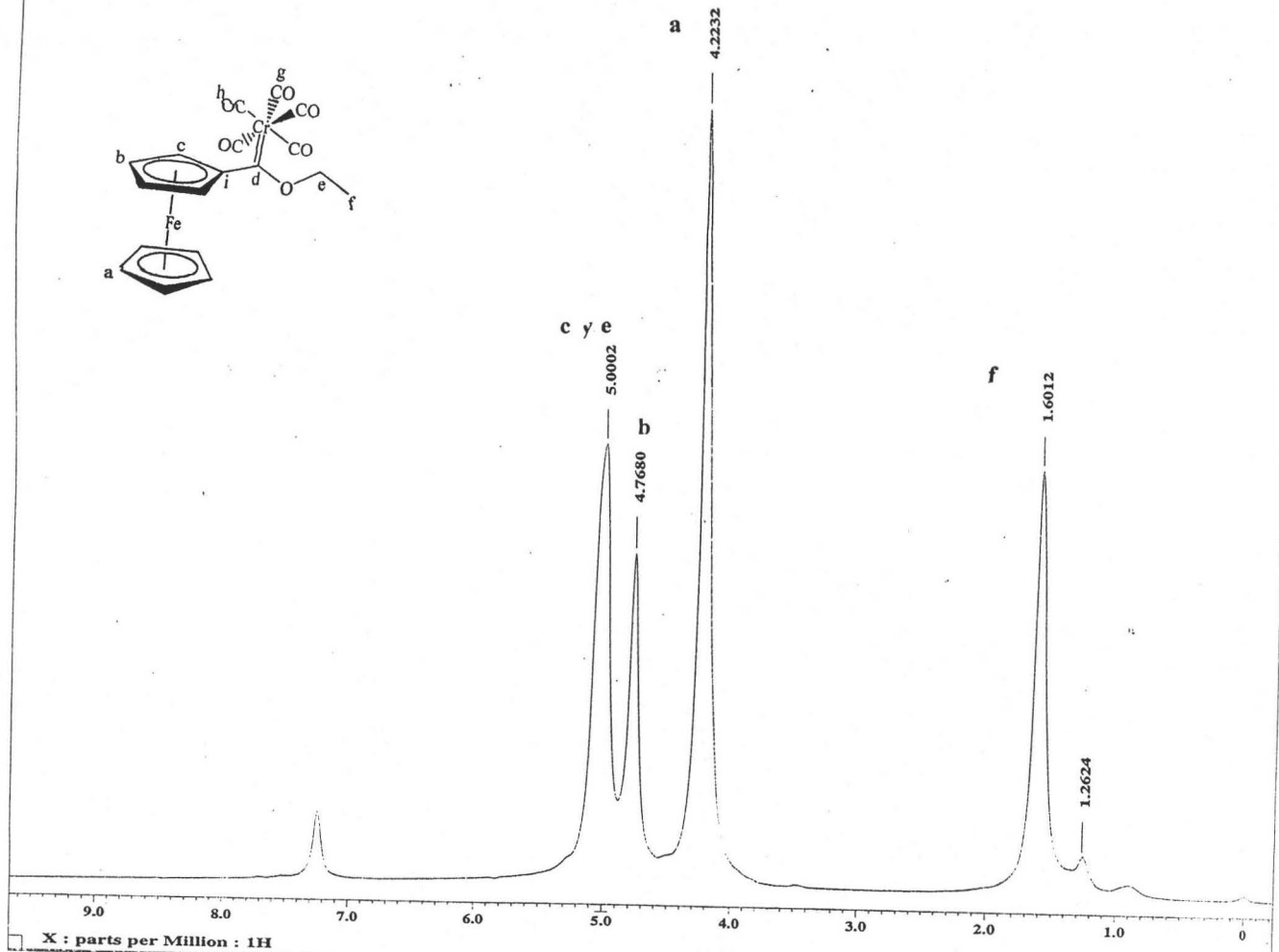


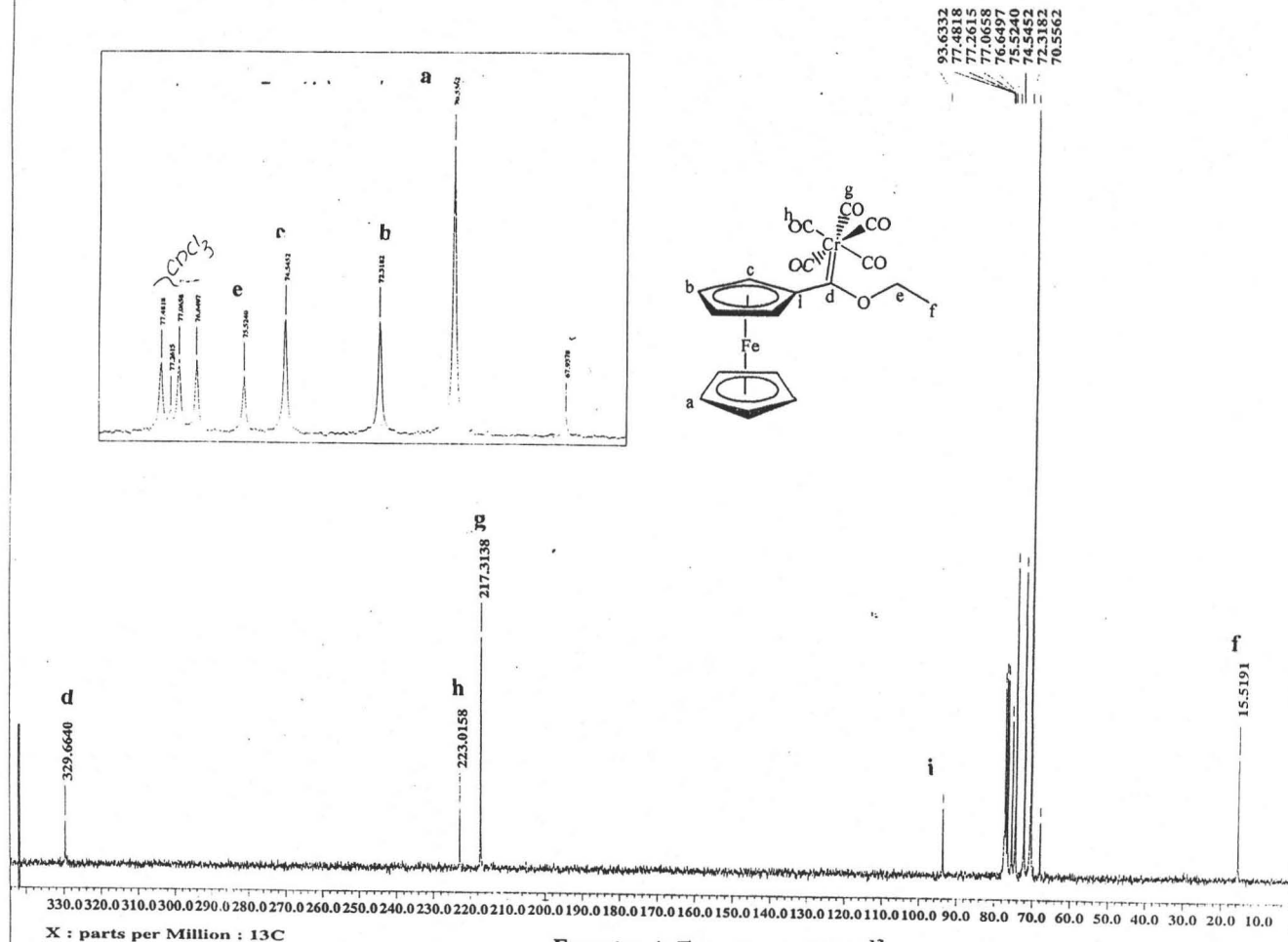
Espectro 1: Espectro de infrarrojo del compuesto I.

Date : 27-Aug-2003 13:50
Sample: 270003-03 LFcCar SX102
Note : Luis-Velasco
Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
RT : 1.21 min Scan# : (2,9)
BP : m/z 322.0000 Int. : 92.38
Output m/z range : 0.0000 to 574.4807 Cut Level : 0.00 %
1063893

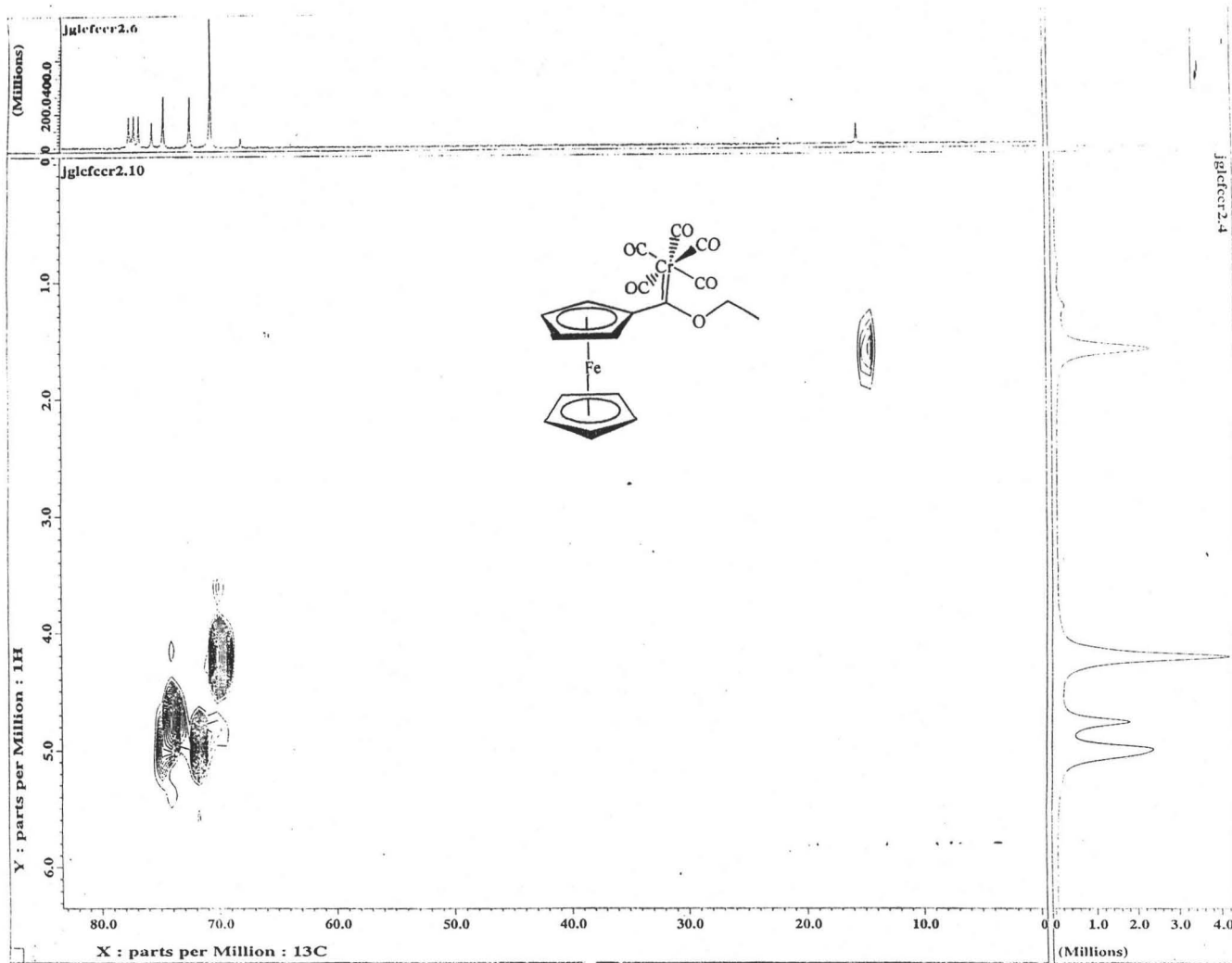


Espectro 2: Espectro de masas FAB⁺ del compuesto I.

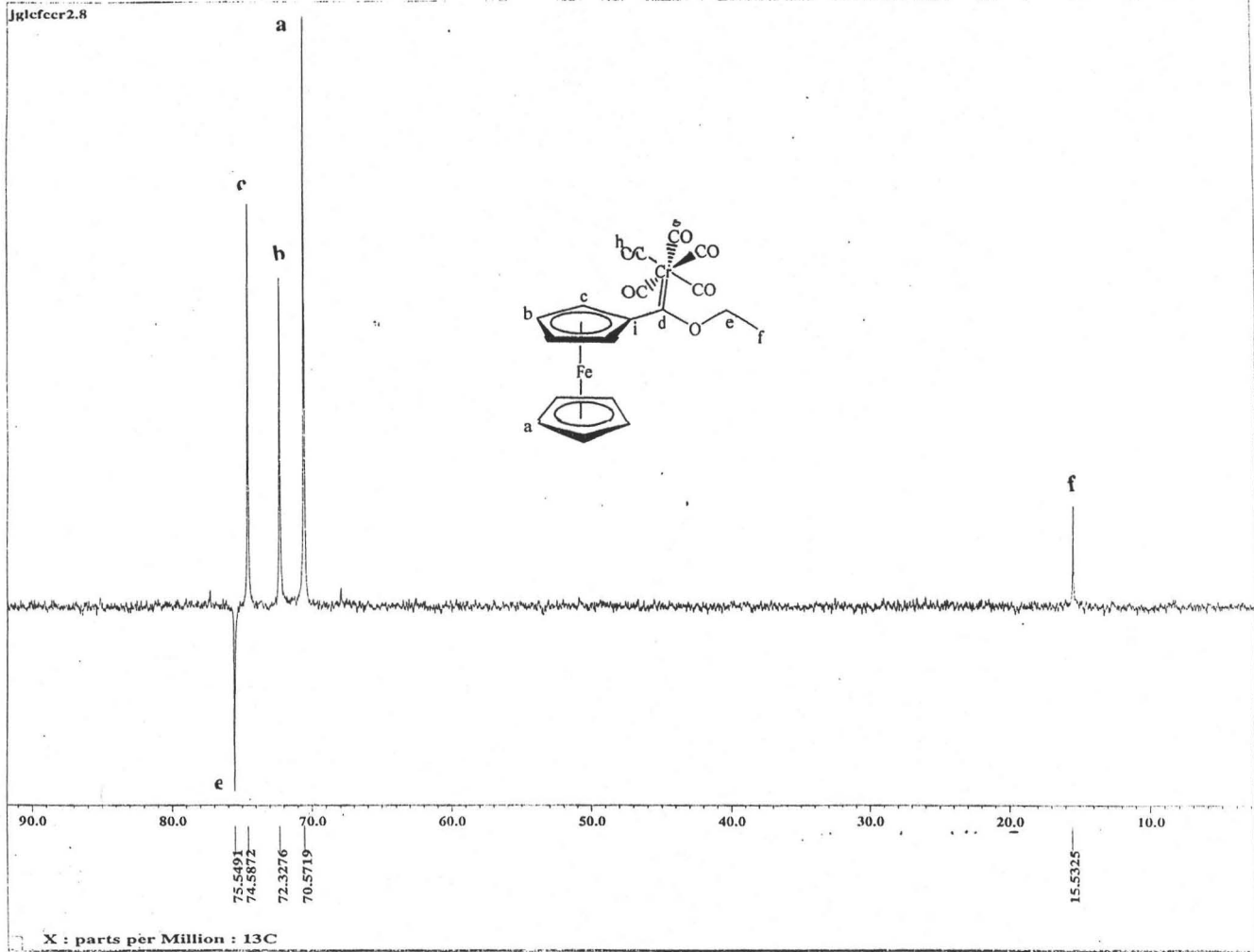
Espectro 3: Espectro de RMN ^1H del compuesto I.



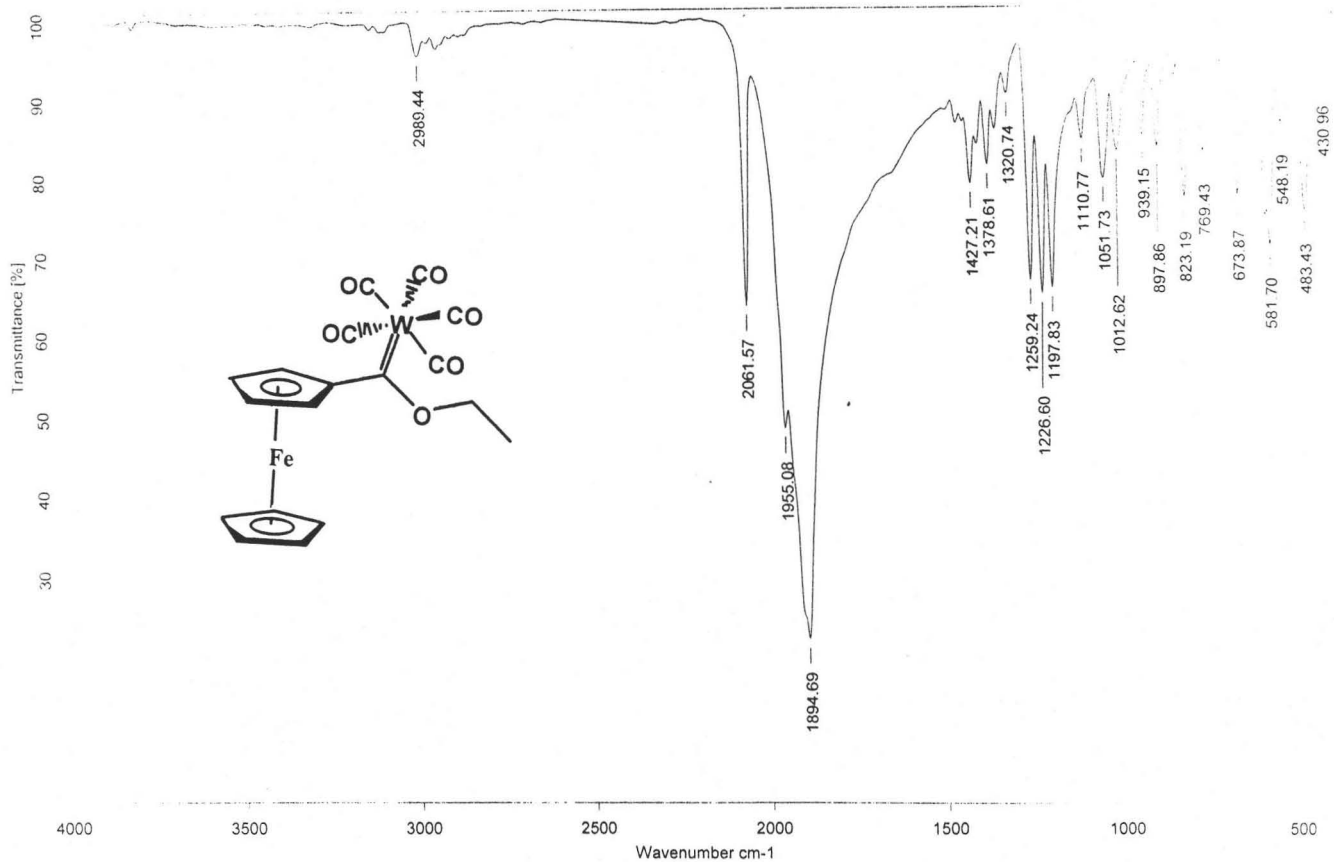
Espectro 4: Espectro de RMN ^{13}C del compuesto I.



Espectro 5: Espectro de RMN experimento HETCOR del compuesto I.

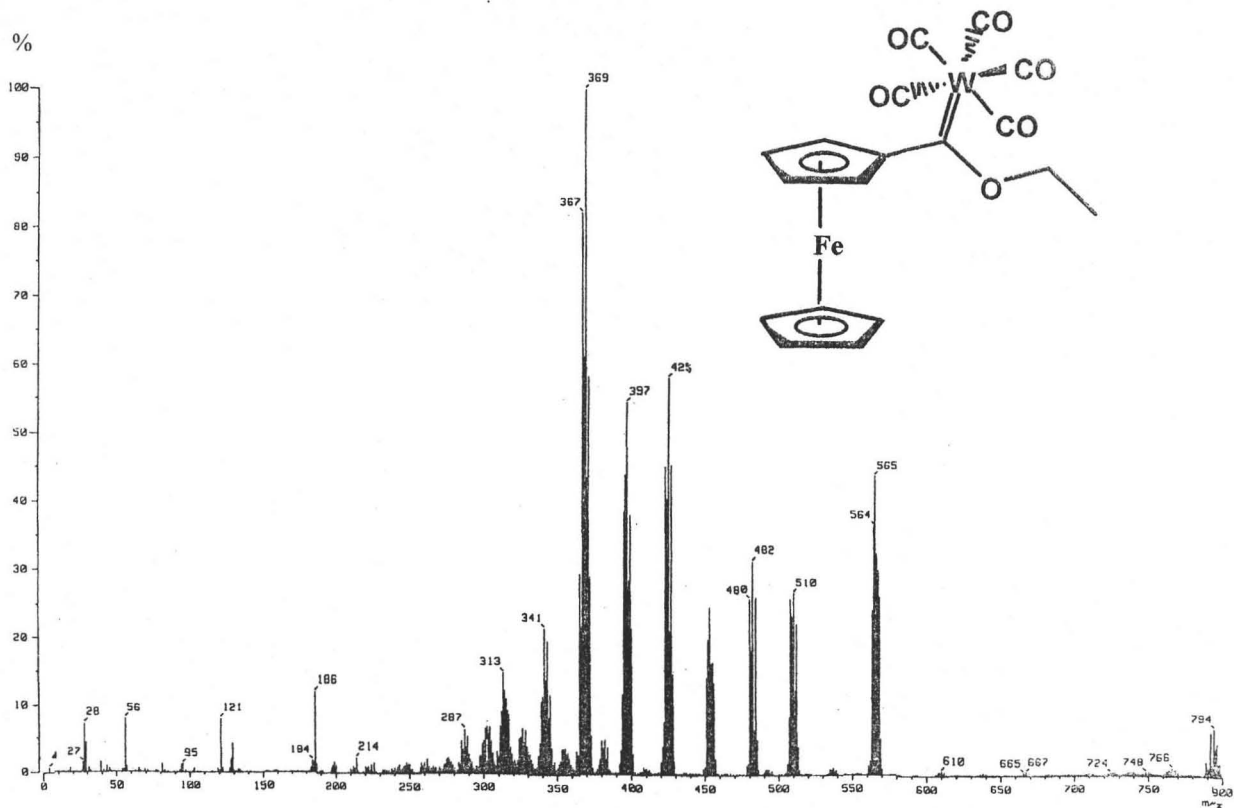


Espectro 6: Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto I.

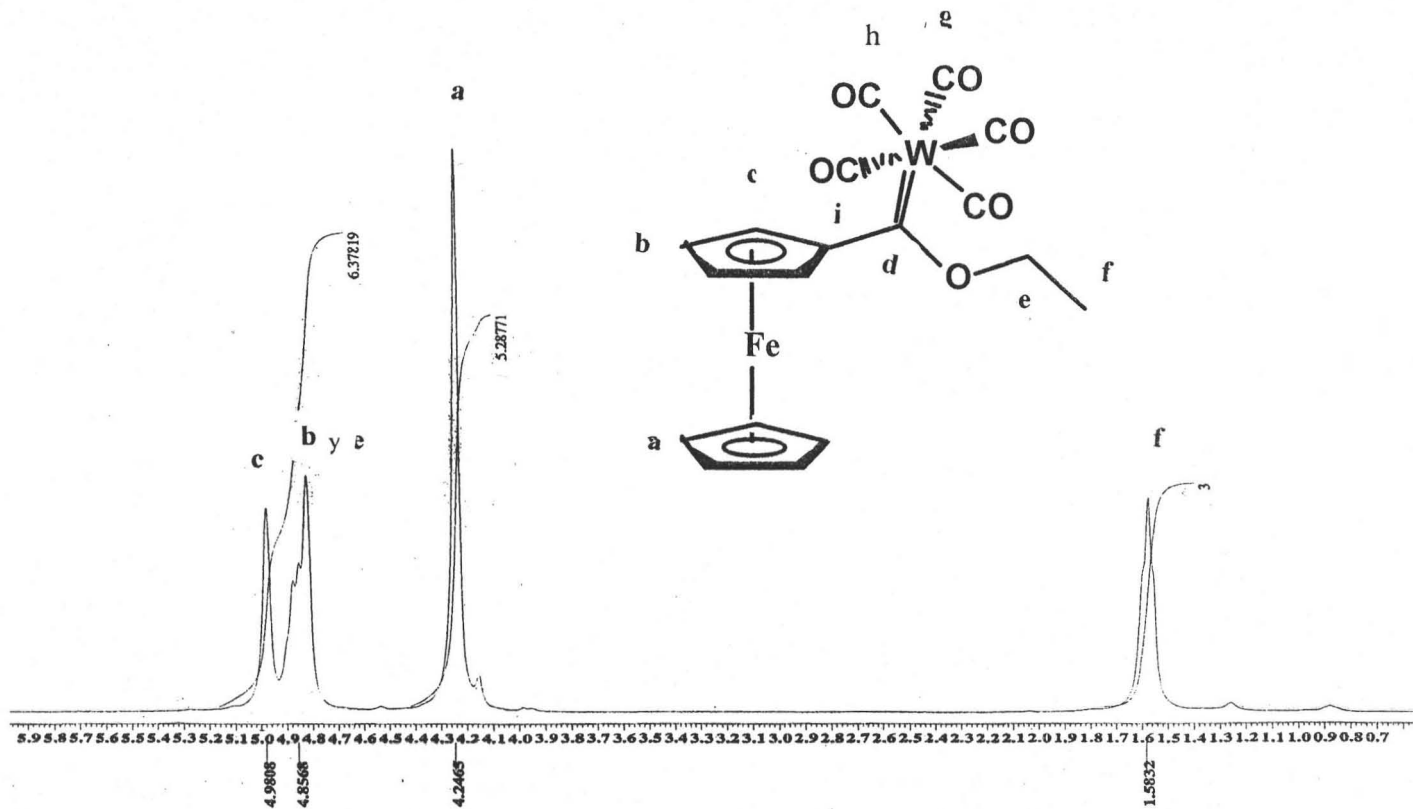


C:\Infrarrojo\AIR-2005\6900.0

Espectro 7: Espectro de infrarrojo del compuesto II.

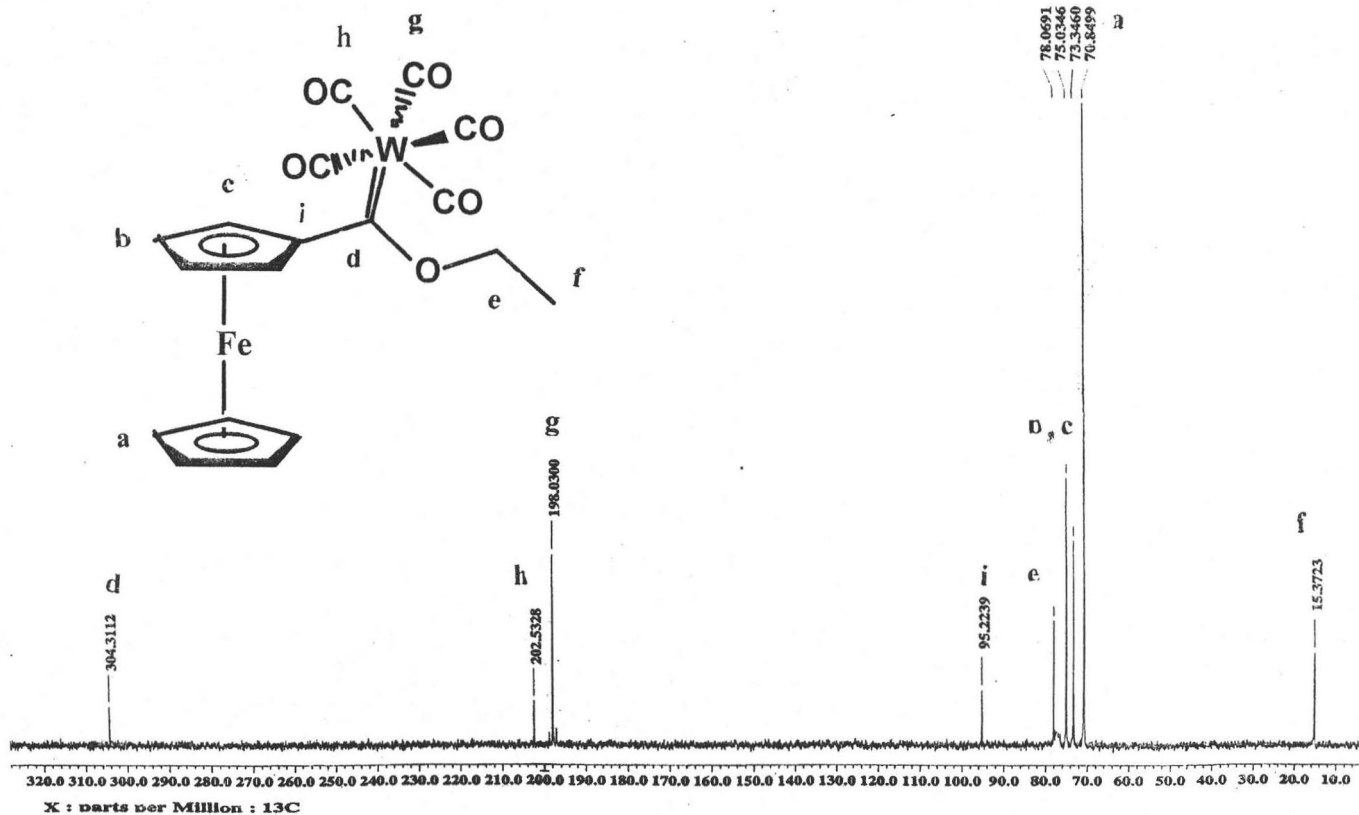


Espectro 8: Espectro de masas EI^+ del compuesto II.

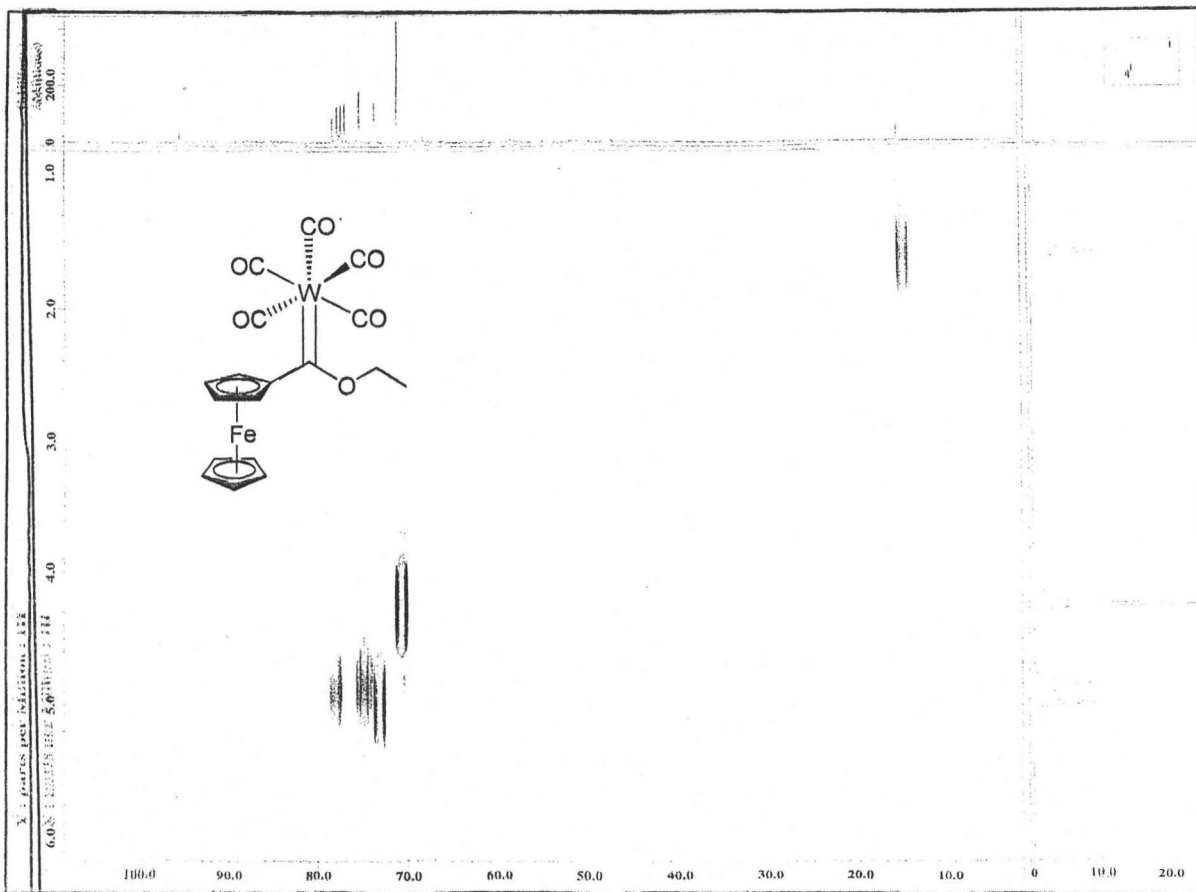


X : parts per Million : 1H

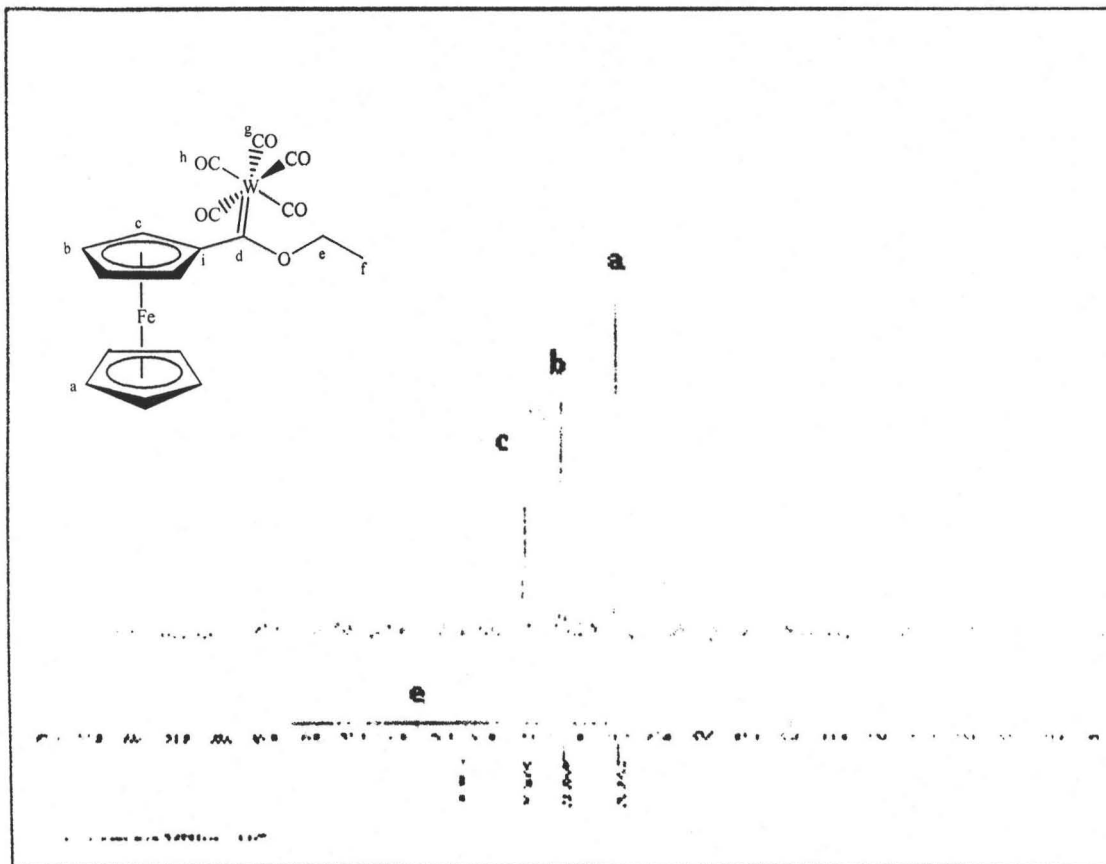
Espectro 9: Espectro de RMN ¹H del compuesto II.



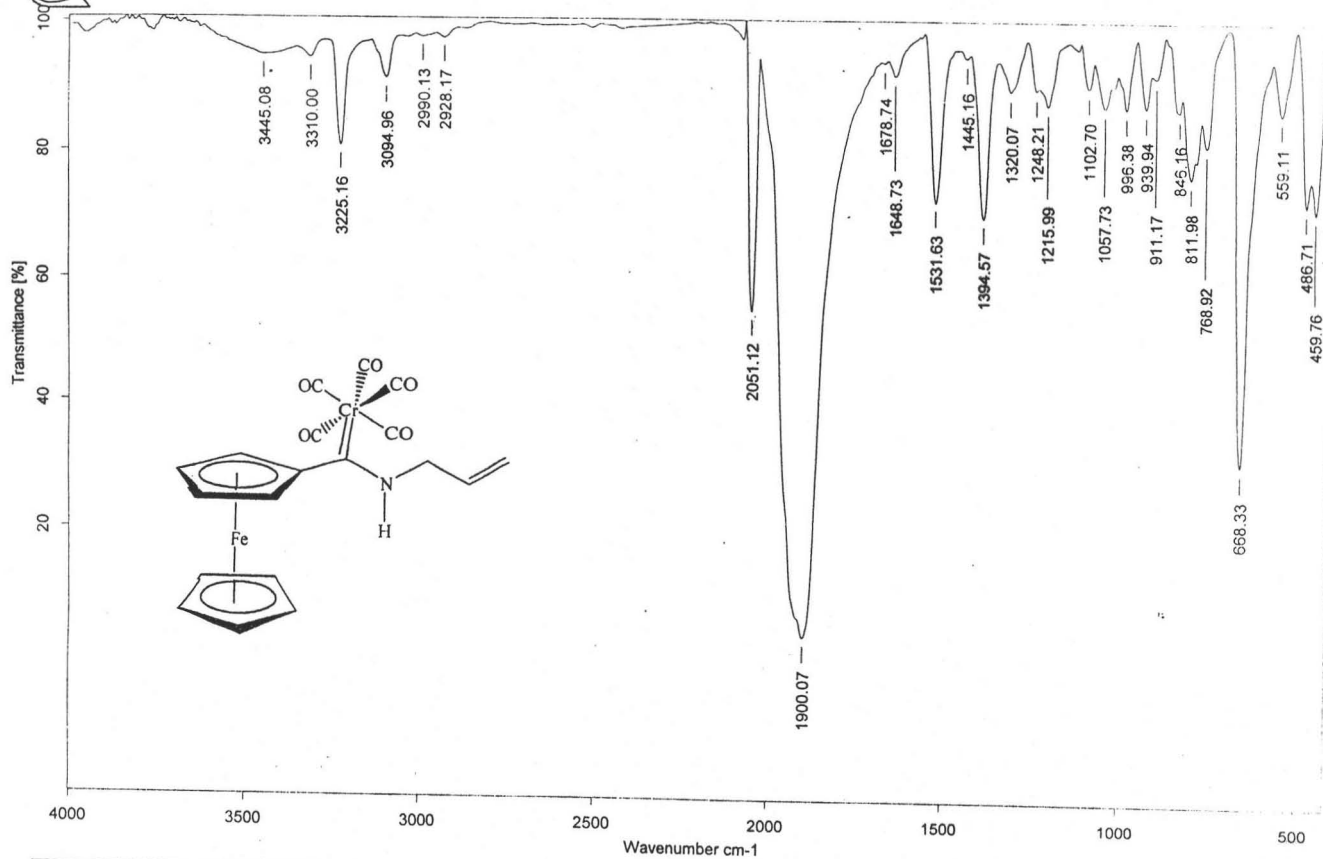
Espectro 10: Espectro de RMN ^{13}C del compuesto II.



Espectro 11: Espectro de RMN experimento HETCOR del compuesto II.



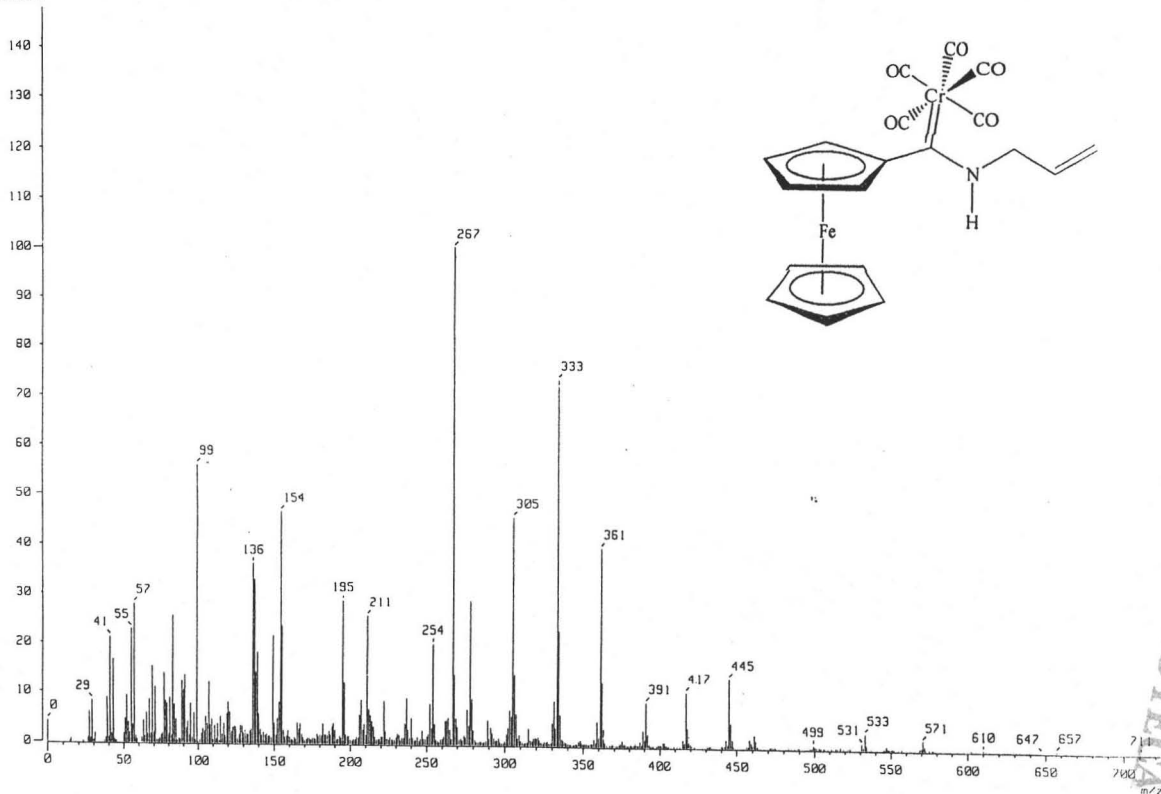
Espectro 12: Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto II.



C:\infrarrojo\AIR-2004\3384.0

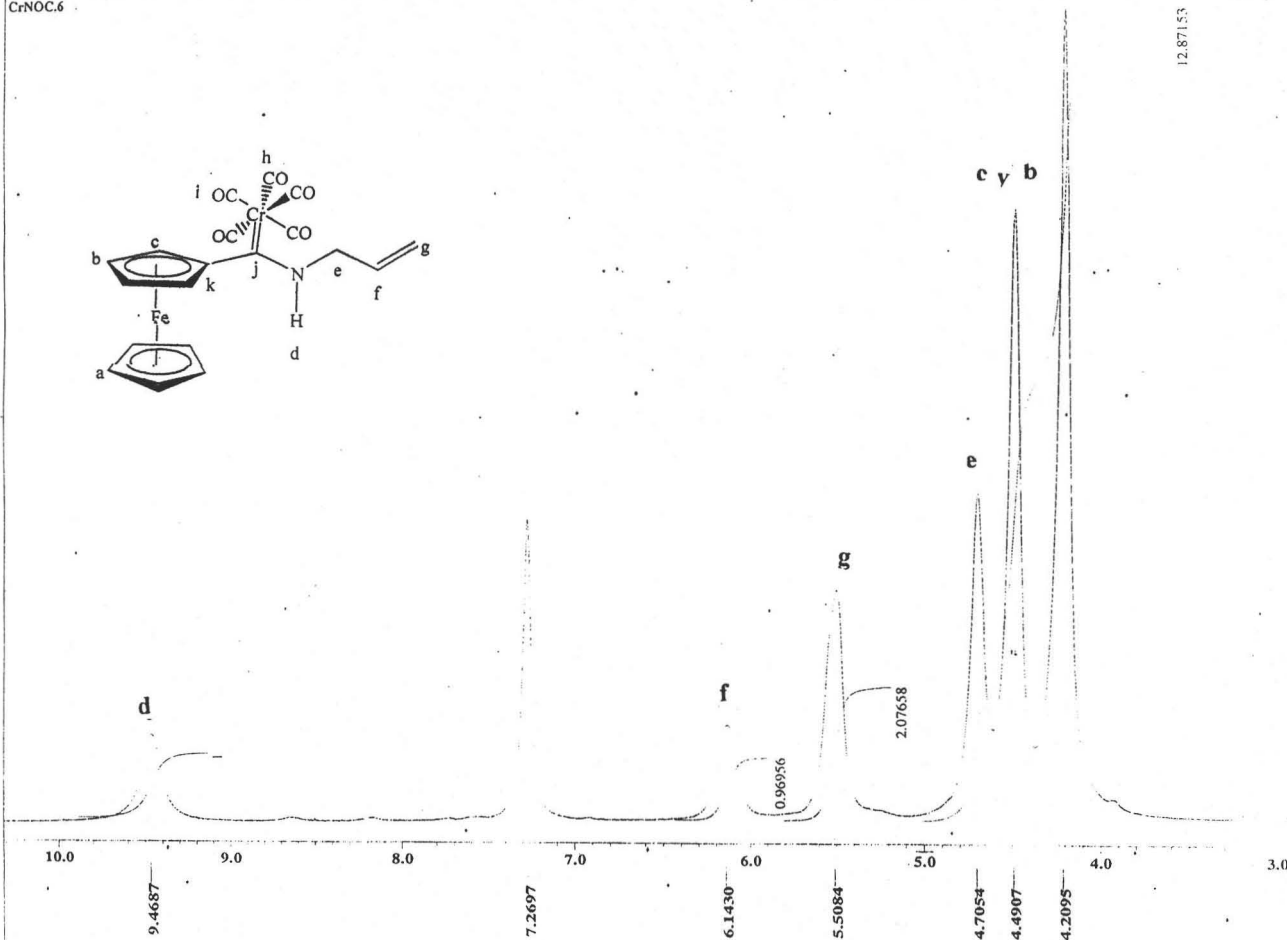
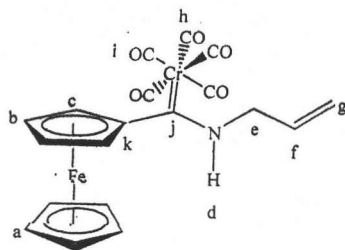
Espectro 13: Espectro de infrarrojo del compuesto III.

[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Jose-G-Lopez190 Date : 11-May-2004 11:52
 Sample: 110504-B2 CrFNCa
 Note : Luis-Velasco
 Inlet : Direct Ion Mode : FIB+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.91 min Scan# : (2,7)
 BP : m/z 267.0000 Int. : 55.60
 Output m/z range : 0.0000 to 724.6291 Cut Level : 0.00 %
 861728

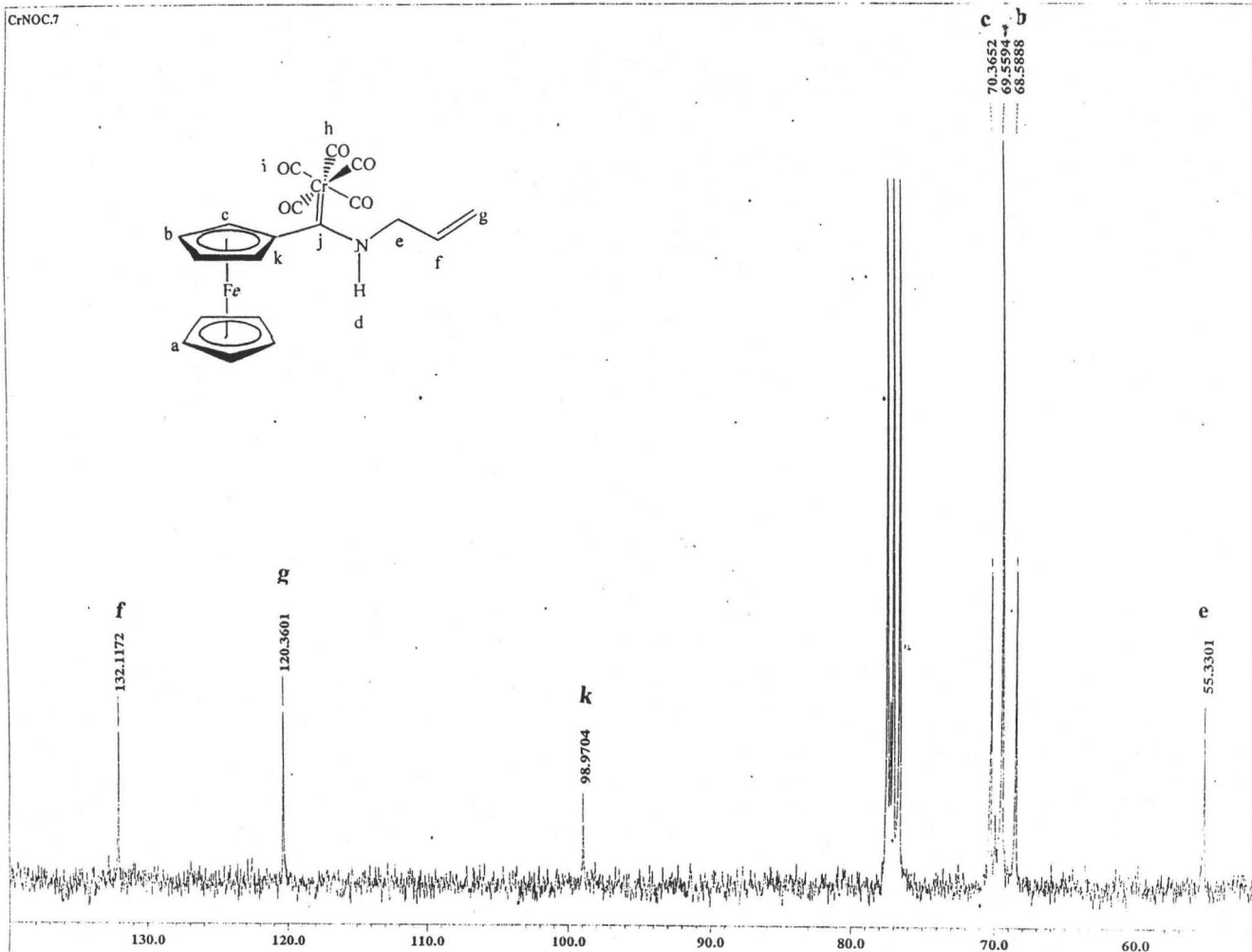
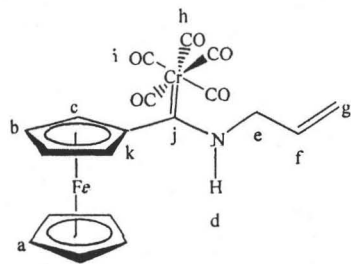


Espectro 14: Espectro de masas FAB⁺ del compuesto III.

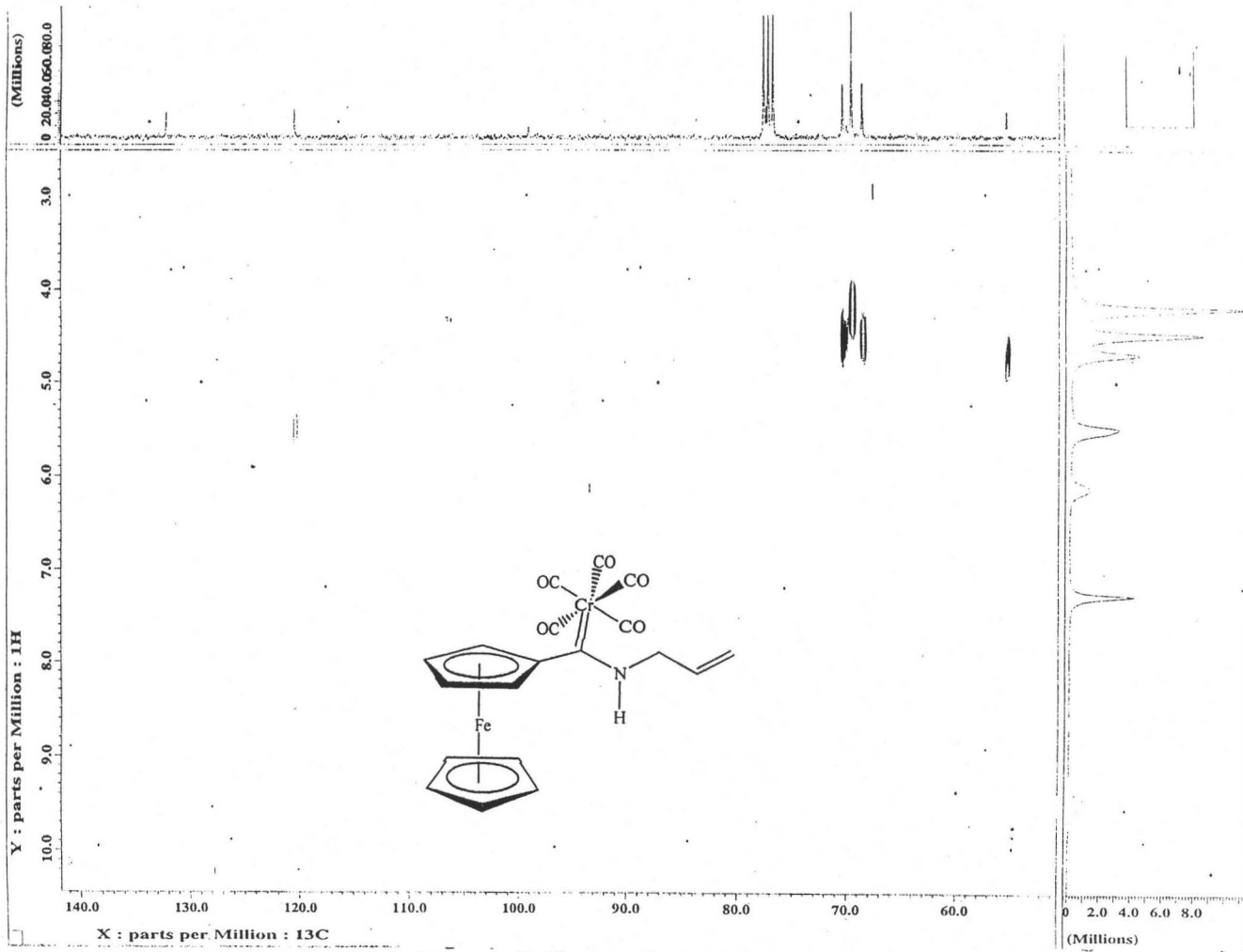
ESTA TESIS NO SALE
 DE LA BIBLIOTECA

X : parts per Million : 1H Espectro 15: Espectro de RMN ^1H del compuesto III.

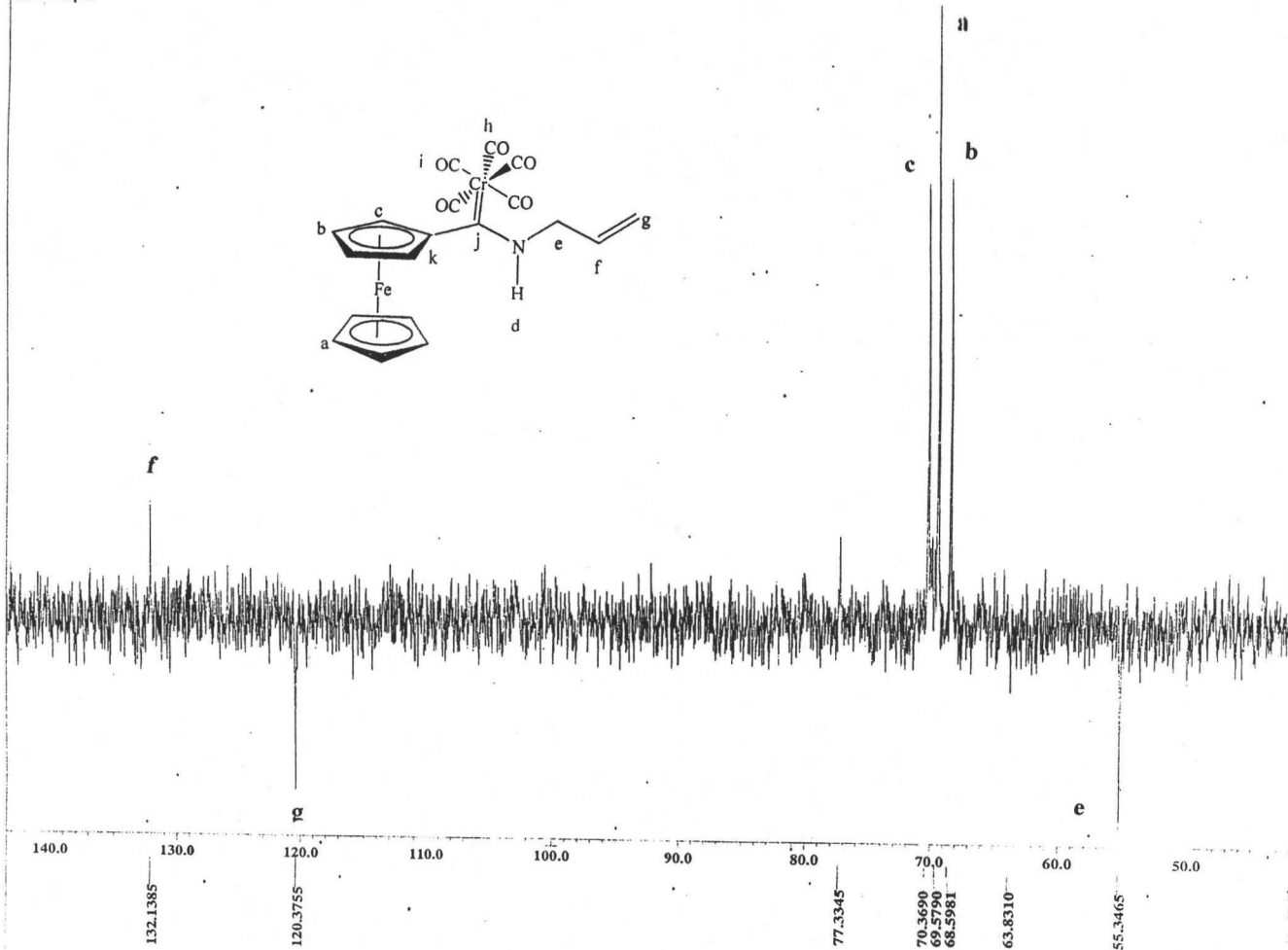
CrNOC.7

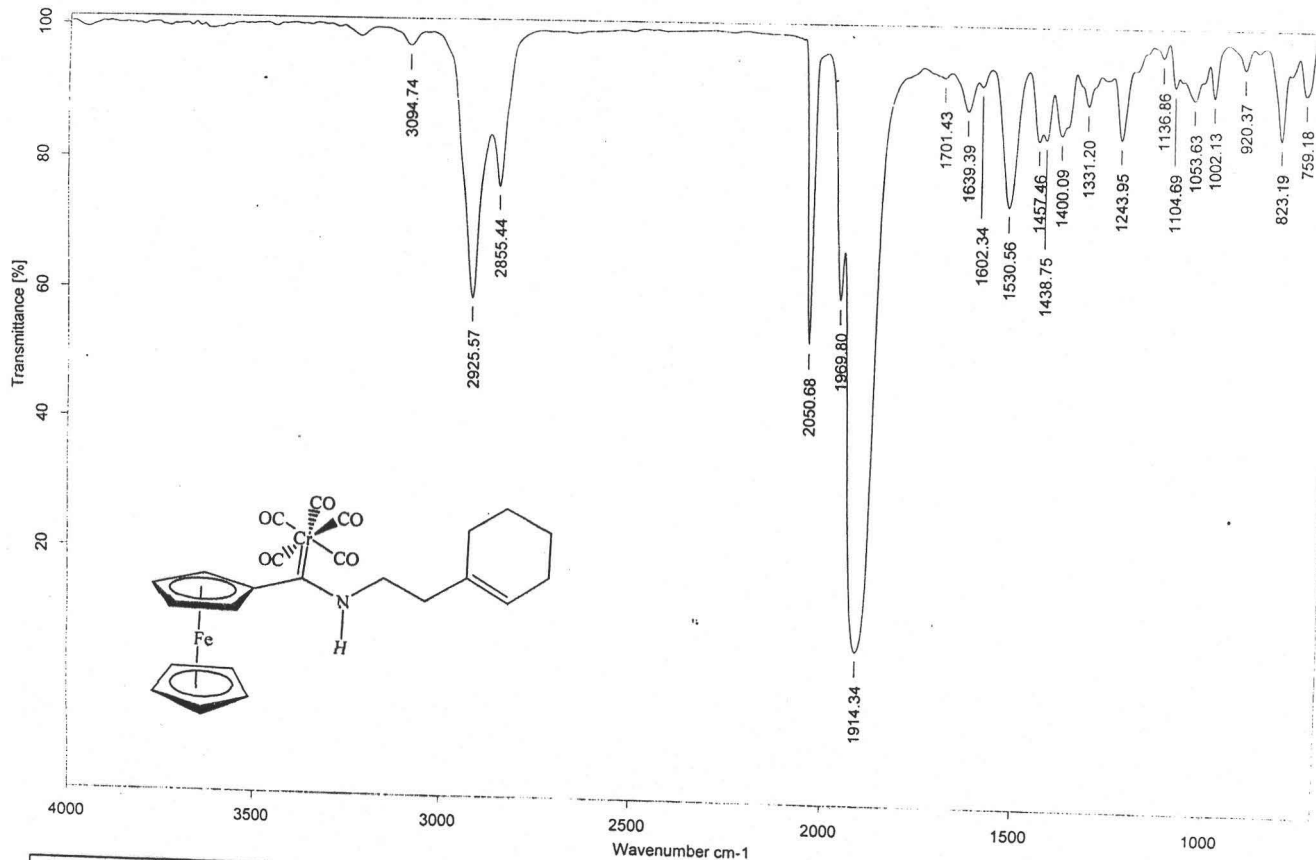


Espectro 16: Espectro de RMN ^{13}C del compuesto III.



Espectro 17: Espectro de RMN experimento HETCOR del compuesto III.

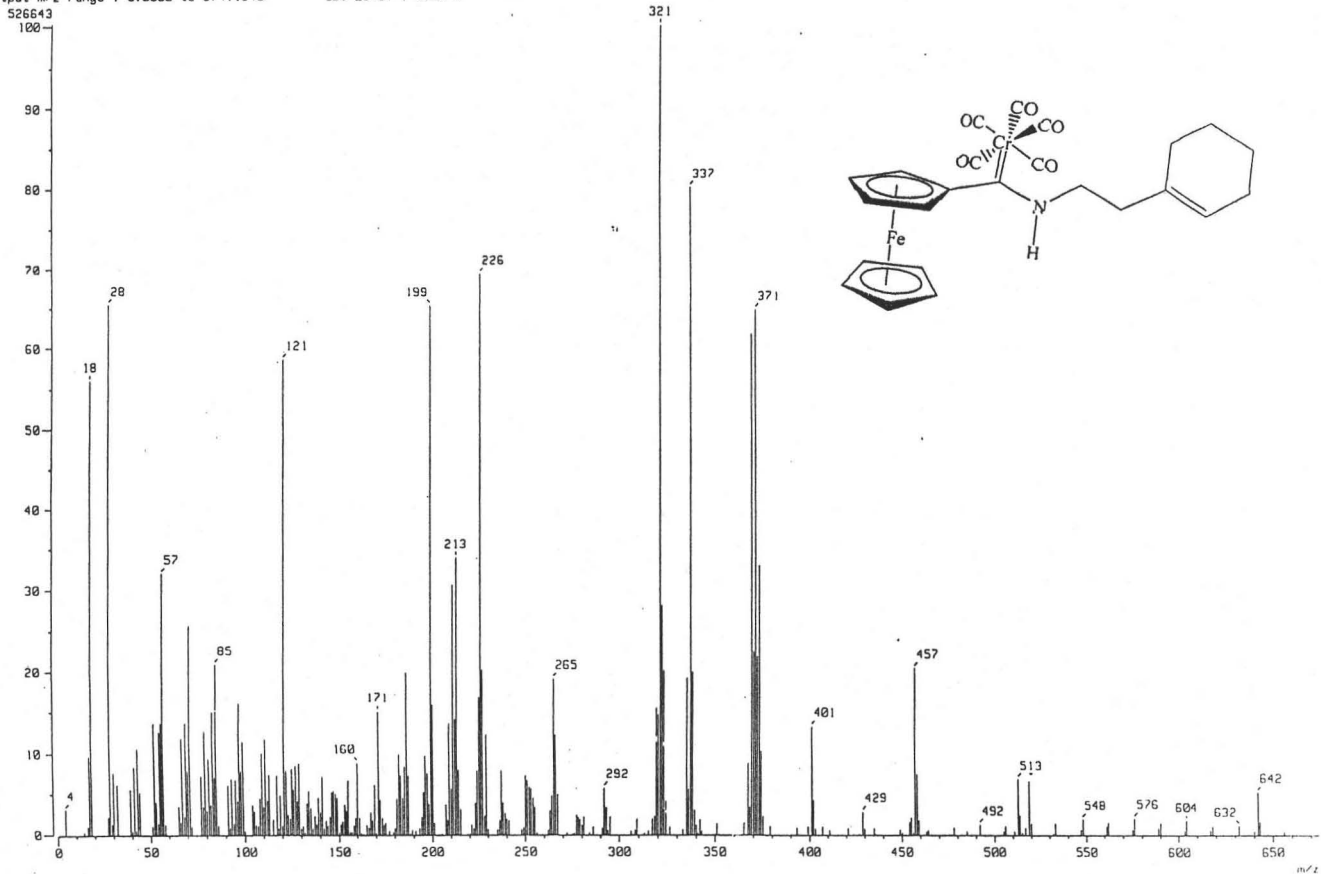
X : parts per Million : ^{13}C Espectro 18: Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto III.



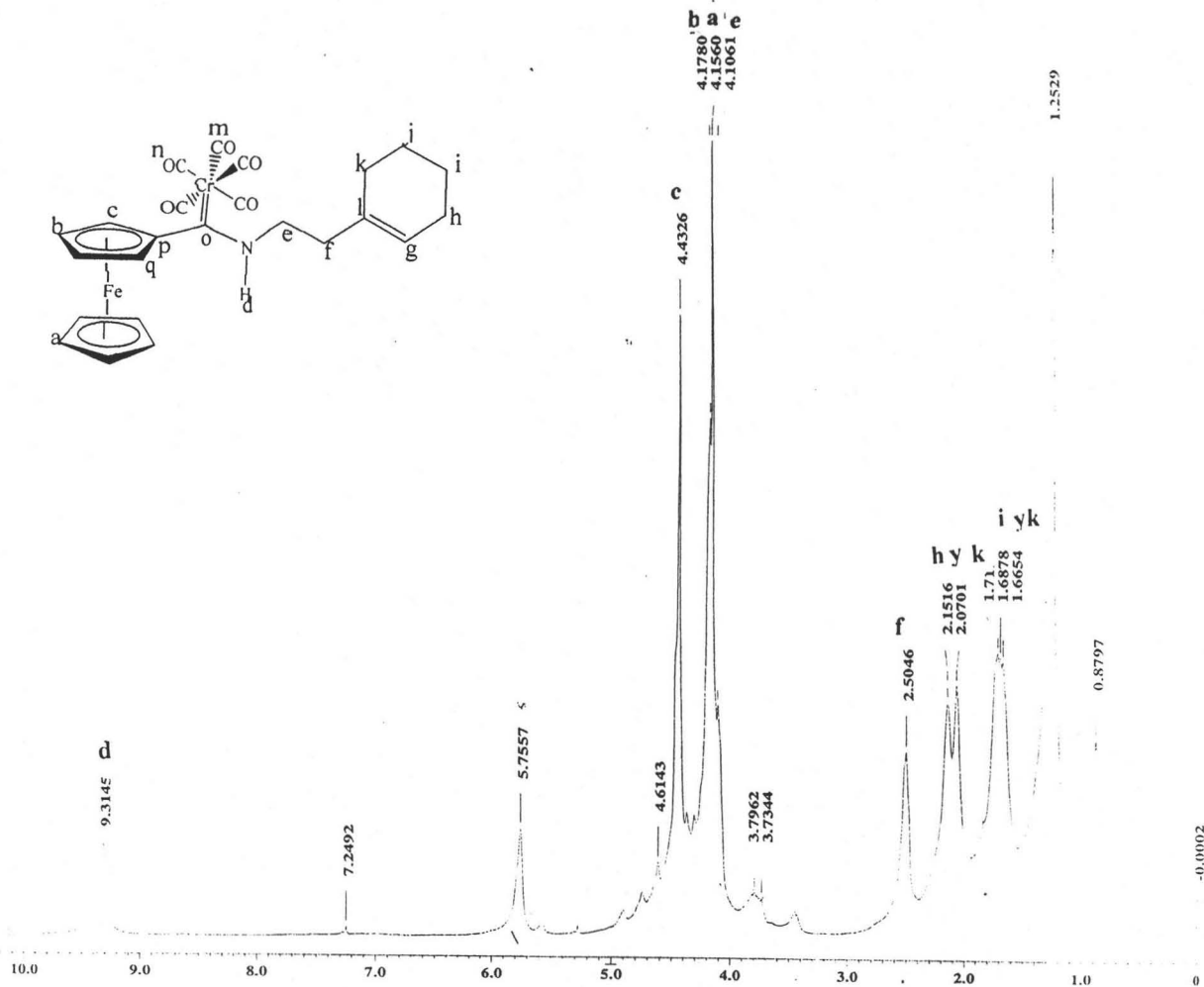
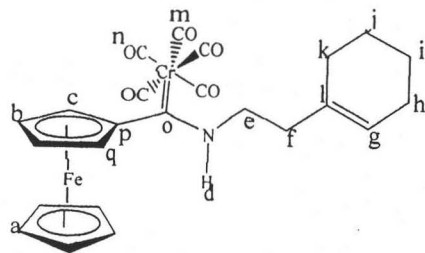
C:\infrarrojo\AIR-2004\4813.0

Espectro 19: Espectro de infrarrojo del compuesto IV.

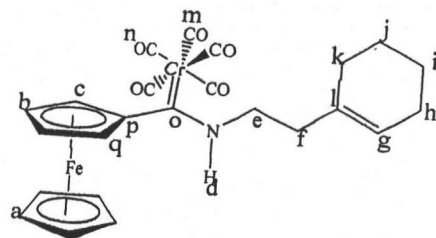
Data : Dr-Lopez-Guadalupe-046 Date : 29-Jun-04 11:23
Sample: 290604-01 RCCrClia RX505101
Note : Javier-Perez
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
Spectrum Type : Normal Ion (MF-Linear)
RT : 1.50 min Scan# : (3,67)-(1,6) Temp : 214.1 deg.C
BP : m/z 321.0000 Int. : 50.00
Output m/z range : 0.0000 to 674.1040 Cut Level : 0.00 %



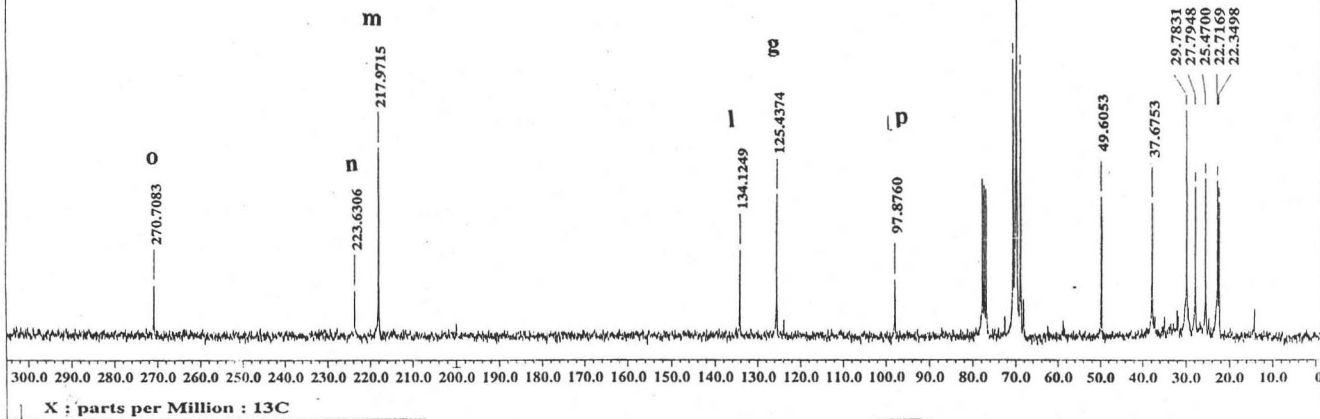
Espectro 20: Espectro de masas EI⁺ del compuesto IV.

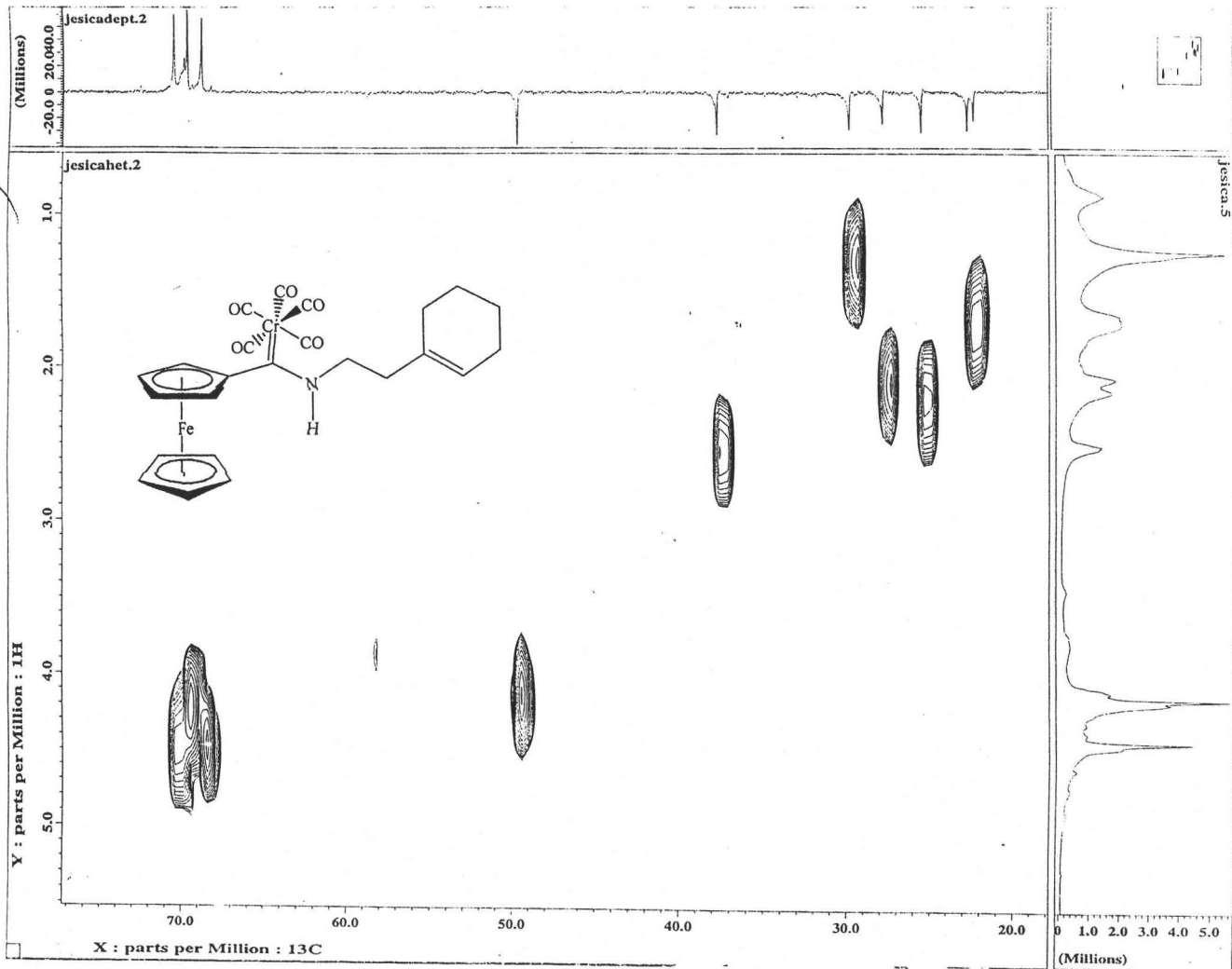


Espectro 21: Espectro de RMN ¹H del compuesto IV.

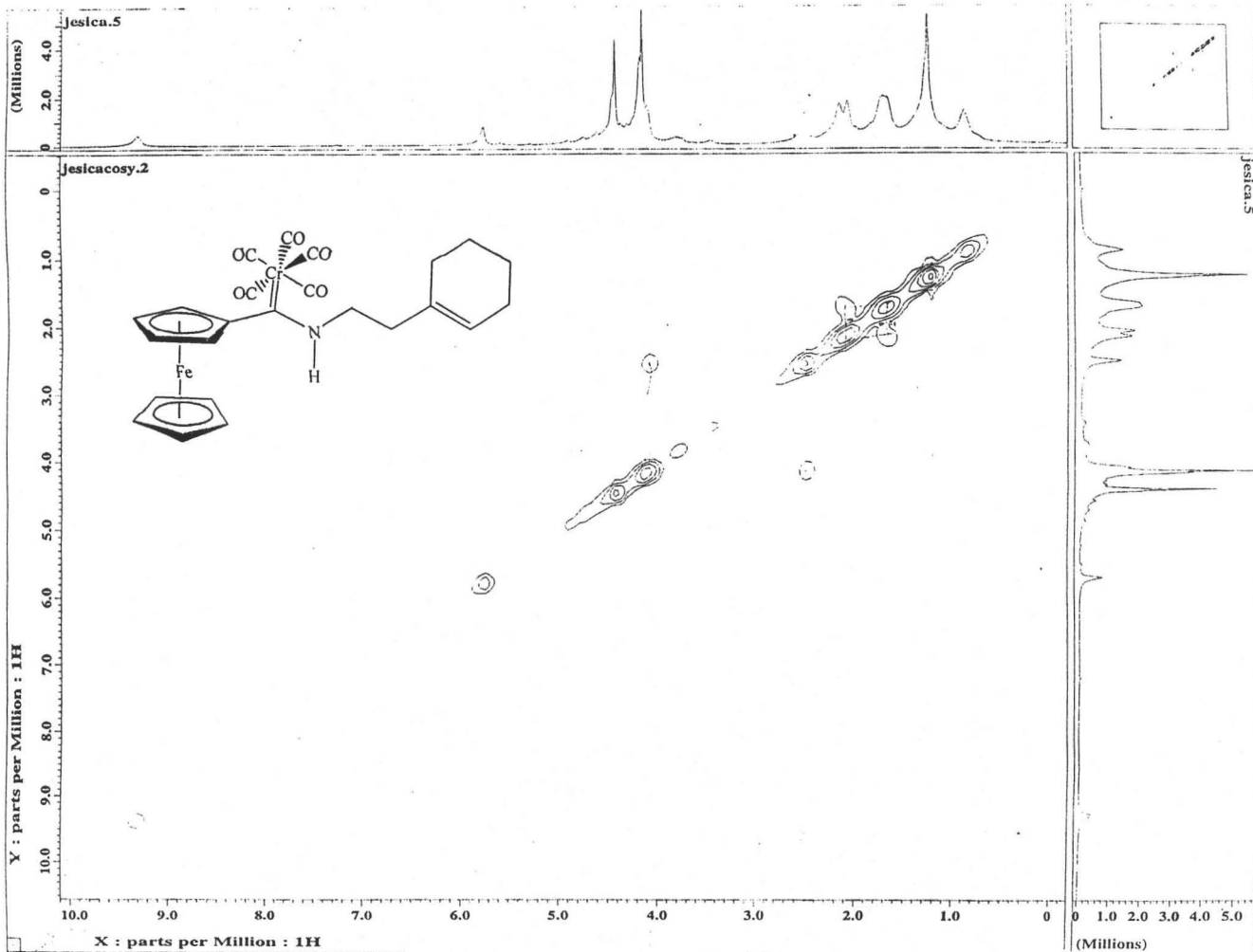


c q a b

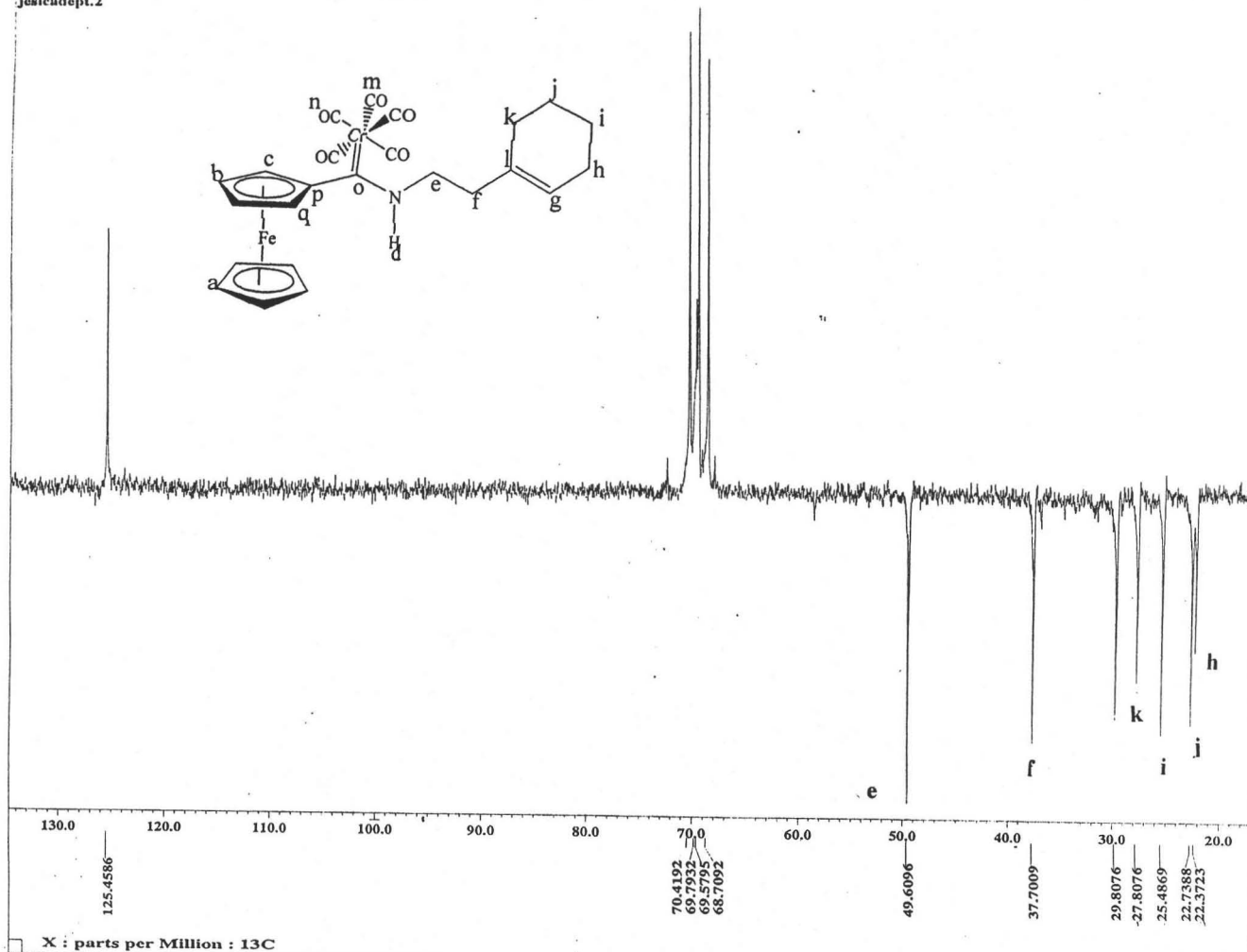
70.4864
68.6933
68.6933Espectro 22: Espectro de RMN ^{13}C del compuesto IV.



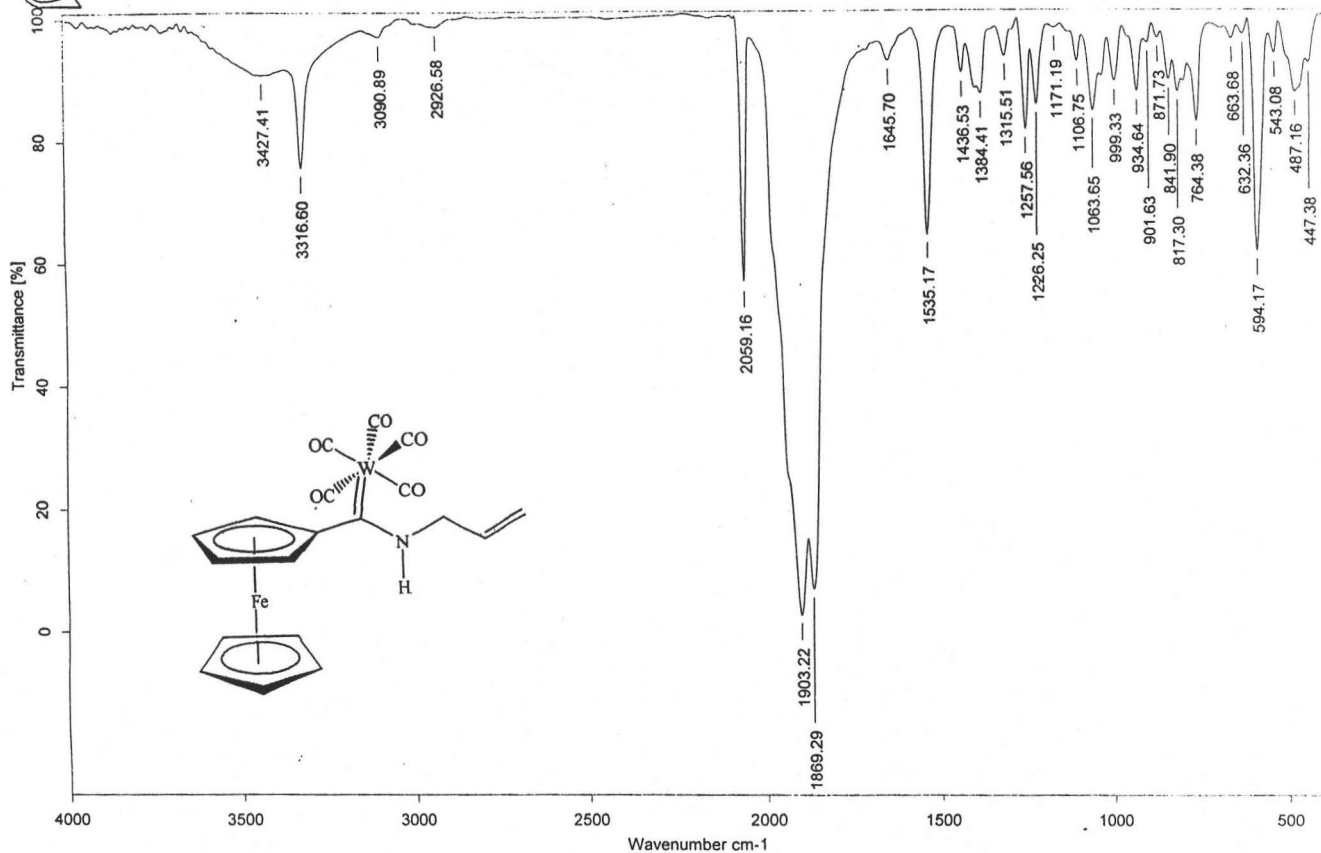
Espectro 23: Espectro de RMN experimento HETCOR del compuesto 1V. 88



Espectro 24: Espectro de RMN ^1H experimento COSY del compuesto IV.



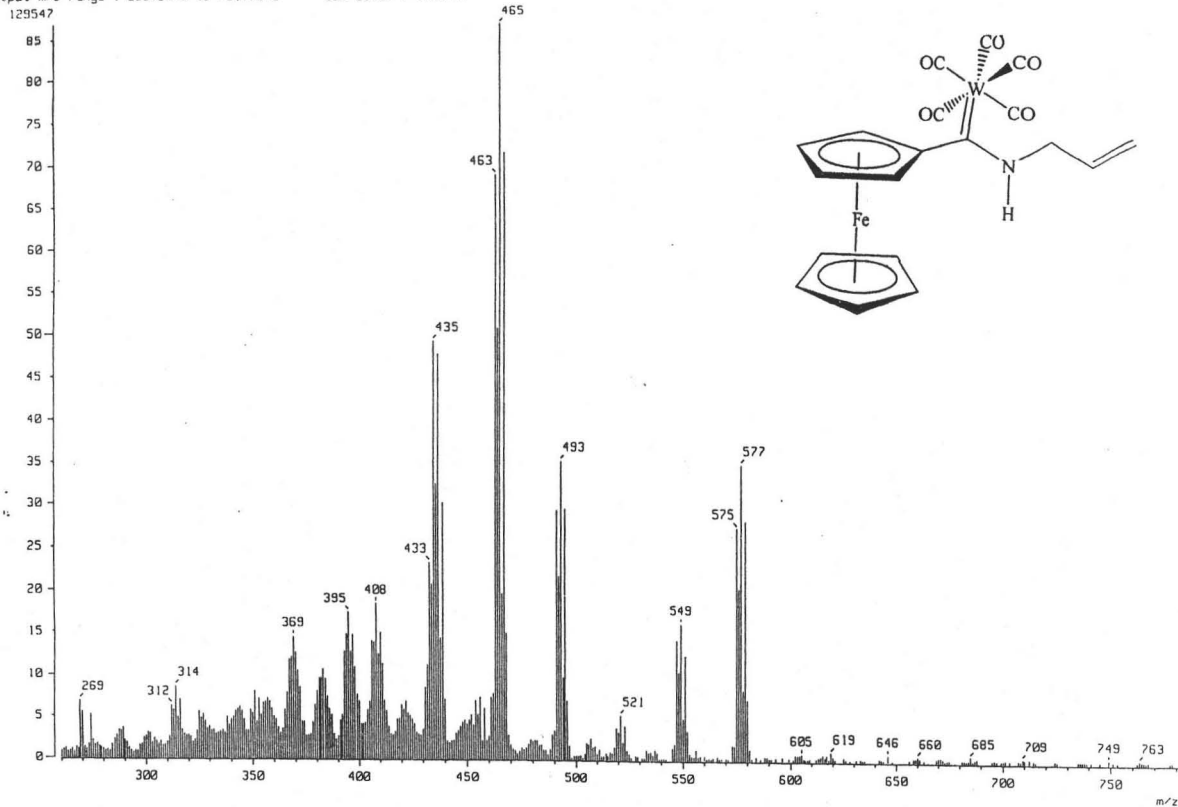
Espectro 15: Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto 1V.



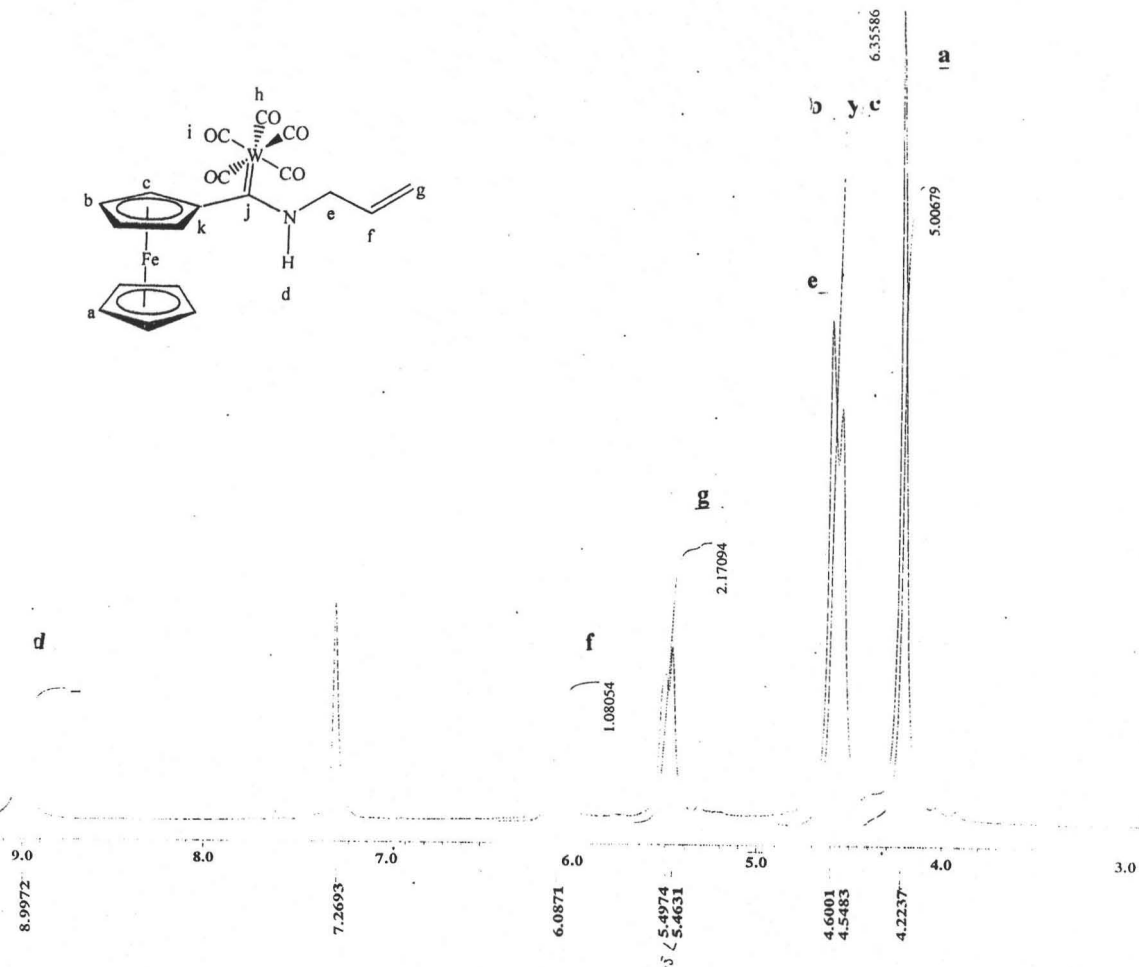
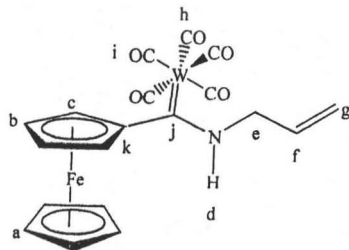
C:\infrarrojo\AIR-2004\3507.0

Espectro 26: Espectro de infrarrojo del compuesto V.

(Mass Spectrum)
 Data : 06-10-97 10:00 170 Data : W1 Jan 1991 01:10
 Sample: 040304-06 CH4 jeol-102
 Note : Javier-Perez
 Inlet : Direct Ion Mode : FID+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 0.61 min Scan : (2,5)
 DF : m/z 254.0000 Int. : 14.20
 Output m/z range : 250.2776 to 781.0073 Cut Level : 0.00 %

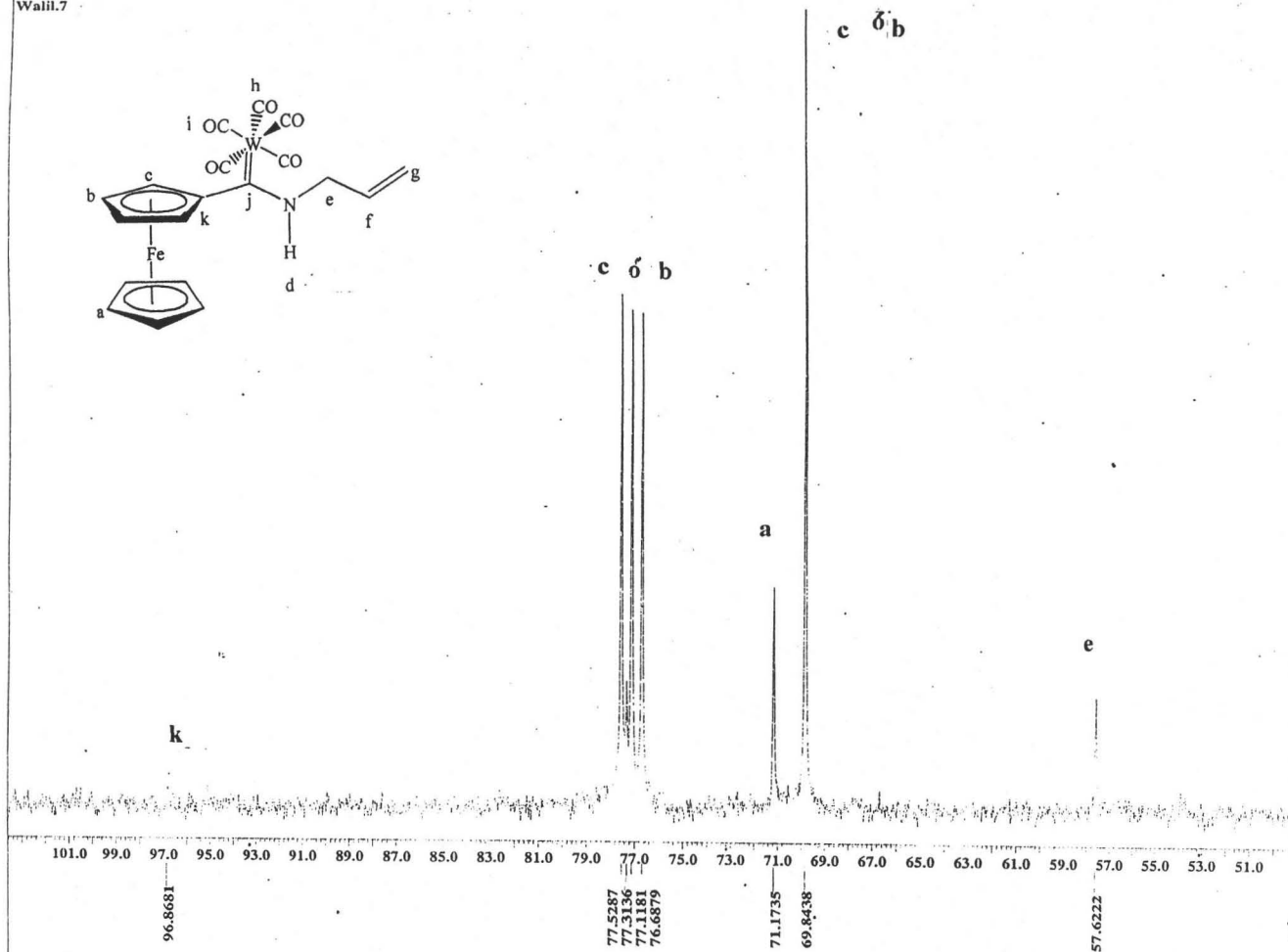
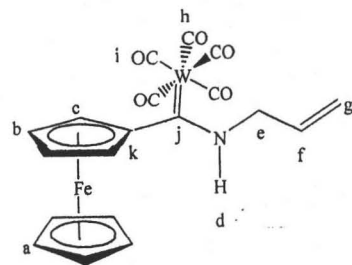


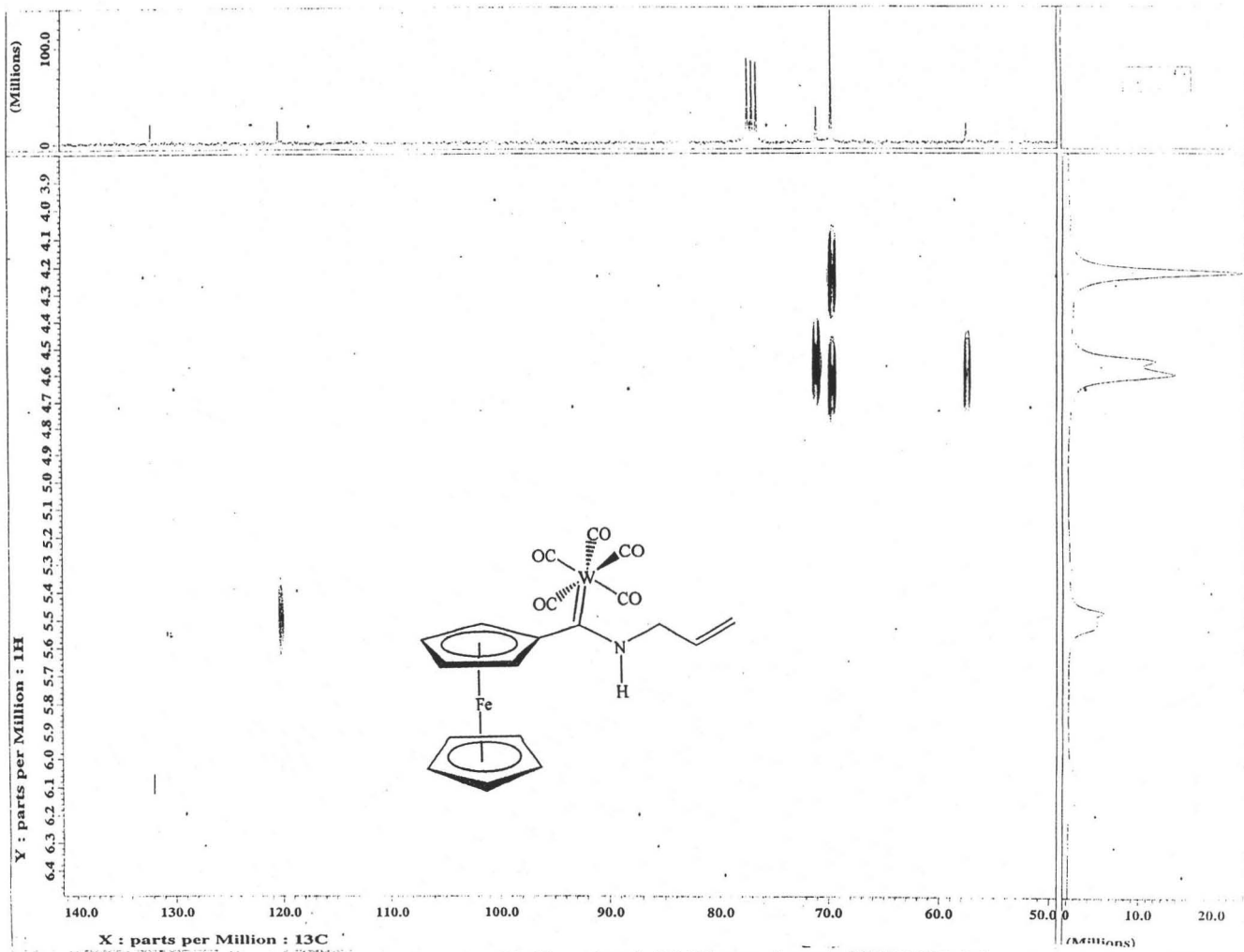
Espectro 27: Espectro de masas FAB⁺ del compuesto V.



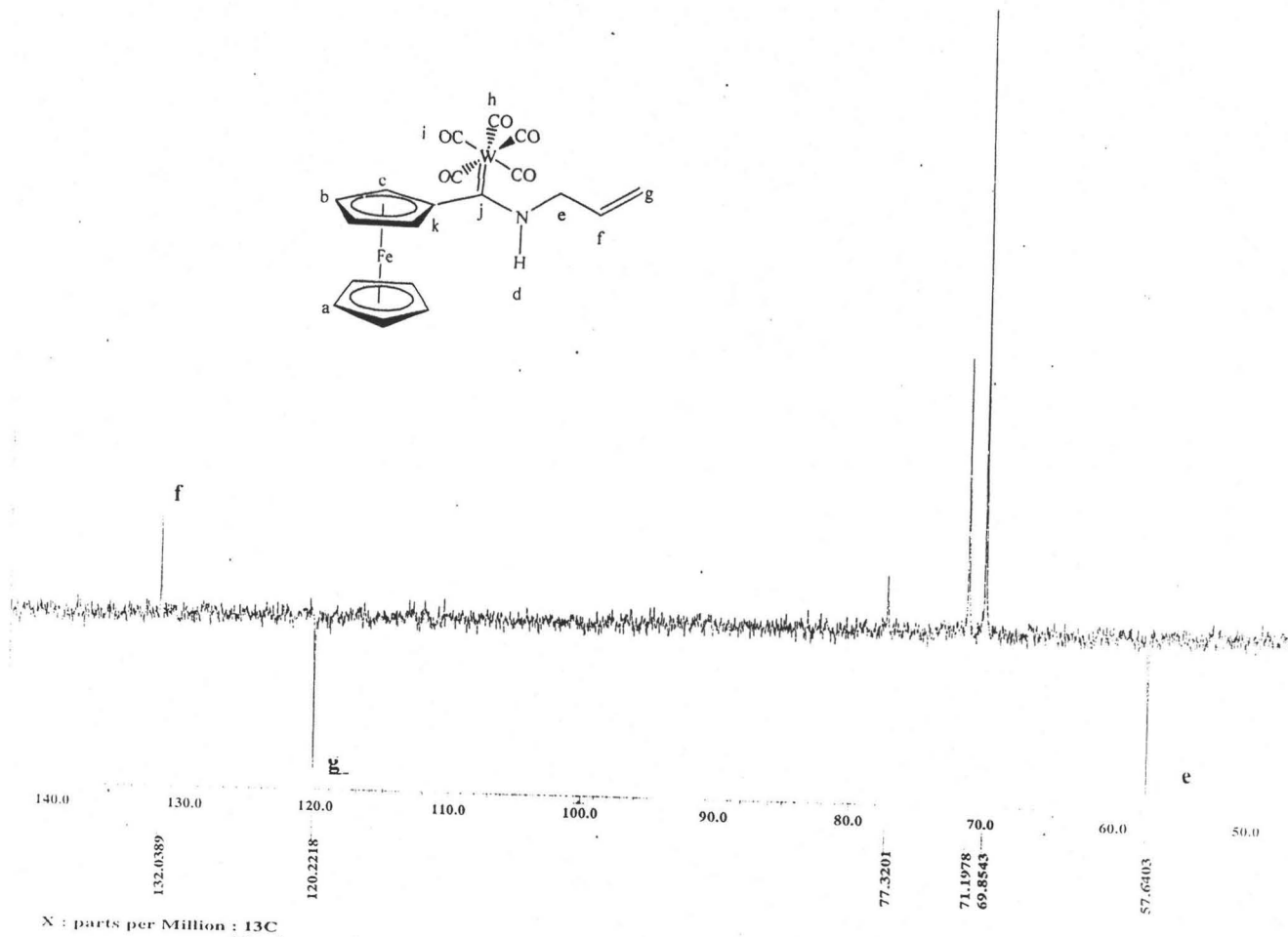
X : parts per Million : 1H

Espectro28: Espectro de RMN ¹H del compuesto V.

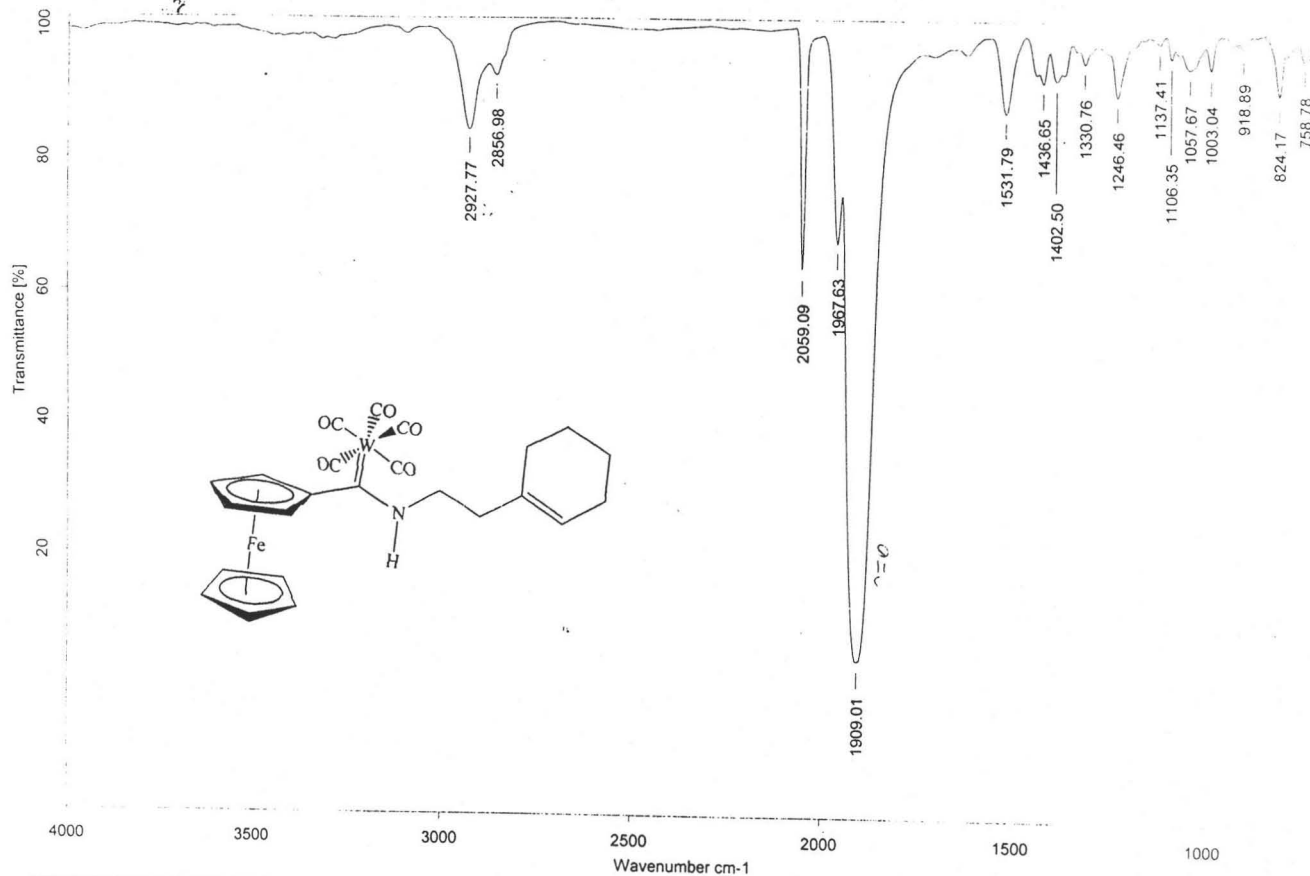
X : parts per Million : ^{13}C Espectro 29: Espectro de RMN ^{13}C del compuesto V.



Espectro 30: Espectro de RMN experimento HETCOR del compuesto V. 95



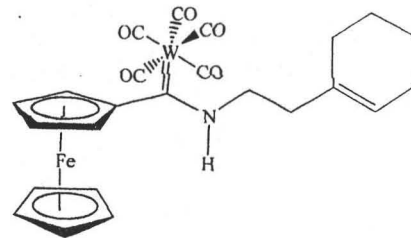
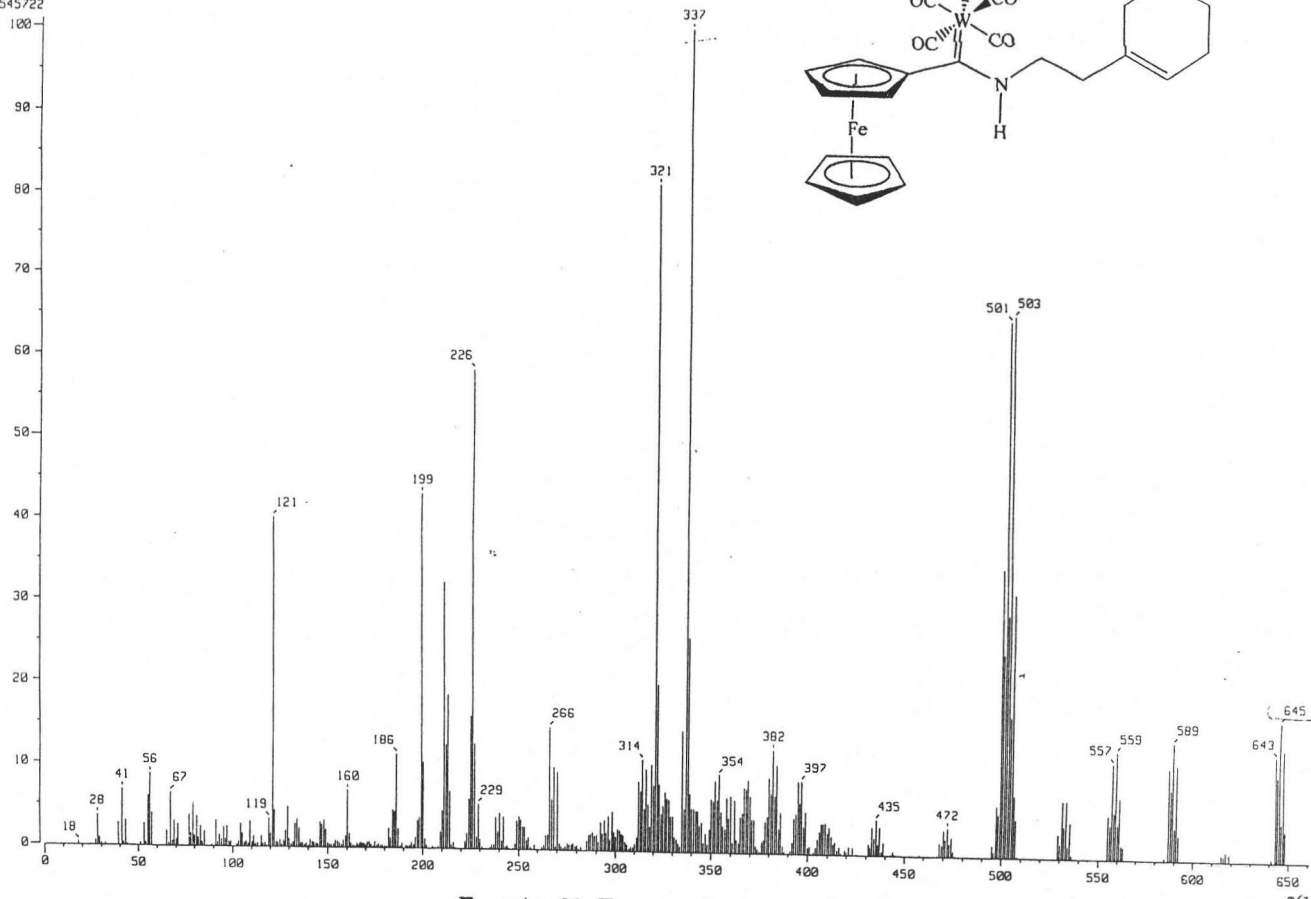
Espectro 31: Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto V. 96



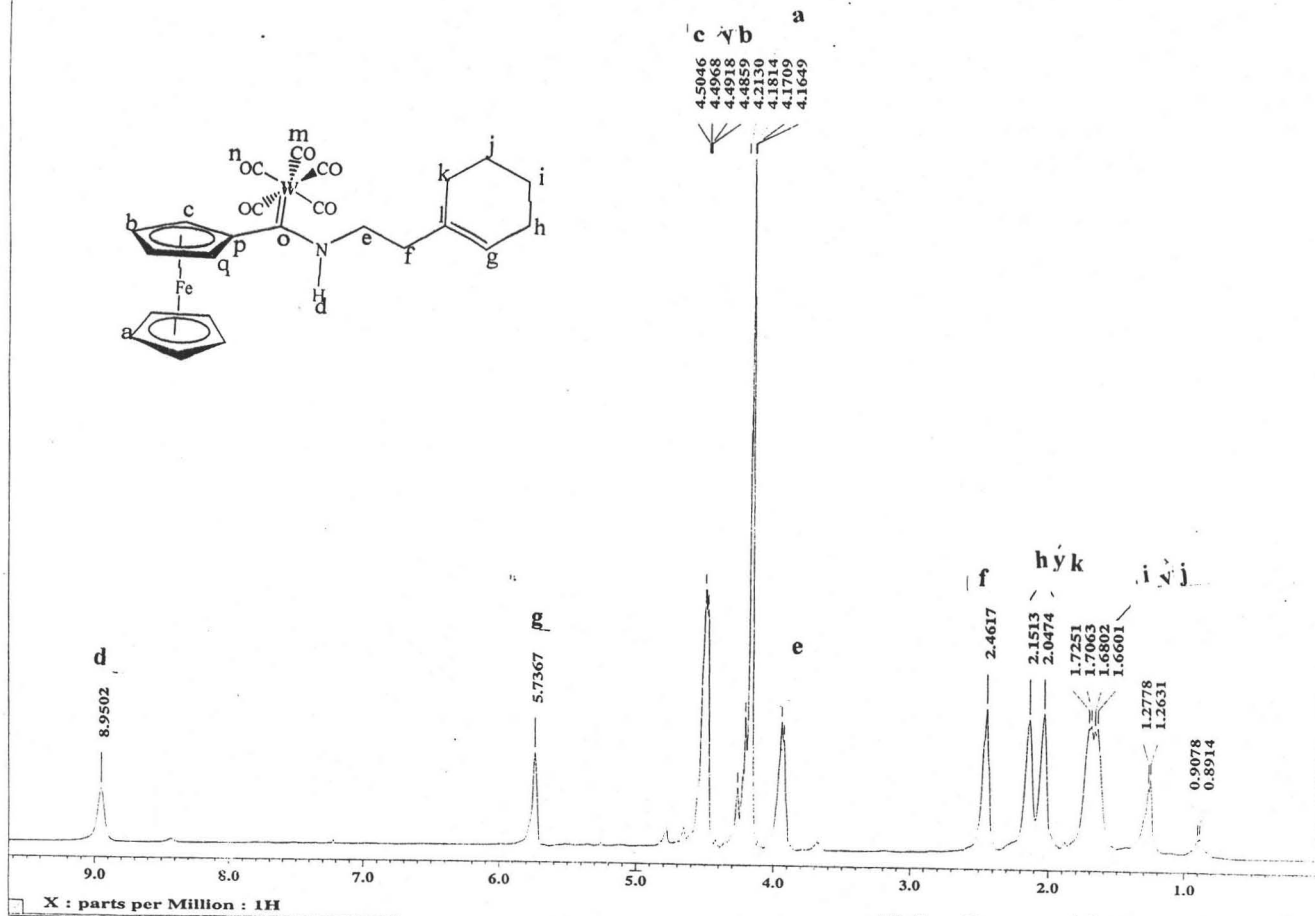
C:\infrarojo\AIR-2004\4812.0

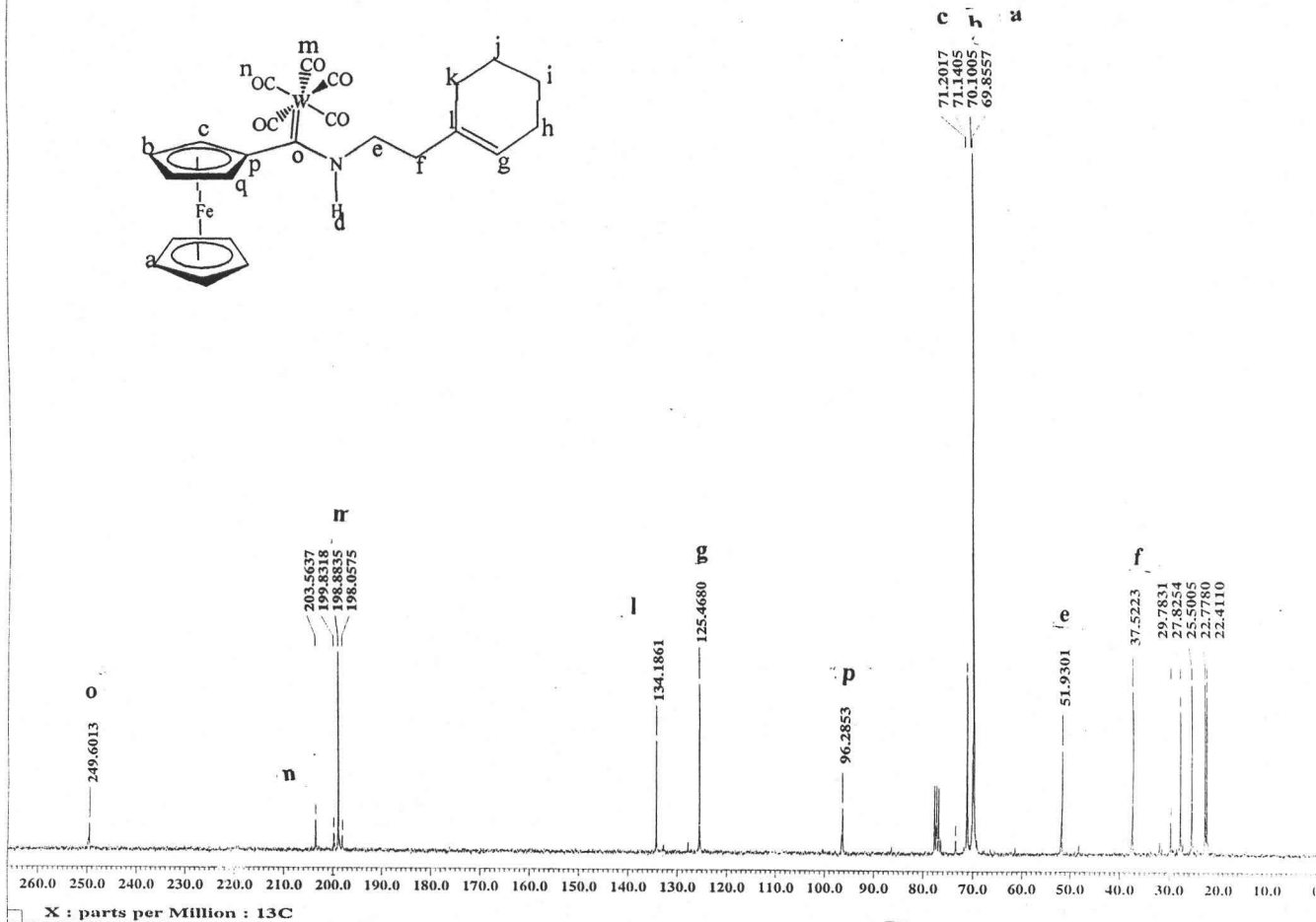
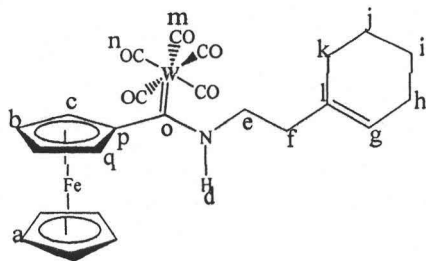
Espectro 32: Espectro de infrarrojo del compuesto VI.

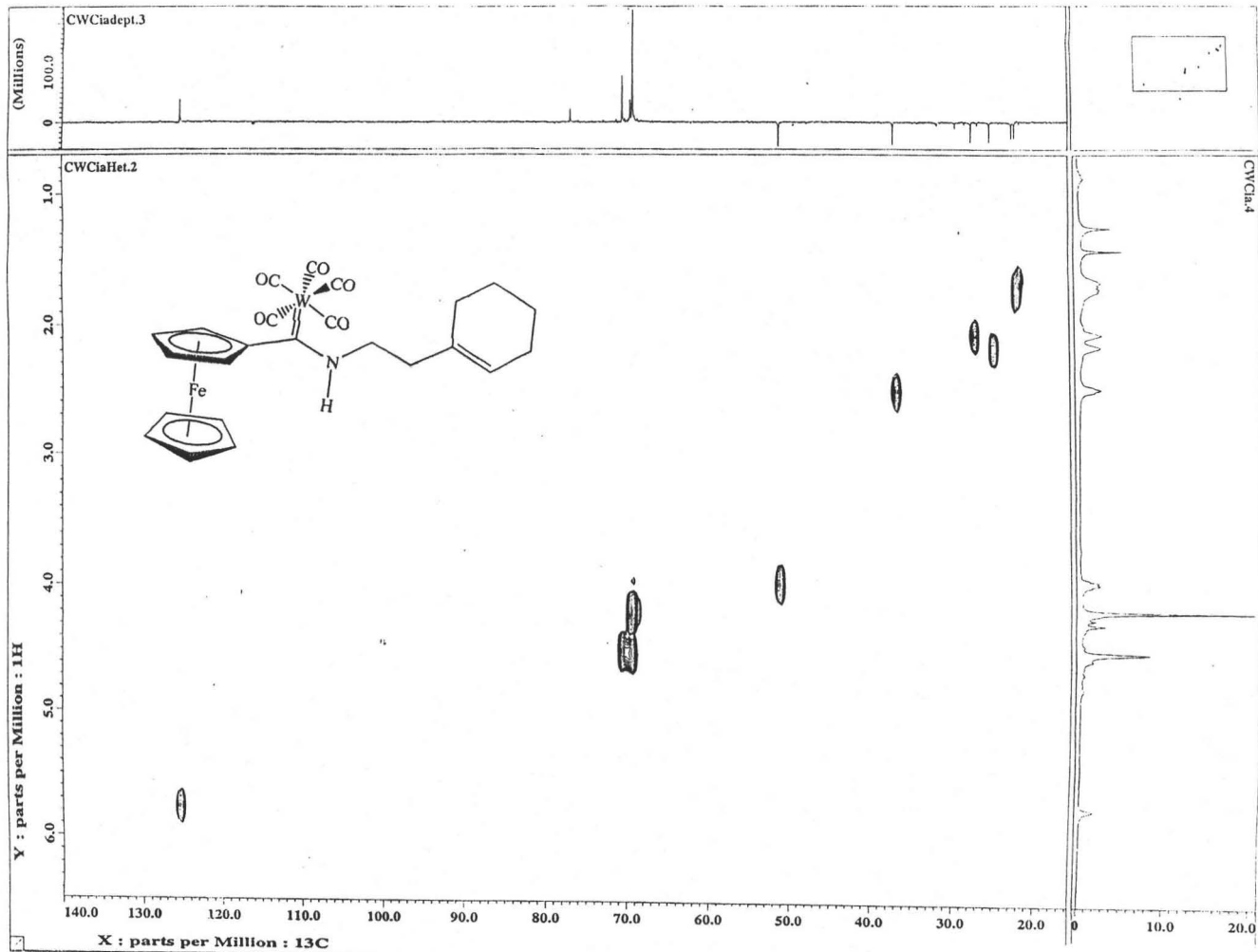
[Mass Spectrum]
 Data : Dr-Lopez-Guadalupe-007 Date : 07-Jul-104 11:07
 Sample: 070704-21 RCNC1A AX505HR
 Note : Javier-Perez
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]
 RT : 1.10 min Scan# : (12,40) Temp : 135.9 deg.C
 BP : m/z 337.0000 Int. : 146.14
 Output m/z range : 0.0000 to 661.1276 Cut Level : 0.00 %
 1545722



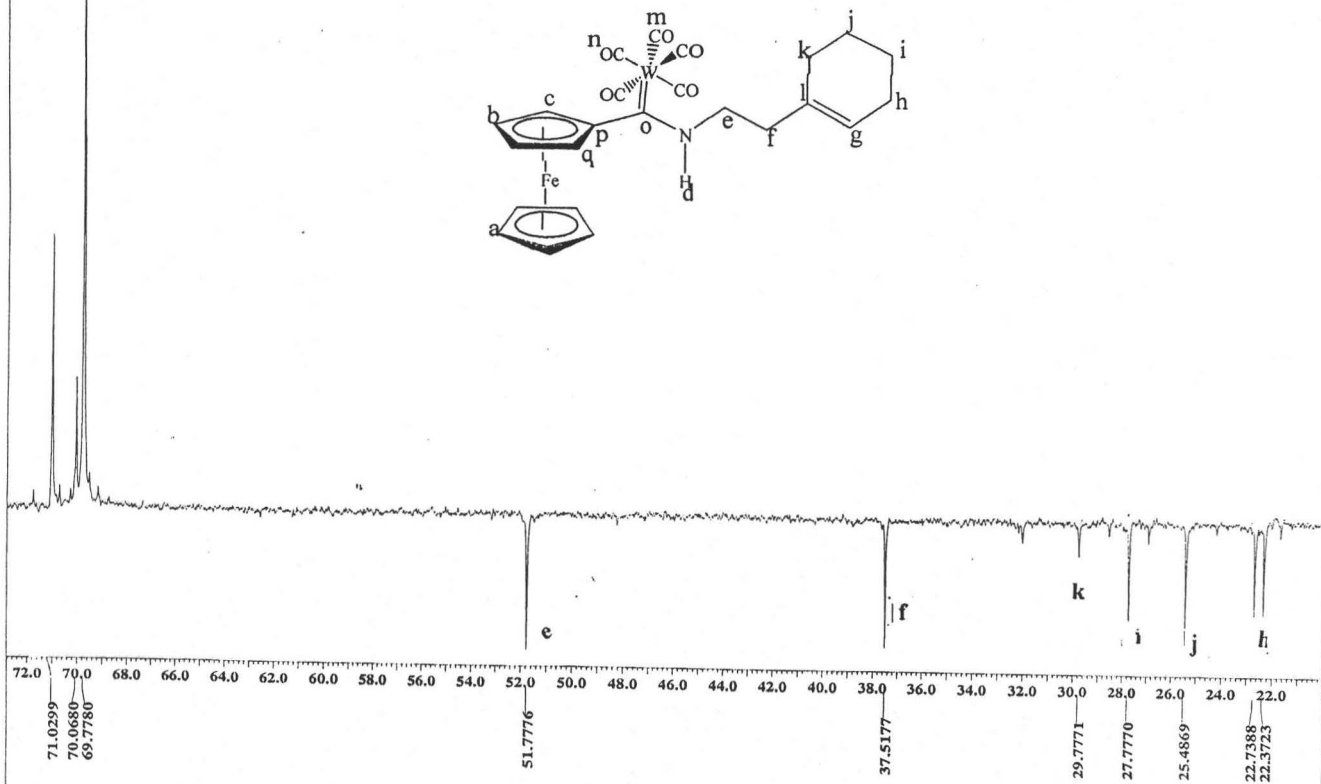
Espectro 33: Espectro de masas EI+ del compuesto VI.

Espectro 34: Espectro de RMN ¹H del compuesto VI.

Espectro 35: Espectro de RMN¹³C del compuesto VI.



Espectro 36: Espectro de RMN experimento HETCOR del compuesto VI. 101

X : parts per Million : ^{13}C Espectro 37: Espectro de RMN ^{13}C experimento DEPT del compuesto VI.