



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

"SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE N-ALILAMINOCARBENOS DE
FISCHER"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO FARMACO-BIOLOGO

P R E S E N T A :

LUIS FERNANDO CONTRERAS DE LA CRUZ



MEXICO, D.F.



2005

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

m347229



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado

Presidente: Dr. Armando Cabrera Ortiz

Vocal: Dra. Maria de Lourdes García Peña

Secretario: Dr. José Guadalupe López Cortés

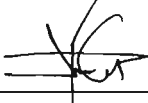
1er. Suplente: Dr. José Alfredo Vázquez Martínez

2do. Suplente: Dr. Carlos Damián Zea

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 4 de Química Inorgánica, Instituto de Química, UNAM.

Asesor del tema



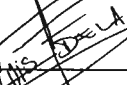
Dr. José Guadalupe López Cortés

Supervisor técnico



Dra. Ma. del Carmen V. Ortega Alfaro

Sustentante



Luis Fernando Conteras de la Cruz

Agradecimientos

A Dios

Por darme la oportunidad de *existir*, por la *libertad* que me has conferido, por las personas con las que me has rodeado, que me quieren y que confían en mí.

A mi mamá

Gracias por todos tus sacrificios, por nunca rendirte, por enseñarme que sin importar lo oscuro del camino siempre existe una luz.
Gracias por creer en mí y mostrarme todas las cosas que hacen importante la vida
Gracias por toda la *fe* que me has tenido, no te defraudare...

A mi hermano, "Beto"

Por ser parte de mi apoyo espiritual y por darme la oportunidad de enseñarte lo poco que he ido adquiriendo a través de la vida. Se que tu puedes.

A mi tío "Manolito"

Por todo el gran cariño y apoyo que me has brindado a lo largo de mi vida desde que era chiquito. Por la confianza y la *fe* que has tenido en mí...

A José Luis

Por brindarme el apoyo, la confianza que me permitió a lo largo de los años terminar mi carrera. Gracias.

Al Dr. José, Dr. Cecilio, Dra. Carmen, Dr. Fernando, Dr. Iván

Por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por brindarme su amistad y apoyo.

A mis compañeros de laboratorio (inorgánica 4)

Olga, Blanca, Jessica, Pablo, Armando, Ulises, Laura, por brindarme su amistad, comprensión y apoyo

A Hirai y Vanesa

Que me brindaron su amistad y su apoyo desde el inicio de mi carrera, gracias por compartir conmigo estos 5 años, espero sigamos siendo amigos.

A todos mis amigos y compañeros

Gracias por su amistad, comprensión y apoyo...

A la UNAM

Por el legado de tradición, de conocimiento, de cultura, de lucha que me ha heredado junto con mi formación académica.

Portare orgullosamente el *ser UNIVERSITARIO*

A la Facultad de Química

Por entregarme los conocimientos básicos de la Química que me permitirán desarrollarme dignamente en mi carrera profesional.

A Sonita "Alelytzin"

Gracias por formar parte de mi vida y por darle un nuevo anhelo a mi existencia, por el apoyo, el consuelo, la fortaleza que me brindas con tu cariño y tu amor incondicional. Gracias por las risas, las lágrimas, las ilusiones con la que llenas día a día mi corazón y que me permiten continuar hacia nuestra meta...

Gracias por soportarme y entenderme, en los momentos más difíciles, recuerda que tu, has sido lo mejor que he "encontrado" en esta Facultad...

Te AMO

*Existo. Es algo tan dulce, tan dulce, tan lento
y leve, como si se mantuviera en el aire.*

JEAN-PAUL SARTRE, La nausea

*De las cosas más seguras,
la más segura, es dudar*

VOLTAIRE

ÍNDICE

1.0	INTRODUCCIÓN	1
2.0	OBJETIVOS	3
3.0	ANTECEDENTES	
3.1	Química Organometálica	4
3.2	Ferroceno	
3.2.1	Descubrimiento del Ferroceno	4
3.2.2	Reactividad	7
3.2.3	Aplicaciones	9
3.3	Carbenos	
3.3.1	Carbenos orgánicos	10
3.3.2	Complejos carbénicos	12
3.3.3	Complejos carbénicos tipo Fischer y tipo Schrock	13
3.3.4	Síntesis de complejos carbénicos de Fischer	15
3.3.5	Reactividad de los complejos carbenicos tipo Fischer	16
3.3.5.1	Adición de Nucleofilos	17
3.3.5.2	Intercambio de Ligantes	18
3.4	Aplicación de los complejos carbénicos de Fischer	20
4.0	PARTE EXPERIMENTAL	
4.1	Reactivos y aparatos	21
4.2	Preparación de Ferrocenilcarbenos de Fischer del grupo VI (Cr, Mo, W)	22
4.3	Preparación de Alilaminocarbenos	23
5.0	RESUMEN ESPECTROSCÓPICO	26

6.0	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
6.1	Síntesis de [(etoxi)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo (0), tungsteno (0) y molibdeno (0)	37
6.2	Síntesis de alilaminoferrocenilcarbenos de Cr, Mo y W	45
6.3	Síntesis de metil-alilaminoferrocenilcarbeno de tungsteno (o) y de metil- η^2 -alilaminoferrocenilcarbenos de cromo y molibdeno	60
7.0	CONCLUSIONES	75
8.0	REFERENCIAS	77
9.0	APÉNDICE	82

1.0 INTRODUCCIÓN

A partir de la síntesis del primer complejo carbénico en 1964 hasta nuestros días, este tipo de compuestos han ido adquiriendo un gran interés por su versatilidad y su valioso papel en síntesis orgánica, ya que a lo largo de los años, los carbenos de Fischer han permitido la construcción de una gran variedad de estructuras altamente funcionalizadas.

Por otro lado, la síntesis y aplicación de complejos con fragmentos ferrocénicos se ha incrementado en los últimos años, ya que pueden ser utilizados en transformaciones catalíticas de compuestos orgánicos. En este contexto cabe destacar el uso de compuestos ferrocénicos quirales como ligantes en catálisis asimétrica.

Bajo estas premisas se desarrolló la síntesis de nuevos complejos carbénicos heterodinucleares, con una doble ligadura coordinada a uno de los centros metálicos.

Como primera etapa, se efectuó la síntesis de los ferroceniletoxicarbenos de Fischer del grupo VI (Cr, Mo, W), con los cuales, se prepararon los alilaminocarbenos correspondientes. Por último para evaluar su reactividad se hicieron reaccionar con yoduro de metilo.

Todas las especies aisladas fueron caracterizadas por Espectroscopia de Infrarrojo, Espectrometría de Masas, RMN de ^1H y de ^{13}C ; además se logro confirmar la estructura de algunos complejos mediante su análisis por difracción de Rayos X de monocristal.

2.0 OBJETIVOS

- Efectuar la síntesis de *[(etoxi)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil cromo (0)*, *molibdeno (0)* y *tungsteno (0)*.
- Realizar el intercambio del grupo etoxilo por alilamina, mediante una reacción de sustitución nucleofílica.
- Estudiar la coordinación de la doble ligadura presente en la estructura de los alilaminocarbenos a uno de los centros metálicos.
- Evaluar la reactividad de los $[(\eta^2\text{-Alilamino})(\text{ferrocenil})\text{metiliden}]\text{pentacarbonil cromo (0)}$, *molibdeno (0)* y *tungsteno (0)*, ante yoduro de metilo (CH_3I).
- Caracterizar todas especies aisladas mediante, Espectroscopia de Infrarrojo, Espectrometría de Masas, Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y Resonancia Magnética Nuclear de ^{13}C .

3.0 ANTECEDENTES

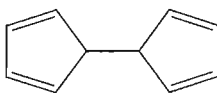
3.1 QUÍMICA ORGANOMETÁLICA

La química organometálica estudia de manera general la interacción de compuestos orgánicos con especies metálicas para formar moléculas conocidas como compuestos *organometálicos*, dichos complejos son definidos, como sustancias que poseen directamente enlaces covalentes o iónicos, entre átomos metálicos y átomos de carbono ($M^{\delta+} - C^{\delta-}$).¹ Los complejos organometálicos se caracterizan por el uso de ligantes aceptores π y metales en bajos estados de oxidación.

3.2 FERROCENO

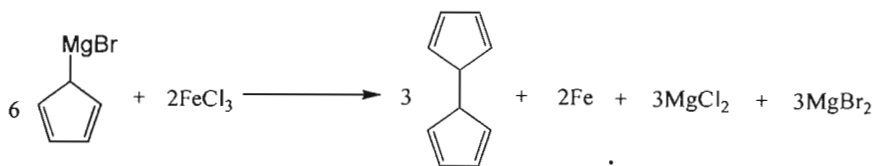
3.2.1 Descubrimiento del Ferroceno

En 1951 T. Kealy y P. Pauson², al intentar sintetizar un dihidrofulvaleno **I** (*Figura 1*) mediante la reacción de $FeCl_3$ con un Grignard de ciclopentadienilo (*Esquema 1*) obtuvieron en su lugar un sólido naranja, que en su análisis elemental mostró ser un complejo de hierro con fórmula molecular $C_{10}H_{10}Fe$.



I

Figura 1. Dihidrofulvaleno



Esquema 1

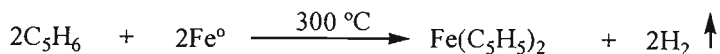
Kealy y Pauson propusieron, para este nuevo complejo de hierro las siguientes estructuras en equilibrio (II y III), debido a su alta estabilidad (*Esquema 2*).



Esquema 2. Estructuras propuestas por Kealy y Pauson

La historia cita a Kealy y Pauson como los descubridores del Ferroceno (bautizado posteriormente por R.B. Woodward y M.C. Whiting³), sin embargo, en 1952 se reportó en el *Journal of the Chemical Society* la síntesis del Ferroceno por S. A. Miller, J. A. Tebboth y J. F. Tremaine,⁴ los cuales afirman haber obtenido el Ferroceno desde mucho antes (en 1948), aunque su trabajo fue publicado después. El escrito de Miller fue recibido el 11 de Julio de 1951 y el de Pauson el 7 de Agosto de 1951.⁵

Miller, Tebboth y Tremaine, sintetizaron el Ferroceno, al hacer reaccionar vapores de ciclopentadieno con hierro a una temperatura de 300 °C (*Esquema 3*).



Esquema 3

La estructura de sándwich que conocemos actualmente del Ferroceno fue propuesta por Wilkinson y Woodward,⁶ basándose en la evidencia de la amplitud de las bandas C-H en el espectro de infrarrojo (*Figura 2*).

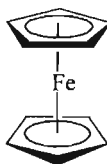


Figura 2. Ferroceno

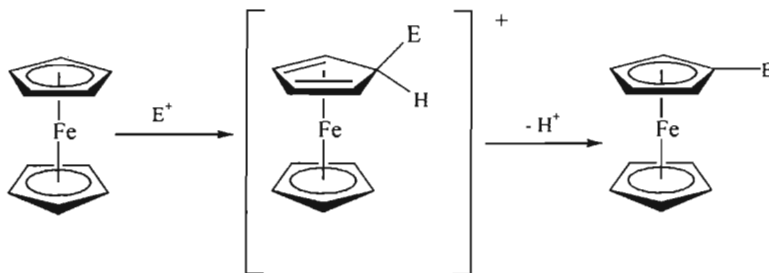
Este pequeño resumen histórico, nos lleva a conocer un poco acerca de la investigación que se realizaba por esos años, alrededor del mundo y que sentaron la base de la Química Organometálica actual.

Como vimos el Ferroceno fue sin duda alguna, el primer derivado organometálico de hierro, de alta estabilidad con propiedades aromáticas que causó gran expectación

entre los investigadores de la época, y que sigue actualmente cautivando a numerosos grupos de investigación, entre ellos el nuestro.

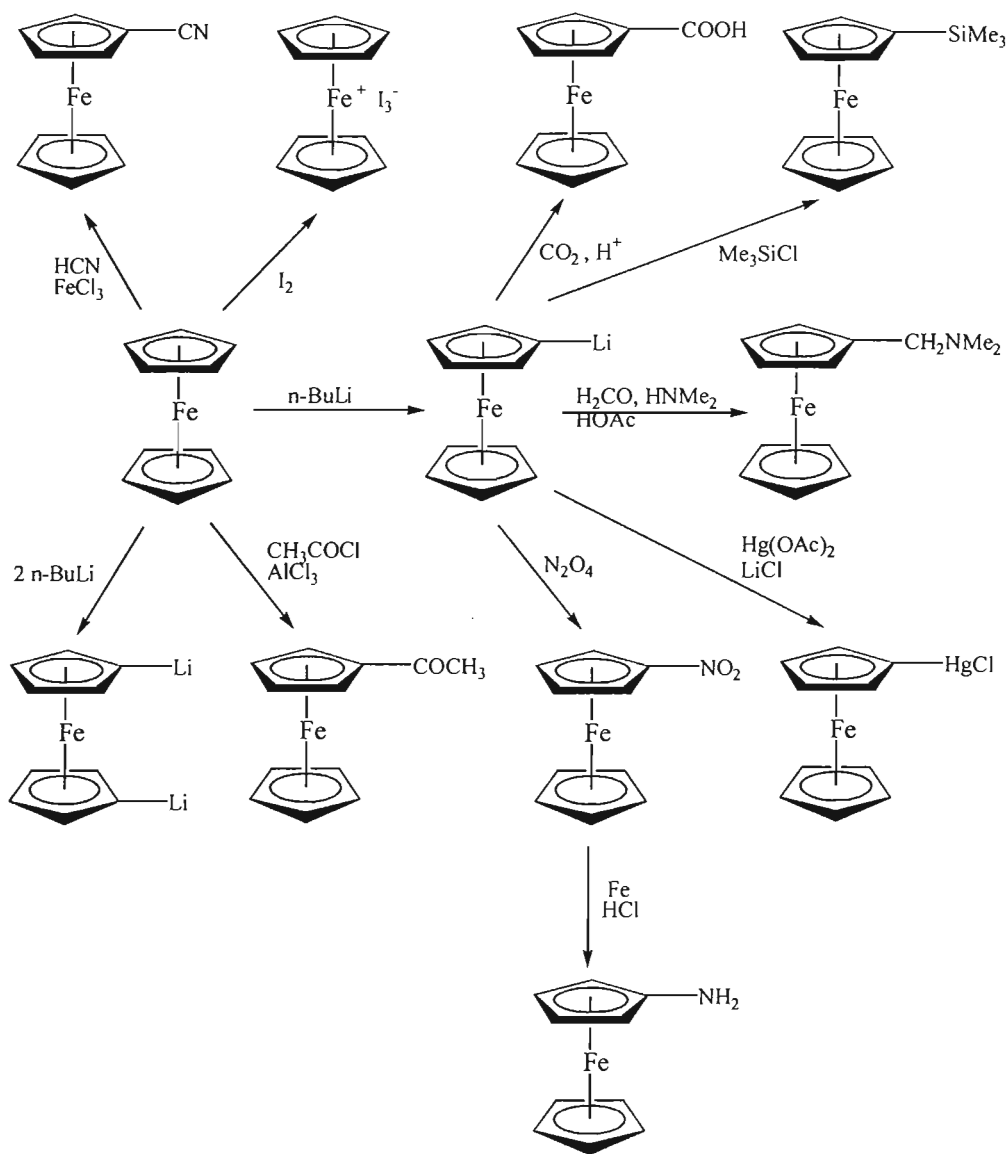
3.2.2 Reactividad

Los anillos de ciclopentadieno en el Ferroceno poseen una fuerte densidad electrónica aportando un carácter nucleofílico a la molécula. Bajo esta característica el Ferroceno, al igual que el Rutenoceno y Osmoceno, son susceptibles de sufrir reacciones de sustitución electrofílica aromática (*Esquema 4*), inclusive se ha observado que el Ferroceno es 3×10^6 veces más reactivo que el benceno mismo.⁷



Esquema 4
Mecanismo general de la Sustitución Electrofílica Aromática

Entre las reacciones más comunes del Ferroceno podemos mencionar la acetilación, halogenación y alquilación.⁸ En el *esquema 5*, se resumen las reacciones más importantes que puede sufrir el Ferroceno.



Esquema 5. Reacciones más comunes del Ferroceno

3.2.3 Aplicaciones

Dada sus características químicas y estructurales, el Ferroceno es uno de los complejos organometálicos con mayor importancia en el mundo, sus aplicaciones van desde la química de materiales, catálisis homogénea, pasando por la óptica lineal, polímeros, hasta la electroquímica y su uso en el área biológica, entre otras.⁹⁻

14

En el área biológica se han encontrado varios complejos con residuos ferrocénicos (Fig. 3) que muestran actividad citotóxica,¹⁵ antifúngica,¹⁶ antibacterial,¹⁷ como biosensores de etanol y medidores de glucosa en la preparación de vinos.¹⁸

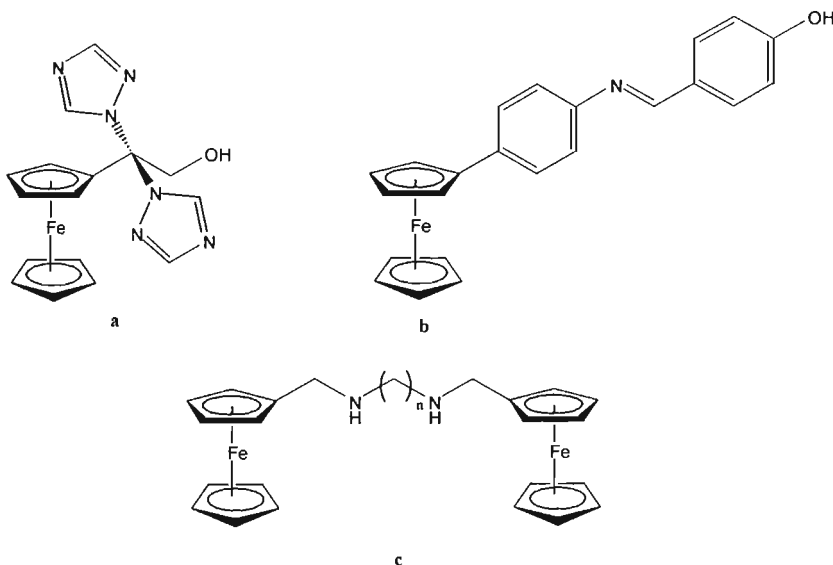


Figura 3. a) Análogo Ferrocen-Fluconazol (antifúngico), b) HBFA (medidor de glucosa-etanol), c) Ferrocenil diamina (antibacterial)

3.3 CARBENOS

3.3.1 Carbenos orgánicos

Los carbenos $RR'C$: son moléculas de baja estabilidad con un corto tiempo de vida media en estado libre, en este tipo de compuestos el carbono carbénico posee un par de electrones libres. Como ejemplo de carbenos orgánicos encontramos al metileno, propuesto en 1930, y descubierta su existencia hasta 1959 por estudios espectroscópicos.

Las investigaciones realizadas en 1959, acerca de la existencia del metileno como intermediario de reacción, demostró no solo la existencia de los carbenos, sino las formas que adoptan de acuerdo a sus estados de spin. Se conoce por sus designaciones espectroscópicas, el carbeno *singulete* (Figura 4), en el cual los electrones no compartidos se encuentran apareados, y el carbeno *triplete* (Figura 5), con los electrones no compartidos no apareados.¹⁹

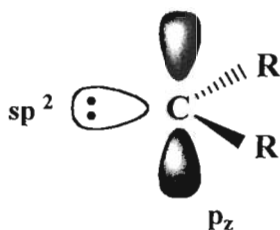


Figura 4. Carbeno *singulete*, electrones no compartidos apareados

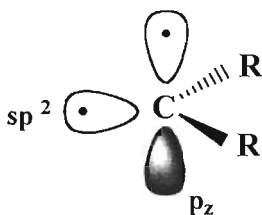
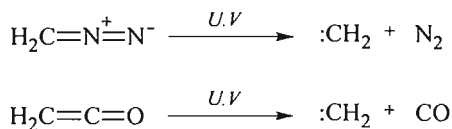


Figura5. Carbeno triplete, electrones no compartidos desapareados

El carbeno triplete tiene propiedades de radical libre, de hecho se trata de un *diradical*, más estable que el metileno singlete el cual posee un comportamiento de carbanión.²⁰

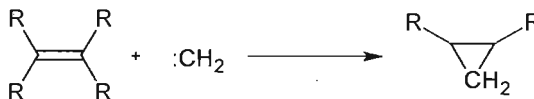
El metileno se genera en la fotólisis del diazometano, CH_2N_2 , o de la cetena $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ (Esquema 6) y a partir de compuestos organometálicos.^{21, 22}



Esquema 6. Formación de Metileno

Las propiedades químicas precisas del carbeno dependen del estado energético que este reaccionando, y a su vez de las condiciones experimentales.

Estos compuestos son utilizados en síntesis orgánica, particularmente en la formación de anillos de tres miembros (*ciclopropanación*), mediante su adición a un doble enlace carbono-carbono (*Esquema 7*).²³



Esquema 7. Reacción de ciclopropanación

3.3.2 Complejos carbénicos

Los carbenos pueden existir de forma estable, como complejos de metales de transición, conocidos como *carbenos metálicos* (*Figura 6*). Los complejos carbénicos son compuestos organometálicos que poseen un doble enlace carbono metal y fueron sintetizados por primera vez en 1964, por E. O. Fischer y A. Maasböl,²⁴ este tipo de complejos se clasifican en carbenos de *Fischer* o electrofílicos, estabilizados por un heteroátomo, y en carbenos de *Schrock*,²⁵ también denominados carbenos alquilidénicos.

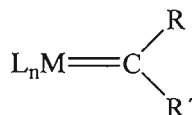
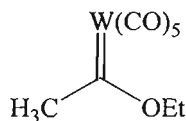


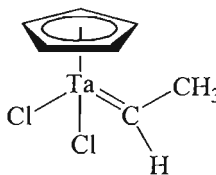
Figura 6. Estructura general de los carbenos metálicos

3.3.3 Complejos carbénicos tipo *Fischer* y tipo *Schrock*

Los compuestos carbénicos tipo *Fischer*²⁶ y de tipo *Schrock*²⁷ son complejos que obedecen la regla de los 18e (*Figura 7*).



Fischer



Schrock

Figura 7. Complejos carbénicos tipo Fischer y tipo Schrock

En los complejos carbénicos tipo Fischer el estado de oxidación bajo del metal con un gran número de electrones *d*, proporciona al ligante carbénico características electrofílicas; en los complejos de Schrock, el alto estado de oxidación del metal con un bajo número de electrones *d*, incrementa la densidad electrónica del carbeno intensificando sus características nucleofílicas. De esta manera las propiedades químicas de los carbenos metálicos dependen fundamentalmente del tipo de sustituyentes sobre el carbono carbénico así como la naturaleza del centro metálico, de su estado de oxidación y del tipo de ligantes que posea.

En los complejos carbénicos el enlace σ y π del metal-carbono es formado como resultado del traslape de los orbitales dsp del metal y sp^2 del carbono, así como por la interacción entre el orbital d del metal y el orbital p del carbono. En el caso de los complejos carbénicos de Fischer la existencia de sustituyentes π donadores proporciona estabilidad al complejo carbénico debido a la interacción entre el orbital p vacío del carbono carbénico y los orbitales p llenos de los sustituyentes, además de la π electrodonación existente (Figura 8).

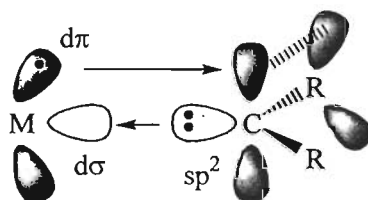


Figura 8. Complejo tipo Fischer

En los carbenos de Schrock, la estabilidad del complejo recae por una parte en el enlace donador σ ($dsp-sp^2$) así como por la π electrodonación, la cual es formada por la interacción de el orbital d del metal con el orbital p vacío del carbono carbénico, ya que carecen de sustituyentes π donadores.²⁸ Fig.9

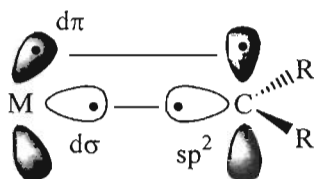
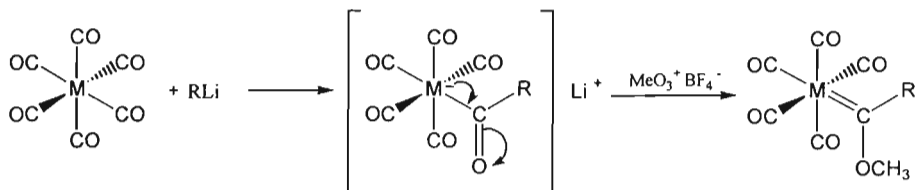


Figura 9. Complejo tipo Schrock

3.3.4 Síntesis de complejos carbénicos de Fischer

La reacción entre un carbonilo metálico y un compuesto organolitado con su posterior alquilación es el método más utilizado para sintetizar complejos carbénicos, dada su versatilidad y la amplia variedad de carbonilos metálicos y compuestos organolitados existentes en el mercado. Esta ruta sintética propone el ataque nucleofílico a uno de los carbonilos para la formación de un complejo aniónico, el cual mediante la alquilación del átomo de oxígeno genera el alcoxycarbeno. (*Esquema 8*)



Esquema 8. Síntesis de complejos carbénicos

Este método de síntesis fue utilizado por Fischer y Maasböl en 1964 para obtener el primer carbeno metálico $[(CO)_5WC(OCH_3)CH_3]$, empleando como agente alquilante diazometano, el cual en la actualidad se ha sustituido por sales de triflato o trimetil oxonio²⁹ debido a su mayor poder alquilante.

Los otros dos métodos para síntesis de carbenos de Fischer son:

- a) La adición de un carbeno precursor a complejo metálico de coordinativamente insaturado
- b) La modificación de un complejo carbénico

3.3.5 Reactividad de los complejos carbénicos tipo Fischer

Las reacciones más comunes que presentan los complejos carbénicos de Fischer (*Fig. 10*) son por un lado, el ataque nucleofílico sobre el carbón carbénico (*a*), la reacción de ciertos electrófilos con el heteroátomo del carbeno (*b*), la sustracción de un protón ácido α al complejo carbénico para formar el anión metalato (*c*) y finalmente la sustitución de un grupo carbonilo por otro ligante (*d*).

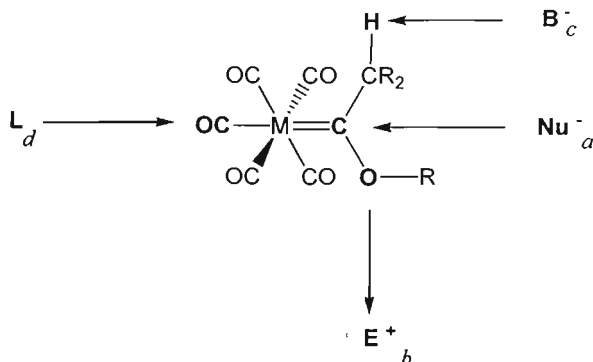
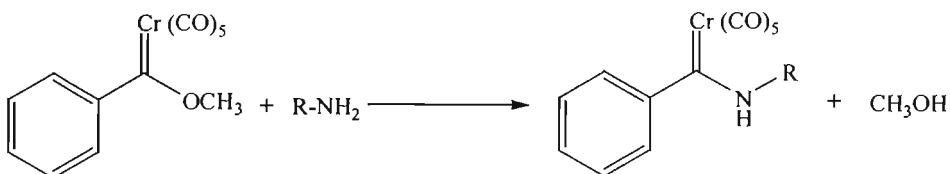


Figura 10. Reacciones características que presentan los complejos carbénicos tipo Fischer

Las reacciones de los carbenos que poseen cierto interés para este trabajo de investigación son, la adición de nucleófilos, el intercambio de ligante y reacciones sobre el heteroátomo.

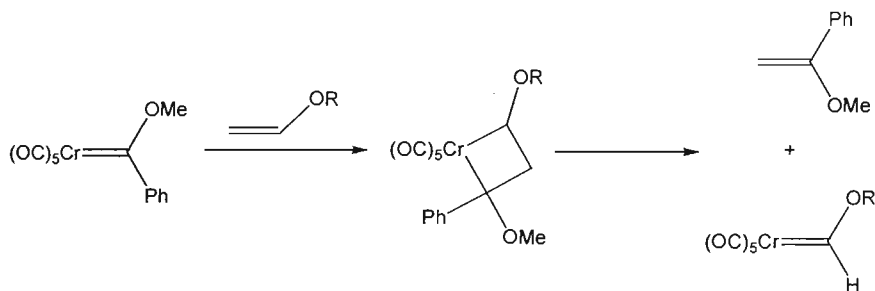
3.3.5.1 Adición de nucleófilos

El carbono carbénico dada sus características electrofílicas es altamente susceptible a un ataque nucleofílico, es de forma análoga a la sufrida por los ésteres orgánicos (Esquema 9).

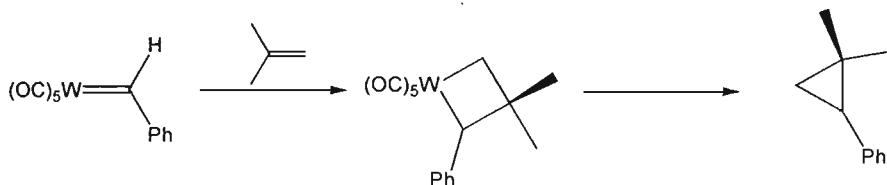


Esquema9. Reacción de aminólisis del Etoxifenilcarbeno de Fischer

La adición de alquenos, permite la formación de metalociclos, los cuales pueden abrirse para generar un nuevo carbeno y un alqueno mediante la reacción de metátesis (*Esquema 10*),³⁰ o mediante una eliminación reductiva promover la formación de un ciclopropano (*Esquema 11*).³¹



Esquema 10. Reacción de metátesis

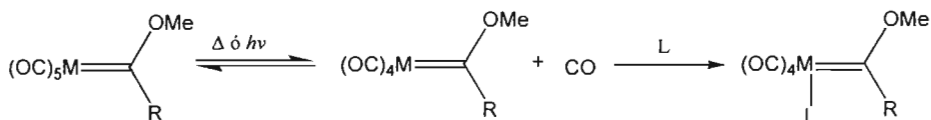


Esquema 11. Formación de ciclopropano por eliminación reductiva

3.3.5.2 Intercambio de ligantes

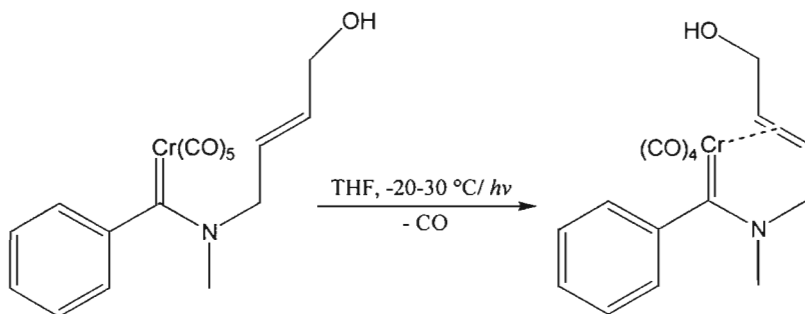
Los carbenos de Fischer son complejos coordinativamente saturados, los cuales pueden sufrir un intercambio de ligando (pérdida de CO) por un proceso disociativo

(Esquema 12). El intercambio de ligante puede efectuarse por tratamiento térmico o por métodos fotoquímicos.³²



Esquema 12

En numerosas reacciones de carbenos se involucra alguno de estos métodos de activación, por ejemplo en la generación de complejos carbénicos-(η^2 -alqueno) [Esquema 13],³³ los cuales funcionan como intermediarios en la formación de enlaces carbono-carbono tales como la ciclopropanación,³⁴ las reacciones de metátesis,³⁵ y en la polimerización de olefinas.³⁶



Esquema 13

3.4 APLICACIÓN DE LOS COMPLEJOS CARBÉNICOS DE FISCHER

Los complejos carbénicos de Fischer son reactivos valiosos en síntesis orgánica, y su papel en esta área ha experimentado un considerable incremento en los últimos años.³⁷ La versatilidad de estos compuestos, denominados como “*chemical multitalents*” por Meijere,³⁸ ha permitido la obtención de un gran variedad de estructuras estereoselectivamente funcionalizadas, a través de diferentes patrones de reactividad.

Por otro lado el uso de los complejos carbénicos de Fischer como modelos para interpretar reacciones catalizadas por metales de transición esta ejemplificada en la polimerización de Ziegler-Natta,³⁹ la reacción de Fischer-Tropsch,⁴⁰ la ciclopropanación⁴¹ y la metátesis de olefinas.⁴²

Dada la naturaleza electrofílica de los carbenos de Fischer, éstos pueden reaccionar con residuos de aminoácidos mediante reacciones de aminólisis.⁴³ Se ha probado su reactividad con modelos proteicos (albúmina sérica bovina) en medios acuosos para evaluar su uso como marcadores de proteínas, encontrando que estas reacciones son factibles y dependientes del pH del medio de reacción.⁴⁴

4.0 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS Y APARATOS

Los reactivos empleados en este trabajo fueron marca *Aldrich* grado reactivo analítico.

Los disolventes utilizados (THF y éter) fueron secados previamente con sodio metálico en presencia de benzofenona como indicador.

La purificación de los complejos se realizó en columna abierta, utilizando como fase estacionaria gel de sílice (maya 70-230) y como fase móvil mezclas de hexano-acetato de etilo.

Todas las reacciones se efectuaron bajo atmósfera de Nitrógeno o de Argón, para mantener condiciones anhidras.

En la evaporación de los disolventes se utilizó un rotavapor marca Büchi modelo R114 con un baño térmico 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 JMS SX 102A operado a un voltaje de 10kV. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos en el espectrofotómetro Perkin-Elmer 283 B. El análisis de Resonancia Magnética de ^1H y

^{13}C se efectuó en un espectrómetro JEOL 300 (300Mhz), utilizando como disolvente CDCl_3 y como referencia interna TMS.

Para el análisis de difracción de Rayos X se utilizó un difractómetro Broker Smart Apex CCD.

4.2 PREPARACIÓN DE FERROCENILCARBENOS DE FISCHER DEL GRUPO VI (Cr, Mo, W)

[(Etoxi)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonilcromo(0)

En un matraz bola de 50 ml se disolvieron 2 g de Ferroceno (10.7mmol) en THF anhidro (20 mL). A 0 °C, bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 6.3 mL de una solución 1.7 M de *t*-butil litio en pentano (10.7 mmol); la mezcla de reacción permaneció en agitación por 15 minutos a dicha temperatura. Mediante una cánula se transfirió la mezcla de reacción a una suspensión de hexacarbonilo de Cromo (1.17g, 5.35 mmol) en THF (25mL) y se mantuvo en agitación por 4 horas.

El THF se evaporó al vacío y se adicionó 1.52 g de tetrafluoroborato de Trietiloxonio (8 mmol) disuelto en agua con hielo. La mezcla se agitó por 15 minutos y se extrajo el producto con CH_2Cl_2 , lavando la fase orgánica con una solución saturada de bicarbonato de sodio. Para secar la fase orgánica se utilizó sulfato de sodio anhidro y el disolvente se evaporó al vacío.

La purificación fue por cromatografía en columna, usando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano, obteniendo 2.0 g de un sólido rojo oscuro (85% de rendimiento).

[(Etoxi)ferrocenil]metiliden]pentacarboniltungsteno(0)

El carbeno de tungsteno se preparó bajo las mismas condiciones de reacción utilizadas en la preparación de carbeno de cromo, obteniendo un sólido rojo oscuro con un rendimiento del 62%.

[(Etoxi)ferrocenil]metiliden] pentacarbonilmolibdeno(0)

Siguiendo un procedimiento similar al descrito anteriormente, se obtuvo un sólido rojo oscuro y un rendimiento del 50%.

4.3 PREPARACIÓN DE ALILAMINOCARBENOS

[(Alilamino)ferrocenil]metiliden]pentacarbonilcromo (0)

En un matraz bola de 50 mL se disolvieron 0.5 g del ferroceniletoxicarbeneo de cromo (1.15mmol) en 15 mL de éter anhidro, se adicionó bajo atmósfera de nitrógeno, 0.1 mL de alilamina (1.3 mmol); la mezcla de reacción permaneció en agitación durante toda una noche.

El éter fue evaporado al vacío y la purificación se realizó por cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano-acetato de etilo (4:1), obteniendo 0.48g de un sólido naranja (94% de rendimiento).

[(Alilamino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonitungsteno (0)

Siguiendo el procedimiento de arriba, se obtuvo un sólido naranja y un rendimiento del 82%.

[(Alilamino)(ferrocenil)metiliden] pentacarbonimolibdeno (0)

El alilaminocarbeno de molibdeno se preparó bajo las mismas condiciones de reacción; aislando un sólido naranja con un rendimiento del 13%.

[(η^2 -Alilamino)(ferrocenil)metiliden]tetracarbonilcromo (0)

En un matraz bola de 50 mL se disolvieron 0.5 g de alilaminoferrocenil carbeno de cromo (1.12 mmol) en benceno y se mantuvo a reflujo durante toda una noche. El benceno fue evaporado al vacío y la purificación se realizó por cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano-acetato de etilo (4:1), obteniendo 0.45 g de un sólido naranja (96% de rendimiento).

[(η^2 -Alilamino)(ferrocenil)metiliden]tetracarbonimolibdeno (0)

Siguiendo las condiciones de reacción descritas anteriormente, se obtuvieron 0.43 g de un sólido naranja con un 86% de rendimiento.

[(N-Metil-Alilamino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonitungsteno (0)

En un matraz bola de 50 mL se disolvieron 0.5 g de alilaminoferrocenilcarbeno de tungsteno (1.19 mmol) en THF anhidro (20 mL). A 0 °C, bajo atmósfera de nitrógeno, se adicionaron 0.7 mL de una solución 1.7 M de *t*-butillitio en pentano (1.19 mmol); la mezcla de reacción permaneció en agitación por 15 minutos a dicha temperatura. Mediante una cánula se transfirió una solución de yoduro de metilo (0.1 mL, 1.6 mmol) a temperatura ambiente; la mezcla de reacción permaneció en

agitación por 2 horas. El THF fue evaporado al vacío y la purificación se realizó por cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano, obteniendo 0.42g de un sólido rojo oscuro (85% de rendimiento).

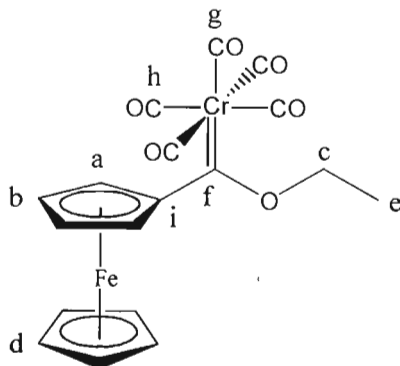
[(N-Metil- η^2 -Alilamino)(ferrocenil)metiliden]tetracarbonilcromo (0)

En un matraz bola de 50 ml se disolvieron 0.5g de η^2 -alilaminoferrocenilcarbeno de cromo (1.19 mmol) en THF anhidro (20 mL). A 0 °C, bajo atmósfera de nitrógeno se adicionaron 0.6 mL de una solución 2.0 M de LDA en THF (1.19 mmol); la mezcla de reacción permaneció en agitación por 15 minutos a dicha temperatura. Mediante una cánula se transfirió una solución de yoduro de metilo (0.1 mL, 1.6 mmol) a temperatura ambiente; la mezcla de reacción permaneció en agitación por 2 horas. El THF fue evaporado al vacío. La purificación se realizó por cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano, obteniendo 0.45g de un sólido rojo oscuro (90% de rendimiento).

[(N-Metil- η^2 -Alilamino)(ferrocenil)metiliden]tetracarbonilmolibdeno (0)

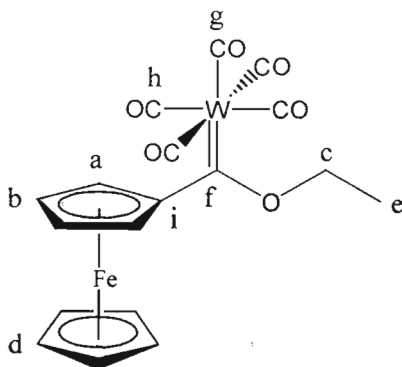
Se obtuvo un sólido rojo oscuro, con un rendimiento del 82%, utilizando el procedimiento antes mencionado.

5.0 RESUMEN ESPECTROSCÓPICO.



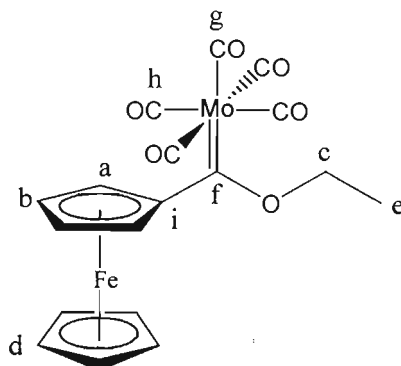
Compuesto I. [(Etoxy)(ferrocenyl)metiliden]pentacarbonilcromo (0)

Fórmula molecular	$C_{18}H_{14}CrFeO_6$
Peso molecular	$434.15 \text{ g mol}^{-1}$
Punto de fusión	129-130 °C
Color	Rojo oscuro
IR (KBr) cm^{-1}:	2053 (CO), 1905 (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 _a ó H _b y H _c), 4.77 (s, 2H, H _a ó H _b), 4.22 (s, 5H, H _d), 1.60 (s, 3H, H _e)
RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ:	329.6 (C _f), 223.0 (C _g), 217.3 (C _h), 93.6 (C _i), 75.5 (C _c), 74.5 (C _a ó C _b), 72.3 (C _a ó C _b), 70.6 (C _d), 15.5 (C _e)



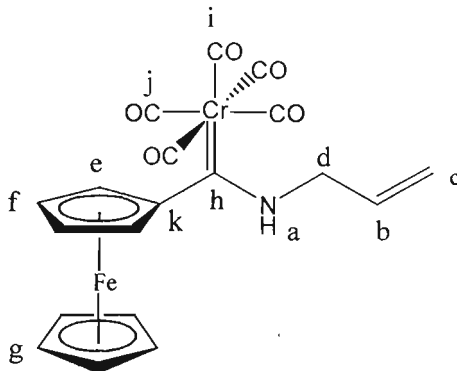
Compuesto II. [(Etoxy)(ferrocenyl)metiliden]pentacarboniltungsteno (0)

Fórmula molecular	C ₁₈ H ₁₄ FeO ₆ W
Peso molecular	565.99 g mol ⁻¹
Punto de fusión	158 °C
Color	Rojo oscuro
IR (KBr) cm⁻¹:	2061 (CO), 1900 (CO)
EM-FAB⁺ (70 eV) m/z:	565 [M ⁺], 510 [(M ⁺ - 2CO)], 482 [(M ⁺ - 3CO)], 425 [(M ⁺ - 5CO)]
RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ:	4.85 (m, 4H, H _a ó H _b y H _c), 4.25 (s, 5H, H _d), 1.58 (s, 3H, H _e)
RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ:	304.3 (C _f), 202.5 (C _g), 198.0 (C _h), 95.2 (C _i), 78.1 (C _c), 75.0 (C _a ó C _b), 73.3 (C _a ó C _b), 70.8 (C _d), 15.4 (C _e)



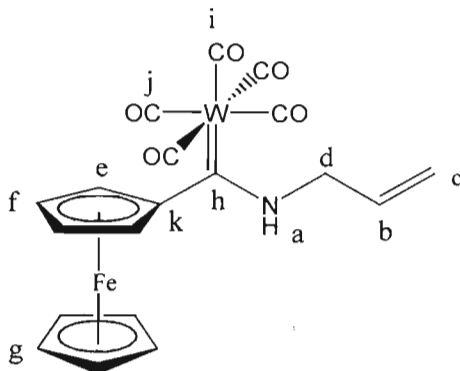
Compuesto III. [(Etoxy)(ferrocenyl)metiliden]pentacarbonilmolibdeno (0)

Fórmula molecular	$C_{18}H_{14}FeMoO_6$
Peso molecular	$479.91 \text{ g mol}^{-1}$
Punto de fusión	162°C
Color	Rojo oscuro
IR (KBr) cm^{-1}:	2063 (CO), 1982 (CO)
EM-FAB⁺ (70 eV) m/z:	480 [M^+], 424 [$(M^+ - 2CO)$], 394 [$(M^+ - 3CO)$]
RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ:	4.98 (m, 4H, H _a ó H _b y H _c), 4.81 (s, 2H, H _b ó H _a), 4.24 (s, 5H, H _d), 1.58 (s, 3H, H _e)
RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ:	319.8 (C _f), 212.8 (C _g), 206.4 (C _h), 93.3 (C _i), 77.1 (C _c), 74.9 (C _a ó C _b), 72.8 (C _b ó C _a), 70.6 (C _f), 15.4 (C _e)



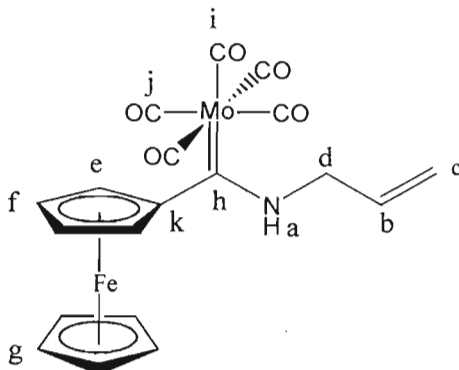
Compuesto IV. [(Alilamino)(ferrocenyl)metiliden]pentacarbonilcromo (0)

Fórmula molecular	$C_{19}H_{15}CrFeNO_5$
Peso molecular	$444.97 \text{ g mol}^{-1}$
Punto de fusión	154-155 °C
Color	Rojo oscuro
IR (KBr) cm^{-1}:	3225 (NH), 2051 (CO), 1900 (CO)
EM-FAB⁺ (70 eV) m/z:	445 [M^+], 417 [$(M^+ - CO)$], 361 [$(M^+ - 3CO)$], 333 [$(M^+ - 4CO)$], 305 [$(M^+ - 5CO)$], 267 [$(FeCrNH)$]
RMN 1H 300 MHz (CDCl₃) δ:	9.47 (s, 1H, H _a), 6.14 (s, 1H, H _b), 5.51 (s, 2H, H _c), 4.71 (s, 2H, H _d), 4.49 (s, 4H, H _e y H _f), 4.21 (s, 5H, H _g)
RMN ^{13}C 75 MHz (CDCl₃) δ:	272.6 (C _l), 223.6 (C _g), 217.7 (C _h), 132.2 (C _b), 120.4 (C _c), 98.9 (C _i), 70.4 (C _a ó C _b), 69.6 (C _e), 68.6 (C _a ó C _b), 55.3 (C _d)



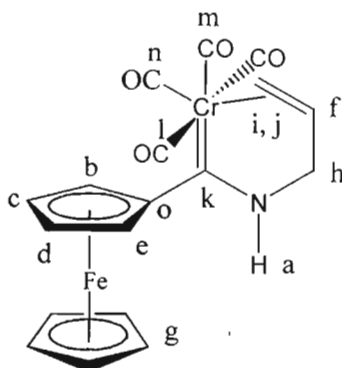
Compuesto V. [(Alilamino)(ferrocenyl)metiliden]pentacarboniltungsteno (0)

Fórmula molecular	C ₁₉ H ₁₅ FeNO ₅ W
Peso molecular	576.98 g mol ⁻¹
Punto de fusión	117-118 °C
Color	Rojo oscuro
IR (KBr) cm⁻¹:	3316 (NH), 2059 (CO), 1903 (CO), 1869 (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 _a), 6.09 (s, 1H, H _b), 5.48 (s, 2H, H _c), 4.60-4.50 (m, 6H, H _d , H _e y H _f), 4.22 (s, 5H, H _g)
RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ:	251.6 (C _b), 203.3 (C _i), 198.6 (C _j), 132.0 (C _b), 120.2 (C _c), 96.9 (C _k), 71.2 (C _e ó C _f), 69.8 (C _g), 57.6 (C _d)



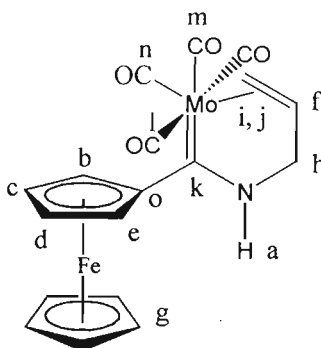
Compuesto VI. [(Alilamino)(ferrocenyl)metiliden]pentaacarbonilmolibdeno (0)

Fórmula molecular	$C_{19}H_{15}FeMoNO_5$
Peso molecular	$490.93 \text{ g mol}^{-1}$
Punto de fusión	$135 \text{ }^\circ\text{C}$
Color	Rojo-naranja
IR (KBr) cm^{-1}:	3316 (NH), 2059 (CO), 1903 (CO), 1869 (CO)
EM-FAB⁺ (70 eV) m/z:	491 [M^+], 407 [$(M^+ - 3CO)$], 379 [$(M^+ - 4CO)$]
RMN ^1H 300 MHz (CDCl₃) δ:	9.01 (s, 1H, H _a), 6.06 (s, 1H, H _b), 5.47 (s, 2H, H _c), 4.64-4.52 (m, 6H, H _d , H _e y H _f), 4.21 (s, 5H, H _g)
RMN ^{13}C 75 MHz (CDCl₃) δ:	261.6 (C _h), 213.3 (C _i), 206.7 (C _j), 132.2 (C _b), 119.9 (C _c), 95.6 (C _k), 71.1 (C _e ó C _f), 70.1 (C _g), 56.9 (C _d)



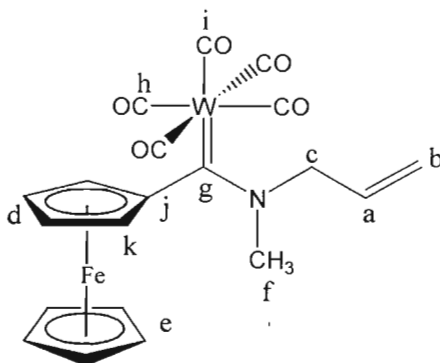
Compuesto VII. [(η^2 -Alilamino)(ferrocenil)metiliden]tetracarbonilcromo (0)

Fórmula molecular	$C_{18}H_{15}CrFeNO_4$
Peso molecular	416.97 g mol ⁻¹
Punto de fusión	146 °C
Color	Naranja
IR (KBr) cm⁻¹:	3332 (NH), 2006 (CO), 1906 (CO), 1848 (CO)
EM-FAB⁺ (70 eV) m/z:	417 [M ⁺], 361 [(M ⁺ - 2CO)], 333 [(M ⁺ - 3CO)]
RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ:	8.19 (s, 1H, H _a), 4.86 (s, 1H, H _b ó H _c ó H _d ó H _e), 4.70 (m, 1H, H _f), 4.60 (s, 1H, H _b ó H _c ó H _d ó H _e), 4.53 (s, 1H, H _b ó H _c ó H _d ó H _e), 4.46 (s, 1H, H _b ó H _c ó H _d ó H _e), 4.26 (s, 5H, H _g), 4.19 (m, 2H, H _h), 3.14 (m, 1H, H _i), 2.88 (m, 1H, H _j)
RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ:	275.1 (C _k), 234.7 (C _i), 226.9 (C _m), 226.2 (C _n), 85.7 (C _o), 76.0 (C _b ó C _c ó C _d ó C _e), 74.0 (C _b ó C _c ó C _d ó C _e), 73.1 (C _b ó C _c ó C _d ó C _e), 72.1 (C _b ó C _c ó C _d ó C _e), 70.0 (C _g), 64.2 (C _f), 63.4 (C _i), 52.6 (C _h)



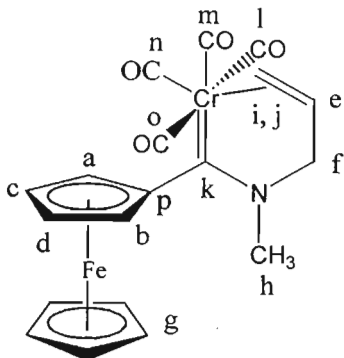
Compuesto VIII. [(η^5 -Alilamino)(ferrocenil)metiliden]tetracarbonilmolibdeno (0)

Fórmula molecular	$C_{18}H_{15}FeMoNO_4$
Peso molecular	462.94 g mol ⁻¹
Punto de fusión	132 °C
Color	Naranja
IR (KBr) cm⁻¹:	3332 (NH), 2006 (CO), 1906 (CO), 1848 (CO)
EM-FAB⁺ (70 eV) m/z:	463 [M ⁺], 407 [(M ⁺ - 2CO)], 379 [(M ⁺ - 3CO)]
RMN ¹H 300 MHz (CDCl₃) δ:	8.19 (s, 1H, H _a), 4.86 (s, 1H, H _b ó H _c ó H _d ó H _e), 4.70 (m, 1H, H _f), 4.60 (s, 1H, H _b ó H _c ó H _d ó H _e), 4.53 (s, 1H, H _b ó H _c ó H _d ó H _e), 4.46 (s, 1H, H _b ó H _c ó H _d ó H _e), 4.26 (s, 5H, H _g), 4.19 (m, 2H, H _h), 3.14 (m, 1H, H _i), 2.88 (m, 1H, H _j)
RMN ¹³C 75 MHz (CDCl₃) δ:	275.1 (C _k), 234.7 (C _l), 226.9 (C _m), 226.2 (C _n), 85.7 (C _o), 76.0 (C _b ó C _c ó C _d ó C _e), 74.0 (C _b ó C _c ó C _d ó C _e), 73.1 (C _b ó C _c ó C _d ó C _e), 72.1 (C _b ó C _c ó C _d ó C _e), 70.0 (C _g), 64.2 (C _f), 63.4 (C _i), 52.6 (C _h)



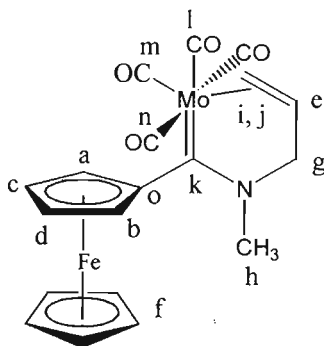
Compuesto IX. [(N-Metil-alilamino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil-tungsteno (0)

Fórmula molecular	$C_{20}H_{17}FeNO_5W$
Peso molecular	$590.99 \text{ g mol}^{-1}$
Punto de fusión	$128 \text{ }^\circ\text{C}$
Color	Rojo
IR (KBr) cm^{-1}:	2059 (CO), 1903 (CO), 1869 (CO)
EM-FAB⁺ (70 eV) m/z:	591 [M^+], 507 [$(M^+ - 3CO)$], 479 [$(M^+ - 4CO)$]
RMN ^1H 300 MHz (CDCl₃) δ:	5.98 (m, 1H, H _a), 5.51 (m, 2H, H _b), 4.55-4.46 (m, 6H, H _c y H _d), 4.21 (s, 5H, H _e), 3.96 (s, 3H, H _f)
RMN ^{13}C 75 MHz (CDCl₃) δ:	251.9 (C _g), 204.3 (C _h), 199.1 (C _i), 132.1 (C _a), 120.0 (C _b), 96.4 (C _j), 72.2 (C _d), 70.1 (C _k) 69.9 (C _e), 59.3 (C _c), 52.1 (C _f)



Compuesto X. [(N-Metil- η^2 -Alilamino)(ferrocenil)metiliden]tetracarbonilcromo (0)

Fórmula molecular	$C_{19}H_{17}CrFeNO_4$
Peso molecular	$430.99 \text{ g mol}^{-1}$
Punto de fusión	$146 \text{ }^\circ\text{C}$
Color	Rojo
IR (KBr) cm^{-1}:	2003 (CO), 1901 (CO), 1838 (CO)
EM-FAB⁺ (70 eV) m/z:	431 [M^+], 375 [$(M^+ - 2CO)$], 347 [$(M^+ - 3CO)$], 319 [$(M^+ - 4CO)$]
RMN ^1H 300 MHz (CDCl₃) δ:	4.70 (s, 1H, H _a o H _b), 4.51 (s, 1H, H _a o H _b), 4.55-4.30 (m, 3H, H _e , H _c y H _d), 4.17 (m, 2H, H _f), 4.11 (s, 5H, H _g), 3.51 (s, 3H, H _h), 3.07(d, 1H, H _i), 2.93 (d, 1H, H _j)
RMN ^{13}C 75 MHz (CDCl₃) δ:	247.7 (C _k), 234.0 (C _l), 228.0 (C _m), 226.3 (C _n), 226.0 (C _o), 85.6 (C _p), 73.6 (C _a), 73.5 (C _b), 72.5 (C _c), 72.0 (C _d), 70.5 (C _e), 69.5 (C _g), 66.2 (C _f), 63.5 (C _i)



Compuesto XI [(N-Metil- η^2 -Alilamino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonil molibdeno(0)

Fórmula molecular	$C_{19}H_{17}FeMoNO_4$
Peso molecular	$476.95 \text{ g mol}^{-1}$
Punto de fusión	$139 \text{ }^\circ\text{C}$
Color	Rojo
IR (KBr) cm^{-1}:	2006 (CO), 1906 (CO), 1848 (CO)
EM-FAB⁺ (70 eV) m/z:	477 [M^+], 421 [$(M^+ - 2CO)$], 393 [$(M^+ - 3CO)$]
RMN ^1H 300 MHz (CDCl₃) δ:	4.86 (s, 1H, H _a ó H _b ó H _c ó H _d), 4.70 (m, 1H, H _c), 4.60s, 1H, H _a ó H _b ó H _c ó H _d), 4.53 (s, 1H, H _a ó H _b ó H _c ó H _d), 4.46 (s, 1H, H _a ó H _b ó H _c ó H _d), 4.20 (s, 5H, H _f), 4.03 (m, 2H, H _g), 3.68 (s, 3H, H _h), 3.49 (m, 1H, H _i), 2.88 (m, 1H, H _j)
RMN ^{13}C 75 MHz (CDCl₃) δ:	264.1 (C _k), 219.7 (C _i), 210.9 (C _m), 208.2 (C _n), 95.6 (C _o), 76.0 (C _a), 74.0 (C _b), 73.1 (C _c), 72.1 (C _d), 70.0 (C _f), 64.2 (C _e), 63.4 (C _i), 52.6 (C _g), 45.3 (C _h)

6.0 DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 SÍNTESIS DE [(ETOXI)(FERROCEDNIL)METILIDEN]PENTACARBONIL CROMO (0), TUNGSTENO (0) Y MOLIBDENO (0)

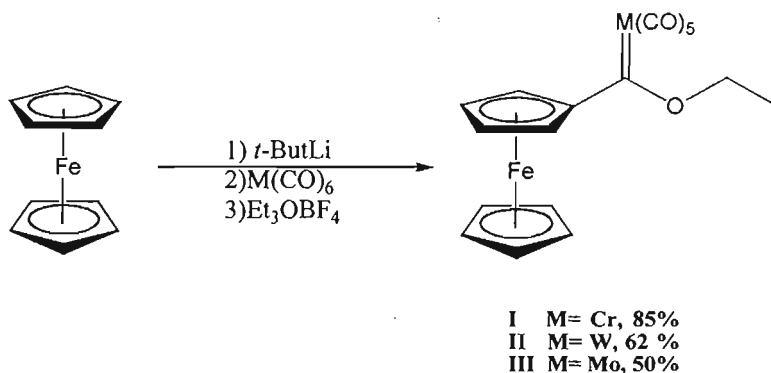
La optimización de la síntesis de los ferroceniletoxicarbenos del grupo VI (Cr, Mo, W) fue el primer paso de este trabajo de tesis desarrollado en el laboratorio 4 de Química Inorgánica del Instituto de Química de la UNAM.

Revisando la literatura encontramos que en 1970 Connor y colaboradores⁴⁵ reportaron la síntesis del ferroceniletoxicarbeno de cromo con un rendimiento del 47%, utilizando para ésta bromoferroceno en condiciones extremas de temperatura (-78 °C). M. Zora y colaboradores⁴⁶ describieron posteriormente una nueva ruta sintética con la cual dicen alcanzar rendimientos del 72%, sin embargo nosotros al tratar de reproducir este trabajo no logramos resultados más allá del 10%, por tal razón probamos diferentes condiciones de reacción, variando el disolvente, los tiempos de reacción, el orden de adición de los reactivos con la finalidad de optimizar esta técnica, obteniendo finalmente un 85% de rendimiento.

Las condiciones de reacción encontradas fueron por un lado, el cambio de disolvente (éter) por THF mejorando la cinética y las estabilidad de los intermediarios de reacción, la adición gota a gota del *t*-Butillitio asegurando la monolitación del anillo de ciclopentadienilo, cambiar la temperatura de reacción a

0°C reduciendo el tiempo de reacción para favorecer la formación del anión ferrocénico.

Con base a esta nueva ruta sintética los complejos carbénicos de Cromo, Tungsteno y Molibdeno fueron sintetizados obteniendo rendimientos del 85%, 62% y 50% (*Esquema 13*).



Esquema 13, Síntesis de los Ferroceniletotoxicarbenos de Fischer del grupo VI (Cr, Mo, W)

La purificación de los complejos carbénicos se efectuó mediante cromatografía en columna, empleando gel de sílice como fase estacionaria y utilizando como eluyente hexano debido a la baja polaridad de los compuestos. El comportamiento de los ferroceniletotoxicarbenos en la columna cromatográfica nos proporcionó evidencias de su estabilidad, ya que observamos que el carbeno de cromo y el carbeno de tungsteno casi no presentaron descomposición al interactuar con la sílica gel mientras que el complejo de molibdeno presentó una mayor inestabilidad en la columna. De tal manera que podemos concluir que el complejo carbénico de cromo

es el compuesto menos reactivo de la serie, siendo el más reactivo el carbeno de molibdeno. Este comportamiento es atribuible a la naturaleza electrónica de cada metal y a sus propiedades atómicas.

En el análisis espectroscópico del compuesto I (figura 11), tenemos que:

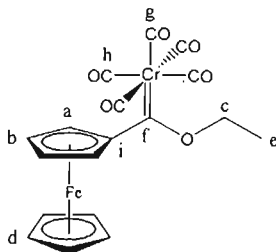
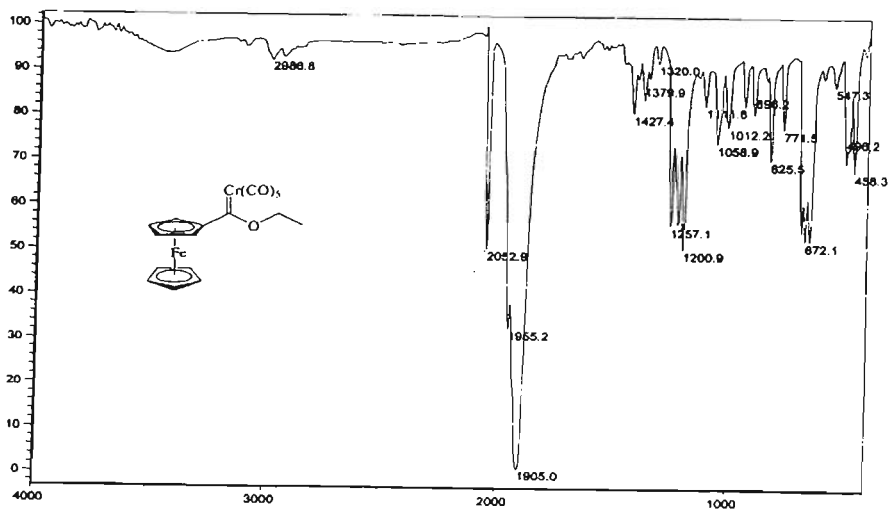


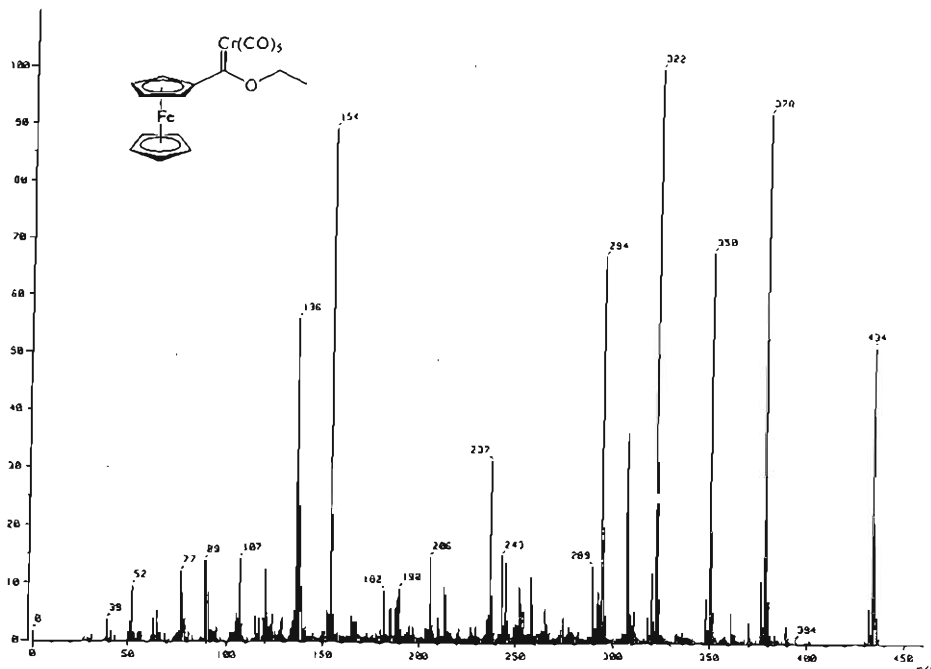
Figura 11, Compuesto I

En el espectro de Infrarrojo (*Espectro 1*), observamos las bandas características para la vibración de los carbonilos metálicos en 2053 y 1905 cm^{-1} .



Espectro 1. Espectro de IR (KBr) para el compuesto I

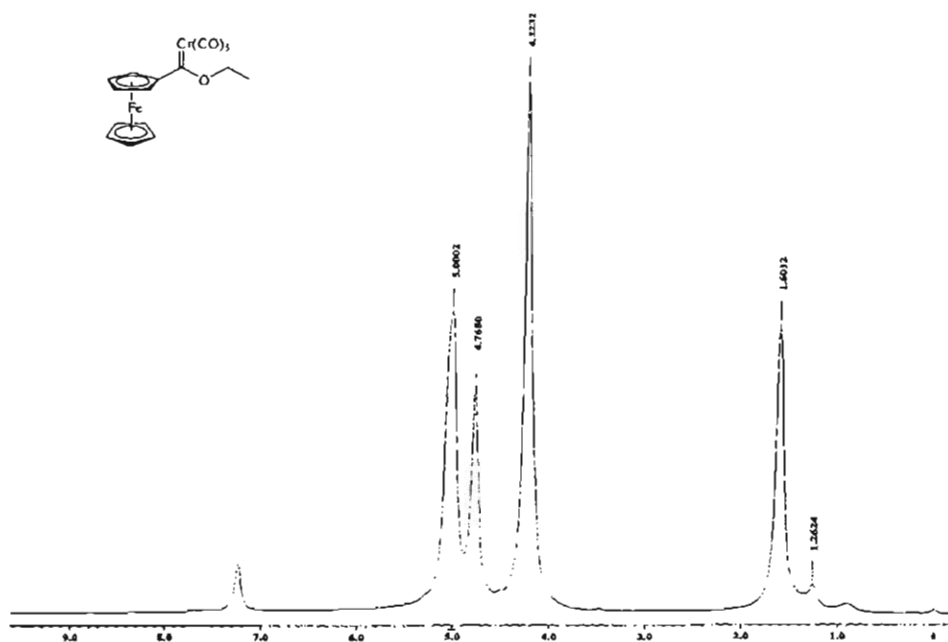
El espectro de masas (*Espectro 2*) muestra al ión molecular en 434 m/z y la fragmentación debida a la pérdida de dos y cuatro carbonilos en 378 m/z y 322 m/z ($M^+ - 2CO$, $M^+ - 4CO$) respectivamente, característico para este tipo de compuestos.



Espectro2. Espectro de masas (FAB⁺) para el compuesto 1

En el espectro de RMN de 1H (*Espectro 3*), observamos un multiplete en 5.00 ppm que integra para los protones del metileno y para dos protones del ciclopentadienilo sustituido. El singlete en 4.77 ppm, integra para los otros dos protones del ciclopentadienilo sustituido mientras que el singlete que corresponde a la señal de

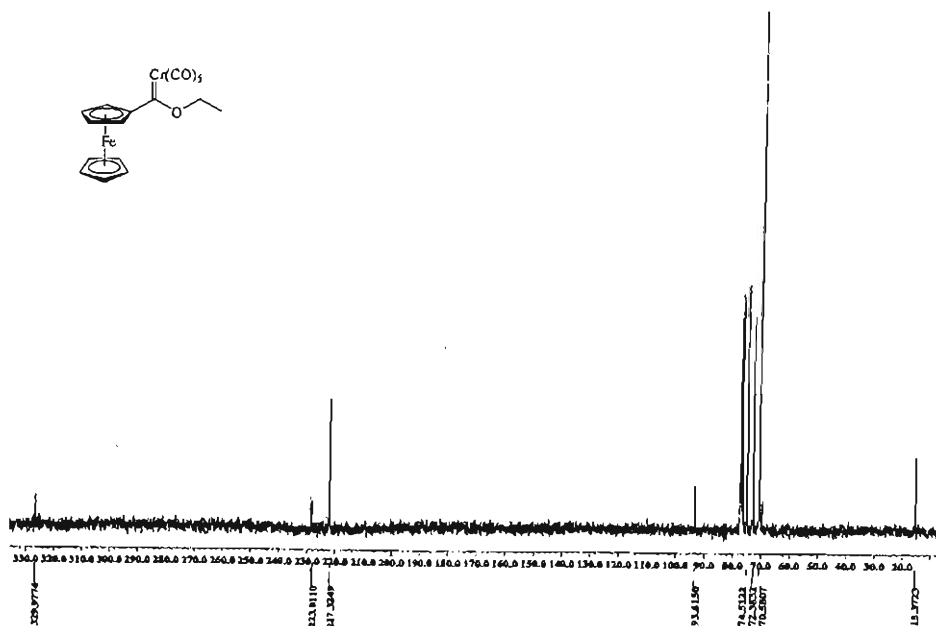
los cinco protones del ciclopentadienilo no sustituido aparecen en 4.22 ppm. La señal que integra para los protones del metilo se localiza en 1.60 ppm.



Espectro 3. Espectro de RMN ^1H (CDCl_3) para el compuesto 1

En el espectro de RMN de ^{13}C (*Espectro 4*), observamos al carbono carbénico en 329.9 ppm, a los carbonilos, en 223.0 ppm (*ecuatoriales*) y 217.3 ppm (*apicales*) respectivamente. El carbono *ipso* al carbono aparece en 93.6 ppm. La señal de los carbonos del ciclopentadienilo sustituido se localizan en 74.5 ppm y 72.3 ppm,

mientras que la señal de los cinco carbonos del anillo de ciclopentadieno aparece en 70.6 ppm.



Espectro 4. Espectro de ^{13}C para el compuesto I

Para este compuesto se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de rayos X. En la *figura 12* se muestra la estructura molecular del complejo carbénico, las distancias y ángulos de enlace se presentan en la *Tabla 1*.

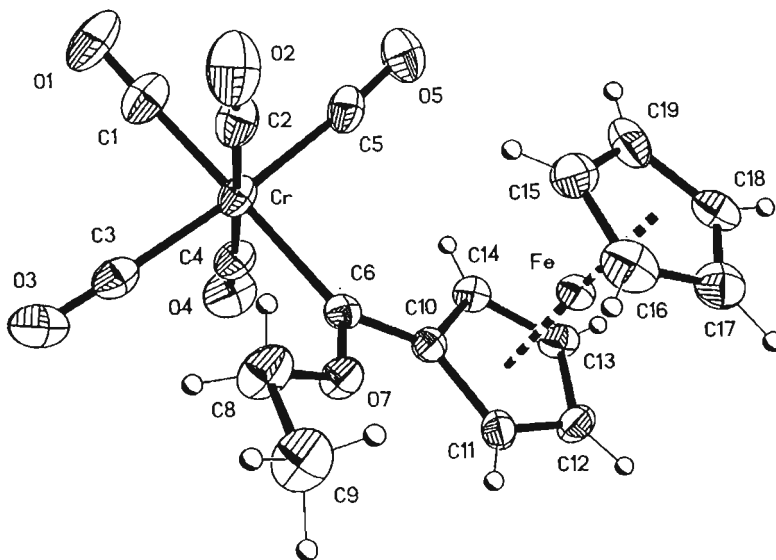


Figura 12. Diagrama ORTEP del [(Etoxy)(ferrocenyl)metiliden]pentacarbonilcromo (0), [Compuesto I]

En la figura 12 podemos observar la unidad ferrocénica con sus anillos de ciclopentadienilo eclipsados, uno de los cuales esta soportando al carbono carbénico con una distancia de enlace (C6-C10) de 1.452 Å. El núcleo metálico presenta una geometría octaédrica con ángulos cercanos a 90° y 180° entre los carbonilos y el átomo de cromo.

El enlace carbono-metal (C6-Cr) muestra una distancia de 2.084 Å que corresponde a la distancia de un doble enlace carbono-metal (2.04 Å) para un carbeno de Fischer.⁴⁷

Tabla 1. Distancias y ángulos de enlace seleccionados

Distancia de enlace Å					
Cr-C1	1.876 (3)	C10-C14	1.441 (3)	Cr-C2	1.904 (3)
Cr-C5	1.915 (3)	C3-O3	1.135 (3)	C6-C10	1.452 (3)
O7-C8	1.438 (3)	Cr-C4	1.898 (3)	C1-O1	1.135 (3)
C2-O2	1.132 (3)	C6-O7	1.317 (2)	C5-O5	1.128 (3)
Cr-C3	1.897 (3)	C10-C11	1.447 (3)		
Cr-C6	2.084 (2)	C4-O4	1.135 (3)		
Ángulos de enlace (Å)					
C1-Cr-C6	176.82 (10)	O7-C6-C10	105.58 (17)	C2-Cr-C6	94.23 (9)
C5-Cr-C6	92.86 (10)	C14-C10-C6	128.7 (7)	C10-C6-Cr	125.48 (15)
C3-Cr-C6	92.11 (9)	C4-Cr-C6	87.26 (9)	C11-C10-C6	124.84 (19)
C14-C10-C-11	105.53 (11)	O7-C6-Cr	1128.80 (11)		

Haciendo una comparación de los ángulos y las distancias de enlace del compuesto I con el Feniletoxicarbena (Figura 13) podemos concluir que existe una gran similitud en ambas estructuras, como podemos ver en las tablas 2 y 3.

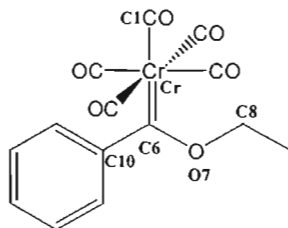


Figura 13. Feniletoxicarbena de Fischer

Tabla 2. Comparación de ángulos de enlace entre fenil y ferroceniletotoxicarbeno

Carbena	Cr-C6-C10	Cr-C6-O7	O7-C6-C10
<i>Feniletotoxicarbena</i>	126.2°	128.0°	105.7°
<i>Ferroceniletotoxicarbena</i>	125.5°	128.8°	105.6°

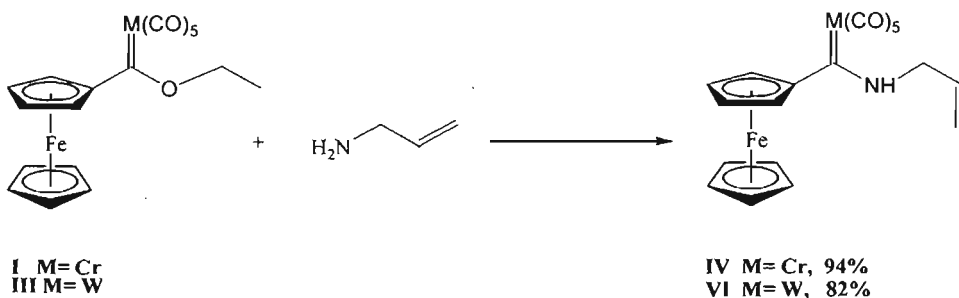
Tabla 3. Comparación de distancias de enlace entre fenil y ferroceniletotoxicarbena

Carbena	Cr-C6	C6-C10	C6-O7	O7-C8	Cr-C1
<i>Feniletotoxicarbena</i>	2.04 Å	1.46 Å	1.33 Å	1.46 Å	1.87 Å
<i>Ferroceniletotoxicarbena</i>	2.08 Å	1.45 Å	1.31 Å	1.43 Å	1.87 Å

6.2 SÍNTESIS DE ALILAMINOFERROCENILCARBENOS DE Cr, Mo y W

En una segunda etapa se sintetizaron los alilaminocarbenos de Fischer de Cromo, Tungsteno y Molibdeno con la finalidad de evaluar la reactividad de los ferroceniletotoxicarbenos frente a una reacción típica de carbenos de Fischer, considerando además que los aminocarbenos obtenidos son complejos estables que poseen un gran potencial para participar en múltiples transformaciones, debido a sus características electrofílicas.^{48, 49}

Los aminocarbénos fueron sintetizados mediante una reacción de aminólisis donde el complejo carbénico sufrió el intercambio del grupo etoxilo por alilamina a través de una sustitución nucleofílica, de este modo la reacción de aminólisis de los complejos carbénicos de Cromo y Tungsteno dio lugar a los alilaminocarbénos esperados con rendimientos del 94% y 82% respectivamente (*Esquema 14*). La mezcla de reacción de los aminocarbénos sintetizados se purificó en columna cromatográfica de gel de sílice utilizando como eluyente mezclas de hexano-acetato de etilo (4:1).



Esquema 14

En el análisis espectroscópico del compuesto **IV** (*figura 14*), tenemos que:

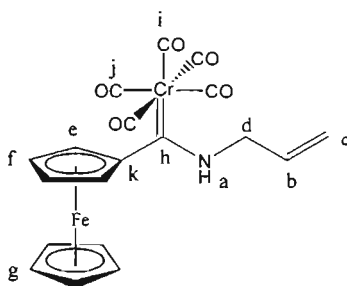
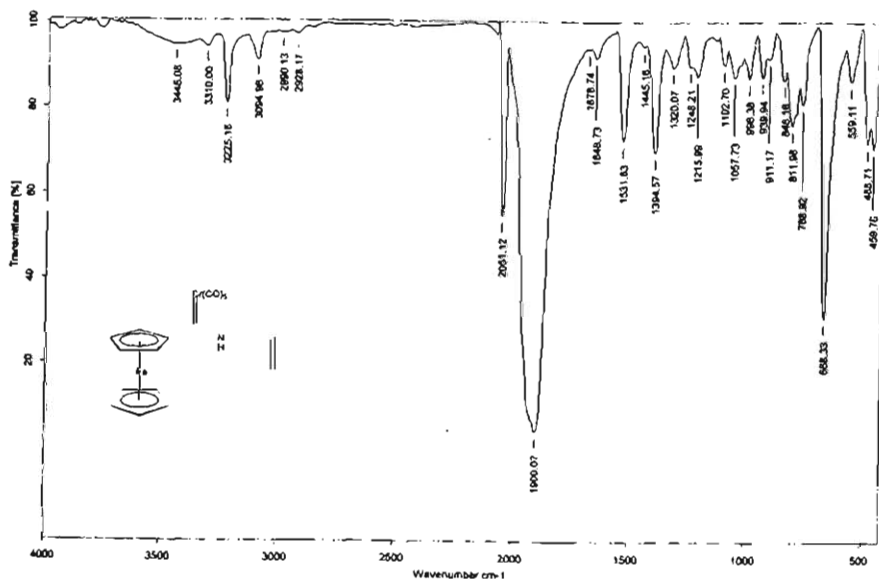


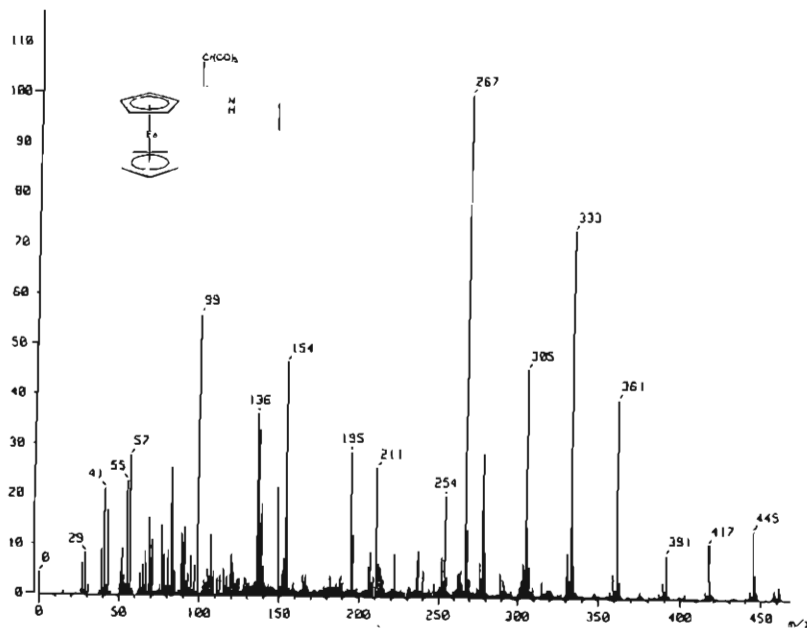
Figura 14. Compuesto IV

Para el espectro de infrarrojo (*espectro 5*), observamos la banda característica de una amina secundaria en 3225 cm^{-1} y en 2051 cm^{-1} , 1900 cm^{-1} las bandas de los carbonilos metálicos.



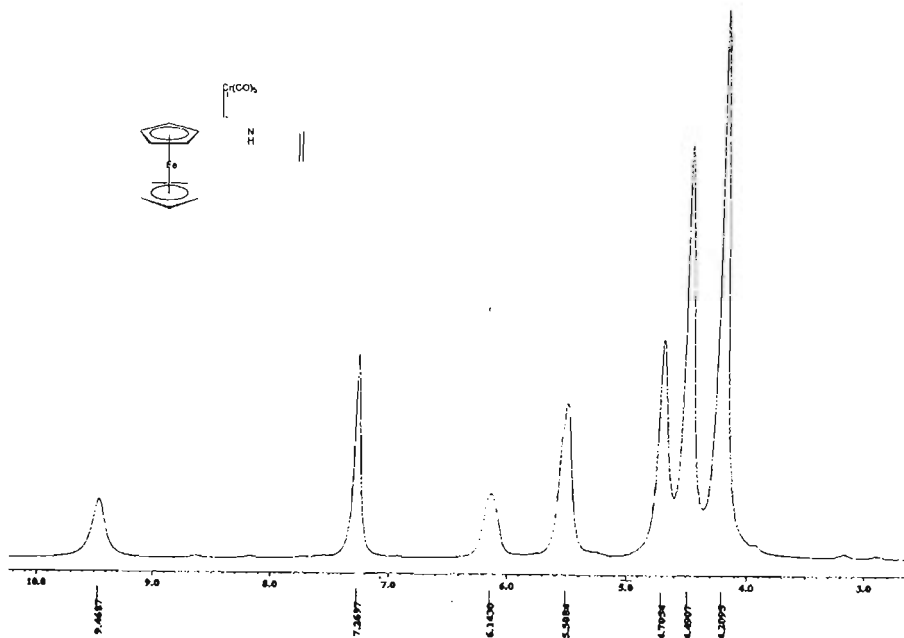
Espectro 5. Espectro de IR (Pastilla) para el compuesto IV

En el espectro de masas (*espectro 6*) encontramos al ion molecular en 445 m/z , y las pérdidas de uno, tres, cuatro y cinco carbonilos en 417 , 361 , 333 y 305 m/z respectivamente.



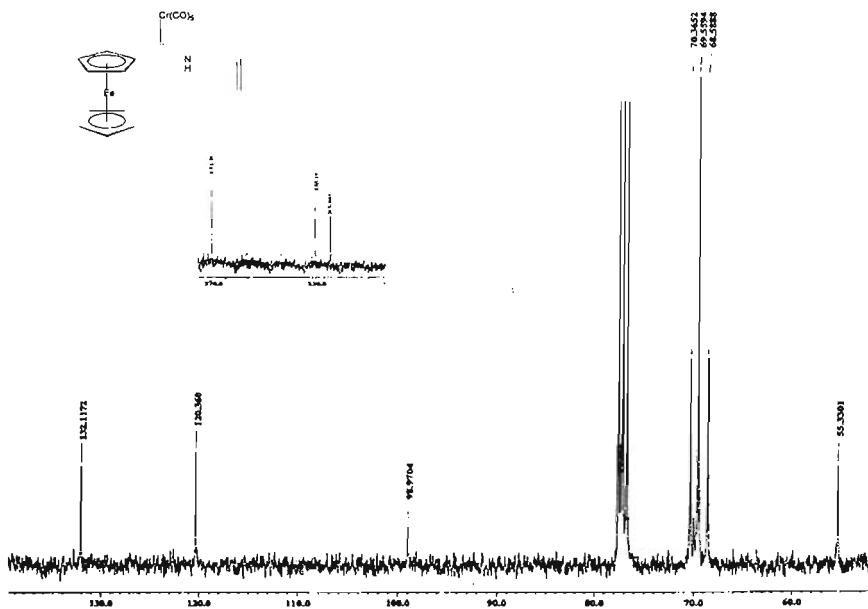
Espectro 6. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto IV

En el espectro de RNM 1H (*espectro 7*) el desplazamiento químico del protón de la amina se localiza a campo bajo en 9.47 ppm, los protones del metino y del metileno de la doble ligadura aparecen en 6.14 ppm (1H) y 5.51 ppm (2H), mientras que los protones de los ciclopentadienilos se localizan en 4.49 ppm para el monosustituido y en 4.21 ppm para el no sustituido.



Espectro 7. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) para el compuesto IV

A su vez el espectro de RMN de ^{13}C (espectro 8), muestra el desplazamiento a campo bajo del carbono carbónico en 272.6 ppm, las correspondientes señales de los carbonilos ecuatorial y apical en 223.5 y 217.7 ppm. Los carbonos de la doble ligadura se localizan en 132.0 ($\text{CH}=\text{CH}_2$) y en 120.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$). Las señales del Ferroceno aparecen en 98.9 ppm para el carbono *ipso* al carbono, 70.4 ppm, 68.6 ppm para el ciclopentadienilo sustituido y en 69.6 ppm para en ciclopentadienilo no sustituido.



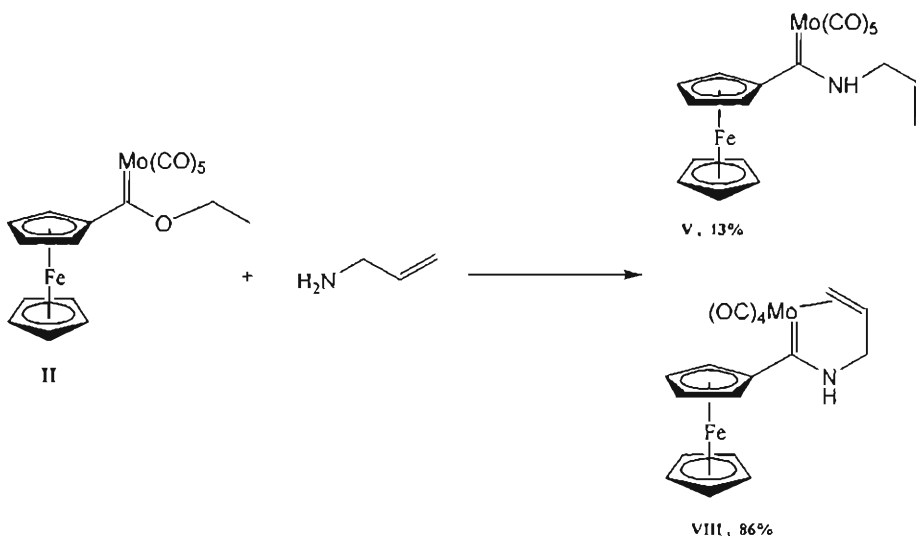
Espectro 8. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) para el compuesto IV

Dado que la espectroscopía del complejo VI es muy similar a la del complejo IV no la describiremos, sólo compararemos las diferencias en los desplazamientos químicos (debidas al metal de cada complejo) de los espectros de RMN de ^{13}C . En la *tabla 4* mostramos estas comparaciones.

Tabla 4, Comparación de los desplazamientos químicos de RMN ¹³C de los complejos IV y VI

Compuesto	C=M	MCO _{apical}	MCO _{ecuatorial}
IV	270.5 ppm	223.6 ppm	217.8 ppm
VI	249.6 ppm	203.4 ppm	198.7 ppm

Al hacer reaccionar el Ferroceniletoxicarbeno de Molibdeno con alilmanina se aislaron dos especies (V, VIII) con rendimientos del 13% y del 86% respectivamente. Esquema 15.



Esquema 15

Fue durante la purificación de la mezcla de reacción que nos percatamos de la formación del segundo complejo el cual después de analizar sus espectros de masas

y de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C deducimos que en su estructura el doble enlace del fragmento alílico se encontraba coordinado al átomo metálico (*Figura 15*).

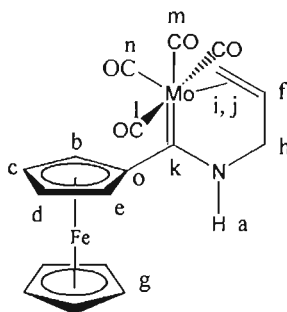


Figura 15. Compuesto VIII

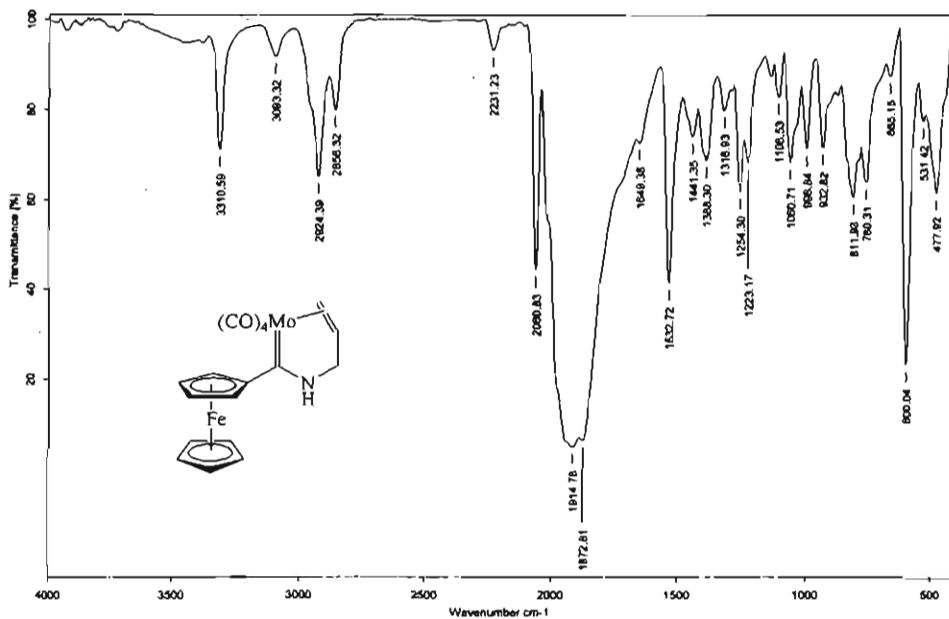
La formación del complejo **VIII** nos proporciona indicios de la gran reactividad del ferroceniletoxicarbeno de molibdeno ya que la formación de este tipo de compuestos requiere de una activación térmica para disociar a uno de los carbonilos y permitir el intercambio de ligante.

La espectroscopía del compuesto **V** (especie no coordinada) es similar a los complejos **IV** y **VI**. En la *tabla 5* sólo comparamos las diferencias en los desplazamientos químicos de los carbonos unidos a los centros metálicos.

Tabla 5, Comparación de los desplazamientos químicos de RMN ¹³C de los complejos IV y V

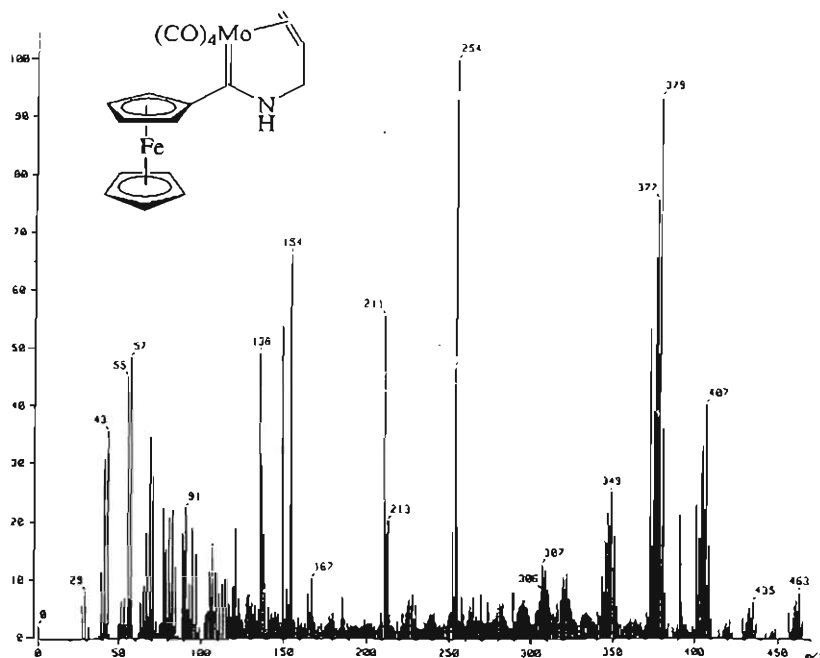
Compuesto	C=M	MCO _{apical}	MCO _{ecuatorial}
IV	270.5 ppm	223.6 ppm	217.8 ppm
V	261.5 ppm	213.6 ppm	207.0 ppm
VI	249.6 ppm	203.4 ppm	198.7 ppm

Para la especie coordinada (VIII) el espectro de IR (*espectro 9*) muestra la banda de la amina en 3332 cm⁻¹ y las bandas de los carbonilos en 2006, 1906 y 1848 cm⁻¹.



Espectro 9. Espectro de IR (KBr) para el compuesto VIII

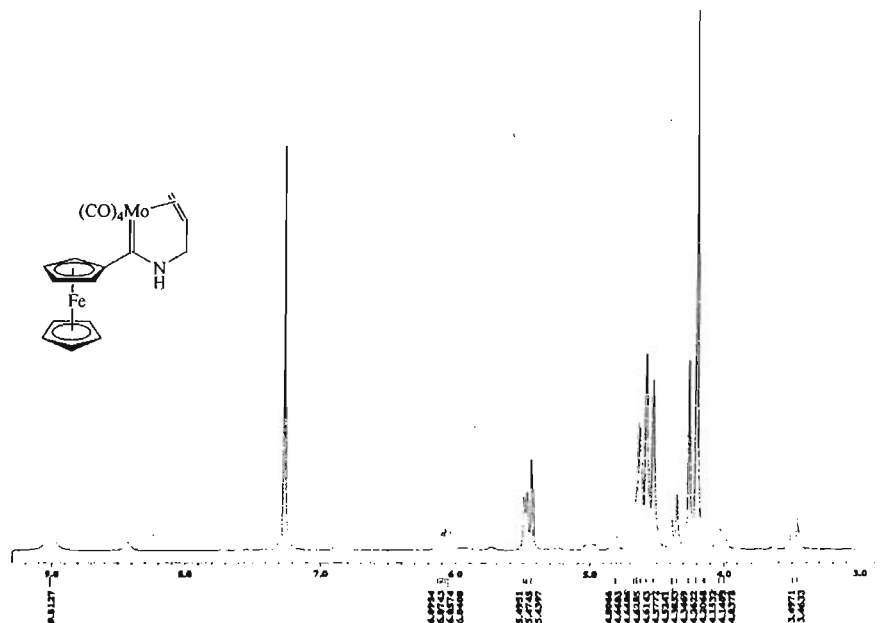
En el espectro de masas (*espectro 10*) el ión molecular aparece en 463 m/z y las fragmentaciones debidas a las pérdidas de carbonilos en 407 m/z ($M^+ - 2CO$), 379 m/z ($M^+ - 3CO$) respectivamente.



Espectro 10. Espectro de masas (FAB⁺) para el compuesto VIII

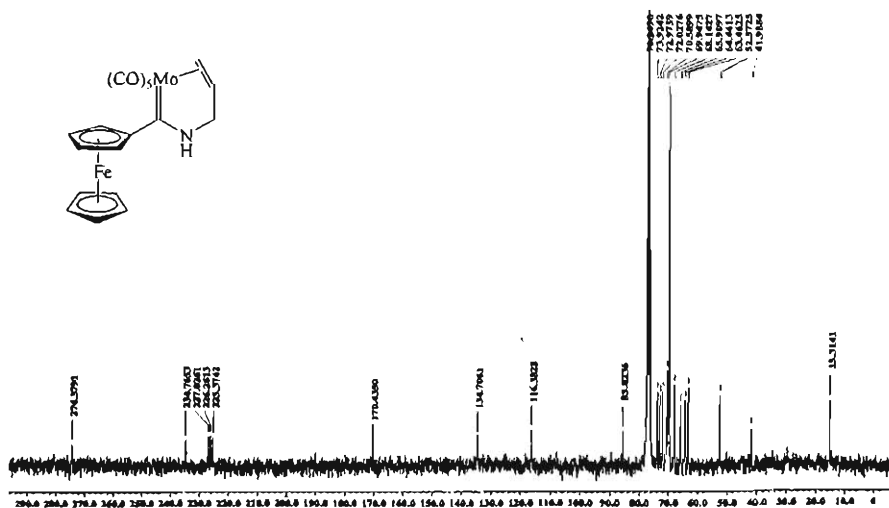
En el espectro de RMN de 1H (*espectro 11*), podemos observar que el protón de la amina se desplazó hacia campo alto situándose en 8.41 ppm, un efecto similar se observa en las señales debidas a los protones de la doble ligadura, que al encontrarse ésta coordinada al metal cambia su ambiente químico por completo, provocando que

estos hidrógenos se desplacen a campo alto encontrándose en 4.70 ppm, 3.14 ppm y 2.88ppm. En cuanto a los demás protones de la estructura, éstos se desplazan ligeramente hacia campo alto con respecto a la especie no coordinada.



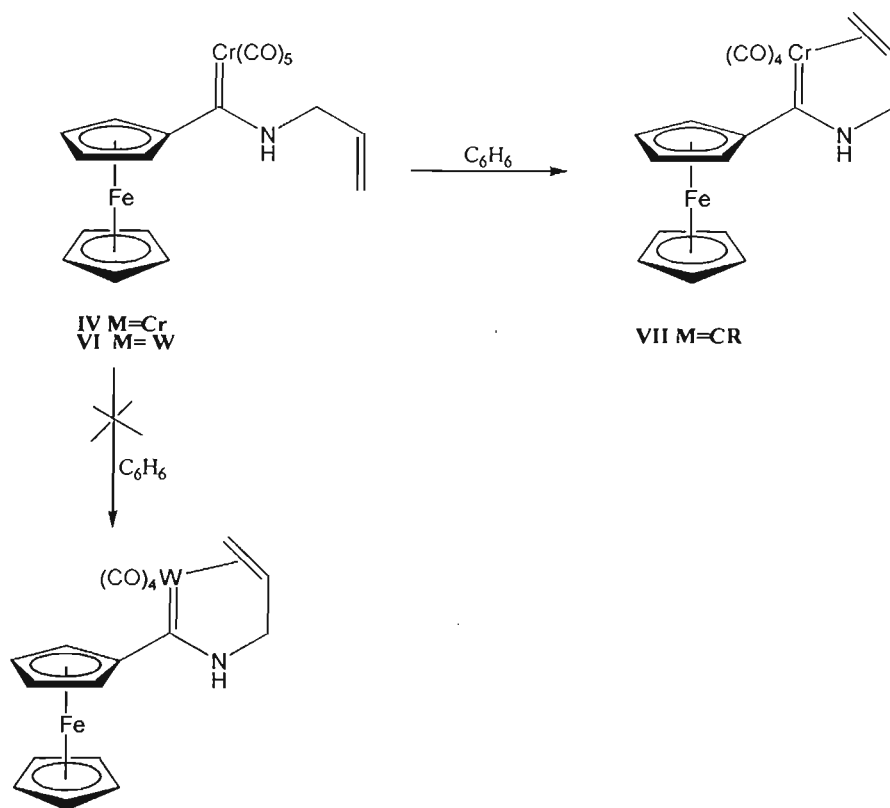
Espectro 11. Espectro de RMN ^1H para el compuesto VIII

En el espectro de RMN de ^{13}C (*espectro 12*), el carbono carbénico aparece en 274.1 ppm, los carbonilos ecuatoriales y apicales en 234.7 ppm y 226.2 ppm respectivamente. El carbono *ipso* y los carbonos del ciclopentadienilo sustituido se localizan en 95.6 ppm, 76.0 ppm, 74.0 ppm, 73.1 ppm y 72.1 ppm. Los carbonos de la doble ligadura coordinada al metal al igual que sus protones se desplazaron a campo alto observándose en 64.2 ppm y 63.4 ppm.



Espectro 12. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para el compuesto VIII

Al observar que es factible coordinar el doble enlace del alilaminocarbena de Molibdeno, decidimos probar con los aminocarbena de cromo y tungsteno utilizando para este propósito un tratamiento térmico mediante un reflujo de benceno. Sorpresivamente la doble ligadura del aminocarbena de tungsteno no logró coordinarse mientras que la del complejo de cromo se coordinó obteniéndose el complejo VII en un 96% rendimiento (*Esquema 16*).



Esquema 16

La espectroscopía del compuesto **VII** es idéntica al complejo **VIII** así que no la describiremos. Sin embargo para este compuesto se obtuvieron cristales adecuados para su análisis por difracción de Rayos X. En la *figura 16*, se muestra la estructura molecular del compuesto, las distancias y ángulos de enlace se encuentran en la *tabla 6*.

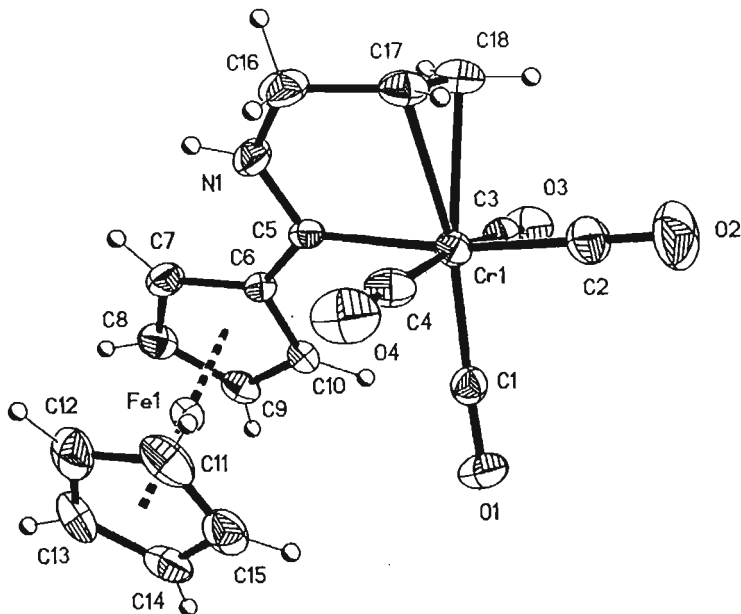
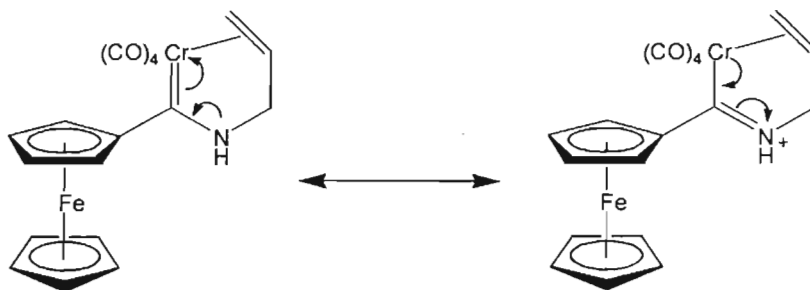


Figura 16. Proyección ORTEP de $[(\eta^2\text{-Alilamino})(\text{ferrocenyl})\text{metiliden}]\text{tetracarbonilcromo (0)}$ [Complejo VII]

En la *figura 16*, observamos la estructura dinuclear del complejo **VII** en la cual el doble enlace se encuentra coordinado a uno de los centros metálicos (Cr) lo cual provoca la elongación del mismo [(C17-C18, 1.36 Å) C=C, 1.33 Å]⁵⁰ El enlace entre el carbono carbénico y el nitrógeno (C5-N1) tiene una distancia de 1.332 Å siendo más corta que un enlace simple C-N (1.47 Å) lo que nos hace pensar en un doble enlace parcial el cual se encuentra probablemente en resonancia con átomo de cromo (C5-Cr, 2.071 Å). *Esquema 17*. Este compuesto η^2 presenta una geometría

octaédrica distorsionada y no presenta diferencias significativas en los ángulos de enlace con respecto al complejo carbénico de cromo.



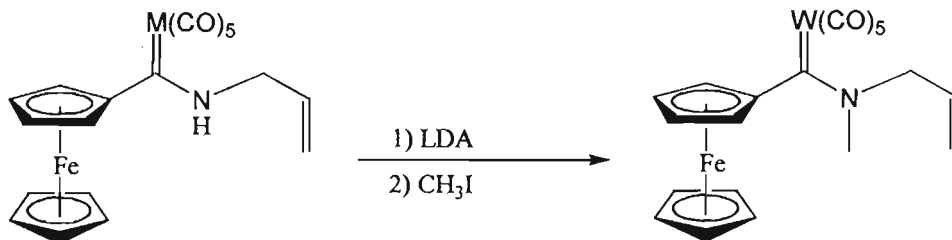
Esquema 17.

Tabla 6. Distancias y ángulos de enlace

Distancia de enlace Å					
Cr-C1	1.847 (3)	Cr-C18	2.290 (3)	O4-C4	1.148 (3)
Cr-C2	1.862 (3)	C3-O3	1.135 (3)	N1-C5	1.322 (3)
Cr-C3	1.866 (3)	O1-C1	1.159 (3)	N1-C16	1.455 (3)
Cr-C4	1.867 (3)	O2-C2	1.147 (3)	C5-C6	1.456 (3)
Cr-C5	2.071 (2)	C17-C18	1.360 (3)	C6-C10	1.424 (3)
Cr-C17	2.284 (3)	O3-C3	1.143 (3)	C16-C17	1.497 (3)
Ángulos de enlace (°)					
C1-Cr-C2	90.14 (12)	C3-Cr-C5	89.27 (10)	C2-Cr-C18	88.58 (12)
C1-Cr-C3	85.18 (11)	C4-Cr-C5	87.62 (7)	C3-Cr-C18	75.99 (1)
C2-Cr-C3	92.90 (12)	C5-N-C16	122.8 (2)	C5-Cr-C18	83.22 (10)
C1-Cr-C4	86.06 (13)	N-C5-C6	112.8 (2)	C4-Cr-C18	112.88 (11)
C2-Cr-C4	91.65 (13)	N-C5-Cr	115.7 (9)	C1-Cr-C18	161.06 (11)
C1-Cr-C5	98.75 (10)	C3-Cr-C4	170.14 (12)	C10-C6-C7	105.7 (2)
C10-C6-C5	125.5 (2)	C7-C6-C5	128.9 (2)		

6.3 SÍNTESIS DE N-METIL-ALILAMINOFERROCENILCARBENO DE TUNGSTENO (0) Y DE N-METIL- η^2 -ALILAMINOFERROCENILCARBENO DE CROMO (0) Y MOLIBDENO (0)

Para evaluar la reactividad de los aminocarbenos hacia la alquilación se efectuó la reacción de sustitución nucleofílica empleando como agente alquilante yoduro de metilo y LDA como base para generar el nucleófilo. El primer experimento se llevó a cabo con el complejo no coordinado de tungsteno (VI) obteniendo así el compuesto IX con un rendimiento del 90%. *Esquema 18*.



Esquema 18

La alquilación se dio en el átomo de Nitrógeno, debido a las características ácidas que presenta el protón unido a éste, el cual puede ser removido fácilmente con LDA para la formación del anión correspondiente que posteriormente mediante una

reacción de sustitución nucleofílica (SN₂) hacia el yoduro de metilo formara el nuevo complejo carbénico.

En análisis de la espectroscopia del compuesto IX (figura 17) nos muestra:

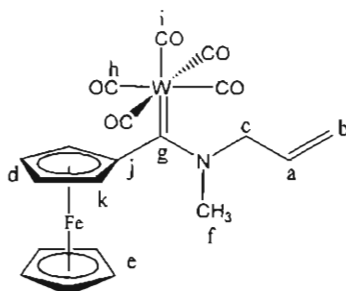
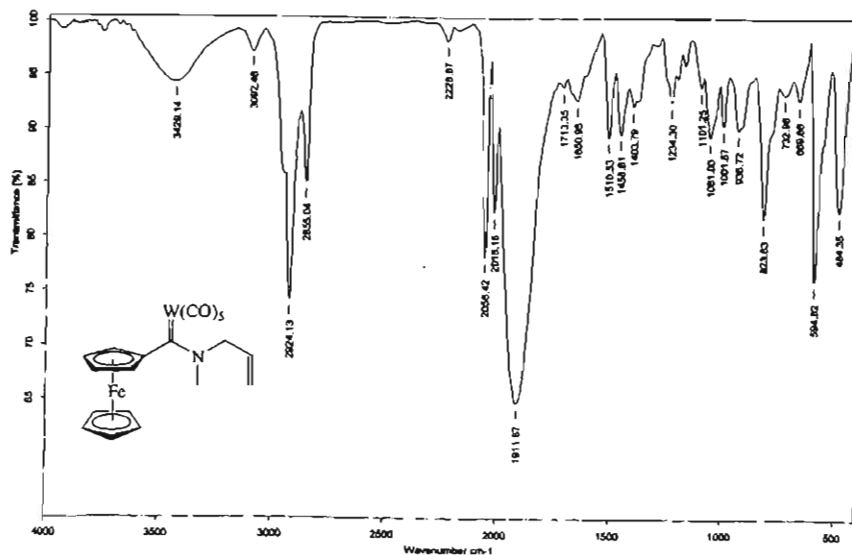


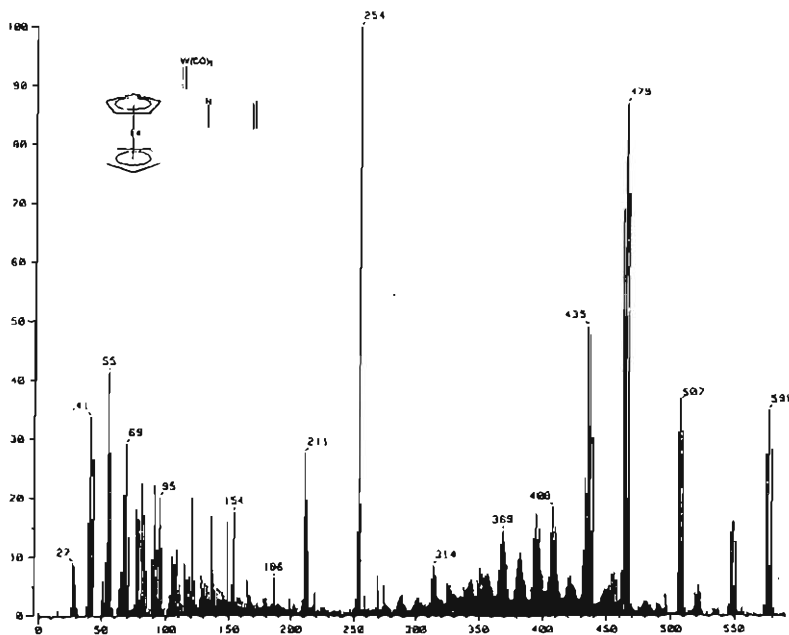
Figura 17. Compuesto IX

Para el espectro de infrarrojo (espectro 13) las bandas de los carbonilos se observan en 2059, 1903 y 1869 cm⁻¹.



Espectro 13. Espectro de IR (Pastilla) para el compuesto IX

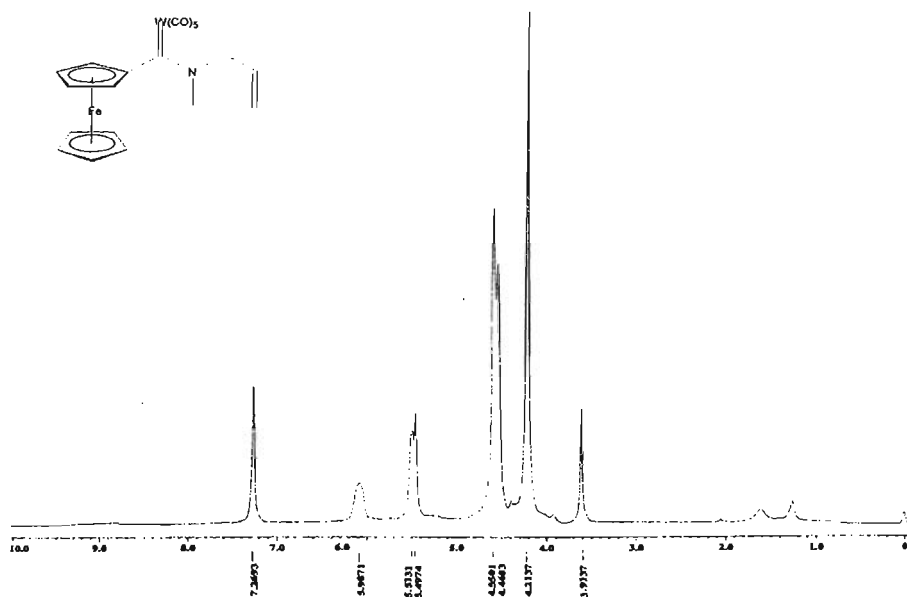
En el espectro de masas (*espectro 14*) observamos al ión molecular en 591 m/z que corresponde al peso molecular esperado para el producto alquilado. Las fragmentaciones debidas a la pérdida de 2 y 3 unidades de 28 m/z correspondiente a los carbonilos metálicos aparecen en 507 m/z y 479 m/z respectivamente.



Espectro 14. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto

En el espectro de RMN de ^1H (*espectro 15*), la desaparición de la señal del protón del nitrógeno en 9.01 ppm (complejo VI) y la aparición de una señal simple que integra para los protones del metilo en 3.96 ppm nos indicaron el sitio en el cual se alquiló el aminocarbena de tungsteno. Las señales correspondientes a los protones

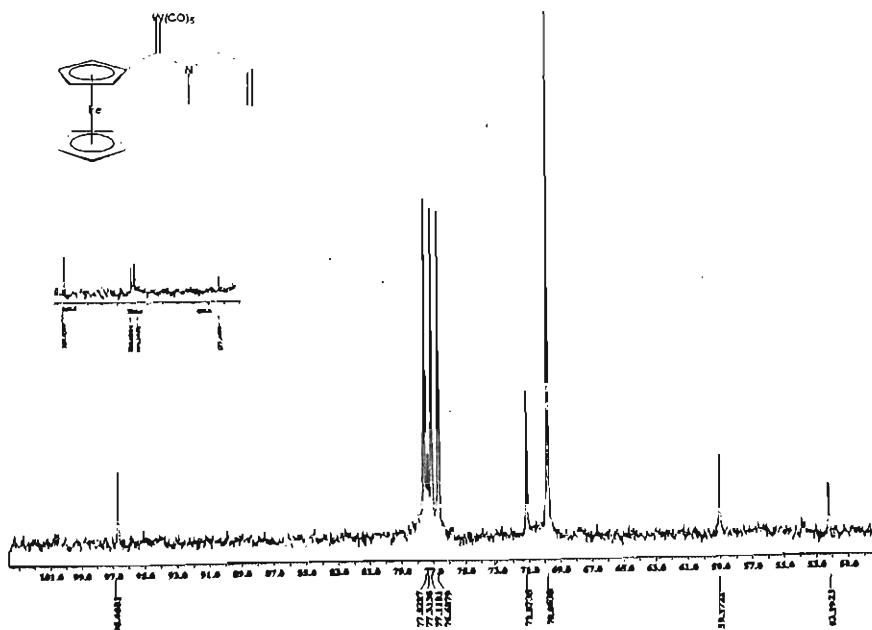
del doble enlace del fragmento alílico aparecen en 5.98 ppm y 5.51 ppm respectivamente. Para los protones de la fracción ferrocénica las señales aparecieron en 4.55-4.46 ppm para el ciclopentanienilo sustituido y en 4.21 ppm para el ciclopentadienilo.



Espectro 15. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) para el compuesto IX

En el espectro de RMN de ^{13}C (*espectro 16*), observamos el carbono carbénico en 251.9 ppm y a los carbonilos ecuatoriales y apicales en 204.3 ppm y 199.1 ppm respectivamente. Las señales del doble enlace aparecen en 132.1 ppm y en 120.0 ppm, mientras que las señales para el fragmento ferrocénico aparecieron en 72.2

ppm, 70.1 ppm para el ciclopentadienilo sustituido y en 69.9 para el ciclopentadienilo. El metilo unido al nitrógeno lo encontramos en 52.1 ppm.



Espectro 16. Espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3) para el compuesto IX

Para el complejo IX, se lograron obtener cristales adecuados para su análisis por difracción de Rayos X. En la Figura 18, se muestra la estructura molecular y en la tabla 7, se indican las distancias y ángulos de enlace.

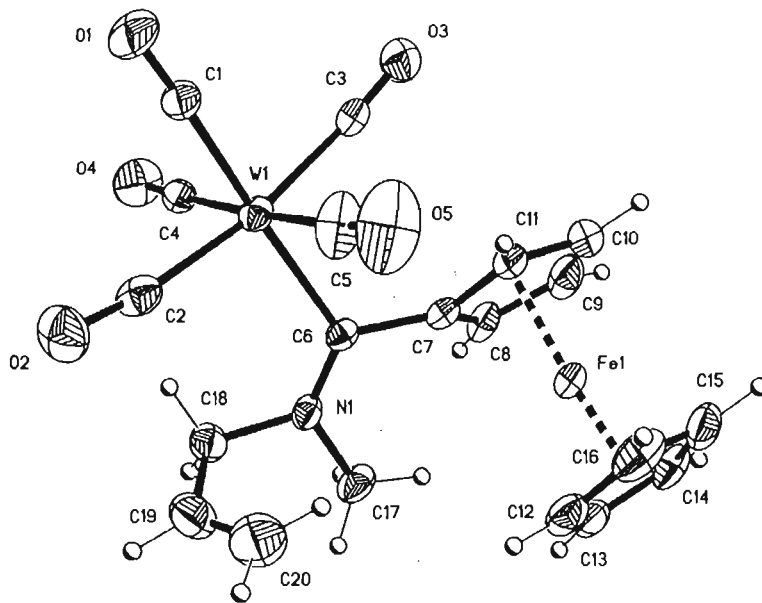


Figura 18. Proyección ORTEP de [(N-Metil-Alilamino)(ferrocenyl)metiliden]pentacarbonitungsteno (0) (IX)

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace

Distancia de enlace A					
W-C1	1.986 (6)	O1-C1	1.152 (3)	N1-C18	1.466 (3)
W-C2	2.017 (3)	O2-C2	1.156 (3)	C6-C7	1.501 (3)
W-C3	2.038 (3)	C3-O3	1.137 (3)	C7-C11	1.434 (3)
W-C4	2.038 (3)	O4-C4	1.132 (3)	C18-C19	1.497 (3)
W-C5	2.016 (2)	O5-C5	1.137 (3)	C19-C20	1.334 (3)
W-C6	2.289 (3)	N1-C17	1.495 (3)		
Ángulos de enlace (°)					
C1-W-C5	87.0 (2)	C5-W-C3	90.6 (10)	N-C6-C17	128.1 (2)
C1-W-C2	81.9 (3)	C4-W-C3	88.2 (7)	N-C18-C17	109.3 (9)
C5-W-C2	91.4 (2)	C6-N-C18	122.6 (2)	O2-W-C2	171.8 (12)
C1-W-C4	89.5 (3)	C2-W-C4	89.1 (10)	O3-C3-W	174.6 (2)
C5-W-C4	176.3 (3)	C2-W-C3	170.1 (2)		

En la *figura 18*, observamos que el doble enlace (C19-C20, 1.334 Å) no se encuentra coordinado al núcleo metálico (W1), así mismo podemos ver que la geometría alrededor del átomo de tungsteno es octaédrica con ángulos alrededor de 90° y 180° entre los carbonilos y el átomo de tungsteno. Por otro lado observamos que el metilo se encuentra directamente unido al átomo de nitrógeno (N1-C17, 1.495 Å) y que la distancia corresponde a un enlace sencillo N-C (1.466 Å). La distancia carbono-tungsteno (C6-W, 2.289 Å) y la distancia carbón-nitrógeno (C6-N1, 1.304 Å) nos indican que el nitrógeno está unido por un doble enlace al carbón carbénico.

Figura 19.

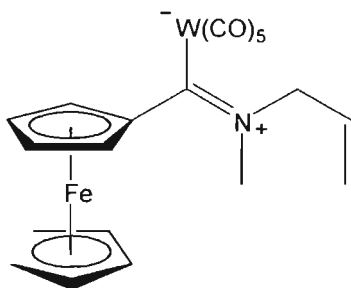


Figura 19

Comparando la estructura del compuesto **IX** con la de un complejo carbénico de tungsteno descrito en 1987 por *H. Rudler, A. Parlier, J.C Daran y C. Alvarez*⁵¹ (*figura 20*) deducimos que los ángulos y distancias de enlace son similares lo que nos corrobora la estructura anteriormente descrita (*Tablas 8 y 9*).

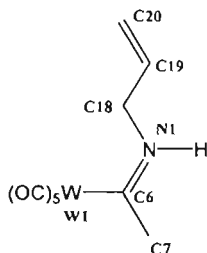


Figura 20

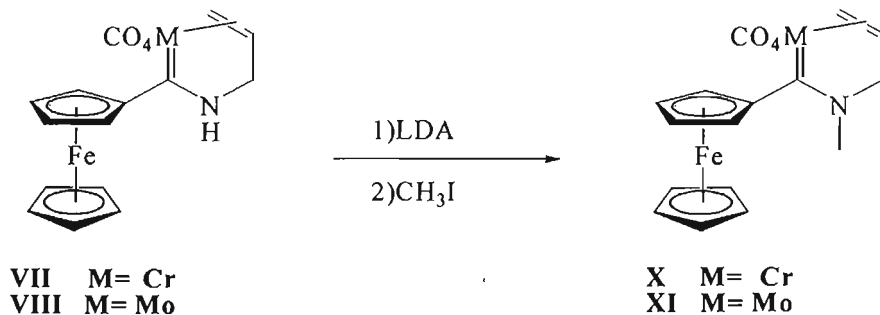
Tabla 8. Comparación de distancias de enlace entre los complejos alilaminometilcarbena y alilaminoferrocenilcarbena de tungsteno (0)

Carbena de Tungsteno	W-C6	C7-C6	C6-N	N-C18	C19-C20
Alilaminometilcarbena	2.206 Å	1.520 Å	1.296 Å	1.473 Å	1.270 Å
Alilaminoferrocenilcarbena	2.289 Å	1.501 Å	1.304 Å	1.466 Å	1.334 Å

Tabla 9. Comparación de los ángulos de enlace entre los complejos alilaminometilcarbena y alilaminoferrocenilcarbena de tungsteno (0)

Carbena de tungsteno	C7-C6-W	W-C6-N	C6-N-C18
Alilaminometilcarbena	121.9°	124.4°	130.2°
Alilaminoferrocenilcarbena	116.4°	126.2°	122.6°

En la reacción de los compuestos coordinados VII y VIII con CH₃I, se obtuvieron los compuestos X y XI con rendimientos del 85% y 82% respectivamente (Esquema 19).



Esquema 19

En el análisis de la espectroscopia del complejo X (figura 21) tenemos que:

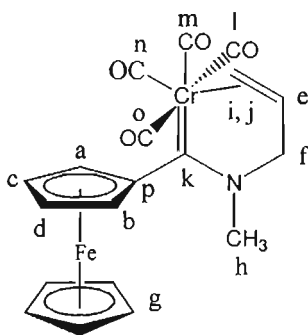
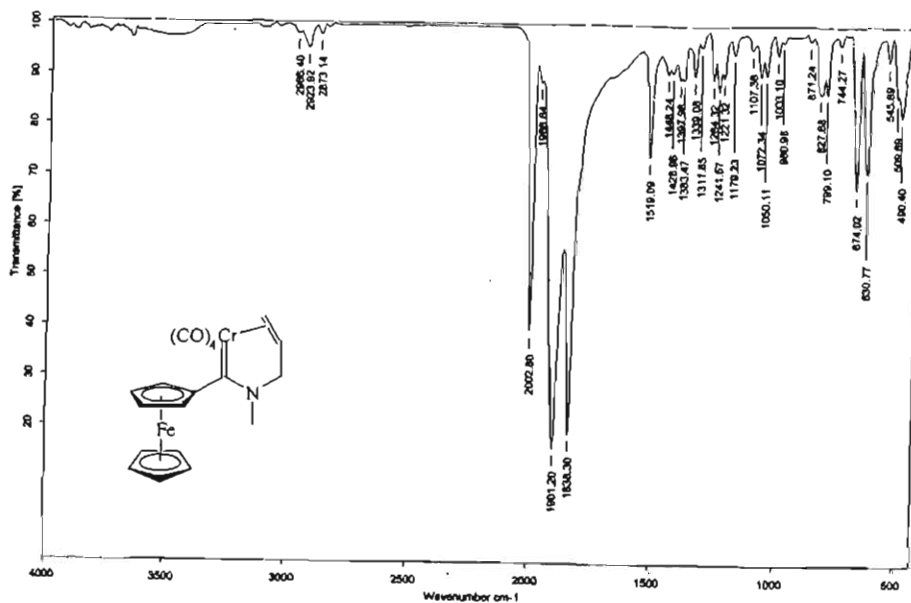


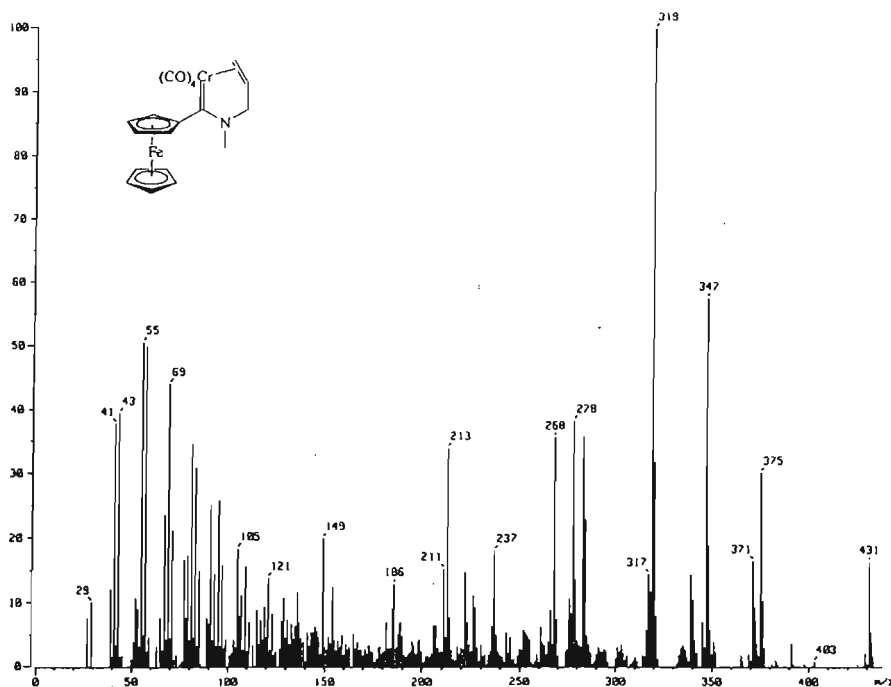
Figura 21. Compuesto X

En el espectro de infrarrojo (espectro 17) podemos observar las bandas características de los grupos carbonilo en 2003, 1901 y 1838 cm^{-1} .



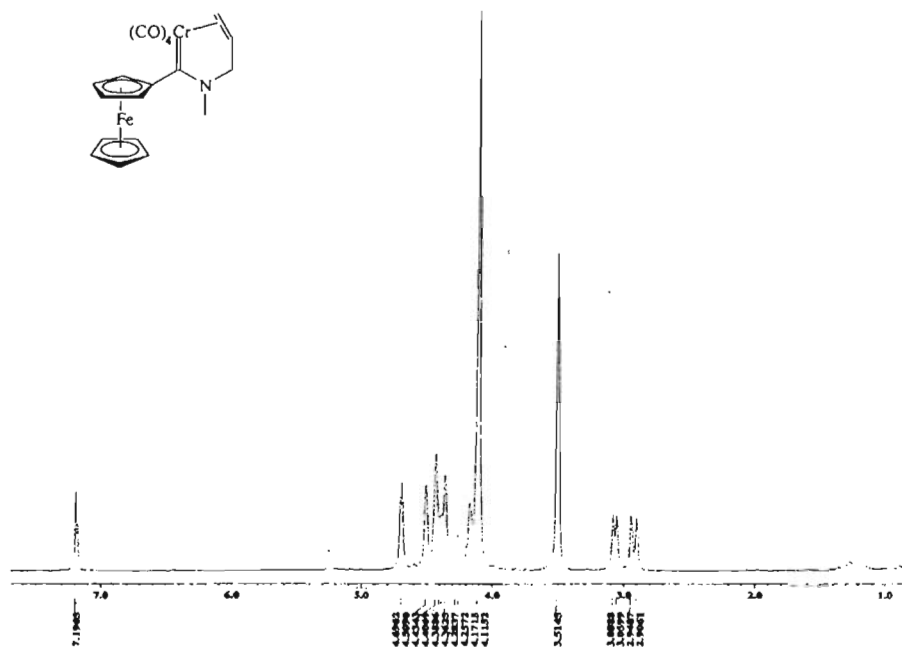
Espectro 17. Espectro de IR (Pastilla) para el compuesto X

En el espectro de masas (*espectro 18*) observamos al ion molecular en 431 m/z que corresponde al peso molecular esperado y la pérdida de dos, tres y cuatro carbonilos en 375, 347 y 319 m/z respectivamente.



Espectro 18. Espectro de masas (FAB⁺) para el compuesto X

En el espectro de RMN de ¹H (*espectro 19*), observamos los protones del ciclopentadienilo sustituido en 4.70, 4.51 y 4.46 ppm. El metileno se localiza en 4.17 ppm como una señal simple, así mismo podemos ver una señal simple en 4.11 ppm que integra para cinco protones y que corresponden al anillo de ciclopentadieno sin sustituir. Los protones del doble enlace coordinado al metal, se desplazaron hacia campo alto ubicandose en 3.07 ppm y 2.39 ppm.



Espectro 19. Espectro de ^1H (CDCl_3) para el compuesto X

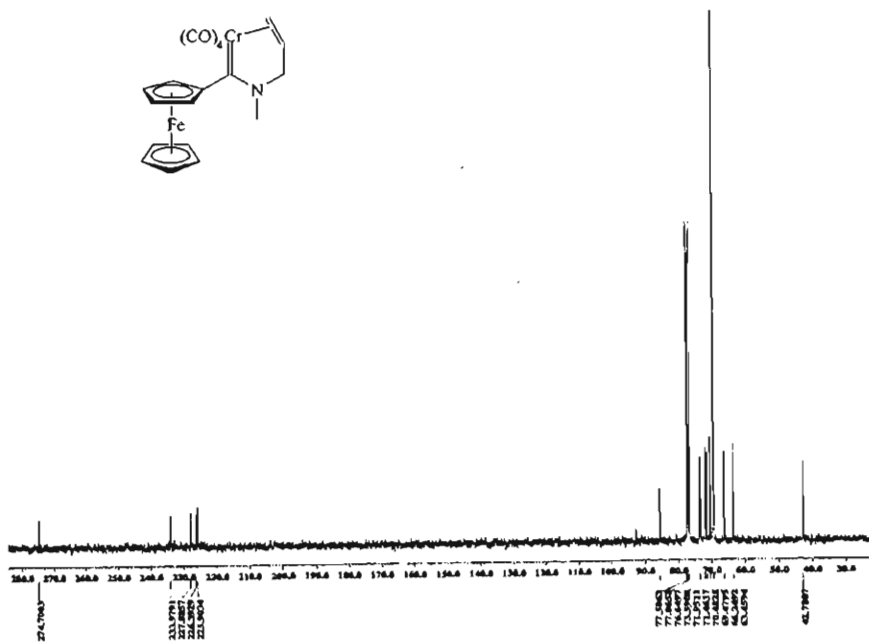
La señal que nos indicó que el metilo se adicionó al nitrógeno fue el singulete en 3.51 ppm, además la señal del protón del nitrógeno que aparecía alrededor de 8.5-9.0 ppm desapareció.

En el espectro de RMN de ^{13}C (*espectro 20*), notamos que el carbono carbénico esta presente en 274.7 ppm y los carbonilos ecuatoriales y apicales se encuentran en 234.0, 228.0, 226.3 y 226.0 ppm. Por otro lado el carbón *ipso* se situa en 85.6 ppm.

Discusión de resultados

Adicionalmente, las señales de los carbonos del anillo sustituido aparecen en 73.6, 73.5 y 72.0 ppm, mientras que el desplazamiento de los carbonos del anillo de ciclopentadienilo sin sustituir se encuentran en 69.5 ppm. En 66.2 identificamos la señal del metileno unido al átomo de nitrógeno.

Por ultimo las señales que corresponden al doble enlace aparecen en 70.5 y en 63.5 ppm, mientras que al metilo unido al nitrógeno lo podemos encontrar en 42.8 ppm.



Espectro 20. Espectro de RMN ¹³C (CDCl₃) para el compuesto X

Para el complejo **X** se obtuvo un monocristal adecuado para realizar su análisis por difracción de Rayos X. La estructura molecular se presenta en las *figura 22* y las distancias y ángulos de enlace se encuentran en la *tabla 10*.

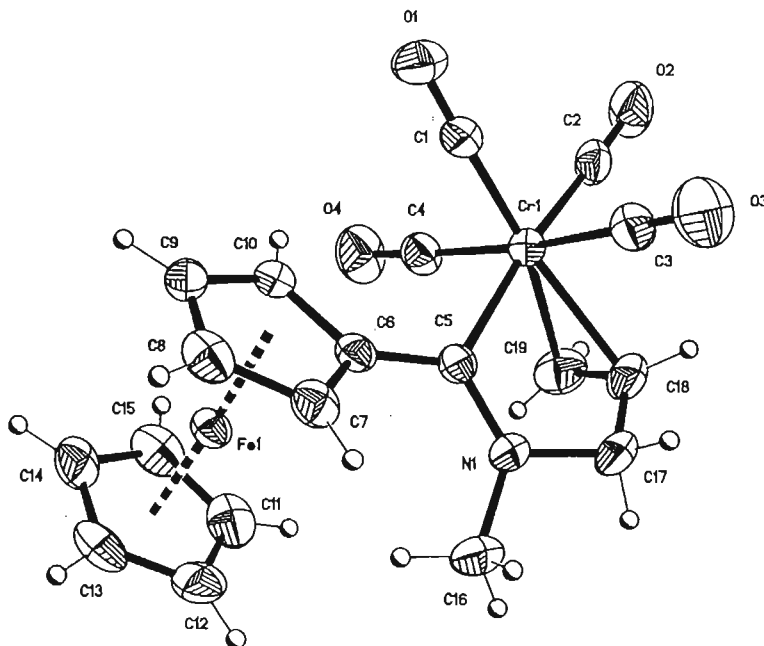


Figura 22. Proyección ORTEP para [(N-Metil- η^3 -Alilamino)(ferrocenyl)metiliden]pentacarbonilcromo (0)

En *figura 22*, observamos que los ángulos y las distancias de enlace no presentan diferencia significativa con respecto a los ángulos y distancias de enlaces del complejo **VII**. De igual manera notamos una geometría octaédrica distorsionada alrededor del átomo de cromo y el doble enlace se encuentra coordinado a éste.

En el átomo de nitrógeno se encuentra unido el metilo, con una distancia de enlace (N1-C16) de 1.467 Å que equivale a la distancia de un enlace simple N-C (1.466 Å).

Tabla 10. Distancias y ángulos de enlace seleccionados

Distancia de enlace Å					
Cr-C1	1.844 (3)	Cr-C19	2.276 (3)	O4-C4	1.145 (3)
Cr-C2	1.849 (3)	C3-O3	1.139 (3)	N1-C5	1.317 (3)
Cr-C3	1.881 (3)	O1-C1	1.150 (3)	N1-C16	1.467 (3)
Cr-C4	1.874 (3)	O2-C2	1.152 (3)	C5-C6	1.463 (3)
Cr-C5	2.107 (2)	C17-C18	1.360 (3)	C6-C10	1.442 (3)
Cr-C18	2.242 (3)	O3-C3	1.143 (3)	C17-C18	1.493 (3)
Ángulos de enlace (°)					
C1-Cr-C2	89.02 (12)	C3-Cr-C5	88.79 (10)	C2-Cr-C19	90.54 (12)
C1-Cr-C3	86.14 (11)	C4-Cr-C5	90.57 (7)	C3-Cr-C18	77.92 (1)
C2-Cr-C3	90.17 (12)	C5-N-C16	126.2 (2)	C5-Cr-C18	84.41 (10)
C1-Cr-C4	86.31 (13)	N-C5-C6	119.2(2)	C4-Cr-C18	109.44 (11)
C2-Cr-C4	91.24 (13)	N-C5-Cr	116.5 (9)	C1-Cr-C18	161.66 (11)
C1-Cr-C5	96.78 (10)	C3-Cr-C4	172.3 (12)	C10-C6-C7	105.2 (2)
C10-C6-C5	125.2 (2)	C7-C6-C5	129.2 (2)	C5-N-C17	118.6 (2)

En resumen, este trabajo experimental presenta la síntesis de tres ferroceniletotoxicarbenos con rendimientos mayores a los reportados en la literatura,^{45, 46} además se construyeron a partir de éstos, ocho nuevos *N-Alilaminoferrocenilcarbenos* de Fischer, que podrían ser utilizados como bloques constructores de nuevas estructuras con fragmentos ferrocénicos.

7.0 CONCLUSIONES

- Se logró la optimización de la síntesis de los $[(Etoxy)(ferrocenyl)metiliden]pentacarbonilcromo (0)$, $tungsteno (0)$ y $molibdeno (0)$, con rendimientos mayores a los reportados por Connor y colaboradores.⁴⁹
- Se sintetizaron y caracterización tres nuevos alilaminoferrocenilcarbenos de Fischer: $[(Alilamino)(ferrocenyl)metiliden]pentacarbonilcromo (0)$, $molibdeno (0)$ y $tungsteno (0)$ en buenos rendimientos, con la posibilidad de coordinar el grupo alilo al núcleo metálico.
- Se obtuvieron, dos nuevos complejos heterodinucleares coordinados a uno de los centros metálicos: $[(\eta^2-Alilamino)(ferrocenil)metiliden]pentacarbonilcromo (0)$, $molibdeno (0)$. Lograndose la coordinación del doble enlace contenido en el fragmento alílico, así mismo se encontró que el complejo de tungsteno no presenta esta coordinación debido probablemente a las características del metal.

- La alquilación de los alilaminoferrocenilcarbenos se dio en el átomo de nitrógeno en lugar del anillo de ciclopentadienilo, debido a la naturaleza ácida del protón del grupo amino.
- Dada las características de los complejos aislados, podrían actuar como sintones, para la formación de nuevos compuestos orgánicos u organometálicos con fragmentos ferrocénicos.
- Con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se logró una publicación en el *Journal Organometallic Chemistry*.⁵²

8.0 REFERENCIAS

1. C. Elsechenbroich, A. Salzer, *Organometallics, a concise introduction*, Verlagsgellschaft, Germany, **1989**, p. 6.
2. T. Kelly, P.L. Pauson, *Nature*, **1951**, *168*, 1039.
3. R.B Woodward, M. Rosenblum, M.C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 3458.
4. S. Miller, J. Tebboth, J. Tremeine, *J. Chem. Soc.*, **1952**, *48*, 632.
5. F. Albert Cotton, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *637-639*, 18-26.
6. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting, R.B Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 2125.
7. C. Elsechenbroich, A. Salzer, *Organometallics, a concise introduction*, Verlagsgellschaft, Germany, **1989**, p. 327.
8. M. Bochman, *Organometallics 2. Complexes with transition metal-carbon π bonds*, Oxford University Press, East Anglia, **2001**, p. 50.
9. A. Tongni, T. Hayashi, *Ferrocenes*, VCH, New York, **1995**, 265.
10. T. J. Colacot, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3101.
11. S. Di Bella, *Chem. Rev.*, **2001**, *30*, 355.
12. R.D.A Hudson, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *1*, 541.
13. L. Meca, D. Dovorák, J. Ludvík, I. Cisarova, P. Stepnicka, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2541.

- 14.C. Biot, G. Glorian, L.A. Maciejewski, J.S. Brocard, O. Domarle, G. Bhampain, P. Mollet, A. J. Georges, H. Habéoslo, D. Dive, J. Lebib, *J. Medical Chem.*, **1997**, *40*, 3715.
- 15.C. Bincoletto, L. S. Tersariol, C. R. Oliveira, S. Dreher, D. M. Fausto, M. A. Soufen, F. D. Nascimento, A. C. F. Caires, *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, *13*, 3047.
- 16.C. Biot, N. Francois, L. Maciejewski, D. Poulain, *Bioog. Med. Chem.*, **2000**, *10*, 839.
- 17.D. Razafimahefa, D. A. Ralambomanana, L. Hammouche, L. Péliniski, S. Lauvagie, Cristiane Bebear, J. Brocard, J. Maugein, *Bioorg. Med. Chem.*, **2005**, *15*, 2301.
- 18.J. Razumiene, A. Vilkanauskyte, V. Guereviciene, V. Laurinavicius, Nataliya V. Roznnyatovskaya, Y. V. Ageeva, M. D. Reshetova, A. D. Ryabov, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *668*, 83.
- 19.H. R, Christein, *Fundamentos de Química Orgánica*, Alambra, España, **1983**, p.p 388-390.
- 20.R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Química Orgánica*, 5ª Edición, Pearson Educación, México, **1998**, p.p 458-461.
- 21.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**.
- 22.G. Köbrich, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1976**, *98*, 5399.

23. a) K. H. Dötz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 587; b) Reissing, *H-U. Organomet. In Synthesis*, **1989**, *2*, 311; c) Reissing, *H-U. Organomet. In Synthesis*, **1990**, *9*, 3133;
24. E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, *3*, 580.
25. R.R.Schork, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 1974.
26. a) R. Aumann, H.Nienaber, *Adv. Organomet. Chem.*, **1997**, *41*, 163; b) D. K. Sinha-Mahapatra, D. Hazra, V. G. Puranik, A. Sarkar, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3501; c) M.A. Sierra, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3591.
27. a) R. Schorck, *J. Amer. Soc. Chem.*, **1976**, *98*, 5399; b) N. J. Cooper, *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *56*, 25.
28. R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of Transition Metals*, 3^a edition, Wiley Inter-Science, USA, **2001**, p.p 292-301.
29. J.E. Huheey, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Colorado, USA, **1994**, p.p 152.
30. E. O. Fischer et al., *Chem. Ber.*, **1972**, *105*, 3966.
31. C. P. Casey et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 7282.
32. L.S. Hegedus. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*. Mill Valley, **1994**, p.p 151-198.
33. R. Schobert, Thomas Schmalz, *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 1771;
34. R. Schobert, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617/618*, 346.
35. M.P. Doyle, D.C. Forbes, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 911.

36. G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi, G. Carella, *Makromol. Chem.*, **1996**, *91*, 87.
37. J. Barluenga, Manuel A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 539.
38. a) A. de Meijere, *Pure Appl. Chem.*, **1996**, *68*, 61; b) A. de Meijere, H. Schimer, M. Duestsch, *Angew. Chem*, Ind. Ed. **1996**, *68*, 61 .
39. K. J. Ivin, J.I. Roney, C.D. Steward, M.I. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc.*, **1978**, 604.
40. a) L Muetterties, J. Stein, *Chem. Rev.*, **1979**, *79*, 479; b) G.W. Hermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *21*, 117.
41. C. P. Casey, S. W. Polichnowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 6097.
42. J.L. Herrinson, Y. Chauvin, *Makromol. Chemie.*, **1971**, *141*, 161.
43. a) K. Weiss, E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, **1973**, *106*, 1277; b) K. Weiss, E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, **1976**, *109*, 1868.
44. M. Salmain, E. Licandro, C. Baldoli, S. Maiorana, H. Tran-Huy, G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617-618*, 376.
45. J.A. Connor, J.P. Lloyd, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C20.
46. M. Zora, B. Yucel, N. Bekir Peynircioglu, *J. Organomet. Chem*, **2002**, *656*, 11-17.
47. C. Elsechenbroich, A. Salzer, *Organometallics, a concise introduction*, Verlagsgellschaft, Germany, **1989**, 212-214.
48. E. O. Fischer, B. Heckl, H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *28*, 359.

49. J.A. Connor, E. O. Fischer, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**.
50. J. McMurry. *Química Orgánica*, 2ª Ed. McGraw-Hill, 1999, 256-269.
51. H. Rudler, A. Parlier, J.C. Daran, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem*, **1987**, 333, 245.
52. J. G. López-Cortés, L. F. Contreras de la Cruz, M. C. Ortega-Alfaro, R. A. Toscano, C. Alvarez-Toledano, H. Rudler, *J.Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 2240.

Improved approaches and structures of new ferrocenyl carbene complexes of chromium, tungsten, and molybdenum

José G. López-Cortés ^{a,*}, Luis F. Contreras de la Cruz ^a, M. Carmen Ortega-Alfaro ^b,
Ruben A. Toscano ^a, Cecilio Alvarez-Toledano ^a, Henri Rudler ^c

^a Instituto de Química UNAM, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Coyocacán C.P. 04510, México, D.F.

^b Facultad de Química, UNAM, L-4D, Edif. A, México, D.F.

^c Laboratoire de Synthèse Organique, UMR 761 Université P. M. Curie Paris, France

Received 9 February 2005; accepted 17 February 2005

Available online 17 March 2005

Abstract

Ferrocenyllithium reacts with $M(\text{CO})_6$ ($M = \text{Cr}, \text{W}, \text{Mo}$) in *THF* to give, after alkylation at oxygen, the corresponding carbene complexes **3a–c** in good yield. Complexes **3a,b** were characterized by X-ray analysis. These complexes react with pentylamine to give the corresponding aminocarbene complexes **7a–c** and with allylamine to give, in the case of chromium and tungsten, the corresponding and expected aminocarbene complexes **8a,b**, and for molybdenum, complex **9c** in which the double bond is already coordinated to the metal. **8a,b** could be converted in **9a,b** in excellent yield. The structure of **9a** could be confirmed by an X-ray analysis. Alkylations at nitrogen could be carried on complex **9c** as well as on complexes **9a,b**.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Carbene complexes; Ferrocene; Heterobimetallic complexes

1. Introduction

The synthesis and applications of ferrocenyl-containing ligands is a rapidly expanding field since they can be used in catalytic transformations of organic compounds when associated with a second transition metal. It has indeed been found that these new catalysts show activities, diastereo- and enantioselectivities very often far beyond all those containing classical organic ligands [1]. One way among many others to modify, and possibly introduce chirality in ferrocene complexes would be to start from ferrocenyl carbene complexes. Such approaches have already been used by several groups either to synthesize new complexes or to use the carbene

moiety as a building block for the synthesis of organic compounds [2]. As part of a project directed to the synthesis and modifications of ferrocenyl carbene complexes developed in our Laboratories, we became involved in the preparation of ferrocenyl aminocarbene complexes tethered to double and triple bonds. The classical method to introduce such functions would be to start from alkoxy carbene complexes and react them with unsaturated amines [3]. The purpose of this paper is to describe successful routes to the starting aminocarbene complexes.

2. Results and discussion

Although many ferrocenyl carbene complexes have been described in the literature [2], their yields of formation are very often not satisfactory. The goal of this

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56224513; fax: +52 55 56162217.

E-mail address: jglcvdw@servidor.unam.mx (J.G. López-Cortés).

paper is thus first to describe improved approaches to our starting materials, ferrocenylalkoxycarbene complexes of tungsten, chromium and molybdenum; second to carry out the aminolysis of these carbene complexes with saturated as well as unsaturated amines; third to describe the results of the attempts to coordinate the double bonds to the metal center, which led indeed to bidentate alkene ferrocenyl aminocarbene complexes the structure of which was established by X-ray crystallography.

2.1. Improved syntheses and X-ray structures of alkoxy ferrocenyl carbene complexes

Early approaches to the very simple ferrocenyl carbene complexes were described by Connor [2a] who used the classical Fischer method for the general synthesis of alkoxy carbene complexes. Thus, reaction of ferrocenyllithium **2** obtained from ferrocenylmercury chloride **1** with $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and $\text{W}(\text{CO})_6$ followed by alkylation at oxygen led to the expected complexes **3a** and **3b** in, respectively, 47% and 40% yield (Scheme 1).

A first improvement of the method was achieved by Zora and coworkers [2f]. Indeed, these authors replaced the expensive and unfriendly ferrocenylmercury chloride by ferrocene **4**. Its reaction with *t*-BuLi in diethyl ether led indeed to ferrocenyllithium, and thus to the alkoxy carbene complex **3a** in 72% yield. However, attempts to reproduce this reaction under the given conditions led only in our hands to very low (10%) yields of the expected complex **3a**. A great improvement giving reproducible results was however observed upon changing the nature of the solvent. Use of suspensions of the metal carbonyls in THF instead of Et_2O led indeed to the known complexes **3a,b** ($M = \text{Cr}, \text{W}$), and to the unknown complex **3c** ($M = \text{Mo}$, brown solid, m.p. 133°C) in, respectively, 85%, 62% and 50% yields (Scheme 2).

Since, to the best of our knowledge, such carbene complexes had not been structurally characterized, the X-ray structure determination of **3a** and **3b** was undertaken. The ORTEP views of these complexes appear in Figs. 1 and 2.

According to the gathered data, no significant differences in the geometry and bond distances around the carbene function can be noticed in going from a classical

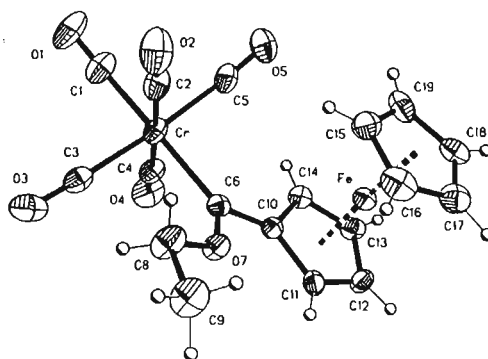
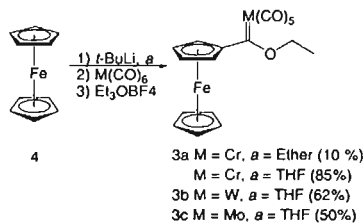
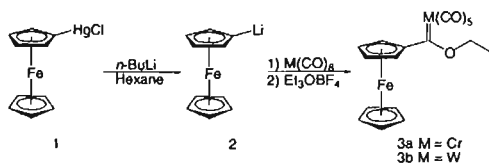


Fig. 1. X-ray crystal structure of complex **3a**. Ellipsoids are shown at the 30% probability level.

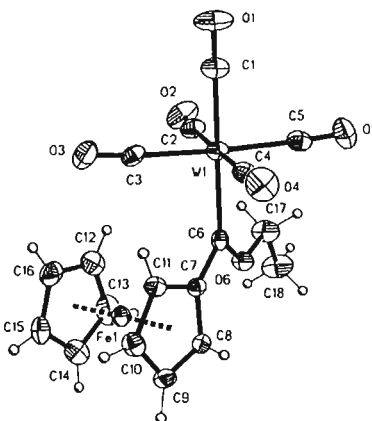


Fig. 2. X-ray crystal structure of complex **3b**. Ellipsoids are shown at the 30% probability level.

to a ferrocene-substituted alkoxy carbene complex since neither the metal–carbene carbon nor the oxygen–carbene carbon distances were affected by the introduction of the ferrocenyl ligand (Tables 1 and 2). It is to

Table 1
Selected bond lengths (Å) and selected bond angles (°) for 3a

<i>Selected bond lengths (Å)</i>							
Cr–C1	1.876(3)	Cr–C3	1.897(3)	Cr–C4	1.898(3)	Cr–C2	1.904(3)
Cr–C5	1.915(3)	Cr–C6	2.084(2)	C6–O7	1.317(2)	C6–C10	1.452(3)
O7–C8	1.438(3)	C10–C14	1.441(3)	C10–C11	1.447(3)	C1–O1	1.135(3)
C2–O2	1.132(3)	C3–O3	1.135(3)	C4–O4	1.135(3)	C5–O5	1.128(3)
<i>Selected bond angles (°)</i>							
C1–Cr–C6	176.82(10)	C14–C10–C11	105.53(11)	C4–Cr–C6	87.26(9)	C10–C6–Cr	125.48(15)
C5–Cr–C6	92.86(10)	O7–C6–C10	105.58(17)	O7–C6–Cr	128.80(15)	C11–C10–C6	124.84(19)
C3–Cr–C6	92.11(9)	C14–C10–C6	128.7(2)	C2–Cr–C6	94.23(9)		

Table 2
Selected bond lengths (Å) and selected bond angles (°) for 3b

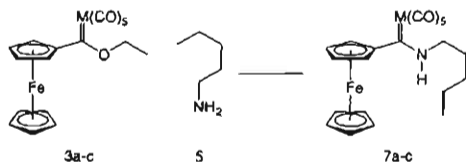
<i>Selected bond lengths (Å)</i>							
W1–C1	2.018(5)	W1–C3	2.021(6)	W1–C5	2.034(7)	W1–C2	2.043(5)
W1–C4	2.054(5)	W1–C6	2.215(4)	C6–C7	1.465(6)	C7–C11	1.410(6)
C7–C8	1.426(5)	C1–O1	1.136(5)	C2–O2	1.135(5)	C3–O3	1.140(6)
C4–O4	1.112(5)	C5–O5	1.144(7)	C6–O6	1.135(5)		
<i>Selected bond angles (°)</i>							
C1–W1–C3	86.2(2)	C3–W1–C2	89.4(2)	C2–W1–C6	94.97(17)	C3–W1–C5	175.44(18)
C1–W1–C2	89.0(2)	C5–W1–C4	87.4(2)	C4–W1–C6	86.99(17)	C2–W1–C4	178.04(18)
C5–W1–C2	92.5(2)	C3–W1–C4	90.6(2)	O6–C6–C7	105.9(4)	C1–W1–C6	175.98(18)
C1–W1–C4	89.1(2)	C3–W1–C6	92.60(17)	O6–C6–W1	128.8(3)	C8–C7–C6	124.5(4)
C1–W1–C5	89.2(2)	C5–W1–C6	91.41(18)	C7–C6–W1	125.2(3)	C11–C7–C6	127.9(4)

notice that they both crystallized in a non-centrosymmetric space group.

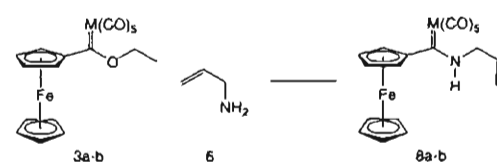
2.2. Synthesis of the corresponding ferrocenyl aminocarbene complexes 7a–c and 8a–c

In order to carry out the aminolysis of the complexes 3a–c either with the saturated or the unsaturated amines 5 and 6, the classical method of Fischer [3], which had already been used by Connor in the case of ferrocenyl-carbene complexes, [2f] was applied. This led with pentylamine 5 to the complexes 7a–c in excellent 93%, and twice 94% yields (Scheme 3). The physical data of these complexes are in agreement with the proposed structures (see Section 3).

Similarly, interaction of complexes 3a,b with allylamine 6 led to the expected complexes 8a,b in, respectively, 94% and 62% yield (Scheme 4) giving in the ¹H and ¹³C NMR spectra, the typical signals for a free, terminal, monosubstituted double bond.



Scheme 3.

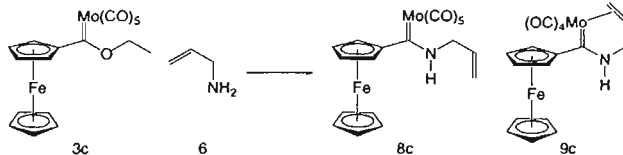


Scheme 4.

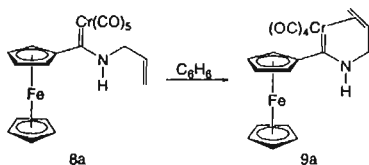
However, in the case of the molybdenum complex 3c, the same reaction led to two new complexes, complex 8c (13%) in which, according to the mass spectrum and the NMR data, five carbonyl groups are still present on the metal, and complex 9c (86%), bearing only four CO groups, and thus, according to the NMR spectra, the double bond is coordinated to the metal. Thus, a spontaneous coordination of the double bond of 8c took place (Scheme 5).

2.3. Attempts to synthesize complexes 9a,b: X-ray structure of complex 9a

Thermolysis in benzene is a classical method to convert eta-2 alkene-carbene complexes of the Fischer-type into their counterpart eta-4 complexes. This method was therefore also followed in the case of complexes 8a,b. Thus, heating complex 8a in refluxing benzene led almost quantitatively (96%) to a new orange complex 9b, m.p. 160–162 °C (Scheme 6).



Scheme 5.



Scheme 6.

Both the mass spectrum and the NMR data confirmed the coordination of the double bond, the signals for the vinylic protons being shifted upfield, from 6.14 to 4.70 ppm (CH=CH₂), and from 5.51 to 3.14 and 2.88 ppm (CH=CH₂). An X-ray structure determination confirmed indeed structure **9a**: an ORTEP projection appears in Fig. 3.

The most important bond distances (Tables 3 and 4) could be compared to those observed in related chromium aminocarbene complexes devoid of the ferrocenyl substituent: no significant differences could be detected, neither in the geometry of the carbene function, nor in the bond distances between the metal and the coordinated double bond [3] (Table 3).

Surprisingly, when the same reaction was attempted on complex **8b**, no coordination of the double bond was observed, the starting material being recovered even after extended periods of reflux in benzene.

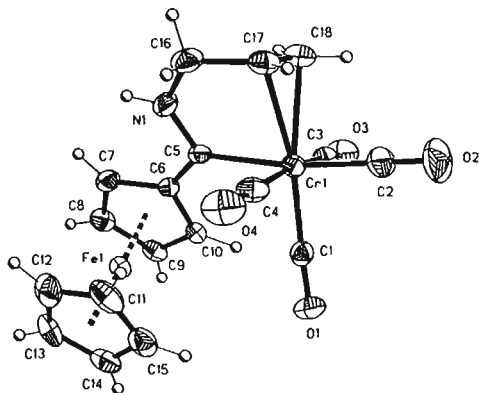


Fig. 3. X-ray crystal structure of complex **9a**. Ellipsoids are shown at the 30% probability level.

2.4. Alkylation at nitrogen: synthesis of complexes **10a,c** and **11b**

Alkylations at nitrogen of monosubstituted aminocarbene complexes is classically carried out by deprotonation with LDA followed by reaction with an alkyl halide [3]. Under such conditions, and in the presence of methyl iodide, complex **9b** underwent a clean, high yielding transformation (90%) into complex **10** (Scheme 7), the structure of which was confirmed both by mass and NMR spectroscopies which indicated indeed the presence of a new methyl group with a signal at δ 3.51 ppm.

A similar alkylation could also be carried out on complexes **9a** and **9c** although the double bond was already coordinated to the metal: the expected alkene-carbene complexes **11a** and **11c** were isolated in, respectively, 85% and 83% yields (Scheme 8).

The structure of **11a** was confirmed by X-ray diffraction analysis (Fig. 4). Comparing the bond distances and bond angles of **9a** and **11a** (Tables 3 and 4), we can observe some slight differences in the geometry of the aminocarbene function. The bond angle C3–Cr1–C4 is increased in **11a** (**9a**: 170.14 (12)°; **11a**: 172.30(14)°). In both structures, the double bond is in an equatorial position *cis* with respect to the carbene carbon C5, but in **11a** the bond angles C5–Cr1–C18 and C5–Cr1–C19 are slightly enlarged whereas the bond angle of C5–N1–C17 decreased by 3.5°. These small changes in the geometry can be attributed to the presence of the extra methyl group on the nitrogen atom in **11a**.

Work is now progressing towards the use of these new aminocarbene complexes for the synthesis of ferrocene-containing ligands. As a further step, attempts will also be made to introduce triple-bond containing amines in the precursor ferrocenyl alkoxy carbene complexes.

3. Experimental

3.1. Chemical and methods

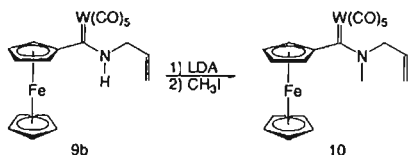
¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded on a JEOL 300 spectrometer, using CDCl₃ as solvent and TMS as internal reference. IR spectra were performed on a Perkin–Elmer 283 B or 1420 spectrometer. The

Table 3
Selected bond lengths (Å) and selected bond angles (°) for 9a

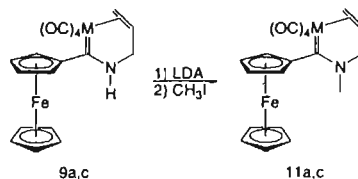
Selected bond lengths (Å)							
Cr1–C1	1.847(3)	Cr1–C17	2.284(3)	O3–C3	1.143(3)	C5–C6	1.456(3)
Cr1–C2	1.862(3)	Cr1–C18	2.290(2)	O4–C4	1.148(3)	C6–C10	1.424(3)
Cr1–C3	1.866(3)	O1–C1	1.159(3)	N1–C5	1.322(3)	C6–C7	1.453(3)
Cr1–C4	1.867(3)	O2–C2	1.147(3)	N1–C16	1.455(3)	C16–C17	1.497(3)
Cr1–C5	2.071(2)	C17–C18	1.360(3)				
Selected bond angles (°)							
C1–Cr1–C2	90.14(12)	C3–Cr1–C5	89.27(10)	C1–Cr1–C17	164.21(11)	C2–Cr1–C18	88.58(12)
C1–Cr1–C3	85.18(11)	C4–Cr1–C5	87.62(11)	C3–Cr1–C17	109.96(11)	C3–Cr1–C18	75.99(11)
C2–Cr1–C3	92.90(12)	C5–N1–C16	122.1(2)	C2–Cr1–C5	170.75(11)	C5–Cr1–C18	83.22(10)
C1–Cr1–C4	86.06(11)	N1–C5–C6	112.8(2)	C4–Cr1–C17	78.48(11)	C4–Cr1–C18	112.88(11)
C2–Cr1–C4	91.65(13)	N1–C5–Cr1	115.71(19)	C5–Cr1–C17	77.63(10)	C1–Cr1–C18	161.06(11)
C1–Cr1–C5	98.75(10)	C3–Cr1–C4	170.14(12)	C2–Cr1–C17	93.19(12)	C10–C6–C7	105.7(2)
C10–C6–C5	125.5(2)	C7–C6–C5	128.9(2)				

Table 4
Selected bond lengths (Å) and selected bond angles (°) for 11a

Selected bond lengths (Å)							
Cr1–C1	1.844(3)	Cr1–C18	2.242(3)	O4–C4	1.145(3)	C5–C6	1.463(4)
Cr1–C2	1.849(3)	Cr1–C19	2.276(4)	N1–C5	1.317(3)	C6–C10	1.442(4)
Cr1–C3	1.881(3)	O1–C1	1.150(3)	N1–C16	1.467(4)	C6–C7	1.448(4)
Cr1–C4	1.874(3)	O2–C2	1.152(3)	N1–C17	1.468(4)	C17–C18	1.493(5)
Cr1–C5	2.107(3)	O3–C3	1.139(3)			C18–C19	1.348(5)
Selected bond angles (°)							
C1–Cr1–C2	89.02(13)	C3–Cr1–C5	88.79(12)	C1–Cr1–C18	163.21(14)	C2–Cr1–C19	90.54(16)
C1–Cr1–C3	86.14(14)	C4–Cr1–C5	90.57(11)	C3–Cr1–C19	112.19(15)	C3–Cr1–C18	77.92(14)
C2–Cr1–C3	90.17(14)	C5–N1–C16	126.2(3)	C2–Cr1–C5	174.02(12)	C5–Cr1–C19	84.41(14)
C1–Cr1–C4	86.31(13)	N1–C5–C6	119.2(2)	C4–Cr1–C19	75.37(15)	C4–Cr1–C18	109.44(14)
C2–Cr1–C4	91.24(13)	N1–C5–Cr1	116.5(2)	C5–Cr1–C18	77.83(12)	C1–Cr1–C19	161.66(15)
C1–Cr1–C5	96.78(12)	C3–Cr1–C4	172.30(14)	C2–Cr1–C18	96.19(13)	C10–C6–C7	105.2(2)
C10–C6–C5	125.2(3)	C7–C6–C5	129.2(3)	C18–Cr1–C19	34.72(13)	C5–N1–C17	118.6(2)
C6–C5–Cr1	124.21(19)						



Scheme 7.



Scheme 8.

FAB spectra were obtained on a JEOL JMS SX 102A mass spectrometer operated at an accelerating voltage of 10 kV. Samples were desorbed from a nitrobenzyl alcohol matrix using a 6 keV Xenon atoms. The electronic impact (EI) ionization mass spectra were acquired on a JEOL JMS-AX505 HA Mass spectrometer operated in the positive ion mode. The acquisition conditions were ion source temperature 230 °C, ionization energy 70 eV, emission current 0.14 μ A and ionization current 100 μ A. Mass measurements in FAB are performed at 10000 resolution using electrical field scans and the

polyethylene glycol ions as reference material. Melting points were measured using a Mel-Temp II apparatus and are uncorrected. All reagents were obtained from commercial suppliers and used as received. Reactions were performed under nitrogen atmosphere in carefully dried glassware. THF was distilled from sodium-benzo phenone under argon or nitrogen atmosphere. Column chromatography was performed with Merck silica gel (70–230 mesh) using ethyl acetate: hexane in different ratios as eluent.

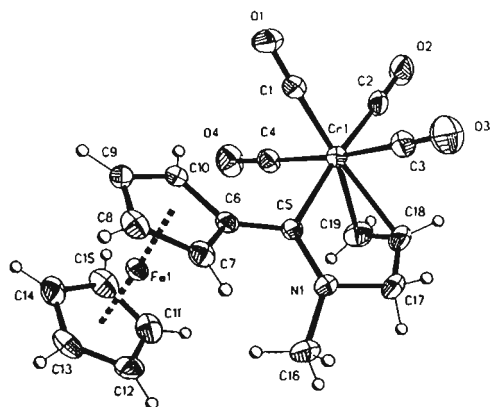


Fig. 4. X-ray crystal structure of complex 11a. Ellipsoids are shown at the 30% probability level.

3.2. Preparation of ferrocenylated group 6 metal Fischer-type carbenes

[(Ethoxy)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonylchromium(0) 3a: To a solution of ferrocene (2 g, 10.7 mmol) in anhydrous THF (20 ml) was added at 0 °C 6.3 ml of a 1.7 M solution of *t*-butyllithium in pentane (10.71 mmol), the mixture was stirred 15 min at this temperature then allowed to warm at room temperature. The suspension was transferred by canula to a suspension of Cr(CO)₆ (1.17 g, 5.35 mmol) in THF (25 ml), the mixture was stirred for 4 h at room temperature. The solvent was removed under vacuum, and then triethyloxonium tetrafluoroborate (1.52 g, 8 mmol) on ice/water was added. The mixture was stirred for 15 min then was extracted with CH₂Cl₂, the organic phase was washed with a saturated solution of NaHCO₃ then brine. The organic phase was dried with anhydrous sodium sulfate and the solvent was evaporated under vacuum then the mixture was purified by chromatography on silicagel using hexane as eluent to give 2.0 g of a brown solid (85%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 5.00 (br m, 4H, subst Cp and CH₂O), 4.77 (br s, 2H, subst Cp), 4.22 (s, 5H, Cp), 1.60 (m, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 329.7 (C=Cr), 223.0 (CrCO), 217.3 (CrCO), 93.6 (C_{ipso}, fc), 75.5 (OCH₂), 74.5 (CH, subst Cp), 72.3 (CH, subst Cp), 70.6 (Cp), 15.5 (CH₃). IR (KBr): ν/cm⁻¹ 2053 (CO), 1905 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 434 (M⁺), 378 (M⁺ - 2CO), 322 (M⁺ - 4CO).

[(Ethoxy)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonyltungsten(0) 3b: The complex 3b was obtained by a similar procedure, as a brown solid (62%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.98 (br s, 2H, subst Cp), 4.85 (br m, 4H, subst Cp and CH₂O), 4.25 (s, 5H, Cp), 1.58 (m, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 304.3 (C=W), 202.5

(WCO), 198.0 (WCO), 95.2 (C_{ipso}, fc), 78.1 (OCH₂), 75.0 (CH, subst Cp), 73.3 (CH, subst Cp), 70.8 (Cp), 15.4 (CH₃). IR (KBr): ν/cm⁻¹ 2061 (CO), 1900 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 565 (M⁺), 510 (M⁺ - 2CO), 482 (M⁺ - 3CO).

[(Ethoxy)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonylmolybdenum(0) 3c: The complex 3c was obtained by a similar procedure, as a brown solid (50%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 4.98 (br m, 4H, subst Cp and CH₂O), 4.81 (br s, 2H, subst Cp), 4.24 (s, 5H, Cp), 1.58 (m, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 319.8 (C=Mo), 212.8 (MoCO), 206.4 (MoCO), 93.3 (C_{ipso}, fc), 77.1 (OCH₂), 74.9 (CH, subst Cp), 72.8 (CH, subst Cp), 70.6 (Cp), 15.4 (CH₃). IR (KBr): ν/cm⁻¹ 2063 (CO), 1982 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 480 (M⁺), 424 (M⁺ - 2CO), 394 (M⁺ - 3CO). HR-MS (FAB⁺) C₁₈H₁₄FeMoO₆: Calc. 479.9194. Found: 479.92129%.

3.3. Preparation of pentilaminocarbenes

[(Ferrocenyl)(pentylamine)methylidene]pentacarbonylchromium(0) 7a: To a solution of 1a (1 g, 2.29 mmol) in anhydrous ether (10 ml) was added at room temperature 0.4 ml of pentylamine (5.17 mmol), then the reaction was stirred for overnight. The solvent was evaporated under vacuum and then the product was purified by chromatography on alumina using hexane as the eluent to give 1.00 g of an orange solid (94%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.50 (s, 1H, NH), 4.45 (br s, 4H, subst Cp), 4.19 (s, 5H, Cp), 4.05 (m, 2H, NCH₂), 1.88 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.51 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 1.0 (m, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 270.5 (C=Cr), 223.6 (CrCO), 217.8 (CrCO), 99.4 (C_{ipso}, fc), 70.1 (CH, subst Cp), 69.4 (Cp), 68.4 (CH, subst Cp), 52.9 (NCH₂), 29.6 (NCH₂CH₂), 29.1 (CH₂CH₂CH₂), 22.5 (CH₂CH₃), 14.0 (CH₃). IR (KBr): ν/cm⁻¹ 2053 (CO), 1927 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 475 (M⁺). HR-MS (FAB⁺) C₂₁H₂₁CrFeNO₅: Calc. 475.0174. Found: 475.0191%.

[(Ferrocenyl)(pentylamine)methylidene]pentacarbonyltungsten(0) 7b: The complex 7b was obtained by a similar procedure, as an orange solid (94%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.02 (s, 1H, NH), 4.54 (s, 2H, subst Cp), 4.50 (s, 2H, subst Cp), 4.20 (s, 5H, Cp), 3.92 (m, 2H, NCH₂), 1.83 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.49 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 0.99 (m, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 249.6 (C=W), 203.4 (WCO), 198.7 (WCO), 97.3 (C_{ipso}, fc), 70.9 (CH, subst Cp), 69.7 (Cp), 69.6 (CH, subst Cp), 55.2 (NCH₂), 29.6 (NCH₂CH₂), 29.0 (CH₂CH₂CH₂), 22.5 (CH₂CH₃), 14.0 (CH₃). IR (CHCl₃): ν/cm⁻¹ 2053 (CO), 1961 (CO). MS (EI⁺): *m/z* 607 (M⁺). HR-MS (FAB⁺) C₂₁H₂₁FeNO₅W: Calc. 607.0279. Found: 607.0296%.

[(Ferrocenyl)(pentylamine)methylidene]pentacarbonylmolybdenum(0) 7c: The complex 7c was obtained by a similar procedure, as an orange solid (94%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.10 (s, 1H, NH), 4.53

(s, 2H, subst Cp), 4.50 (s, 2H, subst Cp), 4.20 (s, 5H, Cp), 4.0 (m, 2H, NCH₂), 1.82 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1.48 (m, 4H, CH₂CH₂CH₃), 1.0 (m, 3H, CH₃). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 261.5 (C=Mo), 213.6 (MoCO), 207.0 (MoCO), 96.0 (C_{ipso}, fc), 70.8 (CH, subst Cp), 69.6 (Cp), 69.2 (CH, subst Cp), 54.5 (NCH₂), 29.6 (NCH₂CH₂), 29.0 (CH₂CH₂CH₃), 22.5 (CH₂CH₃), 14.0 (CH₃). IR (CHCl₃): ν/cm⁻¹ 2061 (CO), 1977 (CO), 1931 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 521 (M⁺). HR-MS (FAB⁺) C₂₁H₂₁FeMoNO₅: Calc. 520.9823. Found: 520.9812%.

3.4. Preparation of allylaminocarbenes

[(Allylamino)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonylchromium(0) **8a**: To a solution of **3a** (0.5 g, 1.15 mmol) in anhydrous ether (15 ml) was added at room temperature 0.1 ml of allylamine (1.3 mmol), then the reaction was stirred for overnight. The solvent was evaporated under vacuum and then the product was purified by chromatography on silicagel using hexane–ethylacetate (4:1) as the eluent to give 0.48 g of an orange solid (94%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.47 (br s, 1H *NH*), 6.14 (br s, 1H, CH=CH₂), 5.51 (br s, 2H, CH=CH₂), 4.71 (br s, 2H, NCH₂), 4.49 (br s, 4H, subst Cp), 4.21 (s, 5H, Cp). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 272.6 (C=Cr), 223.5 (CrCO), 217.7 (CrCO), 132.2 (CH=CH₂), 120.4 (CH=CH₂), 98.9 (C_{ipso}, fc), 70.4 (CH, subst Cp), 69.6 (Cp), 68.6 (CH, subst Cp), 55.3 (NCH₂). IR (KBr): ν/cm⁻¹ 3225 (NH), 2051 (CO), 1900 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 445 (M⁺), 417 (M⁺ – CO), 361 (M⁺ – 3CO), 333 (M⁺ – 4CO), 305 (M⁺ – 5CO), 267 (FeCcrNH). HR-MS (FAB⁺) C₁₉H₁₅CrFeNO₅: Calc. 444.9705. Found: 444.9721%.

[(Allylamino)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonyltungsten(0) **8b**: The complex **2b** was obtained by a similar procedure, as an orange solid (62%). ¹H NMR (CDCl₃): 9.00 (br s, 1H *NH*), 6.09 (m, 1H, CH=CH₂), 5.48 (m, 2H, CH=CH₂), 4.60–4.50 (m, 6H, NCH₂, subst Cp), 4.22 (s, 5H, Cp). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 251.6 (C=CW), 203.3 (WCO), 198.6 (WCO), 132.0 (CH=CH₂), 120.2 (CH=CH₂), 96.9 (C_{ipso}, fc), 71.2 (CH, subst Cp), 69.8 (Cp), 57.6 (NCH₂). IR (KBr): ν/cm⁻¹ 3316 (NH), 2059 (CO), 1903 (CO), 1869 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 577 (M⁺), 493 (M⁺ – 3CO), 465 (M⁺ – 4CO). HR-MS (FAB⁺) C₁₉H₁₅FeNO₅W: Calc. 576.9809. Found: 576.9898%.

[(Allylamino)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonylmolybdenum(0) **8c**: The complex **8c** was obtained by a similar procedure, as an orange solid (13%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 9.01 (br s, 1H *NH*), 6.06 (m, 1H, CH=CH₂), 5.47 (m, 2H, CH=CH₂), 4.64–4.52 (m, 6H, NCH₂, subst Cp), 4.21 (s, 5H, Cp). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 261.6 (C=CMo), 213.3 (MoCO), 206.7 (MoCO), 132.2 (CH=CH₂), 119.9 (CH=CH₂), 95.6 (C_{ipso}, fc), 71.1 (CH, subst Cp), 70.1 (Cp), 56.9 (NCH₂). IR (KBr): ν/cm⁻¹

3316 (NH), 2059 (CO), 1903 (CO), 1869 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 489 (M⁺). HR-MS (FAB⁺) C₁₉H₁₅FeMoNO₅: Calc. 490.9354. Found: 490.9371%.

[(η²-Allylamino)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonylchromium(0) **9a**: To a solution of **8a** (0.5 g, 1.12 mmol) in benzene (30 ml) was added at room temperature 0.1 ml of allylamine (1.3 mmol), then the reaction was stirred at reflux for overnight. The solvent was evaporated under vacuum and then the product was purified by chromatography on silicagel using hexane–ethylacetate (4:1) as the eluent to give 0.45 g of an orange solid (96%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.19 (s, 1H *NH*), 4.86 (s, 1H, subst Cp), 4.70 (m, 1H, CH=CH₂), 4.60 (s, 1H, subst Cp), 4.53 (s, 1H, subst Cp), 4.46 (s, 1H, subst Cp), 4.26 (s, 5H, Cp), 4.19 (m, 2H, NCH₂), 3.14 (m, 1H, CH=CH₂), 2.88 (m, 1H, CH=CH₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 275.1 (C=Cr), 234.7 (CrCO), 226.9 (CrCO), 226.2 (CrCO), 85.7 (C_{ipso}, fc), 76.0 (CH, subst Cp), 74.0 (CH, subst Cp), 73.1 (CH, subst Cp), 72.1 (CH, subst Cp), 70.0 (Cp), 64.2 (CH=CH₂), 63.4 (CH=CH₂), 52.6 (NCH₂). IR (KBr): ν/cm⁻¹ 3332 (NH), 2006 (CO), 1906 (CO), 1848 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 417 (M⁺), 361 (M⁺ – 2CO), 333 (M⁺ – 3CO). HR-MS (FAB⁺) C₁₈H₁₅CrFeNO₄: Calc. 416.9756. Found: 416.9765%.

[(η²-Allylamino)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonylmolybdenum(0) **9c**: A solution of **2c** (0.5 g, 1.12 mmol) (30 ml) was stirred at reflux for overnight and then the solvent was eliminated under vacuum. The product was purified by chromatography on silicagel using hexane–ethylacetate (7:3) as the eluent to give 0.45 g of an orange solid (86%). ¹H NMR (CDCl₃): δ 8.41 (s, 1H *NH*), 4.86 (s, 1H, subst Cp), 4.70 (m, 1H, CH=CH₂), 4.60 (s, 1H, subst Cp), 4.53 (s, 1H, subst Cp), 4.46 (s, 1H, subst Cp), 4.20 (s, 5H, Cp), 4.03 (m, 2H, NCH₂), 3.49 (m, 1H, CH=CH₂), 2.88 (m, 1H, CH=CH₂). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃): δ 264.1 (C=Mo), 219.7 (MoCO), 210.9 (MoCO), 208.2 (MoCO), 95.6 (C_{ipso}, fc), 76.0 (CH, subst Cp), 74.0 (CH, subst Cp), 73.1 (CH, subst Cp), 72.1 (CH, subst Cp), 70.0 (Cp), 64.2 (CH=CH₂), 63.4 (CH=CH₂), 52.6 (NCH₂). IR (KBr): ν/cm⁻¹ 3332 (NH), 2006 (CO), 1906 (CO), 1848 (CO). MS (FAB⁺): *m/z* 463 (M⁺), 407 (M⁺ – 2CO), 379 (M⁺ – 3CO). HR-MS (FAB⁺) C₁₈H₁₅FeMoNO₄: Calc. 462.9404. Found: 462.9457%.

[(*N*-Methyl-allylamino)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonyltungsten(0) **10**: To a solution of **9b** (0.5 g, 1.19 mmol) in anhydrous THF (20 ml) was added at 0 °C 0.7 mL of a 1.7 M solution of *t*-butyllithium in pentane (1.19 mmol), the mixture was stirred 15 min at this temperature then allowed to warm at room temperature. A solution of CH₃I (0.1 ml, 1.6 mmol) was added by canula and then the solution was stirred 2 h at room temperature. The solvent was removed under vacuum; the mixture was purified by chromatography on silicagel using hexane as eluent to give 0.45 g of a brown solid

(90%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 5.98 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.51 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.55–4.46 (m, 6H, NCH_2 , subst Cp), 4.21 (s, 5H, Cp), 3.96 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 251.9 ($\text{C}=\text{CW}$), 204.3 (WCO), 199.1 (WCO), 132.1 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 120.0 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 96.4 (C_{ipso} , fc), 72.2 (CH, subst Cp), 70.1 (CH, subst Cp), 69.9 (Cp), 59.3 (NCH_2), 42.1 (CH_3). IR (KBr): ν/cm^{-1} 2059 (CO), 1903 (CO), 1869 (CO). MS (FAB^+): m/z 591 (M^+), 507 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 479 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$). HR-MS (FAB^+) $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{FeNO}_5\text{W}$: Calc. 590.9966. Found: 590.9979%.

[(*N*-Methyl- η^2 -Allylamino)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonylchromium(0) 11a: To a solution of **3a** (0.5 g, 1.19 mmol) in anhydrous THF (20 ml) was added at 0 °C 0.6 mL of a 2.0 M solution of LDA in THF (1.19 mmol), the mixture was stirred 15 min at this temperature then allowed to warm at room temperature. A solution of CH_3I (0.1 ml, 1.6 mmol) was added by canula and then the solution was stirred 2 h at room temperature. The solvent was removed under vacuum; the mixture was purified by chromatography on silicagel using hexane as eluent to give 0.45 g of a brown solid (85%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.70 (s, 1H, subst Cp), 4.51 (s, 1H, subst Cp), 4.45–4.30 (m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}_2$ and subst Cp), 4.46 (s, 1H, subst Cp), 4.17 (m, 2H, NCH_2), 4.11 (s, 5H, Cp), 3.51 (s, 3H, CH_3), 3.07 (d, 1H, $J = 9$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.93 (d, 1H, $J = 13$ Hz,

$\text{CH}=\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 274.7 ($\text{C}=\text{Cr}$), 234.0 (CrCO), 228.0 (CrCO), 226.3 (CrCO), 226.0 (CrCO), 85.6 (C_{ipso} , fc), 73.6 (CH, subst Cp), 73.5 (CH, subst Cp), 72.0 (CH, subst Cp), 72.5 (CH, subst Cp), 70.5 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 69.5 (Cp), 66.2 (NCH_2), 63.5 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 42.8 (CH_3). IR (KBr): ν/cm^{-1} 2003 (CO), 1901 (CO), 1838 (CO). MS (FAB^+): m/z 431 (M^+), 375 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 347 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 319 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$). HR-MS (FAB^+) $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{CrFeNO}_4$: Calc. 430.9912. Found: 430.9926%.

[(*N*-Methyl- η^2 -Allylamino)(ferrocenyl)methylidene]pentacarbonylmolybdenum(0) 11c: The complex **11c** was obtained by a similar procedure, as an orange solid (82%). ^1H NMR (CDCl_3): δ 4.86 (s, 1H, subst Cp), 4.70 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.60 (s, 1H, subst Cp), 4.53 (s, 1H, subst Cp), 4.46 (s, 1H, subst Cp), 4.20 (s, 5H, Cp), 4.03 (m, 2H, NCH_2), 3.68 (s, 3H, CH_3), 3.49 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.88 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3): δ 264.1 ($\text{C}=\text{Mo}$), 219.7 (MoCO), 210.9 (MoCO), 208.2 (MoCO), 95.6 (C_{ipso} , fc), 76.0 (CH, subst Cp), 74.0 (CH, subst Cp), 73.1 (CH, subst Cp), 72.1 (CH, subst Cp), 70.0 (Cp), 64.2 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 63.4 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 52.6 (NCH_2), 45.3 (CH_3). IR (KBr): ν/cm^{-1} 2006 (CO), 1906 (CO), 1848 (CO). MS (FAB^+): m/z 477 (M^+), 421 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 393 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$). HR-MS (FAB^+) $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{FeMoNO}_4$: Calc. 476.9561. Found: 476.9575%.

Table 5
Crystal data and structure refinement for **3a**, **3b**, **9a** and **11a**

	3a	3b	9a	11a
Formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrFeO}_6$	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{FeNO}_6\text{W}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{CrFeNO}_4$	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{CrFeNO}_4$
Formula weight (g mol ⁻¹)	434.14	565.99	417.16	431.19
Crystal size (mm)	0.270 × 0.262 × 0.262	0.298 × 0.164 × 0.116	0.264 × 0.164 × 0.034	0.156 × 0.138 × 0.136
Color	Deep-red	Deep-red	Orange	Red
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
<i>Unit cell dimensions</i>				
<i>a</i> (Å)	7.4013(3)	7.3484(4)	7.101(1)	16.941(1)
<i>b</i> (Å)	13.551(1)	13.681(1)	13.059(1)	8.422(1)
<i>c</i> (Å)	17.921(1)	18.231(1)	18.383(1)	13.671(1)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	90	96.861(2)	113.055(1)
γ (°)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å ³)	1797.4(2)	1832.8(2)	1692.5(3)	1794.7(3)
<i>Z</i>	4	4	4	4
<i>D</i> _{calc} (g cm ⁻³)	1.604	2.051	1.637	1.596
No. of collected reflections	24932	17620	23082	24237
No. of independent reflections (<i>R</i> _{int})	6477 unique (0.0484)	6501 unique (0.0538)	6120 unique (0.0702)	6488 unique (0.0679)
Absorption correction method	Analytical: face-indexes	Analytical: face-indexes	Analytical: face-indexes	Analytical: face-indexes
Maximum and minimum transmission	0.7588 and 0.6841	0.4752 and 0.1915	0.9454 and 0.7041	0.4752 and 0.1915
Data/parameters	6477/291	6501/236	6120/229	6488/248
Final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0398, <i>wR</i> ₂ = 0.0580	<i>R</i> ₁ = 0.0382, <i>wR</i> ₂ = 0.0490	<i>R</i> ₁ = 0.0522, <i>wR</i> ₂ = 0.0572	<i>R</i> ₁ = 0.0449, <i>wR</i> ₂ = 0.0779
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0604, <i>wR</i> ₂ = 0.0619	<i>R</i> ₁ = 0.0659, <i>wR</i> ₂ = 0.0534	<i>R</i> ₁ = 0.1290, <i>wR</i> ₂ = 0.0635	<i>R</i> ₁ = 0.1025, <i>wR</i> ₂ = 0.1141
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.995	0.995	0.999	1.006

3.5. X-ray crystal structure determinations for complex 3a, 3b, 9a and 11b

Data collection and refinement parameters are summarized in Table 5. The diffraction data were collected on a Bruker Smart Apex CCD diffractometer with Mo K α radiation, $\lambda = 0.71063$ Å. Each data set was corrected for Lorentz and polarization effects and empirical absorption corrections based on ψ -scans were applied. The structures were solved by direct methods [4] and each structure was refined by full-matrix least-squares on F^2 using all data with the all non-hydrogen atoms assigned anisotropic displacement parameters and hydrogen atoms bound to carbon atoms inserted at calculated position with isotropic temperature factor 1.2 times the Uiso of the parent carbon atom. The program used in the final refinements was SHELXL-97 [5]. Selected bond lengths and bond angles are shown in Tables 1–4.

4. Supplementary data

Crystallographic data or the structural analysis has been deposited with the Cambridge Crystallographic Centre CCDC No. 262965 for complex 3a, No. 262966 for complex 3b, No. 262967 for complex 9a, and No. 262968 for complex 11a. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (fax: +44 1223 336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Acknowledgments

This work was supported by ECOS NORD-CONACYT (France-Mexico) and UNAM DGAPA-PAPIIT IN210905. We thank E. Garcia-Rios, L. Velasco and J. Perez for their technical assistance.

References

- [1] (a) For recent reviews, see T.J. Colacot, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3101;
 - (b) L. Dai, T. Tu, S. You, W. Deng, X. Hou, *Acc. Chem. Res.* 36 (2003) 659;
 - (c) C.J. Richards, A.J. Locke, *Tetrahedron: Asymmetry* 9 (1998) 2377;
 - (d) F. Lopez, S.R. Harutyunyan, A.J. Minaard, B.L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12784.
- [2] (a) For the preparation and uses of ferrocenyl Fischer carbene complexes, see J.A. Connor, J.P. Lloyd, *J. Organomet. Chem.* 24 (1970) C20;
 - (b) J.A. Connor, J.P. Lloyd, *J. Chem. Soc. Dalton* (1972) 1470;
 - (c) G.A. Moser, E.O. Fischer, M.D. Rausch, *J. Organomet. Chem.* 27 (1971) 379;
 - (d) K.H. Dötz, R. Dietz, D. Neugebauer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 1486;
 - (e) C. Mongin, Y. Ortin, N. Lugan, R. Mathieu, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999) 739;
 - (f) M. Zora, E.Ü. Güngör, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 4733;
 - (g) M. Zora, B. Yucel, N.B. Peynircioglu, *J. Organomet. Chem.* 656 (2002) 11;
 - (h) K.N. Jayaprakash, P.C. Ray, I. Matsuoaka, M.M. Bhadbhade, V.G. Puranik, P.K. Das, H. Nishihara, A. Sarkar, *Organometallics* 18 (1999) 3851;
 - (i) D. Macomber, P. Madhukar, R.D. Rogers, *Organometallics* 8 (1999) 1275;
 - (j) O. Briel, A. Fehn, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 578 (1999) 247;
 - (k) R. Herrmann, I. Ugi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 798;
 - (l) I.R. Butler, W.R. Cullen, F.W.B. Einstein, A.C. Willis, *Organometallics* 4 (1995) 603;
 - (m) M.A. Sierra, *Chem. Rev.* 100 (2000) 3591.
- [3] (a) U. Klabunde, E.O. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 7141;
 - (b) C.P. Casey, N.W. Vollendorf, K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3754;
 - (c) C.P. Casey, A.J. Shusterman, *Organometallics* 4 (1985) 736;
 - (d) A. Parlier, H. Rudler, J.C. Daran, C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.* 333 (1987) 245;
 - (e) C. Alvarez, A. Parlier, H. Rudler, R. Yefsah, J.C. Daran, C. Knobler, *Organometallics* 8 (1989) 2253;
 - (f) E. Chelain, R. Goumont, L. Hamon, A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler, J.C. Daran, J. Vaissermann, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 8088.
- [4] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Canalli, *J. Appl. Cryst.* 27 (1994) 435.
- [5] G.M. Sheldrick, SHELXL-97 Program for Refinement of Crystal Structures. University of Goettingen, Germany.