

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA



α , β -DI(ALQUIL)ETILENDIAMINAS:
PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y
ALGUNAS REACCIONES CON ELEMENTOS
DE LA FAMILIA 17

T e s i s

Que para obtener el título de

Q U Í M I C A

P r e s e n t a

María del Carmen Romero Quiroz



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

México, D.F.

2005

m 351961



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo reoapcional.

NOMBRE: Romero Quiroz María del Carmen

FECHA: 7/11/05

FIRMA: 

Presidente:

Prof. Martha Rodríguez Pérez

Vocal:

Prof. Mercedes Meijueiro Morosini

Secretario:

Prof. Jorge Morgado Moreno

Primer Suplente:

Prof. José Martín Enrique Carreto Cortés

Segundo Suplente:

Prof. Verónica García Montalvo

El presente trabajo de tesis se desarrolló en el

Laboratorio 108

de Química Organometálica

del Programa de Ingeniería Molecular

del Instituto Mexicano del Petróleo

Asesor



Dr. Jorge Morgado Moreno

Sustentante



María del Carmen Romero Quiroz

Saber que se puede y
querer que se pueda,
quitarse los miedos,
sacarlos y tirarlos afuera,
pintarse la cara color esperanza
y entrar al futuro con el corazón.

De otra manera

La vida es la que pasa por ti
mientras tu estás ocupado
haciendo otros planes.

Este trabajo está dedicado

A mis papitos

**Sabino
y
María Elena**

Por siempre y para siempre con todo mi amor, cariño, admiración y respeto. Gracias por darme una familia, por su amor y cuidados, por estar en todo momento conmigo, por lo mucho que nos une y por lo otro tanto que compartimos.

A mis hermanos

David y Mago

Con todo el corazón, gracias por su cariño, confianza y ayuda.

A mis niños:

Jesús, gracias Sitosito por tu cariño estrujante.

Antonio, gracias Moño por tu sinceridad y nobleza de carácter, por tu cariño y apoyo incondicional. Por las largas e interminables sesiones musicales.

María Teresa, gracias Marytere por tu cariño, por tu inocencia, por ser así como eres.

A los siete porque sé que exclamaran un sincero ¡ YA ERA HORA!

Al Dr. Jorge Morgado Moreno, al maestro, al amigo todo mi cariño, respeto y admiración. Mil gracias, por tu cariño y gran amistad que enriquecen mi vida, por tu confianza, por hacerme parte del equipo, por tu infinita paciencia, por todos los conocimientos transmitidos para la vida profesional y para este trabajo, por tu gran ayuda, por tu apoyo sin condición, por el tiempo y espacio que me das, por hacer agradables las horas de trabajo, porque a pesar de todo siempre hay un ¡Animo Carmen!, por ser como eres, porque sabes que sin ti esto no hubiera sido posible. Otra vez gracias por todo y todo.

A ti, María de Jesús, amiga entrañable, porque sabes todo lo que engloban estas palabras.

Al Dr. J. M. Enrique Carreto Cortés con cariño, por tu amistad, por las horas en que charlamos de todo y todo, gracias.

A Beto, Rosalba, Edith Mendoza, A. A. M. M. en el recuerdo.

Agradezco:

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química

Por albergarme durante mi educación profesional.

A las Profas Martha Rodríguez Pérez y Mercedes Meijueiro Morosini

Por sus acertados comentarios que enriquecieron este trabajo.

Al Instituto Mexicano del Petróleo

Al Dr. José Manuel del Río

Gracias Doc por su hospitalidad, por su ayuda, por las lecciones musicales.

A Toño Romero

Por la escaneada.

INDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

ANTECEDENTES

1

COMPUESTOS METAL-CARBENO

1

SÍNTESIS DE α,β -DI(ALQUIL)ETILENDIAMINAS

17

COMPUESTOS CARBENO-HALÓGENO

20

SECCIÓN EXPERIMENTAL

22

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

27

CONCLUSIONES

74

REFERENCIAS

76

A BREVIATURAS Y SÍMBOLOS

L^R : Ligante 1,3-di(R)imidazolidin-2-ilideno, R= propil, alil o dodecil.

L^R_2 : Diaminas N, N', N'', N'''-tetraaminoetano sustituidas.

RMN : Resonancia Magnética Nuclear

IR : Espectroscopía de Infrarrojo.

[_] : Número de ecuación.

{ _ } : Número de compuesto

(δ ppm) : desplazamiento químico en partes por millón.

MHz : Mega Hertz

R ESUMEN

Recientemente compuestos carbeno-halógeno han despertado gran interés, en particular, los compuestos carbeno N-heterocíclicos con elementos de la familia 17, por los trabajos pioneros en compuestos insaturados estables carbeno-yodo y los compuestos carbeno N-heterocíclicos saturados, principalmente de cloro, por su aplicabilidad en Química Orgánica en reacciones de cloración, oxidación, reducción y rearrreglo químico además, actúan como agentes deshidratantes.

En este trabajo se presenta un procedimiento alternativo para preparar compuestos diaminocarbeno cíclicos con elementos de la familia 17, Br e I.

Iniciamos nuestro trabajo introduciendo un panorama general de los compuestos metal-carbeno que incluye algunos métodos de preparación y una breve discusión de los rasgos más relevantes que nos ayuden a comprender su estructura y su enlace.

Después, se discuten algunos métodos para preparar compuestos α,β -di(alquil)etilendiaminas y se muestra, como a través de uno de estos, se pueden sintetizar etilendiaminas simétricas disustituidas de cadena corta y larga, en particular, α,β -di(alquil)etilendiaminas, $[R-NHCH_2]_2$ donde R= alil, propil o dodecil. Los tres compuestos fueron caracterizados por espectroscopia de RMN de 1H y $^{13}C\{^1H\}$, por espectroscopia de IR, a través de la síntesis del cloruro de N,N'-bis(R)etilendiamonio, (R= alil y propil). Además se determinó la estructura del bromuro N,N'-bis(propil)etilendiamonio por técnicas de difracción de Rayos-x de cristal único.

Una vez que se han preparado las diaminas, éstas nos sirven para la síntesis de dos nuevos compuestos carbeno-halógeno: el Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), y el Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno). Estos compuestos se caracterizaron por espectroscopia de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, por IR y por espectroscopia de masas.

I NTRODUCCIÓN

Las α , β -di(alquil)etilendiaminas $[R-NHCH_2]_2$, son compuestos ampliamente conocidos y tienen aplicación en Química Orgánica e Inorgánica como ligantes. En compuestos de coordinación han sido ampliamente estudiadas. En Química Organometálica, estas diaminas han sido utilizadas como materiales de partida en la preparación de olefinas ricas en electrones (N, N', N'', N'''-tetraaminoetano sustituidas, abreviado como L^R_2) las cuales, sirven como fuente de fragmentos carbénicos en la preparación de compuestos metal-carbeno. Debido a que, dependiendo de los sustituyentes, R, en las diaminas de partida no siempre es posible preparar las olefinas ricas en electrones y por lo tanto, el compuesto organometálico final, en nuestro grupo de trabajo se ha implementado un procedimiento que ayuda a salvar este inconveniente. El procedimiento, a grandes rasgos, consiste en utilizar aminaes como fuente de fragmentos carbénicos en vez de olefinas ricas en electrones. Bajo este procedimiento, se ha logrado preparar una serie de carbenos con metales de transición que contienen el ligante 1,3-di(alil)imidazolidin-2-ilideno, L^{Al} . En este sentido, el propósito del proyecto general es el de explorar el alcance de esta metodología en la preparación de otros compuestos distintos, en particular, en este trabajo, estamos interesados en la síntesis de compuestos con elementos de la familia 17 y que además contengan el ligante 1,3-di(propil)imidazolidin-2-ilideno, L^{Propil} .

OBJETIVOS

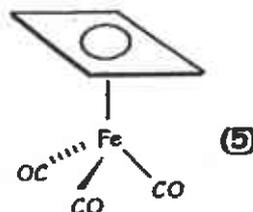
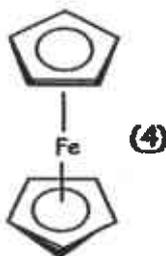
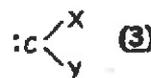
- ❖ Buscar un procedimiento adecuado para preparar las siguientes α,β -di(alquil)etilendiaminas: N,N'-bis(alil)etilendiamina, N,N'-bis(propil)etilendiamina y N,N'-bis(dodecil)etilendiamina.
- ❖ Caracterizar las etilendiaminas α,β -disustituidas obtenidas, por los métodos espectroscópicos comunes.
- ❖ Sintetizar y caracterizar el amina 1,3-di(propil)-2-dimetilaminoimidazolidino a partir de α,β -di(alquil)etilendiaminas.
- ❖ Preparar y caracterizar compuestos con elementos de la familia 17, Br e I, con el amina 1,3-di(propil)-2-dimetilaminoimidazolidino como fuente del ligante carbénico.

A NTECEDENTES

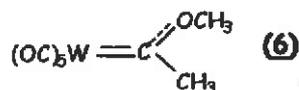
COMPUESTOS METAL-CARBENO

Los últimos treinta y cinco años han sido testigos de un extraordinario florecimiento en el campo de la Química Organometálica de los metales de transición la cual, se reconoce como el puente entre la Química Orgánica y la Química Inorgánica¹.

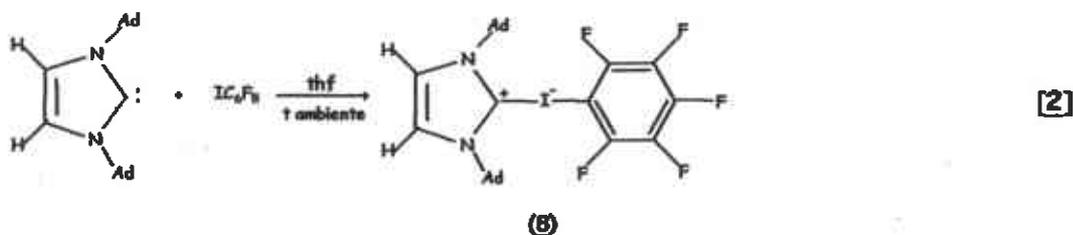
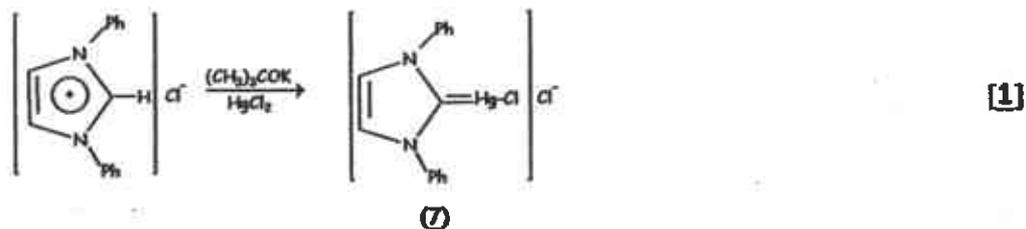
Una de las propiedades más interesantes de los metales de transición es su capacidad para estabilizar moléculas de "vida" corta como ligantes en compuestos de coordinación. Esta propiedad, ha permitido que moléculas altamente reactivas, p.ej., el anión ciclopentadienuro, (1) y ciclobutadieno, (2), entre otros, se puedan caracterizar y estudiar como parte de un compuesto que en principio es mucho más fácil de manejar, p.ej., ferroceno², (4) y tricarbonil(η^4 -ciclobutadieno)hierro³, (5), respectivamente.



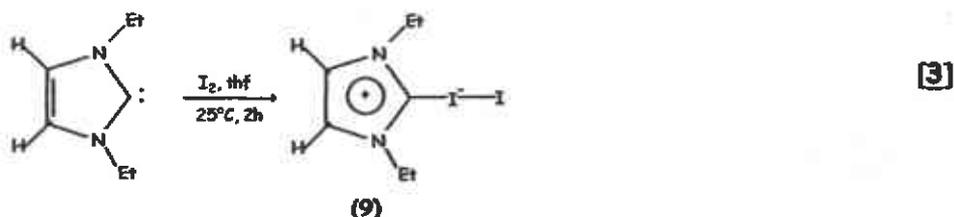
Hasta antes de los años cincuenta los carbenos (3) (X e Y = alquil, aril o H) habían sido propuestos por los químicos orgánicos como especies intermediarias de reacción y jugaban un papel muy importante desde las primeras evidencias firmes de su existencia, sin embargo, no fue sino hasta el año de 1964 con los trabajos de Enrry Otho Fisher quien utilizando metales de transición logró estabilizar, aislar y caracterizar un compuesto metal-carbeno (6).



Poco tiempo después Karl Öfele⁴ y Hans W. Wanzlick⁵, publicaron independientemente las síntesis y estructuras de compuestos diamino carbeno cíclicos conteniendo el ligante imidazolidin-2-ilideno (7), [1]. Sin embargo, la existencia de los carbenos libres continuó siendo un campo no explorado; hasta que en 1991, A. J. Arduengo⁶, preparó por primera vez un carbeno libre a partir de la desprotonación del cloruro de 1,3-di-1-(adamantil)imidazolio. Esta síntesis permitió la preparación de compuestos metal-carbeno N, N'-heterocíclicos directamente del carbeno libre preformado (8), [2].



En 1993 Kuhn⁷, empleó exitosamente fragmentos carbénicos libres para preparar compuestos carbeno-halógeno (9), [3].



El rápido desarrollo que se ha ido incrementando en esta área de la química, claramente se demuestra con estos compuestos conocidos como metal-carbeno, ejemplos de los cuales se conocen, ahora, para una gran parte de los elementos de la tabla periódica. Así, estos compuestos se han transformado de curiosidades organometálicas en útiles materiales de síntesis en menos de cuatro décadas desde los primeros estudios de E. O. Fischer.

Definición

Un carbeno libre, p.ej., $R_2C:$ (3), se puede definir como un compuesto de carbono cuaternario disustituido con un par de electrones libre, el átomo de carbono no posee un octeto de electrones, por lo que se considera deficiente en electrones y extremadamente reactivo. Los carbenos libres existen en dos diferentes estados electrónicos: singulete (10) y triplete⁸ (11), (Figura 1).

Tales designaciones se refieren a la multiplicidad de espín del estado electrónico. El estado singulete tiene un sólo par de electrones apareados, esto es, si todos los electrones en una especie se encuentran apareados, $S=0$, y la multiplicidad es 1. El estado triplete con dos electrones desapareados, $S=1$ y la multiplicidad es 3.

Se puede considerar al estado singlete como una molécula curva que alberga tres orbitales sp^2 uno de los cuales está doblemente ocupado, uno es de antienlace y uno está vacío situado perpendicularmente al orbital $2p$ (10, a), (Figura 1). En contraste, en un carbeno en estado electrónico triplete, un diradical, tiene dos orbitales ortogonales $2p$ sencillamente ocupados y dos orbitales sp involucrados en el enlace (11, a), (Figura 1).



Figura 1. (10);carbeno libre en estado singlete, (10, a), orbitales moleculares del carbeno en estado electrónico singlete. (11);carbeno libre en estado triplete, (11, a). orbitales moleculares del carbeno en estado electrónico triplete.

En un carbeno coordinado, el átomo de carbono disustituido puede unirse, como veremos más adelante, directamente a un metal de transición produciendo un doble enlace formal entre el metal y el átomo de carbono del ligante carbénico ($:C(X)(Y)$) (3).

Clasificación

Se puede distinguir dos tipos de carbenos los tipo Fischer y los tipo Schrock:

Los carbenos de Fischer o compuestos metal-carbeno, son compuestos de 18 electrones donde el metal se encuentra en bajos estados de oxidación (0, 1+ o 2+). Estos compuestos se encuentran estabilizados con ligantes L aceptores π , (p. ej., monóxido de carbono) y sustituyentes X e Y electronegativos como NMe_2 sobre el átomo de carbono carbénico

($C_{\text{carbénico}}$), **(12)**, (Figura 2). Los carbenos tipo Fischer tienden a sufrir ataques en el $C_{\text{carbénico}}$ por nucleófilos, por lo que son considerados especies electrofílicas.

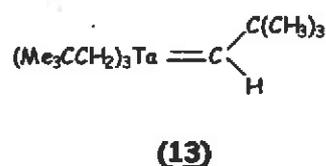
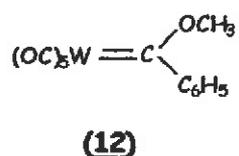


Figura 2. **(12)**, primer carbeno tipo Fischer caracterizado por difracción de rayos-x y **(13)**, compuesto representativo de carbenos tipo Schrock.

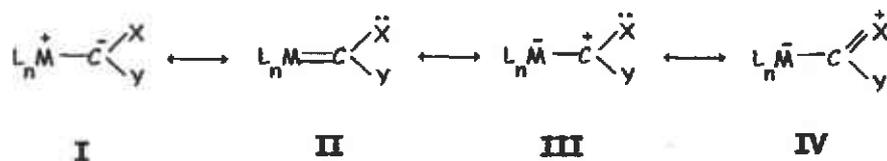
Los carbenos de Schrock* o alquilidenos, son especies de 10 a 16 electrones que están coordinados a metales en altos estado de oxidación (p. ej., 3+). Estos compuestos se encuentran estabilizados con ligantes L con propiedades dadoras pronunciadas (p. ej., el anión ciclopentadienuro, **(1)**) y sustituyentes C y/o H sobre el $C_{\text{carbénico}}$, **(13)**, (Figura 2). Este tipo de compuestos sufren ataques electrofílicos sobre el átomo de carbono carbénico y son nucleófilos.

Estructura y enlace

Como se mencionó arriba, dependiendo de la multiplicidad del espín, del estado basal y, por datos estructurales obtenidos por estudios de difracción de rayos x, se sabe, que el átomo de carbono carbénico se encuentran en un mismo plano con sus tres sustituyentes M, X e Y. Los ángulos de enlace de su alrededor, sugieren, que el átomo de carbono presenta una hibridación

*Durante el proceso de revisión de este trabajo de tesis, R. R. Schrock fue galardonado con el Premio Nobel de Química 2005 por su trabajo en síntesis de alquilidenos y metatesis de olefinas.

sp^2 . Existen varias aproximaciones para entender la estructura y reactividad que presentan los carbenos pero es más fácil entenderlas en términos de las siguientes estructuras resonantes:



El fragmento $:C(X)Y$ (3) en los carbenos tipo Fischer se pueden considerar como un carbeno libre en estado singulete, que posee un par electrónico en un orbital con carácter sp^2 , que actúa como dador de densidad electrónica hacia el centro metálico mediante un enlace de tipo σ . (Figura 3 a).

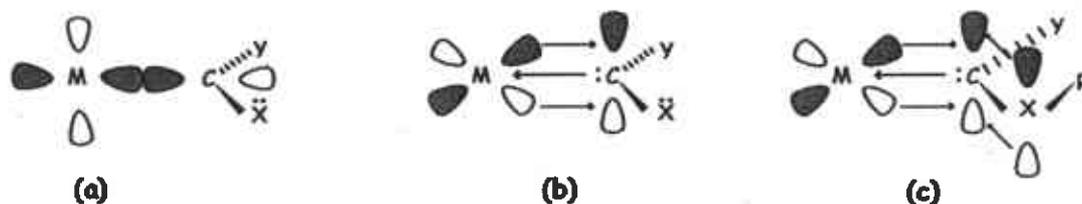


Figura 3. Enlace en metalocarbenos tipo Fischer, (X= N, O, S, Halógeno). (a) carbeno en estado electrónico singulete como un dador σ . (b) carbeno como un aceptor π . (c) competencia entre uno de los orbitales d llenos del metal y el par libre del átomo no metálico X, por el orbital p_z vacío del átomo de $C_{\text{carbénico}}$.

En esta interacción, el exceso de densidad electrónica que tiene que soportar el centro metálico, en bajo estado de oxidación, se compensa por la subsecuente retrodonación de densidad electrónica, desde el orbital d lleno del metal al orbital p_z vacío del átomo de carbono carbénico, a través de una interacción de tipo π . (Figura 3 b).

En el estado singlete, los sustituyentes L que rodean al metal central presentan propiedades aceptoras pronunciadas lo que explica que ligantes como el grupo carbonilo, estabilicen estados de oxidación bajos del centro metálico. Por otra parte, como se muestra en la (Figura 3 c), la presencia de electrones no-enlazantes de los sustituyentes X e Y, compiten por el orbital p_z vacío del átomo de carbono carbénico, provocando la reducción del orden de enlace $M-C_{\text{carbénico}}$ y el aumento en el orden de enlace $C_{\text{carbénico}}-\text{átomo no-metálico}$. En consecuencia, la densidad electrónica en el metal aumenta y el enlace $M-C_{\text{carbénico}}$ se polariza $M^{\delta-}-C^{\delta+}_{\text{carbénico}}$. Así, bajo este esquema de enlace, las estructuras canónicas dominantes son III y IV.

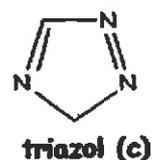
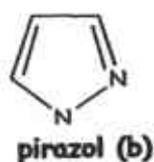
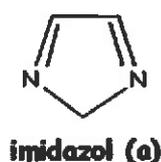
En carbenos tipo Schrock el fragmento $:C(X)Y$ se puede ver como un carbeno libre en estado electrónico triplete, aquí los electrones del fragmento se encuentran desapareados ocupando distintos orbitales en el átomo de carbono, (Figura 4). El enlace en estos compuestos sería el resultado de acoplamiento de espín entre el $C_{\text{carbénico}}$ en estado triplete y los dos electrones del metal central. De esta forma se origina un doble enlace entre el metal y el ligante y la estructura resonante que domina es I y II, para lo cual, se predice un aumento en el orden de enlace $M-C_{\text{carbénico}}$. En este caso, los sustituyentes X e Y (alquil o H) únicamente presentan carácter de dadores de densidad electrónica, se produce un aumento de densidad en el $C_{\text{carbénico}}$ la cual no se ve compensada por la presencia de un centro metálico electropositivo con orbitales d /parcialmente vacíos provocando que el enlace $M-C_{\text{carbénico}}$ se polarice de manera inversa a los carbenos tipo Fischer, es decir, $M^{\delta+}-C^{\delta-}_{\text{carbénico}}$.



Figura 4. Enlace en metalocarbenos tipo Schrock (X y/o Y= H, alquilo, arilo).

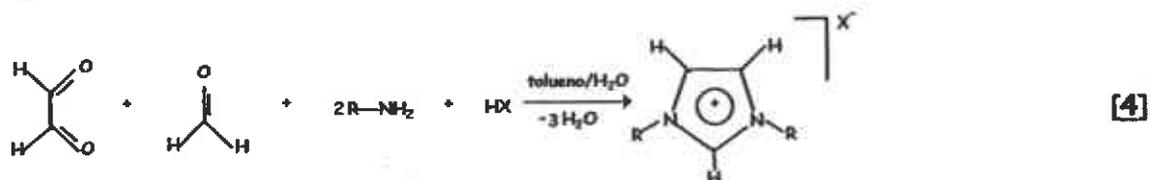
Métodos de Síntesis

Desde la primera síntesis reportada por Öfele en 1968⁹, la química de los carbenos N-heterocíclicos derivados del imidazol, (a), pirazol, (b) y triazol, (c) ha despertado un enorme interés en la comunidad científica. Las síntesis mencionadas en la literatura involucran a carbenos estables que se obtienen por diversas rutas aquí, por cuestiones de espacio, solo mencionaremos algunas, a partir: a) de la formación y subsecuente desprotonación de sales de azolio; b) de la ruptura de olefinas ricas en electrones; c) del intercambio de ligantes y, e) de la complejación de carbenos libres:

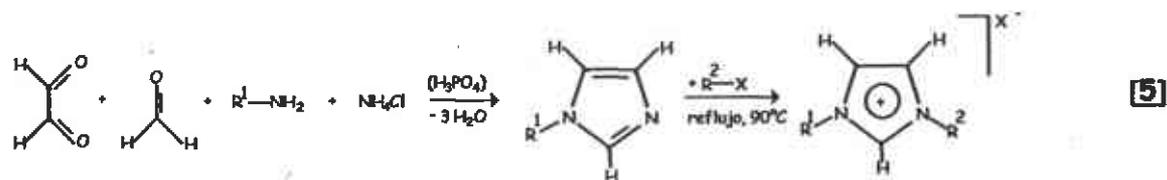


a) Sales de azolio.

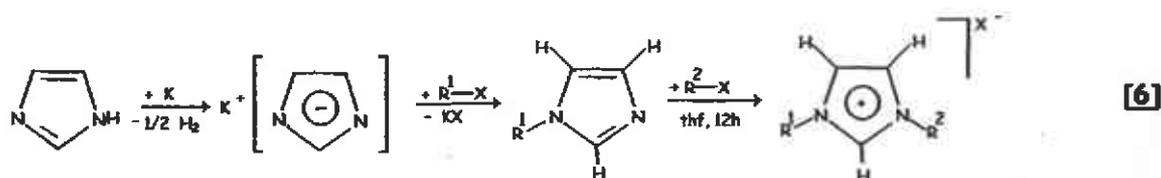
El principal procedimiento preparativo de sales de azolio¹⁰ parte de glioxal, una amina primaria y formaldehído para construir el anillo de imidazolio en presencia de un ácido para diversificar el anión de la sal, [4].



Mediante una pequeña variación en el método (reportada por Gridnev¹¹, que incluye cloruro de amonio y subsecuentes alquilaciones por un alquili/aryl haluro primario) se obtienen derivados N- sustituidos asimétricos de sales de imidazolio, [5].



En la ruta [6], se prepara la sal de imidazolio por *i*) una sustitución nucleofílica que comienza en el anillo para formar el ion imidazoluro y *ii*) una reacción múltiple que construye el heterociclo con los sustituyentes apropiados¹².

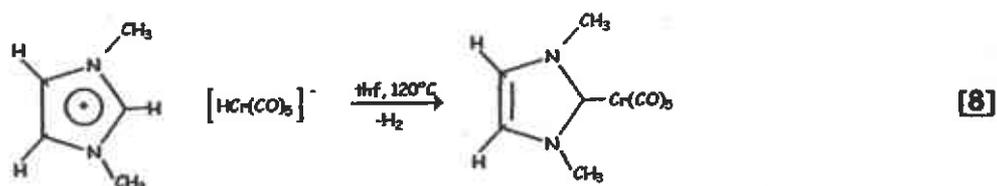


La ruta del ortoformiato, [7] convierte a las 1,2-diaminas en sales de imidazolio aril-sustituidas.

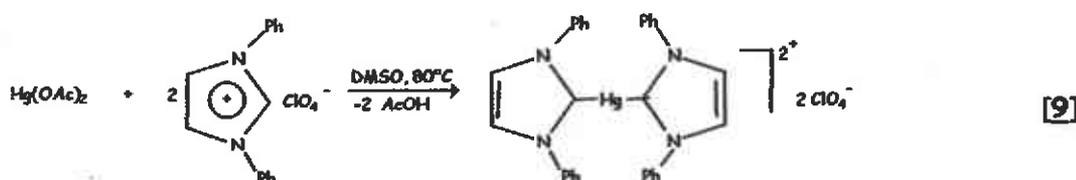


Carbenos N-heterocíclicos se obtiene, como se mencionó arriba, por la desprotonación *in situ* de sales de azolio con la ventaja de no tener que preparar el carbeno libre sobre todo cuando este es inestable o difícil de manejar. La desprotonación ocurre como sigue:

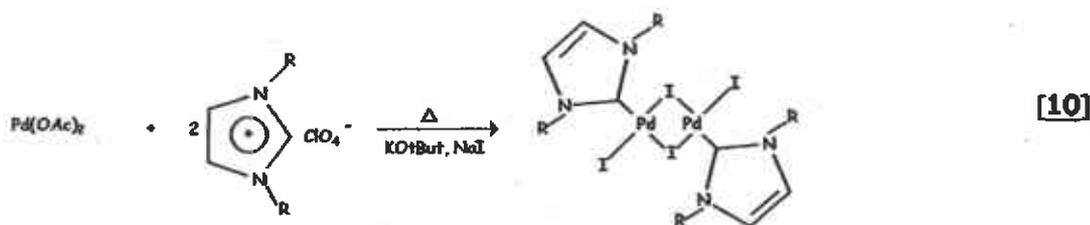
- i) Por metalatos básicos, de hecho Öfele¹³, sintetizó el primer compuesto $(\text{NHC})\text{Cr}(\text{CO})_5$ por medio de este método, [8].



- ii) Por aniones básicos, frecuentemente se utilizan acetatos, acetilacetatos o alcóxidos metálicos, Wanzlick¹⁴ preparó un bisdiaminocarbena cíclico de mercurio partiendo de diacetato de mercurio (II) y el perclorato de difenilimidazolío, [9].

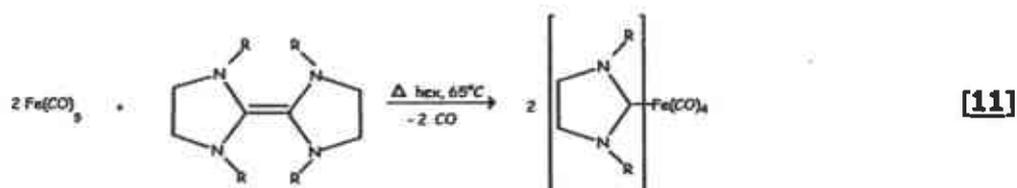


- iii) Por adición de bases externas como yoduro de sodio y *t*-butóxido de potasio e incluso trietilamina, [10].



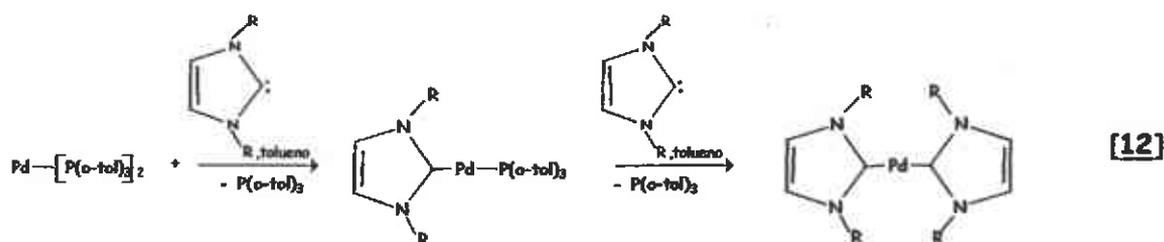
b) Ruptura de olefinas ricas en electrones.

Debido a que las olefinas ricas en electrones son nucleofílicas y por tanto sujetas a divisiones térmicas por varios compuestos de metales de transición, es posible la síntesis de carbenos N-heterocíclicos, por ejemplo, al calentar tetraaminoetileno¹⁵ en reflujo de tolueno y en presencia de complejos precursores como los carbonilo de Mn, Fe, Ru, Co Ni se obtiene el correspondiente carbeno. Generalmente una o dos moléculas de CO son reemplazadas por ligantes imidazolidin-2-ilideno. [11]



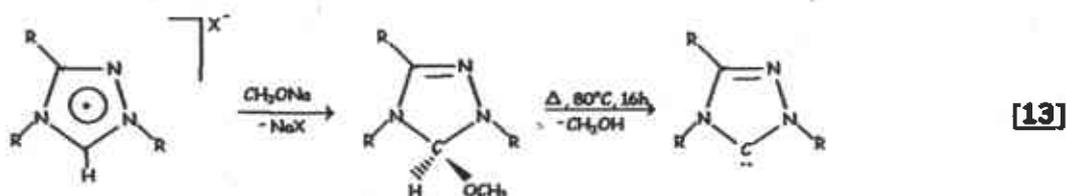
c) Intercambio de ligantes.

Las fosfinas y otros ligantes como los compuestos carbonilo o el anion ciclopentadienuro, (1) pueden intercambiarse por carbenos N-heterocíclicos. Las fosfinas se intercambian fácilmente a temperatura ambiente, dependiendo de la estereoquímica y condiciones de reacción se pueden obtener diferentes grados de intercambio e incluso puede ser selectivo, [12].

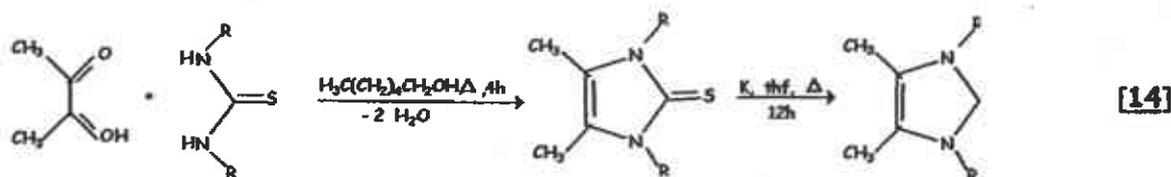


d) Complejación de carbenos

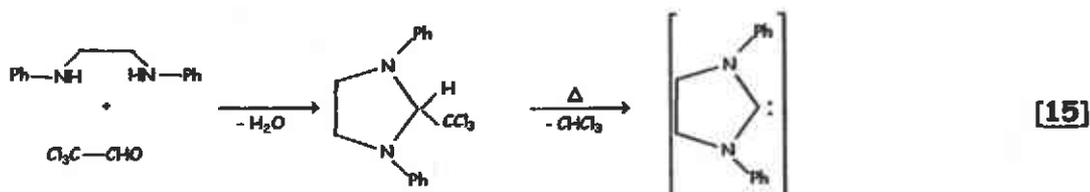
Desde que A. J. Arduengo⁶, aisló por primera vez carbenos libres propiamente imidazolidin-2-ilidenos a partir de la desprotonación del cloruro de 1,3 bis(adamantil)imidazolio por NaH y KO^tBu o aniones dimsil (DMSO⁻, ⁻CH₂S(O)CH₃) en THF; la aplicación directa de estos compuestos permitió la preparación de compuestos metal-carbeno N-heterocíclicos. Ahora es posible preparar carbenos libres a partir de sales de imidazolio¹⁶ que pueden desprotonarse por una base o transformarse, por ejemplo, en el correspondiente 1,3-sustituido-2-alcoxi-imidazolidino por NaOCH₃ en EtOH, y por sobrecalentamiento eliminar etanol y formar con buenos rendimientos el ilideno 4,5-dihidro-1H-1,2,4,-triazol-5-ilydeno, [13].



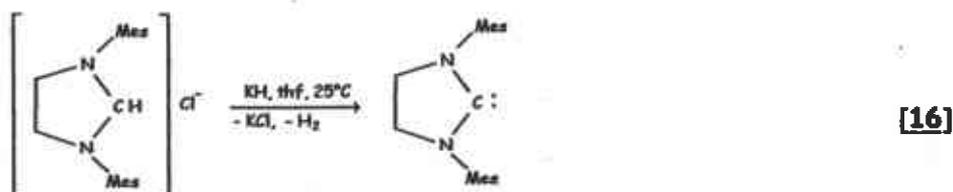
También, se pueden preparar a partir de la desulfuración de los derivados de la tiourea cíclica. N. Kuhn¹⁷ y sus colaboradores en 1993 reportaron la síntesis de imidazolilidenos al condensar aldol con tioureas y formar imidazol-2(3H)-tionas que fueron subsecuentemente reducidas con potasio metálico en THF, [14].



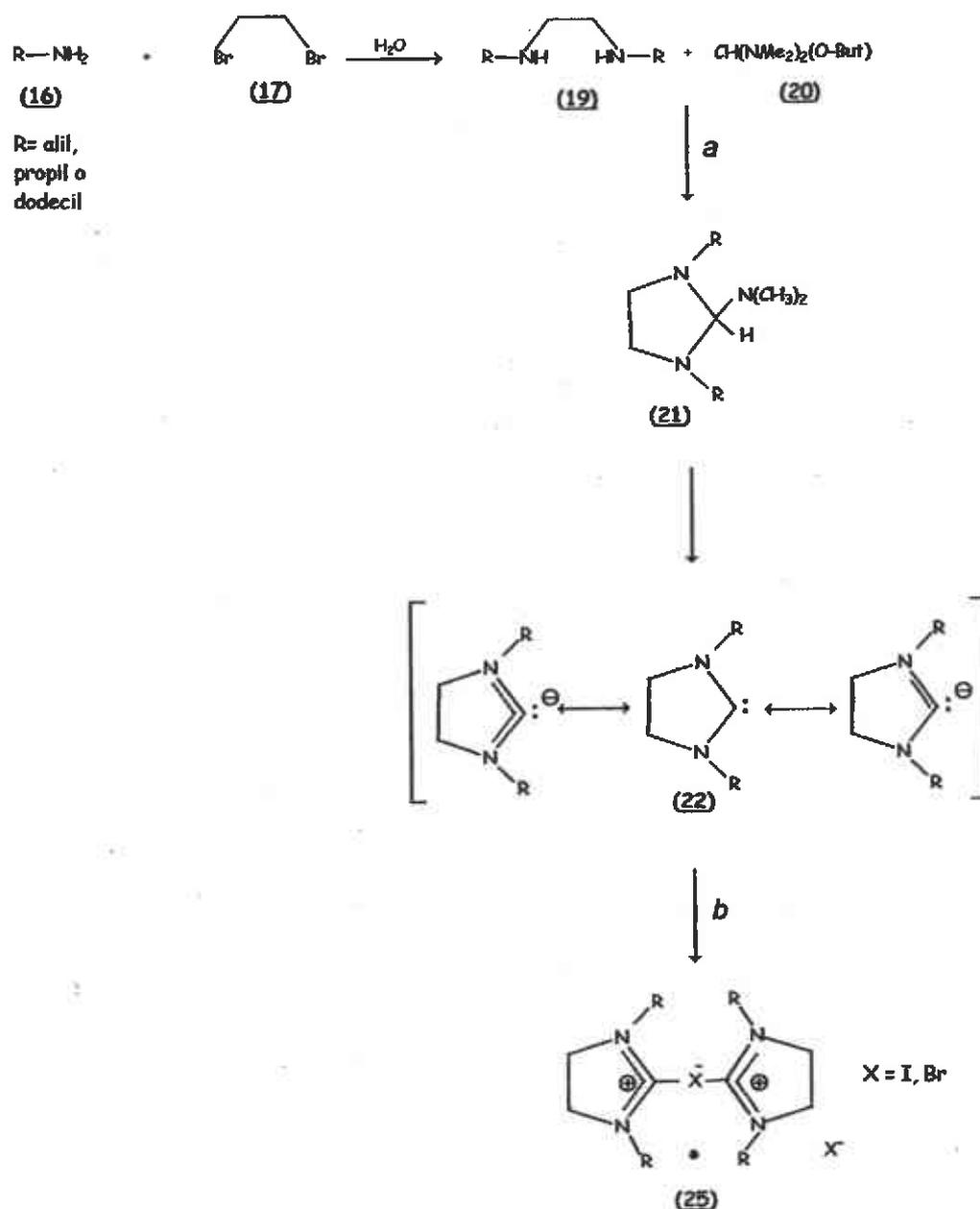
Así los carbenos N-heterocíclicos insaturados han llegado a ser ligantes universales en química de coordinación y química organometálica, puesto que no sólo se unen a metales de transición en alto o bajo estado de oxidación, sino también a elementos de los grupos principales tales como berilio, azufre e yodo¹⁸. Pero también, los carbenos N- heterocíclicos saturados ocupan un lugar especial. En la década de los sesenta Wanzlick inicio su investigación en la química de estos compuestos¹⁹, con la reacción del N,N-dianilino etano con tricloroacetaldehído formando el 1,3-difenil-2(triclorometil)imidazolidin que por α -eliminación pierde una molécula de cloroformo y rinde el compuesto 1,3-difenilimidazolidin-2-ilideno, [15].



Posteriormente, Lappert en 1988 extendió la metodología para la síntesis de compuestos con ligantes imidazolidin-2-ilideno a partir de olefinas ricas en electrones. En 1995 A. J. Arduengo²⁰ preparó exitosamente imidazolidin-2-ilidenos como monómeros estables y cristalinos a partir de la desprotonación del cloruro de 1,3-dimesitilimidazolinio con KH en THF y obtuvo el carbeno estable 1,3-dimesitilimidazolin-2-ilideno al perder KCl e H₂, [16].



En nuestro grupo de trabajo, sumergidos en la química de carbenos N-heterocíclicos saturados nos hemos dado a la tarea de investigar y utilizar, como veremos más adelante, una aproximación distinta en la que preparamos precursores de ligante carbénico a partir de α , β -dialquiletilendiaminas, (19), Esquema 1, para generar primero aminaes (21) (diaminas *gem*, p. ej., la función amina se caracteriza por la presencia de dos grupos amino mono o di-sustituidos al mismo átomo de carbono²¹), del tipo 1,3-dialquil-2-dimetilaminoimidazolidino, que en principio deberán modificarse para dar origen durante la síntesis al carbeno libre (22) 1,3-dialquilimidazolidin-2-ilideno ($L^R = [RNCH_2CH_2(R)NC:]$ R= alil, propil o docecil) para unirse después a un centro metálico²². Ahora, estamos interesados en extender este procedimiento y explorar la posibilidad de preparar compuestos carbeno-halógeno, teniendo como antecedentes directos los trabajos pioneros de Arduengo²³, (8) y Kuhn⁷, (9) en la obtención de carbenos con yodo. De esta manera, uno de los objetivos de este trabajo es el de preparar compuestos del tipo diamino carbeno cíclicos con elementos del grupo 17 (25).



Esquema 1. Ruta de síntesis para preparar nuevos compuestos diaminocarbena cíclicos con elementos de la familia 17: yodo y bromo. Reactivos y condiciones: a) reflujo de benceno, 2 h; b) I_2 (23) o $Br_2C_2H_4$ (24), thf, temperatura ambiente.

Propiedades espectroscópicas

Una de las técnicas de mayor utilidad para la detección de compuestos metal-carbeno es la RMN de ^{13}C . De la información disponible para distintos carbenos se sabe que el desplazamiento químico para los átomos de carbono carbénico se presenta en un intervalo amplio de valores, por ejemplo, cerca de 200 ppm para aminocarbenos. Para carbenos libres el desplazamiento del carbono divalente aparece en el intervalo de 210-220 ppm. Estos valores son similares a los encontrados para carbocationes, lo que indica la presencia de carbono altamente desprotegido. Lo cual concuerda con la visión de considerar a los carbenos de Fischer como centros electrofílicos. Los desplazamientos químicos en carbenos de Fischer, se pueden correlacionar con las propiedades dadoras-aceptoras de los sustituyentes. El mayor grado de enlace π $\text{C}_{\text{carbénico}}-\text{X}$ cuando $\text{X} = \text{N}$ en vez de O se refleja en el menor desplazamiento a campo bajo del $\text{C}_{\text{carbénico}}$ en amino carbenos.

Algunas Aplicaciones

Los carbenos N-heterocíclicos presentan una química extensa²⁴. Como ligantes metálicos han encontrado aplicabilidad en ciclos catalíticos tales como hidroformilación, hidrogenación, isomerización, síntesis de furanos y metatesis de olefinas, divulgada a partir de 1994 en una serie de patentes.

Por otro lado los carbenos N-heterocíclicos de elementos no metálicos han encontrado aplicación, por ejemplo como agentes deshidratantes²⁵ o en reacciones de cloración, oxidación, reducción²⁶. Y dado que la mayoría de estos compuestos son líquidos a temperatura ambiente, se consideran líquidos iónicos y tienen una interesante aplicación como electrolitos en baterías y celdas fotoelectroquímicas²⁷.

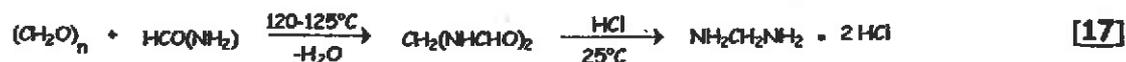
SÍNTESIS DE α,β -DI(ALQUIL)ETILENDIAMINAS

Gran parte de las investigaciones en cuanto a síntesis de compuestos metal carbeno se encuentran dirigidas al diseño de nuevos materiales orgánicos que sean promisorios como fuente de fragmentos carbénicos. La mayoría de los métodos de síntesis, mencionados anteriormente para carbenos N-heterocíclicos involucran ligantes derivados del anillo de imidazol ahora, ponemos de manifiesto la capacidad de las α,β -di(alquil)etilendiaminas como materiales de partida útiles para obtener ligantes insaturados estables derivados de la especie aminoril como fuente de carbenos.

Las diaminas, aún la de estructura más sencilla, se encuentran involucradas como ligantes en numerosas reacciones:

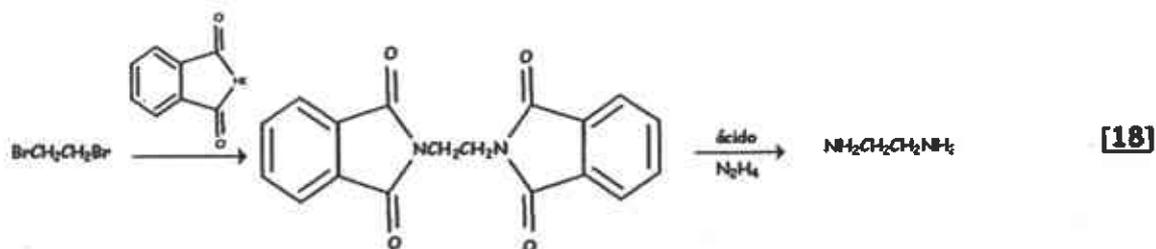
La diamina más simple, la hidrazina N_2H_4 , está normalmente disponible como monohidrato y puede actuar como ligante puente o monodentado.

La metanodiamina, $Et_2NCH_2NEt_2$, aunque no se menciona con frecuencia en los libros de Química Orgánica y hasta a veces se ha puesto en duda su existencia, se prepara fácilmente por medio de la siguiente reacción²⁰, [17]. Su potencial como ligante está siendo explorado.

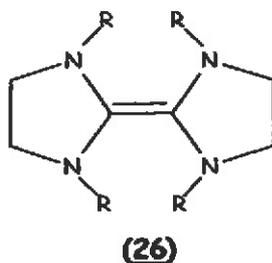


La múltiple utilidad de la etilendiamina como ligante radica en el hecho de su capacidad para formar productos cíclicos, su papel como ligante monodentado, bidentado, quelato o puente es de gran importancia para la Química Orgánica e Inorgánica. El mejor método para su

obtención es a través de la síntesis de Gabriel²⁹ donde 1,2 dibromoetano se calienta con ftalimida de potasio, [18].

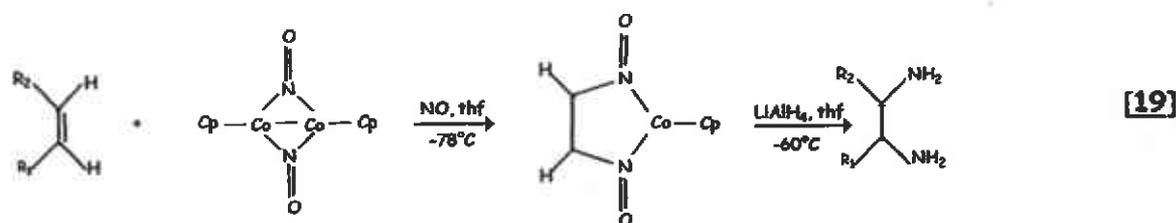


Las diaminas N-tetraalquilderivadas, tetraaminoetilenos o enetetraminas (26) son conocidas como ligantes en compuestos quelato bidentados, aún así su uso más frecuente está en la formación de carbenos^{12,30}.

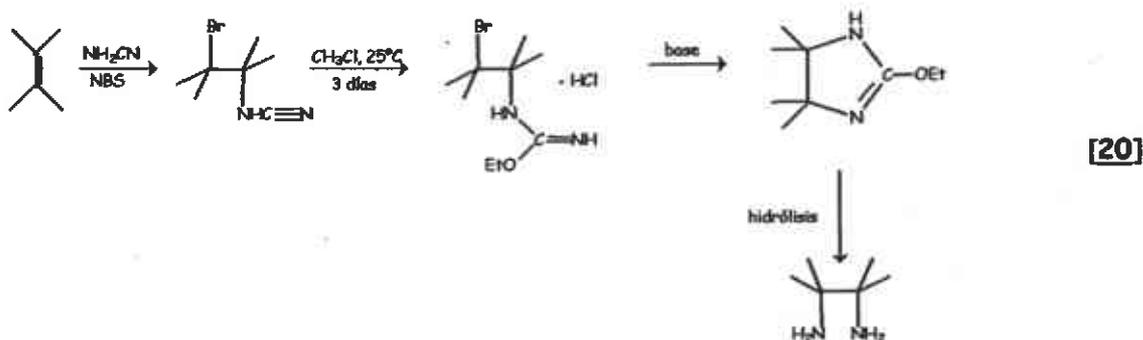


De nuestro interés, son las síntesis reportadas únicamente para 1,2-diaminas, las cuales revisaremos a continuación:

Las síntesis más comunes de diaminas se llevan a cabo por métodos directos a partir de alquenos; por lo general en la 1,2-diaminación se trata al alqueno terminal, con el dímero ciclopentadienilnitrosilcobalto y NO, [19] el compuesto alquilnitroso intermediario se reduce inmediatamente con LiAlH_4 ³¹.

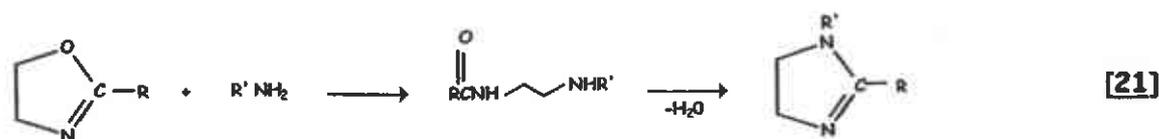


Existen procedimientos donde la preparación de diaminas ocurre al tratar alquenos (1-hexeno, 2-metilpropeno, *trans*-4-octeno, *cis*-2-buteno y ciclohexeno) con cianamida y *N*-bromosuccinimida, [20]³², lo cual produce bromo cianamida, este compuesto se convierte a la sal de la isourea *in situ* con HCl/EtOH, la cual se neutraliza con bases débiles para rendir 2-etoxiimidazolin cuya hidrólisis produce las diaminas deseadas.



Métodos indirectos para preparar diaminas a partir de alquenos incluyen la apertura de anillos de aziridinas o oxazolinas con aminas, amidas o azidas.

También se obtienen etilendiaminas asimétricamente sustituidas rompiendo anillos de 2-Oxazolin³³, [21], por catálisis ácida con aminas, la *N*-(2-aminoetil)carboxiamida rinde, por hidrólisis ácida o básica, la diamina correspondiente.

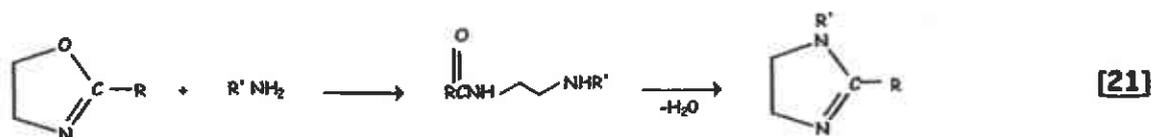


1,2-diaminas se obtienen por la reacción de 1,2-dioles con sulfato de tionilo³⁴, la cual conduce a la formación de un sulfato 1,2-cíclico que se une a amidinas y da un zwitterion intermediario, que por un subsecuente ciclización da un imidazolin, la acetilación de este último seguida por la hidrólisis rinde la 1,2- diamina deseada.

También, es relativamente fácil, la síntesis de diaminas alifáticas vecinales por la reducción del correspondiente compuesto 1,2-dinitro a través de Sn/HCl³⁵.

COMPUESTOS CARBENO-HALÓGENO

A partir de la preparación y caracterización por R-x de monocristal del primer carbeno libre³⁶, la química de estos compuestos ha despertado un gran interés. Recientemente³⁷ se ha reportado un gran número de nuevos e interesantes compuestos carbeno. Estos materiales representan compuestos en los cuales el átomo de carbono se encuentra en estado de oxidación II y, como tales, son buenos agentes reductores. En particular, la química de carbenos N-heterocíclicos con elementos de la familia 17 ha llamado la atención, debido a los trabajos realizados primero, por Arduengo²³ y Kuhn⁷ en compuestos insaturados estables carbeno-yodo como el tetrafenil borato de 2-yodo-1,3-dimesitilimidazolio y el yoduro de 1,3-dietil-2-yodo-4,5-dimetilimidazolio respectivamente; y en segundo, porque los carbenos N-heterocíclicos insaturados, principalmente de cloro, han encontrado aplicabilidad en Química Orgánica en reacciones de cloración, oxidación, reducción y rearrreglo químico²⁶; en otras, han



1,2-diaminas se obtienen por la reacción de 1,2-dioles con sulfato de tionilo³⁴, la cual conduce a la formación de un sulfato 1,2-cíclico que se une a amidinas y da un zwitterion intermediario, que por un subsecuente ciclización da un imidazolin, la acetilación de este último seguida por la hidrólisis rinde la 1,2- diamina deseada.

También, es relativamente fácil, la síntesis de diaminas alifáticas vecinales por la reducción del correspondiente compuesto 1,2-dinitro a través de Sn/HCl³⁵.

COMPUESTOS CARBENO-HALÓGENO

A partir de la preparación y caracterización por R-x de monocristal del primer carbeno libre³⁶, la química de estos compuestos ha despertado un gran interés. Recientemente³⁷ se ha reportado un gran número de nuevos e interesantes compuestos carbeno. Estos materiales representan compuestos en los cuales el átomo de carbono se encuentra en estado de oxidación II y, como tales, son buenos agentes reductores. En particular, la química de carbonos N-heterocíclicos con elementos de la familia 17 ha llamado la atención, debido a los trabajos realizados primero, por Arduengo²³ y Kuhn⁷ en compuestos insaturados estables carbeno-yodo como el tetrafenil borato de 2-yodo-1,3-dimesitilimidazolio y el yoduro de 1,3-dietil-2-yodo-4,5-dimetilimidazolio respectivamente; y en segundo, porque los carbonos N-heterocíclicos insaturados, principalmente de cloro, han encontrado aplicabilidad en Química Orgánica en reacciones de cloración, oxidación, reducción y rearrreglo químico²⁶; en otras, han

actuado como agentes deshidratantes²⁵. Además se han aplicado en ciclos catalíticos como hidroformilación, hidrogenación, isomerización, síntesis de furanos y metatesis de olefinas.

Como hemos mostrado en el desarrollo de este trabajo, la línea de investigación que se sigue en nuestro grupo, se basa en la síntesis de ligantes carbeno cíclicos de 5 miembros saturados p. ej., $L^{\text{propil}} = [(\text{Propil})\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{Propil})\text{NC}]$, (22). Debido al éxito alcanzado en la preparación de compuestos metal-carbeno con metales de transición utilizando este procedimiento²², hemos decidido explorar su alcance preparando compuestos halógeno-carbeno, en particular de yodo y bromo.

En apartados anteriores, mostramos que los carbenos actúan como donadores σ básicos, es decir, son nucleófilos. Por otra parte, se sabe que Br_2 e I_2 se comportan como ácidos de Lewis débiles y blandos, en este sentido, la formación de un enlace del tipo C-X-X , con un enlace extendido X-X , (como en el caso del compuesto (9), pag. 3) o C-X-C (como en el caso del compuesto (8), pag. 2) ($\text{X} = \text{I}$), el cual causa hipervalencia al átomo de halógeno central (X^*), (10e-X-2c) y una carga positiva deslocalizada en el anillo imidazol es factible.

S ECCIÓN EXPERIMENTAL

Procedimiento general

Todos los experimentos se realizaron rutinariamente a través de la técnica Schlenk utilizando atmósfera de argón, disolventes secos, desgacificados y recién destilados. Los compuestos $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}(\text{NMe})_2(\text{O-But})$, y $\text{CH}_2\text{BrBrCH}_2$ se utilizaron como se recibieron (Aldrich Chemical Co). El I_2 fue purificado por sublimación.

Para hacer la caracterización de los compuestos se utilizó IR en el intervalo de 4000-200 cm^{-1} los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet Magna 750 FT-IR utilizando las muestras en suspensión de Nujol y ventana de KBr. RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian NOVA-300 en CDCl_3 o CD_3OD . TMS se utilizó como estándar interno para ^1H (300.2 MHz); el pico central del disolvente en δ 76.90 se utilizó para la espectroscopía de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz) para los compuestos N,N-bis(propil)etilendiamina y N,N-bis(alil)etilendiamina. El pico central del disolvente en δ 49.0 se utilizó para la espectroscopía de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz) para el compuesto N,N-bis(dodecil)etilendiamina, Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno) y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno). Espectroscopía de Masas, los espectros se obtuvieron en un Jeol JMS-SX102A a 70 eV a través de la técnica FAB⁺ para el bromoilideno y yodoilideno. Los puntos de fusión se determinaron en un equipo electrothermal melting point apparatus. La conductividad de los nuevos compuestos se obtuvo a temperatura ambiente en un Medidor de pH, Conductividad y Temperatura modelo PC-18.

Síntesis de *N,N'*-bis(propil)etilendiamina



A una mezcla de propilamina ((16) R= propil) (59.11 g, 1 mol) y agua destilada (15 ml, 4 mol) se agrega 1,2-dibroetano (17) (37.57 g, 0.2 mol) bajo agitación vigorosa; el sistema se calienta a reflujo durante 4 días. Transcurrido este tiempo se adiciona un exceso de hidróxido de sodio al 32%, para regenerar la diamina libre. El exceso de propilamina que permanece sin reaccionar se elimina por destilación a presión reducida. La disolución remanente se destila a sequedad. Se obtiene un líquido incoloro y cristalino del compuesto (19, a), (Esquema 2, pag. 27) (15.55 g, 54%), punto de ebullición: 77°C, olor característico a amina.

Síntesis de *N,N'*-bis(alil)etilendiamina



A una mezcla de alilamina ((16) R= alil) (57.10 g, 75.03 ml, 1 mol) y agua destilada (15 ml, 4 mol) se agrega 1,2-dibroetano (17) (37.56 g, 17.22 ml, 0.5 mol) bajo agitación vigorosa; después de 15 horas de calentamiento a reflujo se adiciona un exceso de hidróxido de sodio al 32%, para regenerar la diamina libre. El exceso de alilamina que permanece sin reaccionar se elimina por destilación a presión reducida. La disolución remanente se destila a sequedad. Se obtiene un líquido incoloro y cristalino del compuesto (19, b), (Esquema 2, pag. 27) (13.49 g, 48.2 %), punto de ebullición: 70°C, olor característico a amina.

Síntesis de *N,N'*-bis(dodecil)etilendiamina



A una mezcla de dodecilamina ((16) R= dodecil) (59.10 g, 0.31 mol) y EtOH (233 ml, 4 mol) se agrega 1,2-dibroetano (17) (29.94 g, 13.73 ml, 0.15 mol) bajo agitación vigorosa; el

sistema se calienta a reflujo por 4 días. Después de este tiempo se le adiciona un exceso de hidróxido de sodio al 32%, para regenerar la diamina libre. El exceso de disolvente se elimina por medio de vacío. El producto blanco opaco se lava con H₂O (2x15 ml) y se lleva a sequedad para dar el compuesto (19, c), (Esquema 2, pag. 27) sólido blanco opaco. (61.77 g, 78 %), punto de fusión 50°C, olor característico a amina.

Síntesis del cloruro de N,N'-bis(propil)etilendiamonio (27) y del cloruro de N,N'-bis(alil)etilendiamonio (28).



A una disolución, por separado, de (19, a) y (19, b) (0.50 g) y EtOH (3 ml) se le agrega gota a gota HCl concentrado (1 ml). El sólido blanco obtenido se filtra a vacío, se lava con EtOH frío (2x2ml), y se lleva a sequedad. Se obtiene un sólido blanco cristalino de (27), punto de fusión 239-241°C y de (28), punto de fusión 248-250°C respectivamente.

Síntesis in situ del 1,3-di(propil)-2-dimetilaminoimidazolidino (aminal), (21).



Una disolución de N,N'-bis(propil)etilendiamina (19, a) (1.72 g, 0.01 mol) en benceno anhidro (20 ml, 12 mmol) se trata con t-butoxi-bis(dimetil-amino)metano (20) (2.26 g, 0.01 mol), después de dos horas de calentamiento a reflujo se eliminan por destilación las especies volátiles, el disolvente y la materia prima sin reaccionar por medio de vacío. El aceite amarillo remanente se disuelve en hexano (10 ml) y se filtra a través de celita. El filtrado se lleva a sequedad por medio de vacío para obtener un líquido denso de color amarillo (1.43 g, 60 %), (21) fuma al contacto con el aire, es muy sensible a la humedad y su olor es característico a amina. Punto de ebullición 79°C.

Síntesis del Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), (25, a)



A una disolución de I₂ (**23**) (0.26 g, 1 mmol) en tetrahidrofurano (30 ml) se le adiciona lentamente 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino (**21**) (0.2 g, 1 mmol) a temperatura ambiente con agitación vigorosa. La coloración roja inicial desaparece rápidamente a para dar paso a una disolución incolora y cristalina. Después de dos horas en agitación, un precipitado blanco se deposita en el fondo del matraz. El sólido se filtra, se lava con THF seco y frío (2x6 y 2x10 ml) y se lleva a sequedad. El producto final (**25, a**) (Esquema 3, pag. 50) es un sólido blanco opaco (0.46 g, 82.3 %). Punto de fusión 218.0-220 °C.

Síntesis del Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), (25, b)



A una disolución de 1,2-dibromoetano (**24**) (0.187 g, 1 mmol) en tetrahidrofurano (30 ml) se le adiciona lentamente 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino (**21**) (0.2 g, 1 mmol) a temperatura ambiente con agitación vigorosa. La disolución se vuelve amarilla opaca. Después de 72 horas, se elimina el disolvente por medio de vacío. El aceite rojo-naranja se purifica por cromatografía en columna con hexano. Se elimina nuevamente el exceso de disolvente por medio de vacío, el producto amarillo pálido se lleva a sequedad (0.33 g, 71.4 %), (**25, b**) (Esquema 3, pag. 50).

Determinación de la Estructura cristalina de (18) R-propil, bromuro de N,N'-bis(propil)etilendiamonio.

La información de rayos-x se colectó en un difractor Siemens P4/PC utilizando radiación MoK α ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). Se monitorearon tres reflexiones estándar después de 97

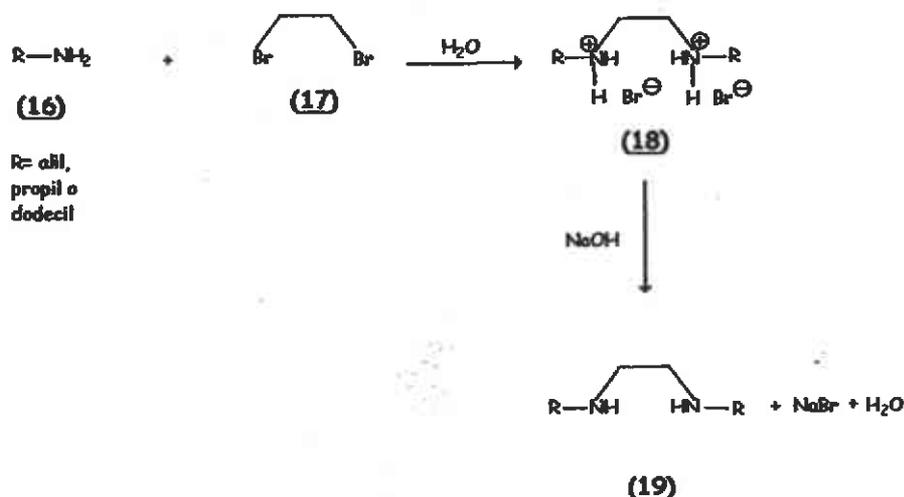
medidas. La estructura cristalina se obtuvo por métodos directos y sucesiva síntesis de Fourier utilizando los sistemas SHEXTL 5.03 y SHELX 97, se refinaron por el método de mínimos cuadrados para la matriz completa con los parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos distintos a hidrógeno.

R

ESULTADOS Y DISCUSIÓN

α,β -DI(ALQUIL)ETILENDIAMINAS

En nuestro grupo de trabajo hemos empleado las bases del procedimiento desarrollado por Boon W. R. en 1947³⁸ para preparar α,β - di(alquil)etilenediaminas. En un intento por mejorar los rendimientos se prepararon las 1,2-diaminas (19): N,N-bis(propil)etilendiamina, N,N-bis(alil)etilendiamina y N,N-bis(dodecil)etilendiamina a partir de aminas primarias (16). El procedimiento general consiste en tratar a la amina primaria con dibromoetano (17), esta reacción rinde la sal de la diamina correspondiente, (18). Para obtener la diamina libre, la sal se neutraliza con una disolución de NaOH al 32% y se destila, Esquema 2.



Esquema 2. Ruta de síntesis para α,β -di(alquil)etilenediaminas: N,N-bis(propil)etilendiamina, (19,a) N,N-bis(alil)etilendiamina, (19,b) y N,N-bis(dodecil)etilendiamina, (19,c).

Cabe resaltar que este procedimiento, no ha sido aplicado a la preparación de diaminas de cadena larga como la *N,N'*-bis(dodecil)etilendiamina (19,c) que se informa en este trabajo.

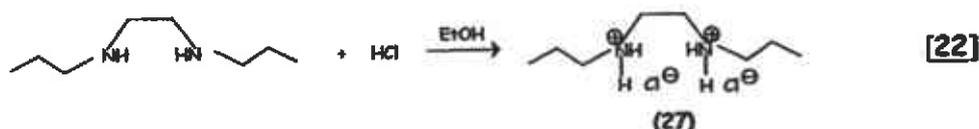
N,N'-bis(propil)etilendiamina, (19,a)

El espectro de RMN de ^1H para el compuesto *N,N'*-bis(propil)etilendiamina, (19,a) en CDCl_3 , (Figura 7) muestra cinco señales principales: un singulete, señal sencilla y ancha para el protón que identifica a una amina secundaria $\text{R}_2\text{N-H}$ (1.77 ppm) que integra para 2H y que no tiene acoplamiento con protones vecinos; las señales esperadas para el grupo propilo: desdobladas en un triplete CH_3 - (0.91 ppm) que integra para 3H y $\text{CH}_2\text{-N}$ (2.57 ppm) que integra para 2H y en un sextuplete $-\text{CH}_2-$ (1.49 ppm); que integra también para 2H. Para los protones del puente etilénico, se observa un singulete $\text{N-(CH}_2)_2\text{-N}$ (2.72 ppm) por ser equivalentes e integra para 2H, Tabla 2.

Debido a la estructura de nuestra diamina, se esperan 4 señales en su espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CHCl_3 , (Figura 8). Para el grupo propilo, a campo alto, dos señales son distinguibles una en (11.3 ppm) y otra en (22.8 ppm) debidas a los carbonos CH_3 - y $-\text{CH}_2-$ respectivamente. A campo bajo, se puede observar una señal en (51.5 ppm) debida al átomo de carbono unido al nitrógeno $\text{CH}_2\text{-N}$. En esta misma región, la señal en (49.1 ppm) la hemos asignado a los átomos de carbono del puente etilénico, Tabla 3. La asignación anterior, queda determinada inequívocamente a través de su espectro de correlación heteronuclear HETCOR, (Figura 9).

El espectro HETCOR correlaciona los picos de un espectro de protón ^1H con los picos de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. En este experimento es posible identificar qué protones se encuentran unidos a cada carbono. El espectro de protón se presenta en el eje horizontal y el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el eje vertical. La correlación $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ se identifica rápidamente por el contorno que se encuentra en la intersección de una línea horizontal dibujada a partir de uno de los picos.

Su caracterización por espectroscopia vibracional, (Figura 10), a través del cloruro de *N,N'*- bis(propil)etilendiamonio (27), [22], muestra además de las señales características para el grupo propilo, $\nu(\text{N-H})$ como una banda mediana en 2990 cm^{-1} por vibración de tensión y $\nu(\text{N-H})$ también como una banda mediana en 1483 cm^{-1} por vibración de deformación, lo que sugiere la presencia de una sal de amina secundaria ($\text{R}_2\text{-N}^+\text{-H}_2$), Tabla 4. Su punto de fusión es $239\text{-}241^\circ\text{C}$, Tabla 1.



Análisis cristalográfico del bromuro de N,N'- bis(propil)etilendiamonio, (18)

La estructura molecular de (18), R=propil se determinó además, de manera independiente a través de su estudio por difracción de rayos-x el cual, confirma la formulación propuesta. Las distancias interatómicas y ángulos de enlace más relevantes se muestran en la (Figura 5). La estructura molecular del bromuro de *N,N'*- bis(propil)etilendiamonio muestra la geometría en zigzag esperada para núcleos que presentan una hibridación sp^3 .

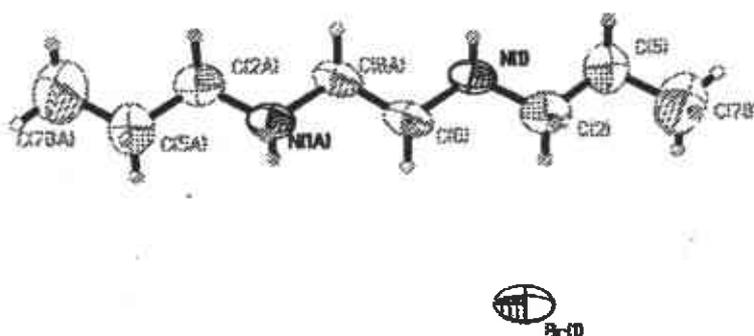


Figura 5. Estructura molecular de (18) R=propil, las desviaciones estándar estimadas, se encuentran entre paréntesis. Longitudes de enlace (Å). $\text{N}(1)\text{-C}(2)$ 1.444(4), $\text{C}(2)\text{-C}(5)$ 1.487(5), $\text{C}(5)\text{-C}(78)$ 1.318(6), $\text{N}(1)\text{-C}(6)$ 1.460(4), $\text{C}(6)\text{-C}(6A)$ 1.519(4). Ángulos de enlace ($^\circ$). $\text{C}(6A)\text{-C}(6)\text{-N}(1)$ 102.4(2), $\text{C}(6)\text{-N}(1)\text{-C}(2)$ 102.2(2), $\text{N}(1)\text{-C}(2)\text{-C}(5)$ 112.8(3), $\text{C}(2)\text{-C}(5)\text{-C}(78)$ 126.1(4). Constantes de Celda. $a=5.368300$ $b=24.513901$ $c=5.411400$. $\alpha = \beta = \gamma = 90.0$.

En la celda unitaria (Figura 6), la molécula de la 1,2-diamina, **(18)** se encuentra formando puentes con otras unidades de 1,2- diamina a través de los átomos de bromo. Esta unión se forma con los hidrógenos en N(1)-H y el carbono C(2)-H que se encuentran unidos directamente al nitrógeno, lo cual podría sugerir un mayor carácter ácido de este carbono C(2) como se observa en su desplazamiento a campo bajo en su espectro RMN de protón, p. ej., δ 2.57 C(2), 1.49 C(5) y 0.91 C(78).

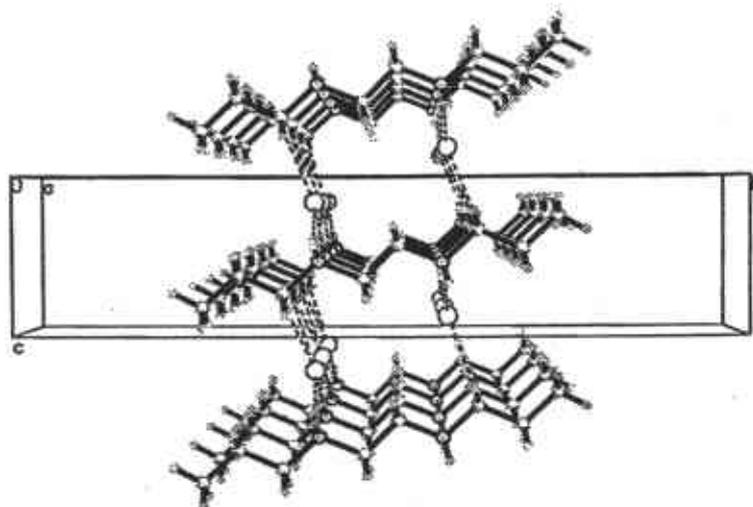


Figura 6. Diagrama de empaquetamiento del bromuro de N,N-bis(propil)etilendiamonio, **(18)**.

N,N'-bis(alil)etilendiamina, (19, b)

Para el compuesto *N,N'*-bis(alil)etilendiamina, (19, b) el espectro de RMN de ^1H , (Figura 11), muestra un singulete a campo alto para los protones etilénicos $\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}$ (2.73 ppm) que integra para 2H y las señales del grupo alilo: dos tripletes centrados para $-\text{CH}_2\text{-N}$ (3.25 ppm), que integra para 2H; un multiplete para $\text{CH}_2=$ (5.06-5.19 ppm), que integra también para 2H; un multiplete a campo más bajo centrado para $=\text{CH-R}$ (5.89 ppm), que integra para 1H y finalmente un singulete para el protón que identifica a la amina secundaria $\text{R}_2\text{N-H}$ (2.04 ppm), que integra para 1H, Tabla 2.

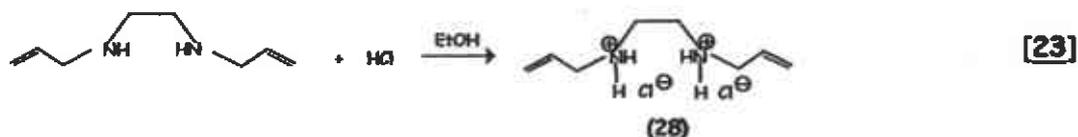
En el espectro, se puede reconocer 4 tipos de acoplamiento para los protones alílicos que presentan un sistema ABCX_2 : *gem* (entre los protones denominados como D y C), *cis* (entre D y F), *trans* (entre E y F) y el alílico. El acoplamiento de este último se manifiesta, generalmente, como una interacción a través de cuatro enlaces: entre un protón vinílico, un grupo metilo, metileno o metino unido al mismo doble enlace que el protón vinílico.

Al considerar lo anterior, el patrón de desdoblamiento teórico para cada protón individual se muestra en la (Figura 12).

Los acoplamientos mencionados anteriormente quedan ilustrados por su espectro de correlación homonuclear COSY (proton-proton correlation spectroscopy), (Figura 13). Se puede ver que en un experimento COSY produce un espectro en dos dimensiones en el cual todas las conectividades H-H se pueden determinar.

Por la estructura de la diamina se esperan 4 señales principales en su espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , (Figura 14) para hacia campo alto $\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}$ (48.5 ppm), para $\text{CH}_2\text{-N}$ (52.1 ppm), hacia campo bajo para $\text{CH}_2=$ (115.3 ppm), para $=\text{CH-R}$ (136.7 ppm), Tabla 3. Su asignación queda determinada a través de su espectro de correlación heteronuclear HETCOR, (Figura 15). (Recordar que el espectro HETCOR correlaciona los picos de un espectro de protón ^1H con los picos de un espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$).

Su caracterización por espectroscopia vibracional, (Figura 16), a través del cloruro de *N,N'*-bis(alil)etilendiamonio (28), [23], muestra $\nu(\text{N-H})$ como una banda mediana en 3312 cm^{-1} por vibración de tensión y $\nu(\text{N-H})$ también como una banda mediana en 1454 cm^{-1} por vibración de deformación, lo cual sugiere la presencia de una sal de amina secundaria ($\text{R}_2\text{-N}^+\text{-H}_2$), además muestra las señales características para el grupo alilo, Tabla 4. El punto de fusión para esta sal es $248\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$, Tabla 1.



N,N'-bis(dodecil)etilendiamina, (19, c)

Para el compuesto *N,N'*-bis(dodecil)etilendiamina, (19, c) el espectro de RMN. de ^1H (Figura 17) muestra un singulete a campo bajo para los protones etilénicos $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{-N}$ (2.68 ppm) que integra para 2H, un triplete para la señal de $-\text{CH}_2\text{-N}$ (2.56 ppm), que integra para 2H; hacia campo alto un singulete para la cadena de $-(\text{CH}_2)_n-$ (1.28 ppm), que integra también para 2H; un singulete para el protón que identifica a la amina secundaria $\text{R}_2\text{N-H}$ (1.50 ppm), que integra para 1H y finalmente un triplete para CH_3- (0.89 ppm), Tabla 2.

Debido a la estructura de nuestra diamina, se esperan 4 señales en su espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_3OD , (Figura 18). A campo bajo, se puede observar una señal en (50.7 ppm) debida al átomo de carbono unido al nitrógeno $\text{CH}_2\text{-N}$. En esta misma región, la señal en (49.7 ppm) la hemos asignado a los átomos de carbono del puente etilénico. Para el grupo dodecil, a campo alto, dos señales son distinguibles una en (14.4 ppm) y otra en (22-36 ppm) debidas a los carbonos CH_3- y $-(\text{CH}_2)_n-$ respectivamente, Tabla 3.

Tabla 1. Propiedades físicas de N,N-bis(propil)etilendiamina (19, a)^a, N,N'-bis(alil)etilendiamina (19, b)^b y N,N'-bis(dodecil)etilendiamina (19, c).

Compuesto	Propiedades	P. ebullición	P. fusión	Rendimiento
[Propil-NHCH ₂] ₂	Líquido incoloro y cristalino	77°C	239-241°C ^a	15.55 g, 54 %
[Alil-NHCH ₂] ₂	Líquido incoloro y cristalino	70°C	248-250°C ^b	13.49 g, 48.2 %
[Dodecil-NHCH ₂] ₂	Sólido blanco opaco		50°C	61.77 g, 78 %

^a Punto de fusión de la sal correspondiente cloruro de N,N'-bis(propil)etilendiamonio. ^b Punto de fusión de la sal correspondiente cloruro de N,N'-bis(alil)etilendiamonio.

Tabla 2. Información espectroscópica de RMN de ^1H para N,N -bis(propil)etilendiamina (19. a)^a, N,N -bis(alil)etilendiamina (19. b)^a y N,N -bis(dodecil)etilendiamina (19. c)^b.

Compuesto	$\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{-N}$	$\text{R}_2\text{-N-H}$	$-\text{CH}_2\text{-N}$	Otros
$[\text{Propil-NHCH}_2]_2^a$	2.72 (s, 4H)	1.77 (s, 2H)	2.57 (t, 4H)	$-\text{CH}_2-$ 1.49 (sx, 4H) CH_3- 0.91 (t, 6H)
$[\text{Alil-NHCH}_2]_2^a$	2.72 (s, 4H)	2.04 (s, 2H)	3.25 (2t, 4H)	$=\text{CH-R}$ 5.89 (m, 2H) $\text{CH}_2=$ 5.125 (m, 4H)
$[\text{Dodecil-NHCH}_2]_2^b$	2.68 (s, 4H)	1.50 (s, 2H)	2.56 (t, 4H)	$(\text{CH}_2)_n-$ 1.28 (s, 20H) CH_3- 0.89 (t, 6H)

^aDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a SiMe_4 como referencia interna en CDCl_3 ; 300.2 MHz.

^bDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a CD_3OD como referencia interna en CD_3OD ; 300 MHz.

Abreviaturas: s: singulete; t: triplete, m: multiplete; sx: sextuplete.

Tabla 3. Información espectroscópica de RMN de ^{13}C (^1H) para N,N-bis(propil)etilendiamina (19, a)^a, N,N-bis(alil)etilendiamina (19, b)^a y N,N-bis(dodecil)etilendiamina (19, c)^b.

Compuesto	N-(CH ₂) ₂ -N	-CH ₂ -N	Otros
[Propil-NHCH ₂] ₂ ^a	49.1	51.5	CH ₃ - 11.3 -CH ₂ - 22.8
[Alil-NHCH ₂] ₂ ^a	48.5	52.1	=CH-R 136.7 CH ₂ = 115.3
[Dodecil-NHCH ₂] ₂ ^b	49.7	50.7	(CH ₂) _n - 22-36 CH ₃ - 14.4

^aDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a CDCl₃ como referencia interna; 75.5 MHz.

^bDesplazamientos químicos δ en ppm relativos a CD₃OD como referencia interna; 75.5 MHz.

Tabla 4. Información Espectroscópica de Infrarrojo del cloruro de N,N- bis(propil)etilendiamonio (27) y del cloruro de N,N- bis(alil)etilendiamonio (28).

Compuesto	R ₂ -N ⁺ -H ₂	-C-N	Otros
[Propil-NHCH ₂] ₂ ^a	2990, 1483	1339	-CH ₂ - 760; CH ₃ - 1399, 806
[Alil-NHCH ₂] ₂ ^a	3312, 1454	1419	=C-H- 3082; CH ₂ =C 1642 C-H 916.8, 994.7

^aFrecuencia de absorción ν (cm⁻¹). Emulsión en nujol, ventana de KBr

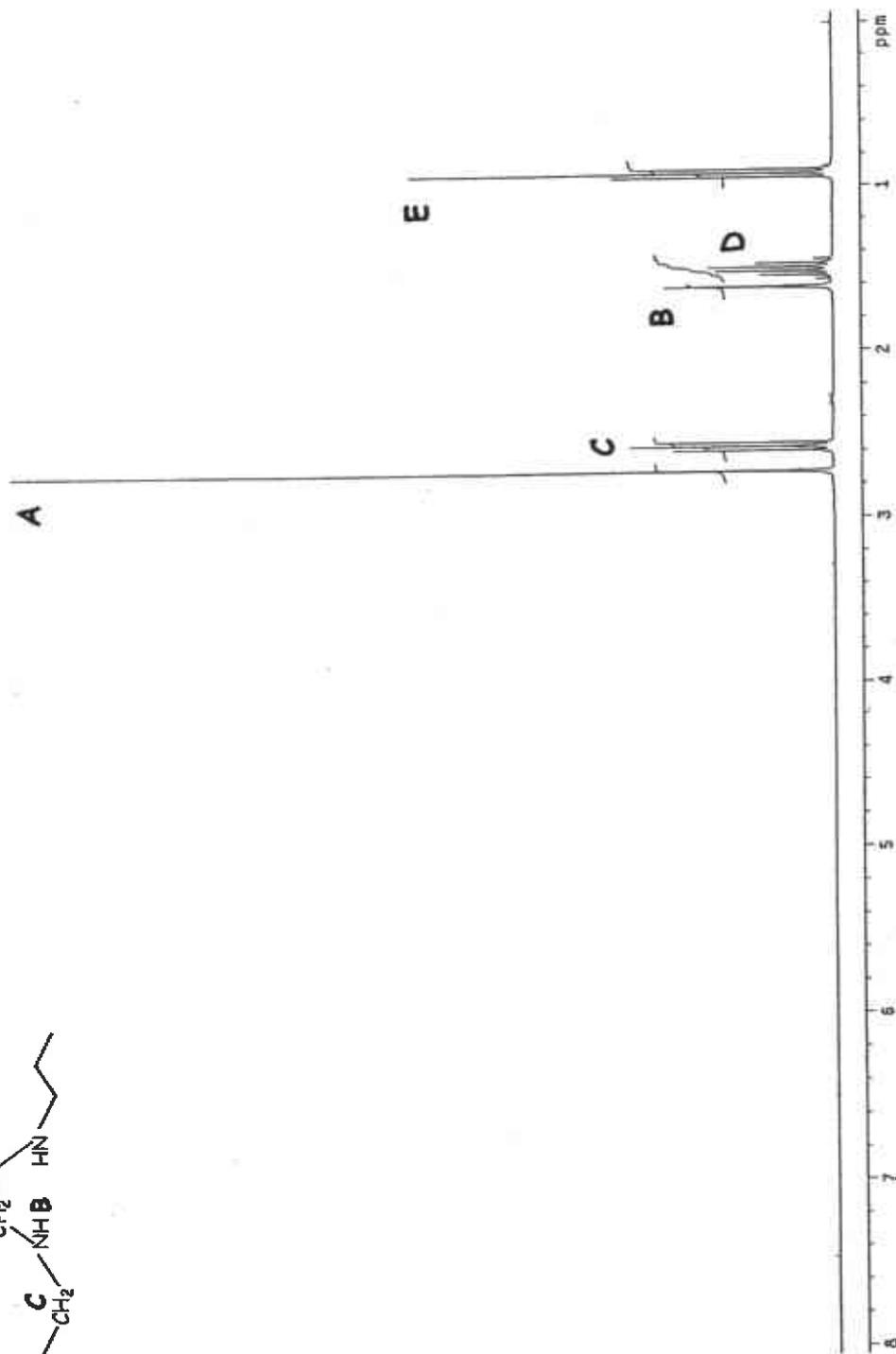
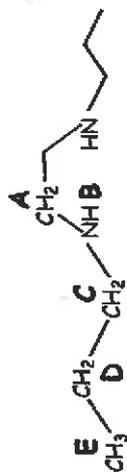


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H de la N, N' -bis(propil)etilendiamina, (19, **a**) en CDCl_3 ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 300.2 MHz; 25°C.

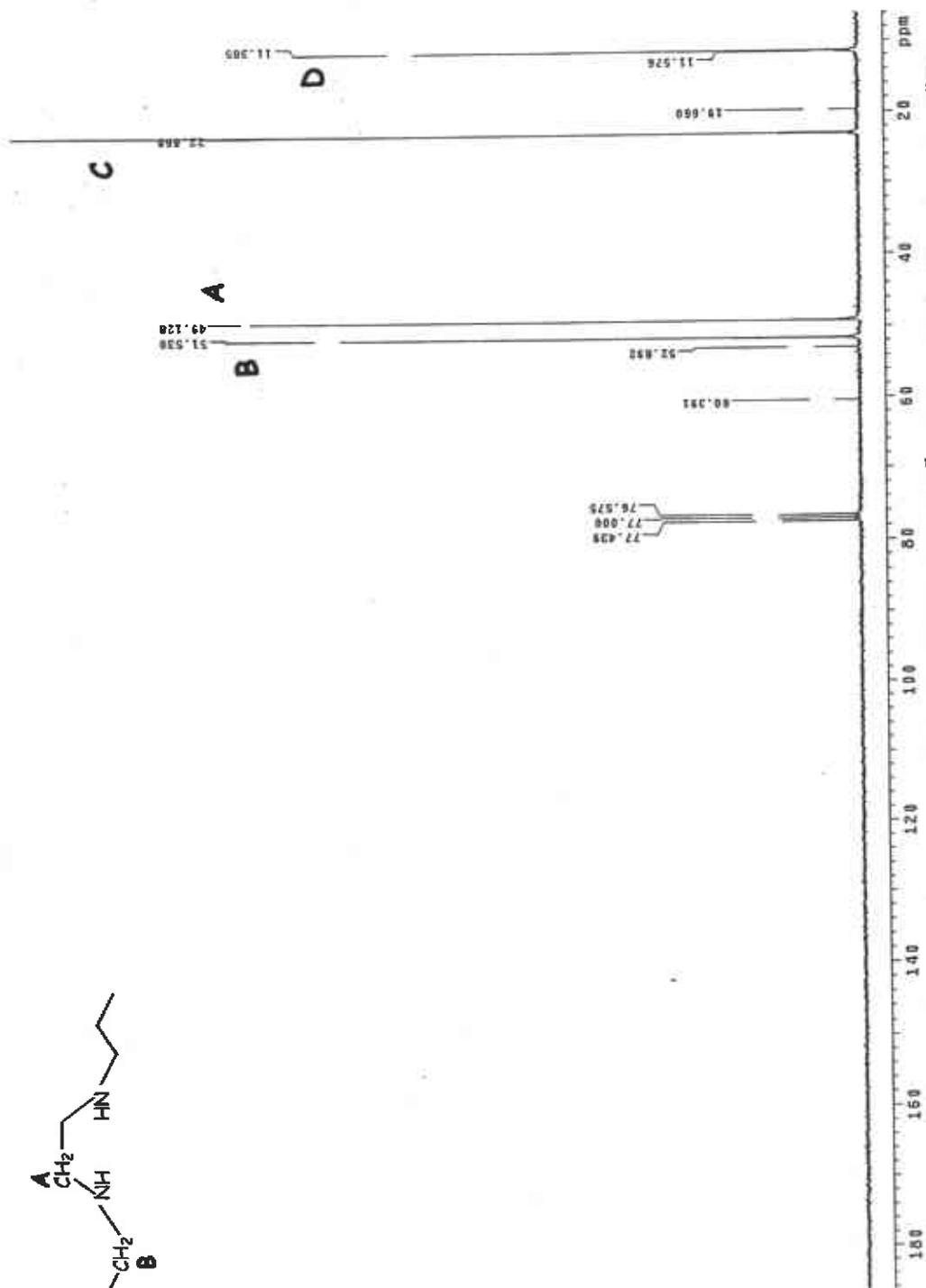
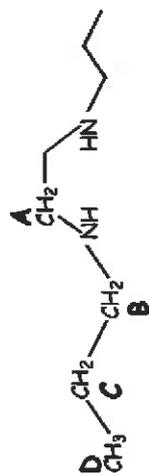


Figura 8 Espectro de RMN de ¹³C{¹H} de la N, N' -bis(propil)etilendiamina, (19, a) en CDCl₃; 75.5 MHz; 25°C.

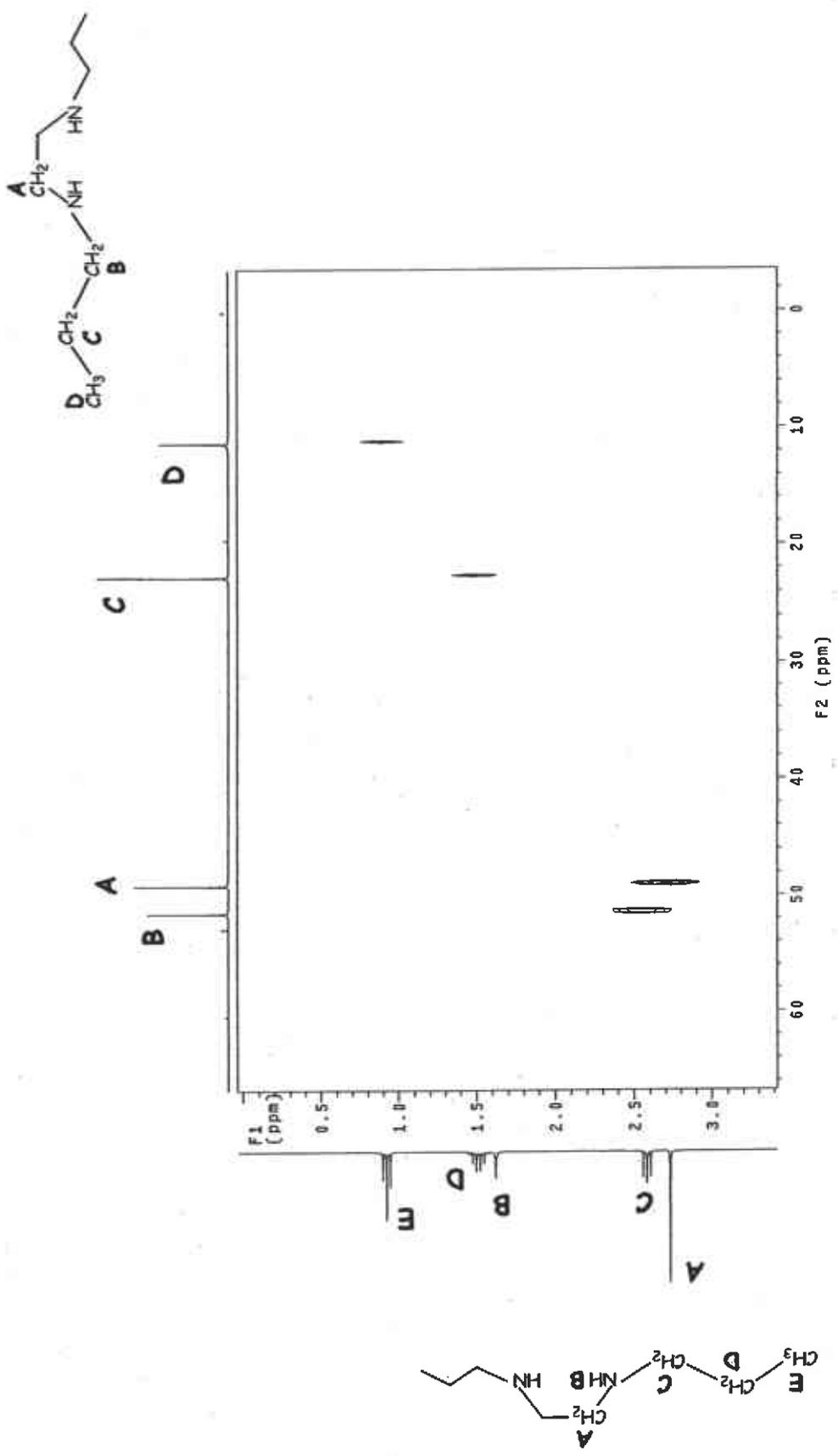


Figura 9. Espectro de HETCOR de la N, N' -bis(propil)etilendiamina, (19, a) en CDCl₃; 300.2 MHz ¹H; 75.5 MHz ¹³C(¹H); 25°C.

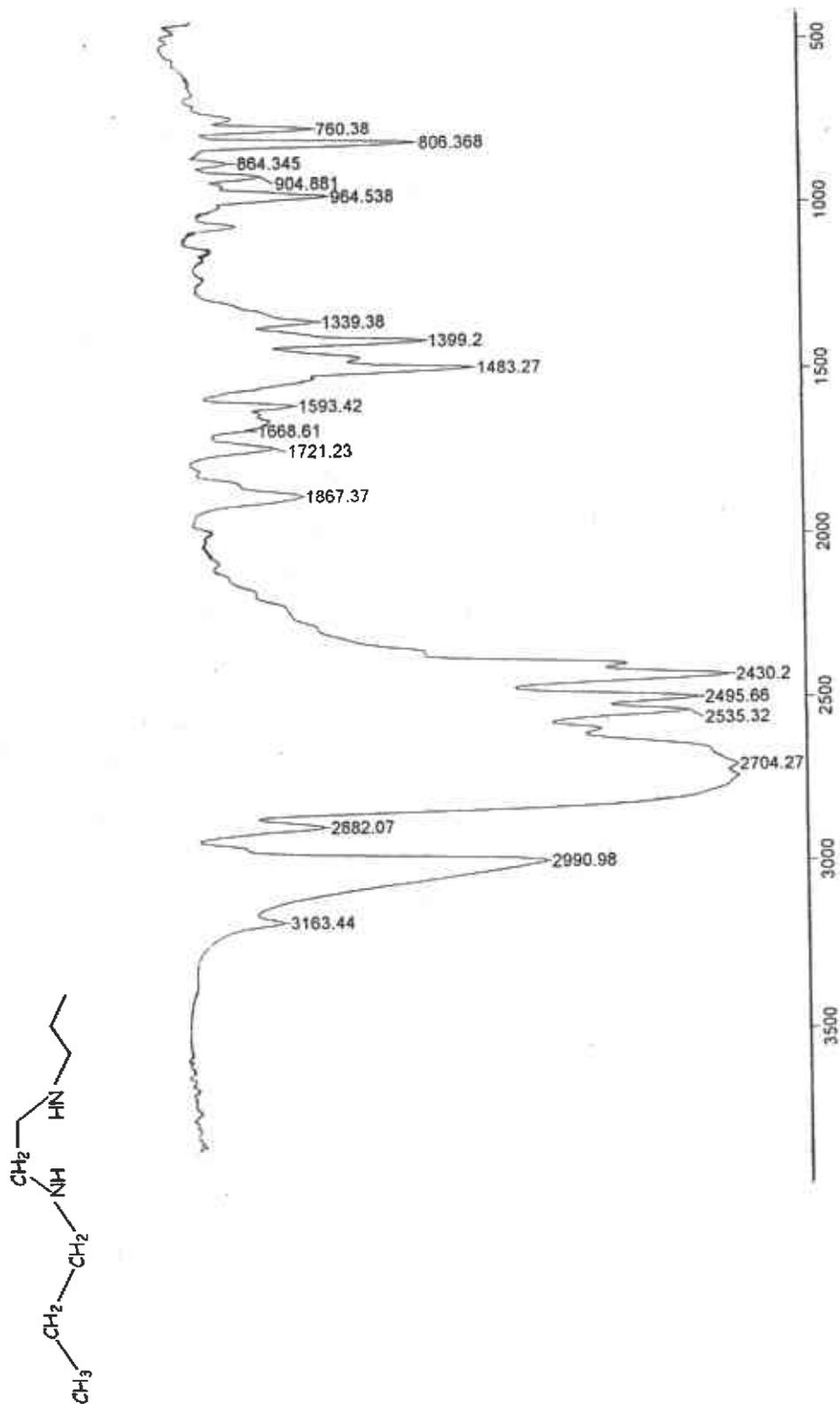


Figura 10. Espectro de IR (4000-500 cm⁻¹) del cloruro de N, N' -bis(propil)etilendiamonio, (2Z) en Nujol.

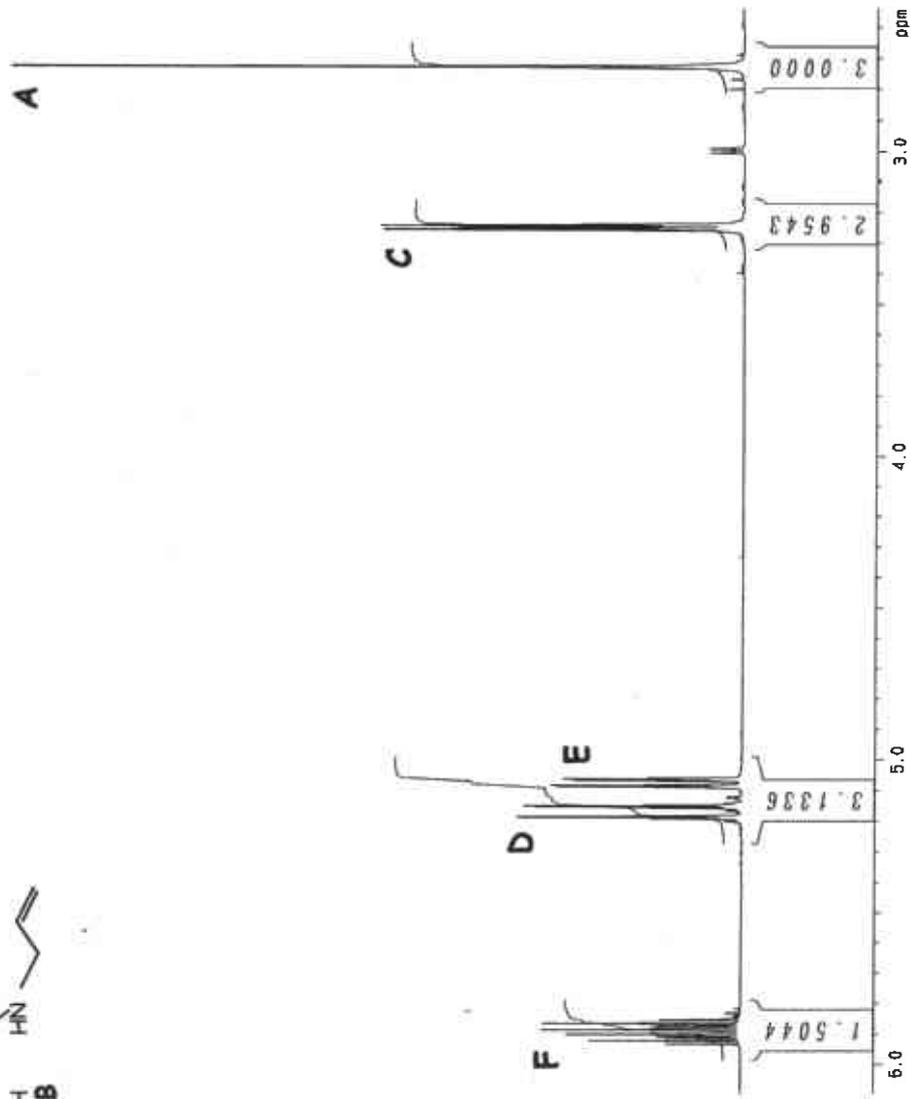
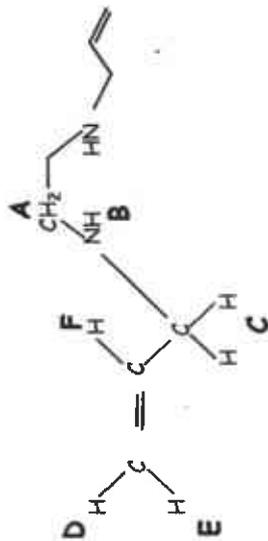


Figura 11. Espectro de RMN de ¹H de la *N,N'*-bis(allyl)etilendiamina, (19, b) en CDCl₃; SiMe₄ = 0; 300.2 MHz; 25°C.

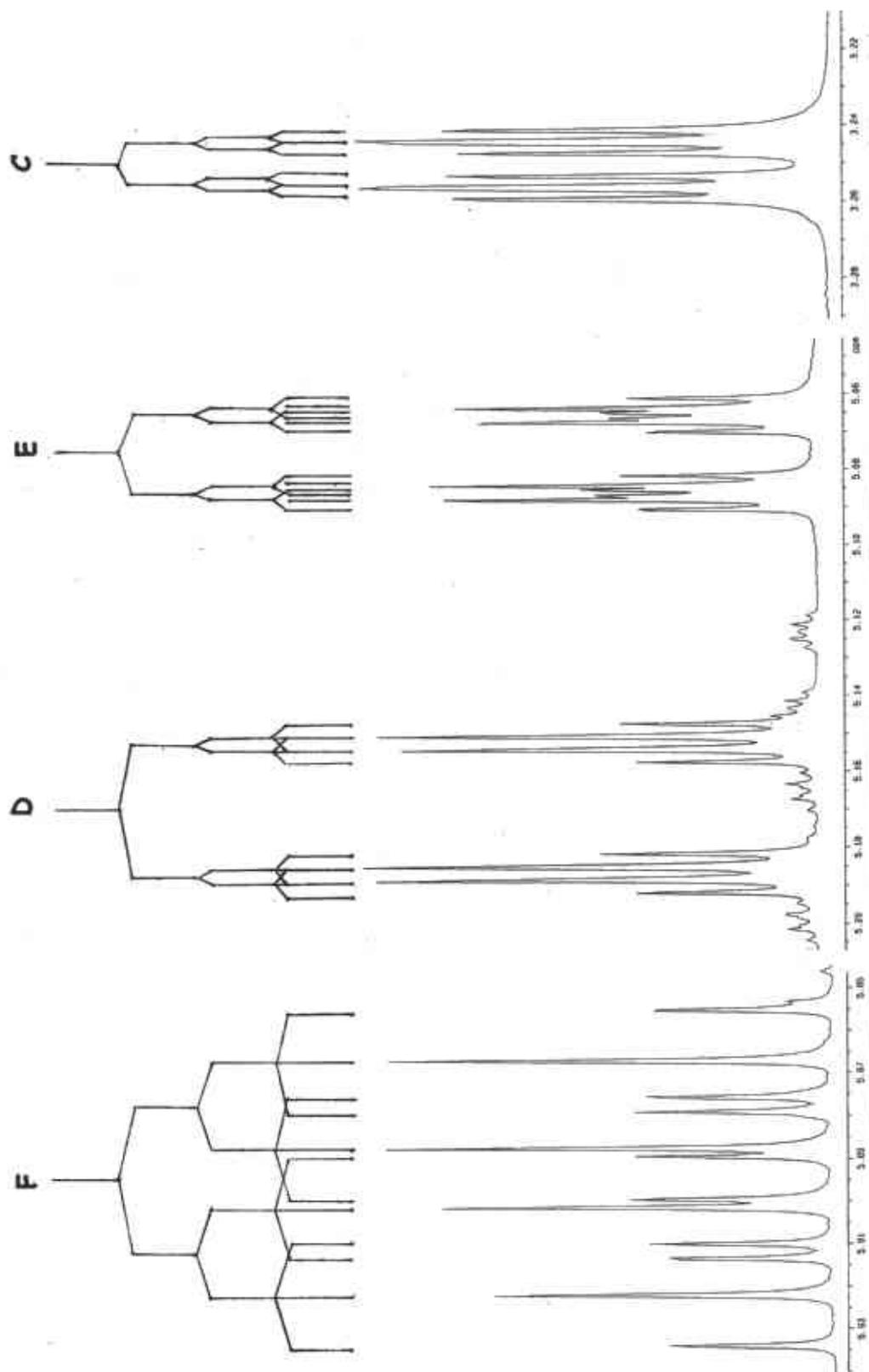


Figura 12 . Patrón de desdoblamiento teórico para los protones de la N, N' -bis(allyl)etilendiamina, (19, b); desplazamiento químico δ en ppm. A 2.72 (singlete) y B 2.04 (singlete) y C 2.04 banda ancha N-H no se muestran.

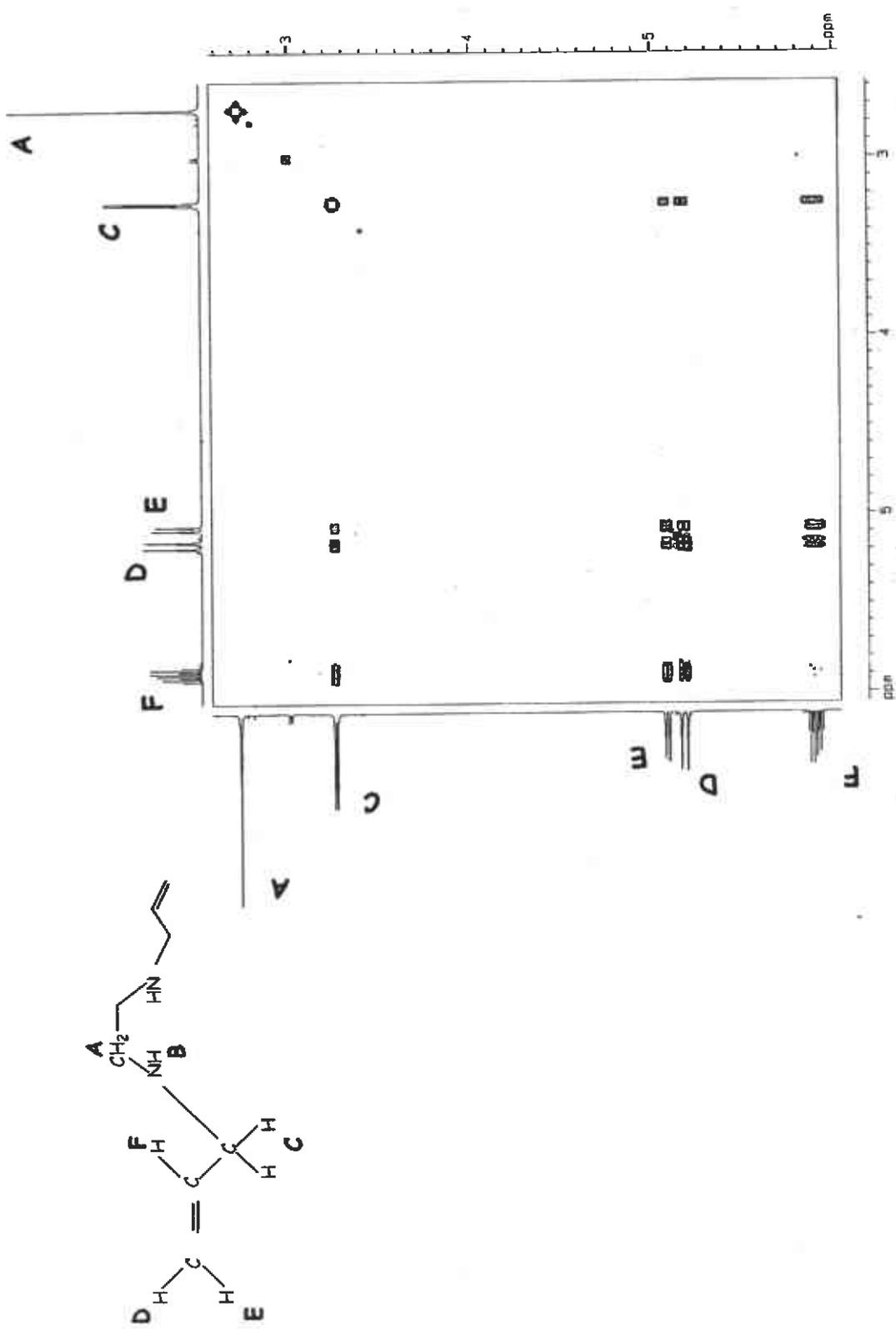


Figura 13 . Espectro COSY de la *N,N'*-bis(ali)etilendiamina, (**19**, **b**) en CDCl₃; SiMe₄=0; 300.2 MHz; 25°C.

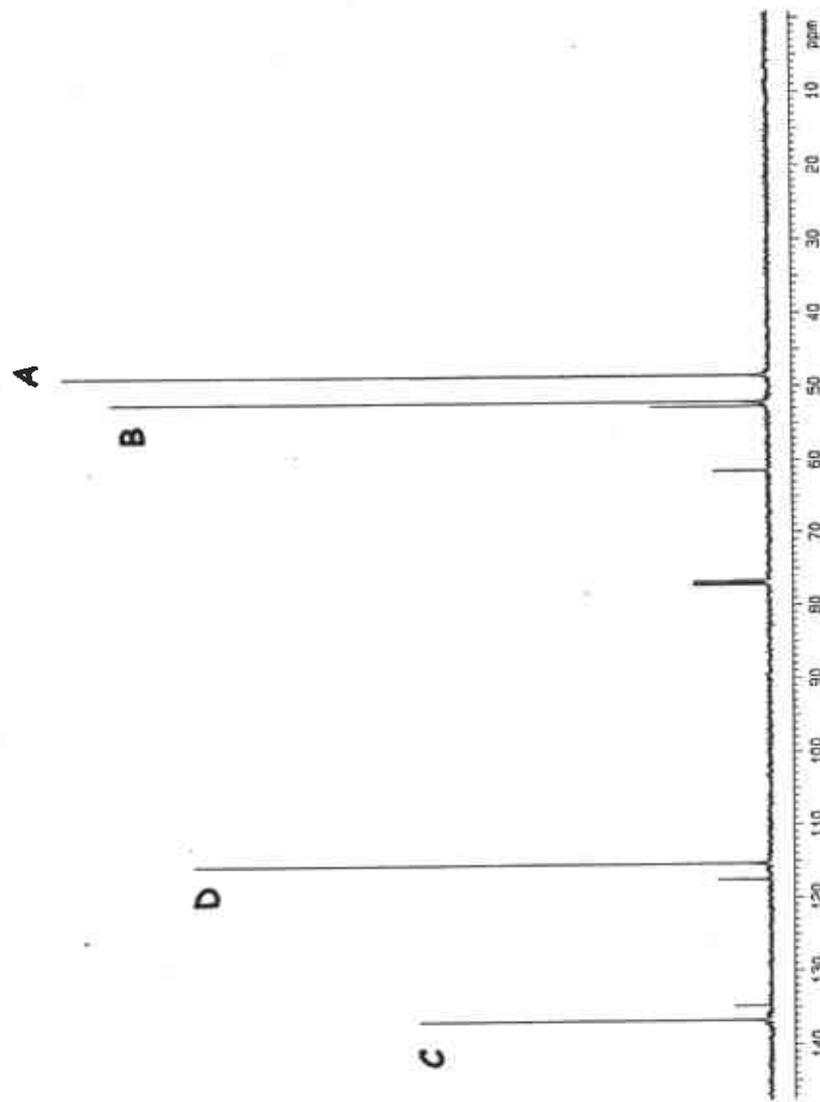
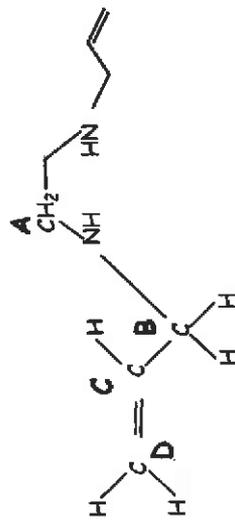


Figura 14 . Espectro de RMN de ^{13}C de la N,N' -bis(allyl)etilendiamina, (19, b) en $CDCl_3$; 75.5 MHz; 25°C.

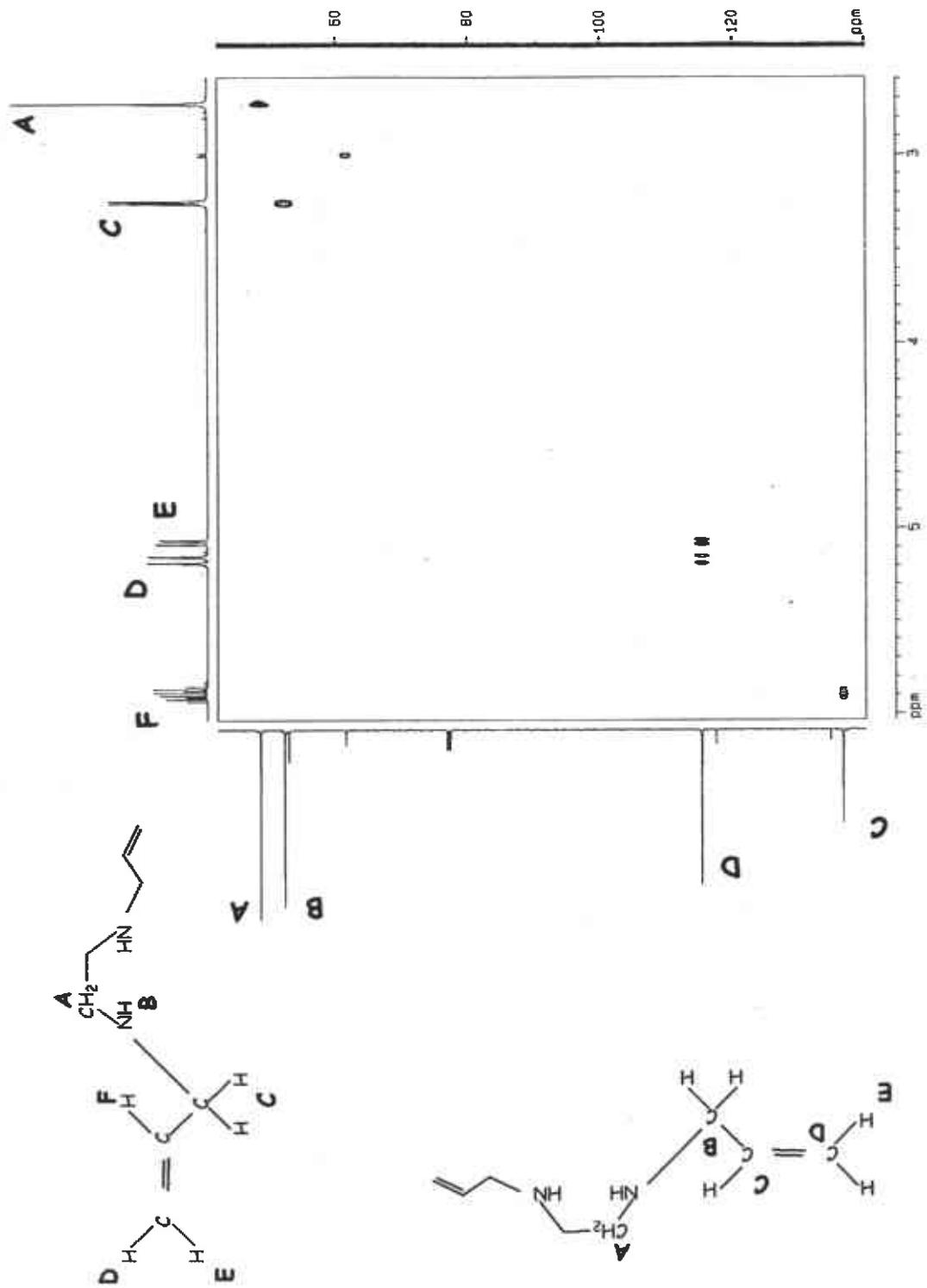


Figura 15 . Espectro de HETCOR de la *N, N'* -bis(allyl)etilendiamina, (19, b) en CDCl₃; 300.2 MHz ¹H; 75.5 MHz ¹³C(¹H); 25°C.

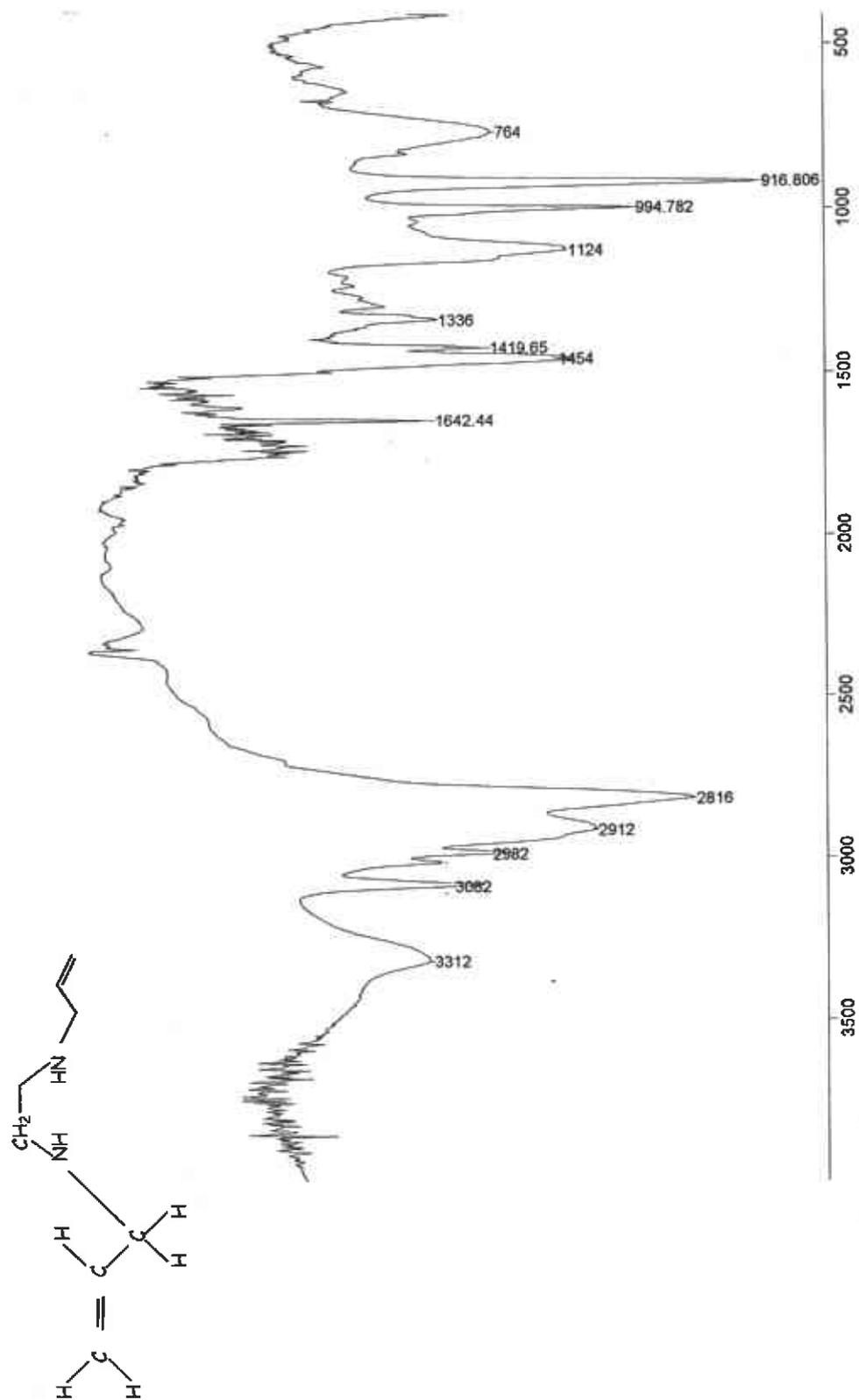


Figura 16. Espectro de IR (4000-500 cm^{-1}) del cloruro de N, N'-bis(ali)etilendiamonio, (28) en Nujol.

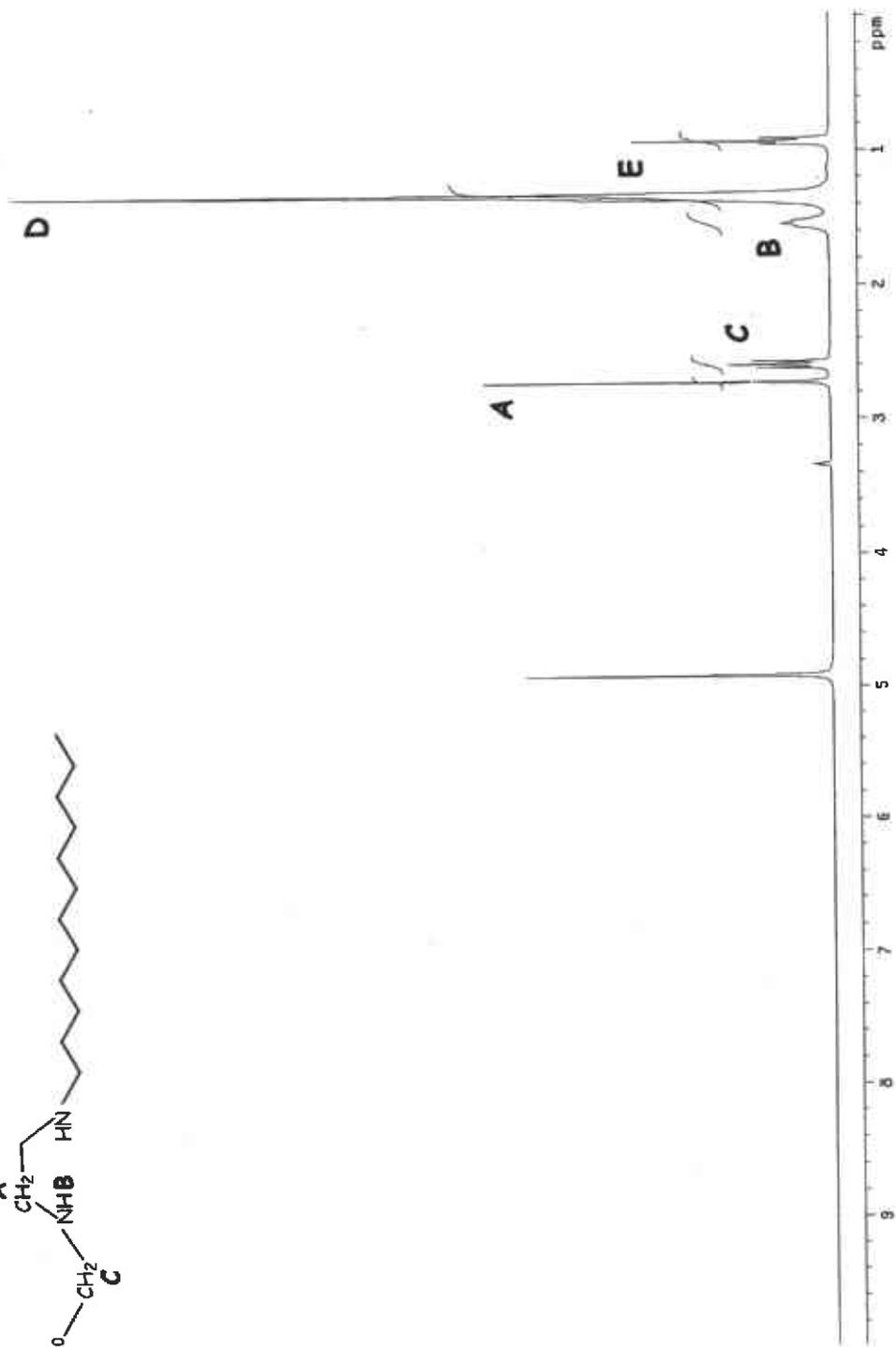
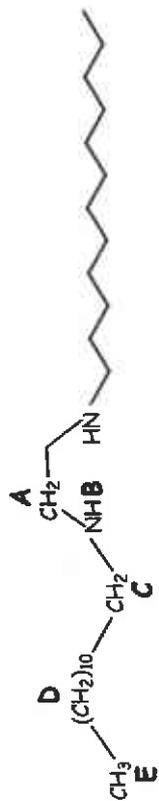


Figura 17. Espectro de RMN de ^1H de la N, N' -bis(dodecil)etilendiamina, (19, c) en CD_3OD ; 300.2 MHz; 25°C .

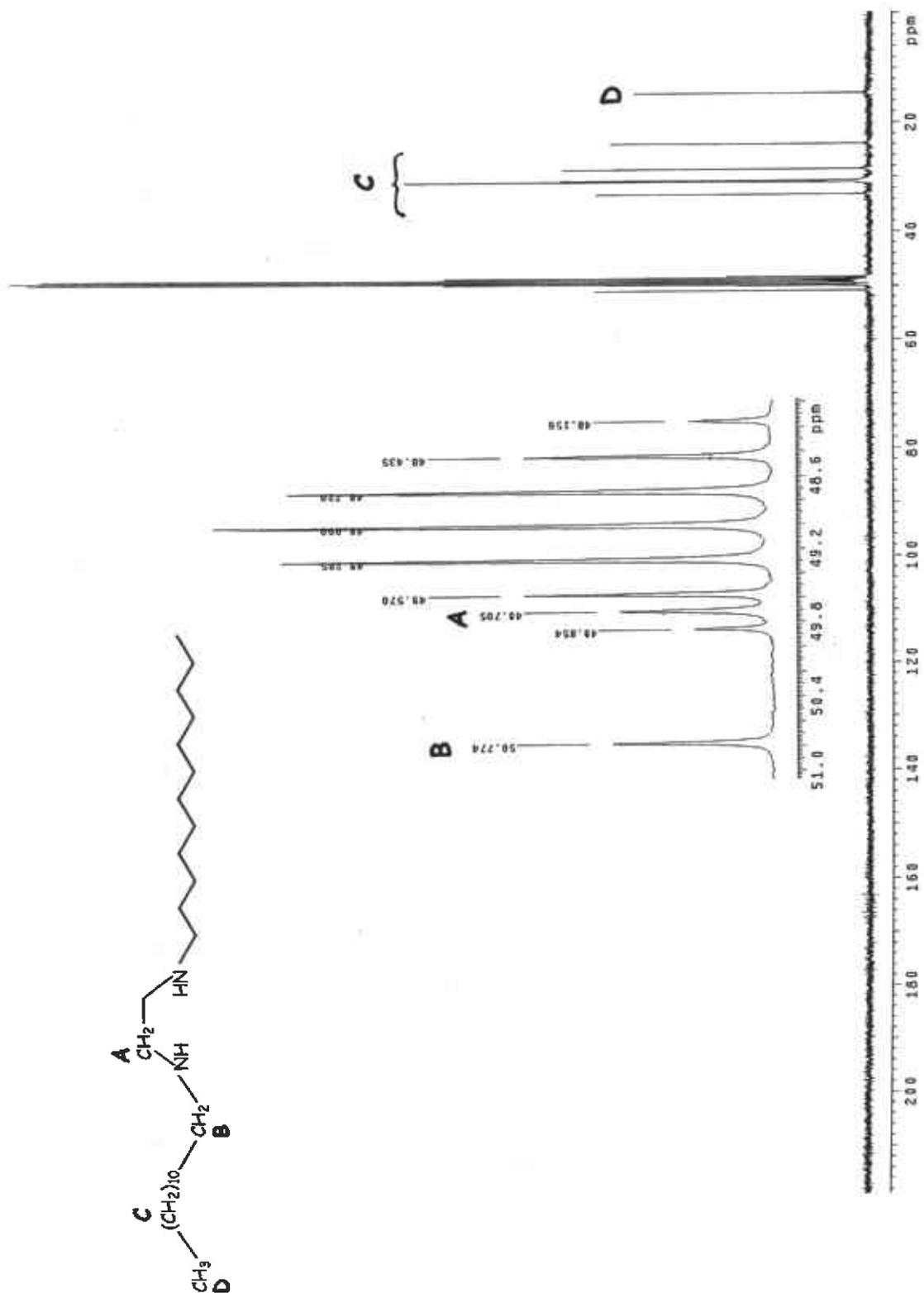


Figura 18 . Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la N, N' -bis(dodecil)etilendiamina, (19, c) en CD_3OD ; 75.5 MHz; 25°C.

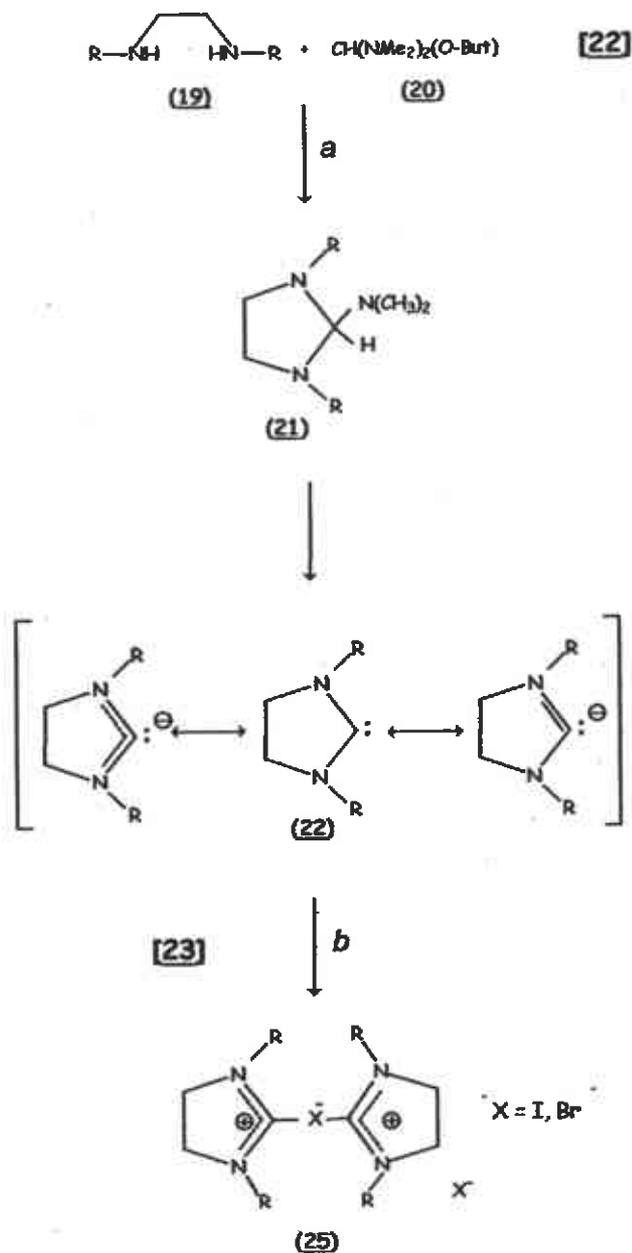
COMPUESTOS CARBENO-HALÓGENO

A través de la reacción del compuesto N,N'-bis(propil)etilendiamina (**19,a**) con el reactivo de Brederick (ter-butoxi-bis(dimetil-amino)metano) (**20**), hemos logrado preparar de manera sistemática el ligante 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino, (L^{propil}), derivado del aminal (**21**), (**22**, Esquema 3) el cual, debido a su alta reactividad frente al oxígeno y a la humedad del medio ambiente, no se aisló. Para explorar su capacidad como fuente del ligante carbénico sintetizamos dos nuevos compuestos carbeno-halógeno utilizando la ruta que se muestra en (**23**, Esquema 3). La estrategia consiste en preparar el aminal (**21**), partiendo de la diamina correspondiente. Una vez generado el compuesto 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino (**21**), éste debe modificarse hasta formar, *in situ*, el carbeno libre 1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno (**22**), probablemente, por α -eliminación de dimetilamina para posteriormente unirse al halógeno, o bien, unirse al compuesto halogenado: yodo, I_2 , (**23**), o 1,2-dibromoetano, $CH_2BrBrCH_2$, (**24**) durante la síntesis y simultáneamente modificarse para dar origen al nuevo enlace carbono-halógeno.

Para iniciar nuestra discusión, es de utilidad hacer resaltar los siguientes puntos:

1. En cada espectro de 1H para los nuevos compuestos (**25,a**) y (**25,b**) no aparece la señal R_2N-H (1.778 ppm) característica de la N,N'-bis(propil)etilendiamina, (**19,a**, Esquema 3), y debido a que la posición y el número de señales del grupo propilo ($-CH_2CH_2CH_3$) y etilénico ($N(CH_2)_2N$) presentes en ella se conservan en los dos productos finales, por claridad, las señales serán asignadas por comparación con los resultados espectroscópicos obtenidos para esta diamina, los cuales hemos asignado detalladamente en las pag. 28-31.
2. El aminal, 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino (**21**, Esquema 3) fue preparado y purificado sin embargo, como ya mencionamos, éste resulta ser un compuesto muy difícil de manipular, por lo cual, no se caracterizó, aún así, su presencia queda de manifiesto en la preparación exitosa de los derivados carbeno-halógeno que se muestran más abajo. Las señales características esperadas en sus espectros de 1H , -

CH (3.58 ppm), $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (2.37 ppm) y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, $-\text{CH}$ (102.2 ppm) y $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (38.8 ppm) para este amina^o no se observan en el producto final.



Esquema 3. Ruta de síntesis para preparar nuevos compuestos Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), (25, a) y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), (25, b) Reactivos y condiciones: a) reflujo de benceno, 2h. b) I_2 (23) o $\text{Br}_2\text{C}_2\text{H}_4$ (24), thf, temperatura ambiente.

Compuesto Carbeno -Yodo (25, a)

El espectro de RMN de ^1H para el nuevo compuesto (25, a) en CD_3OD , (Figura 19) muestra tres señales principales esperadas para el grupo propilo y una más para el puente etilénico. En este figura, se pueden ver dos señales triples en 1.07 y 3.67 ppm que integra para 3H y 2H, las cuales hemos asignado a los protones del metilo (CH_3 -) y metileno (CH_2 -N) respectivamente. Una señal múltiple (sextuplete) en 1.80 ppm que integra para 2H la hemos asignado al $-\text{CH}_2-$. Los protones del puente etilénico, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$, por ser equivalentes, se observan como una señal sencilla (singulete) en 4.44 ppm e integra para 2H, Tabla 5. El patrón de desdoblamiento teórico para cada protón se muestra en el (Figura 20).

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_3OD , (Figura 21) del compuesto (25, a) se observan 5 señales. Un señal a campo alto en 9.9 ppm debida al CH_3 , hacia campo bajo en 20.1 y 50.0 ppm las señales de CH_2- y CH_2 -N respectivamente. La señal del puente $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$ se observa en 49.4 ppm. Una señal hacia campo más bajo en 149.4 ppm sugiere, la presencia de un átomo de carbono cuaternario ($\text{C}_{\text{carbónico}}$), Tabla 6.

Compuesto carbeno-bromo, (25, b)

El espectro de RMN de ^1H para el nuevo compuesto (25, b) en CD_3OD , (Figura 22) muestra cuatro señales principales: desdobladas en dos tripletes asignada la primera al CH_3 - (0.89 ppm) que integra para 3H y la segunda al CH_2 -N (3.11 ppm) que integra para 2H. Una señal desdoblada en un sextuplete asignada al $-\text{CH}_2-$ (1.54 ppm) que integra también para 2H. Para los protones del puente etilénico, se observa un singulete $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$ (3.34 ppm), por ser equivalentes, que integra para 2H, Tabla 5. El patrón de desdoblamiento teórico para cada protón se muestra en el (Figura 23).

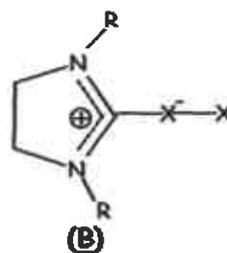
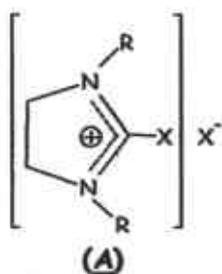
Estos acoplamiento de RMN de ^1H quedan completamente asignados por su espectro de correlación homonuclear COSY (proton-proton correlation spectroscopy), (Figura 24),

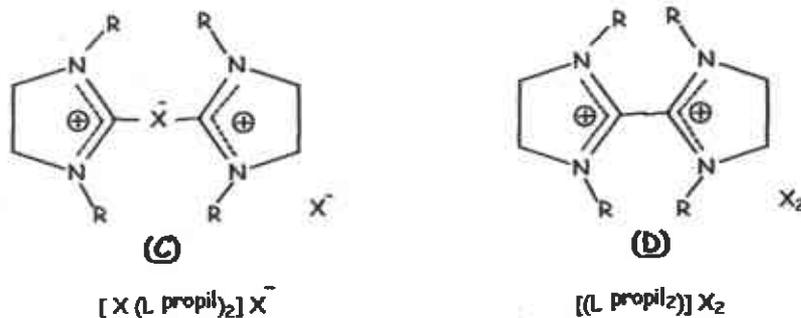
donde se determinan todas las conectividades H-H por las cuales se originan los 2 tripletes CH_3 , $\text{CH}_2\text{-N}$, el sextuplete $\text{-CH}_2\text{-}$ y el singulete $\text{N-(CH}_2)_2\text{-N}$.

De manera similar al compuesto (25, a), se esperan 5 señales para el compuesto (25, b) en su espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CD_3OD (Figura 25). La señal en 11.4 ppm se puede asignar al metilo terminal -CH_3 , hacia campo bajo, en 21.7 ppm, se observa la señal debida al $\text{-CH}_2\text{-}$, la señal del metileno unido directamente al nitrógeno, $\text{CH}_2\text{-N}$, se observa en 46.7 ppm y para el puente etilénico, $\text{N-(CH}_2)_2\text{-N}$, en 43.7 ppm. Una sola señal hacia campo más bajo (163.5 ppm) sugiere la presencia de un átomo de carbono cuaternario $\text{C}_{\text{carbónico}}$, Tabla 6.

La asignación queda completa a través de su espectro de correlación heteronuclear HETCOR, (Figura 26), en el cual es posible identificar los protones que se encuentran unidos a cada átomo de carbono. En especial, este experimento nos muestra claramente que el $\text{C}_{\text{carbónico}}$ no se encuentra acoplado con ningún protón.

Con base en estos resultados, proponemos 4 formulaciones posibles, (A), (B), (C), o (D), para los compuestos (25, a-b).





Es de notar que todas ellas, cumplen con el análisis espectroscópico discutido hasta el momento p, ej., cuatro señales características de la etilendiamina en su espectro de ^1H y cinco señales en su espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, que corresponden al grupo propilo y al anillo de imidazolidino, por lo tanto, es necesario hacer algunas discriminaciones.

Para elucidar si los compuestos (25, a) y (25, b) se encuentran en forma iónica un análisis cualitativo que permita identificar, si es el caso, a los contra iones I^- y Br^- resulta útil. Para esto, hemos utilizado una reacción conocida para la identificación de halógenos⁴⁰. Cuando una muestra de (25, a) o (25, b) se tratan con una disolución de nitrato de plata (AgNO_3)/etanol inmediatamente se forma un precipitado de color amarillo en el caso de $\text{AgI}\downarrow$ y un precipitado amarillo pálido para $\text{AgBr}\downarrow$, ambos son insolubles en ácido nítrico diluido lo cual, indica que iones haluro se encuentra presentes en la muestra.

Para corroborar la naturaleza iónica de los compuestos (25, a) y (25, b), decidimos evaluar su conductividad molar en disoluciones 10^{-3}M de cada uno de ellos en un disolvente prótico con alta constante dieléctrica, como el MeOH^{41} , para así encontrar el tipo de electrolito al cual pertenecen: 1:1 o 2:1 como sugieren las formulaciones (A)-(D). Los intervalos para la conductividad molar (Λ_m) para electrolitos 1:1 y 1:2 son $80\text{-}115$ y $160\text{-}220\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}\text{ ohm}^{-1} = (\mu\text{s})$ respectivamente. Tabla 7.

Los resultados de conductividad de la disolución $10^{-3}M$ en MeOH de los nuevos compuestos (25, a) y (25, b) también, nos conduce a concluir que tenemos compuestos de naturaleza iónica y corresponden a electrolitos 1:1. La conductividad molar para el compuesto (25, a) es $\Lambda_M = 80.9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ ohm}^{-1}$ y para el compuesto (25, b) es $\Lambda_M = 86.6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ ohm}^{-1}$, Tabla 7. Los valores de conductividad molar (Λ_M) se encuentran en el intervalo de electrolitos 1:1 en MeOH, $80-115 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ ohm}^{-1} = (\mu S)$.

Con estas evidencias analíticas, en primera instancia, podemos concluir que:

1. Por RMN de 1H , tenemos el ligante L^{propil} (22) dentro de la molécula de nuestros compuestos.
2. Por RMN de $^{13}C\{^1H\}$, tenemos un átomo de carbono carbénico en la molécula de nuestros compuestos sin acoplar a hidrógeno.
3. El análisis químico cualitativo indica la naturaleza iónica de los compuestos preparados.
4. Las medidas de conductividad, confirman el punto anterior e indican, una composición de electrolitos 1:1.

Sin embargo, aun, no podemos diferenciar entre las estructuras (A)-(D) propuestas.

Ya hemos mencionado, en el capítulo uno, que una de las herramientas más útiles en la caracterización de carbenos es la resonancia magnética nuclear de $^{13}C\{^1H\}$ por lo cual un análisis más detallado de estos resultados es necesario.

En los Figuras 21 (pag. 66) y 25 (pag. 70) se muestran los espectros de $^{13}C\{^1H\}$ para los compuestos (25, a) y (25, b) respectivamente. Como se mostró anteriormente (pag. 5) para carbenos del tipo $:C(X)Y$, (3) donde los sustituyentes X y/o Y son heteroátomos como N se predice, de acuerdo al modelo de enlace valencia (pag. 6) una carga positiva sobre el átomo de carbono carbénico, $C_{carbénico}$ con lo cual, la asignación de la señal a campo más bajo en 149.4 ppm

para el compuesto (25, a) y en 163.5 ppm para el compuesto (25, b) debida a la presencia del átomo de carbono carbénico es congruente. La diferencia en desplazamientos químicos entre estos dos compuestos sugiere que el átomo de $C_{\text{carbénico}}$ se encuentra unido a un sustituyente distinto en cada caso con lo cual, la estructura (D) propuesta queda descartada.

En halogenuros de alquilo y arilo p. ej., yodobenceno y bromobenceno los desplazamientos químicos para el átomo de carbono unido directamente al halógeno sigue el orden: 94.4 ppm y 122.4 ppm respectivamente lo que refleja la influencia del halógeno en la resonancia de estos núcleos. En este sentido, nuestros resultados siguen la misma tendencia, (25, a) 149.3 ppm y (25, b) 163.5 ppm y las formulaciones probables para (25, a) y (25, b) son (A), (B) o (C).

En la literatura se encuentra reportado el desplazamiento químico (δ ppm) para la señal del $C_{\text{carbénico}}$ en un compuesto similar al de la estructura (A)²³, tetrafenil borato de 2-yodo-1,3-dimesitilimidazolio y aparece en 107 ppm, por comparación podemos decir que esta estructura no es la forma como se encuentran acomodados los átomos en nuestros compuestos.

Lo mismo ocurre para el desplazamiento (δ ppm) reportado para el compuesto (B), yoduro de 1,3-dietil-2-yodo-4,5-dimetilimidazolio, la señal para el $C_{\text{carbénico}}$ aparece en 99.74 ppm, por lo que, también, podemos descartar esta estructura⁴².

Con estas otras evidencias analíticas, ahora concluimos que:

1. Por RMN de ^1H , el aminor ((21), R=propil) se modificó para dar paso al ligante L^{propil} [(Propil)NCH₂CH₂(Propil)N:], (22), y que se encuentra dentro de la molécula de nuestros compuestos.
2. Por el análisis químico cualitativo, los nuevos compuestos carbeno-halógeno son iónicos.
3. Por las medidas de conductividad molar, la composición de los compuestos es de electrolitos 1:1.

4. Por RMN de ^{13}C , el átomo de carbono carbénico se encuentra unido directamente a un átomo de halógeno en forma distinta al enlace que se presenta en los compuestos (A) y (B).

Como hemos visto, las estructuras (A)-(D) propuestas muestran resultados espectroscópicos similares. Hasta aquí hemos descartado a las estructuras (A), (B) y (D). Aún así un análisis más de cercano de las estructura (A)-(C) revela que estas difieren en su contenido elemental y por lo tanto en su masa.

En el espectro de masas para el compuesto Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), (Figura 27) se observan picos atribuibles a la pérdida inicial de unidades correspondientes a m/z = ion molecular [M^+ 561] y la pérdida sucesiva de dos átomos de yodo [M^+-X 435] [M^+-2X 308].

El espectro de masas para el compuesto Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), (Figura 28), aunque no se observa el ion molecular, muestra claramente el pico correspondiente a la pérdida de dos átomos de bromo [M^+-X 388] [M^+-2X 308].

Con esta información que proporciona la espectroscopía de masas, podemos descartar definitivamente a las estructuras (A) y (B) ($PM(A)=(B)= 407.8$ g para $X= I$ o $PM= 313.8$ para $X= Br$), y proponemos, que nuestro compuesto se encuentra como un bis-(carbeno)-halógeno de estructura (C), $[X(L^{propil})_2]X^-$, (25.a) $[(C_3H_7NCH_2CH_2(C_3H_7)NC)_2I] I^-$ y (25.b) $[(C_3H_7NCH_2CH_2(C_3H_7)NC)_2Br] Br^-$.

Los resultados del análisis por espectroscopia vibracional de estos compuestos, (25.a) y (25.b), es muy similar, Tabla 8. En sus espectro de infrarrojo se pueden identificar las bandas características para el grupo propilo, $\nu(CH_3)$ 2954, 2854 cm^{-1} , $\nu(CH_2)$ 2731.2 cm^{-1} y una banda de absorción $\nu(CN_2)$ en 1516.4 cm^{-1} , característica de en estos compuestos carbeno N-heterociclicos²⁹, (Figura 29).

Las propiedades físicas de los compuestos 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino,(aminal), (21), Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), (25, a) y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno). (25, b) se muestran en la **Tabla 9.**

Tabla 5. Información espectroscópica RMN de ^1H para los nuevos compuestos Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), $[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-$, (**25, a**)^a y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$, (**25, b**)^b.

Compuesto	N-(CH ₂) ₂ -N	-CH ₂ -N	-CH ₂ -	CH ₃ -
$[\text{Propil-NHCH}_2]_2^1$	2.72 (s, 4H)	2.57 (t, 4H)	1.49 (sx, 4H)	0.91 (t, 6H)
$[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-^a$	4.44 (s, 4H)	3.67 (t, 4H)	1.80 (sx, 4H)	1.07 (t, 6H)
$[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-^b$	3.34 (s, 4H)	3.11 (t, 4H)	1.54 (sx, 4H)	0.89 (t, 6H)

¹ Para comparar, ^a y ^b Desplazamientos químicos δ en ppm relativos a SiMe_4 como referencia interna en CD_3OD ; 300.2 MHz. Abreviaturas: s: singlete; t: triplete, m: multiplete; sx: sextuplete.

Tabla 6. Información espectroscópica de RMN de ^{13}C (^1H) para los nuevos compuestos Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), $[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-$, (25, a)^a y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$, (25, b)^b.

Compuesto	N-(CH ₂) ₂ -N	-CH ₂ -N	-CH ₂ -	CH ₃ -	C carbónico
$[\text{Propil-NHCH}_2]_2$ ¹	49.1	51.3	22.8	11.3	
$[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-$ ^a	49.4	50.0	20.1	9.9	149.4)
$[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$ ^b	43.7	46.7	21.7	11.4	163.5

¹ Para comparar, ^a y ^b Desplazamientos químicos δ en ppm relativos a CD₃OD como referencia interna; 75.5 MHz.

Tabla 7. Conductividad molar, (Λ_m) para los nuevos compuestos Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), $[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-$, (25, a) y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$, (25, b).

Compuesto	Conductividad (μs)
$[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-$ ^b	80.9
$[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$ ^b	86.6

^a y ^b Valores obtenidos para electrolitos 1:1. Disoluciones 10^{-3}M en MeOH. Conductividad molar (Λ_m) de electrolitos 1:1 en MeOH, $80-115 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ ohm}^{-1} = \mu\text{s}$.

Tabla 8. Información Espectroscópica de Infrarrojo de los nuevos compuestos Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), $[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-$, (25. a) y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$, (25. b).

Compuesto	CH_3-	$-\text{CH}_2-$	CN_2
$[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-$ ^a	2954, 2854	2731.2	1516.4
$[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$ ^a	2958, 2849	2725.8	1519.2

^aFrecuencia de absorción $\nu(\text{cm}^{-1})$. Emulsión en nujol, ventana de KBr

Tabla 9. Propiedades físicas de los nuevos compuestos 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino,(aminal), **(21)**, Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), $[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-$, **(25, a)** y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$, **(25, b)**.

Compuesto	Propiedades	Rendimiento
$[\text{C}_3\text{H}_7\text{NC}_2\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NCNMe}_2(\text{H})]$	Líquido denso amarillo, muy sensible	1.43 g, 60 %
$[\text{I}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{I}^-$	Sólido blanco opaco	0.46 g, 82.3 %
$[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$	Líquido amarillo pálido	0.33 g, 71.4 %

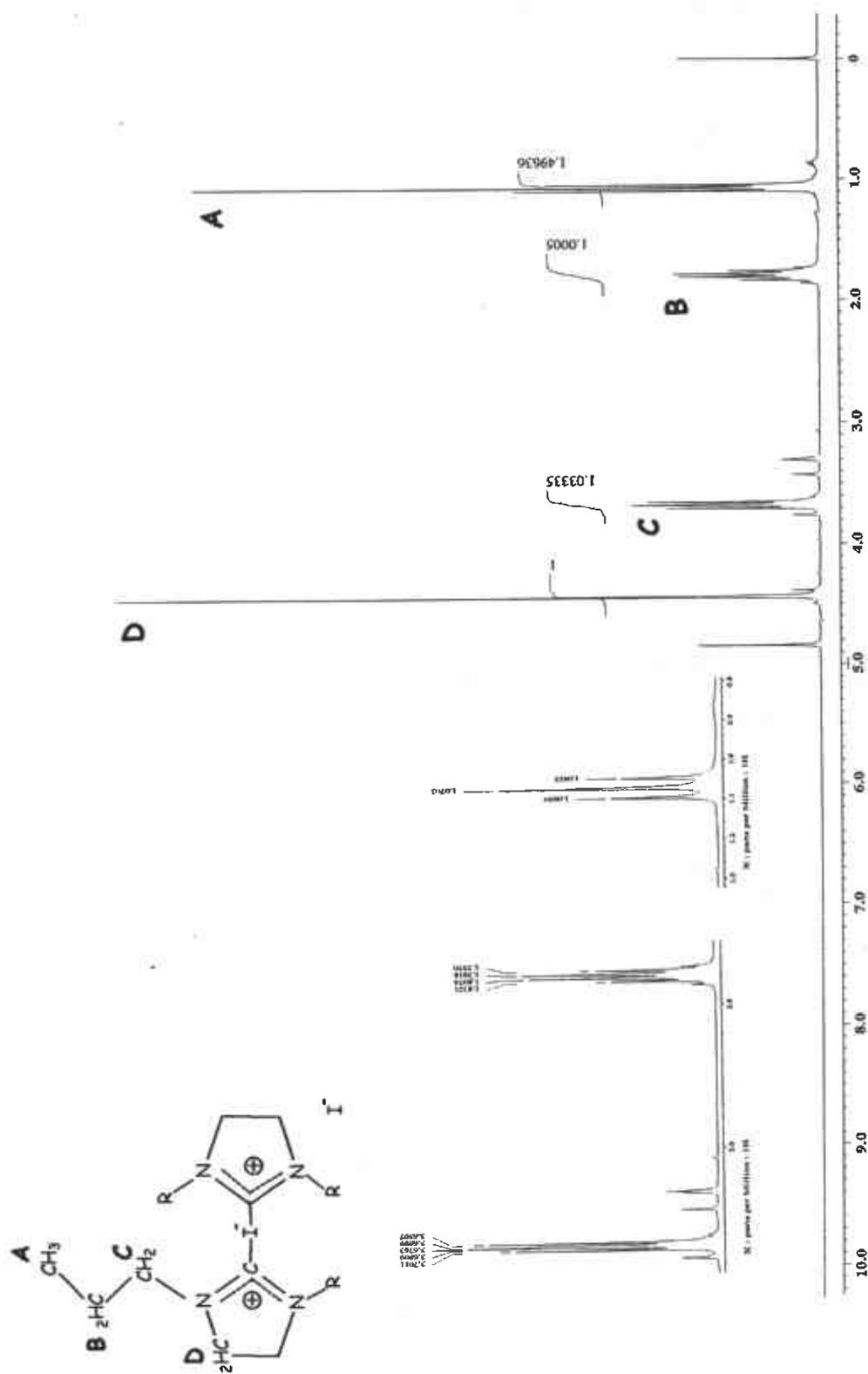


Figura 19 . Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{I}(\text{L}^{\text{propyl}})_2]\text{I}$, (25, a) en CD_3OD ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 300.2 MHz; 25°C .

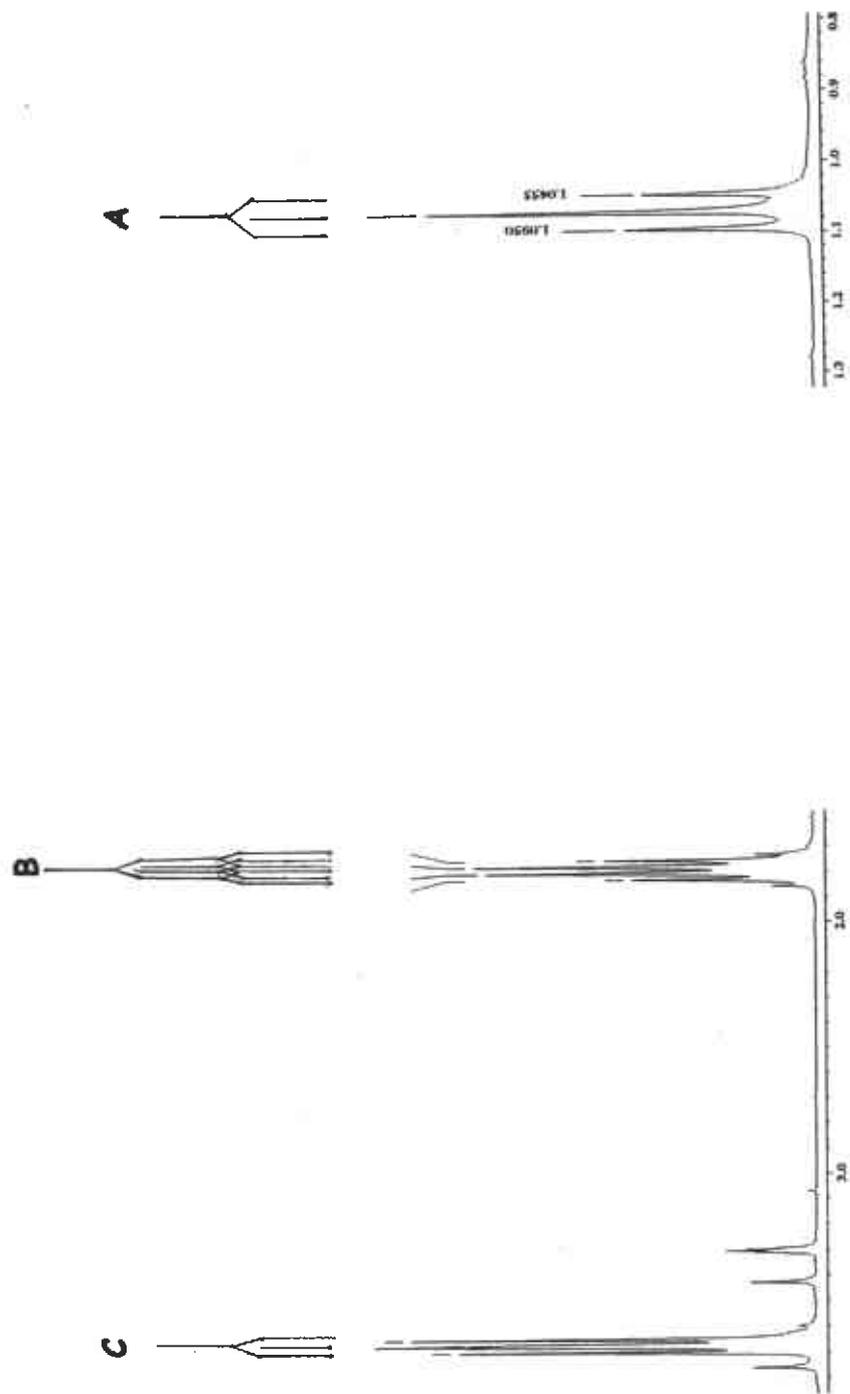


Figura 20. Patrón de desdoblamiento teórico para los protones del compuesto $[I(L^{propil})_2]I$, desplazamiento químico δ en ppm. D 4.44 (singulete) no se muestra.

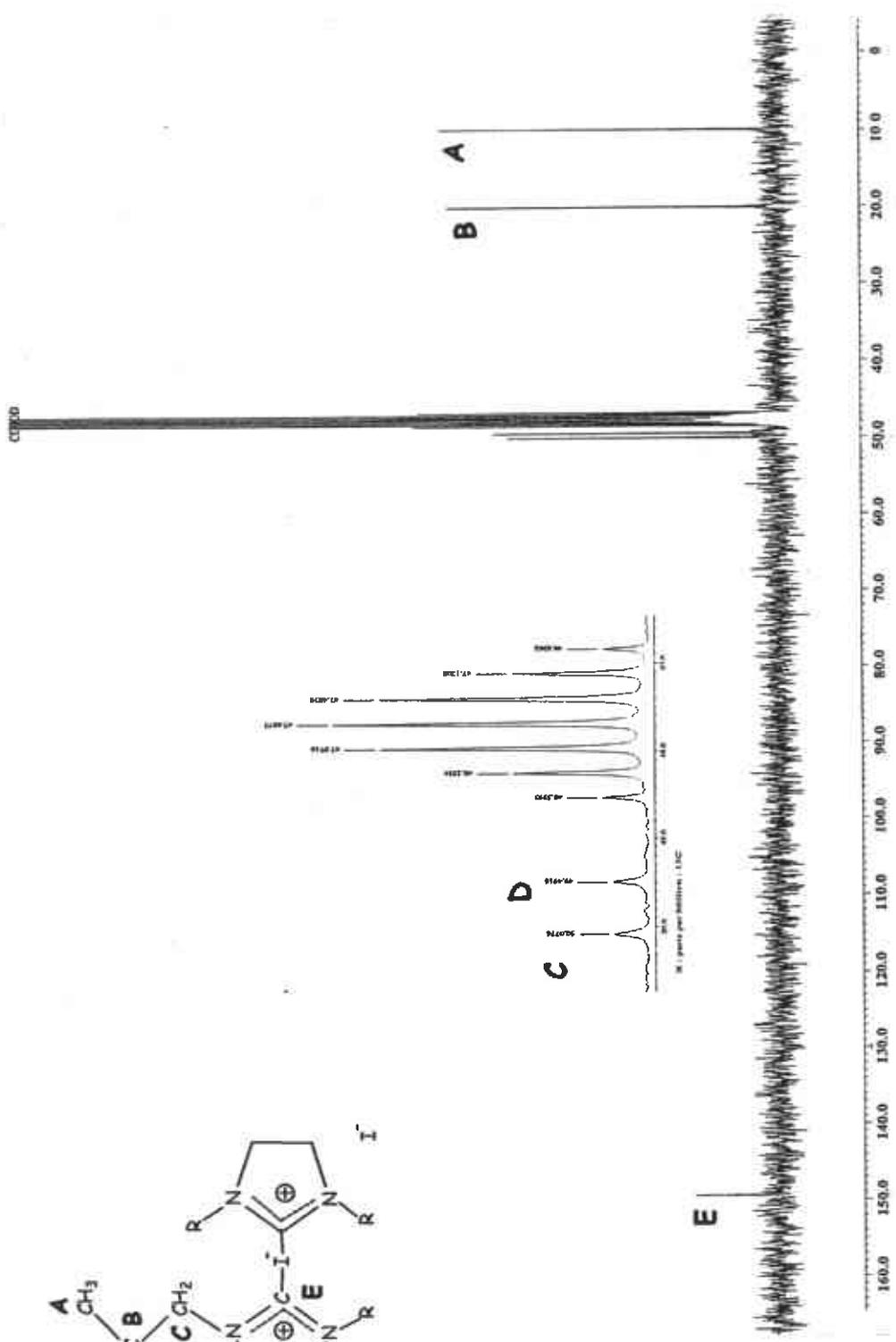


Figura 21 . Espectro de RMN de ¹³C(1H) del compuesto [I(L^{propil})₂]⁺, (25, a) en CD₃OD; 75.5 MHz; 25°C.

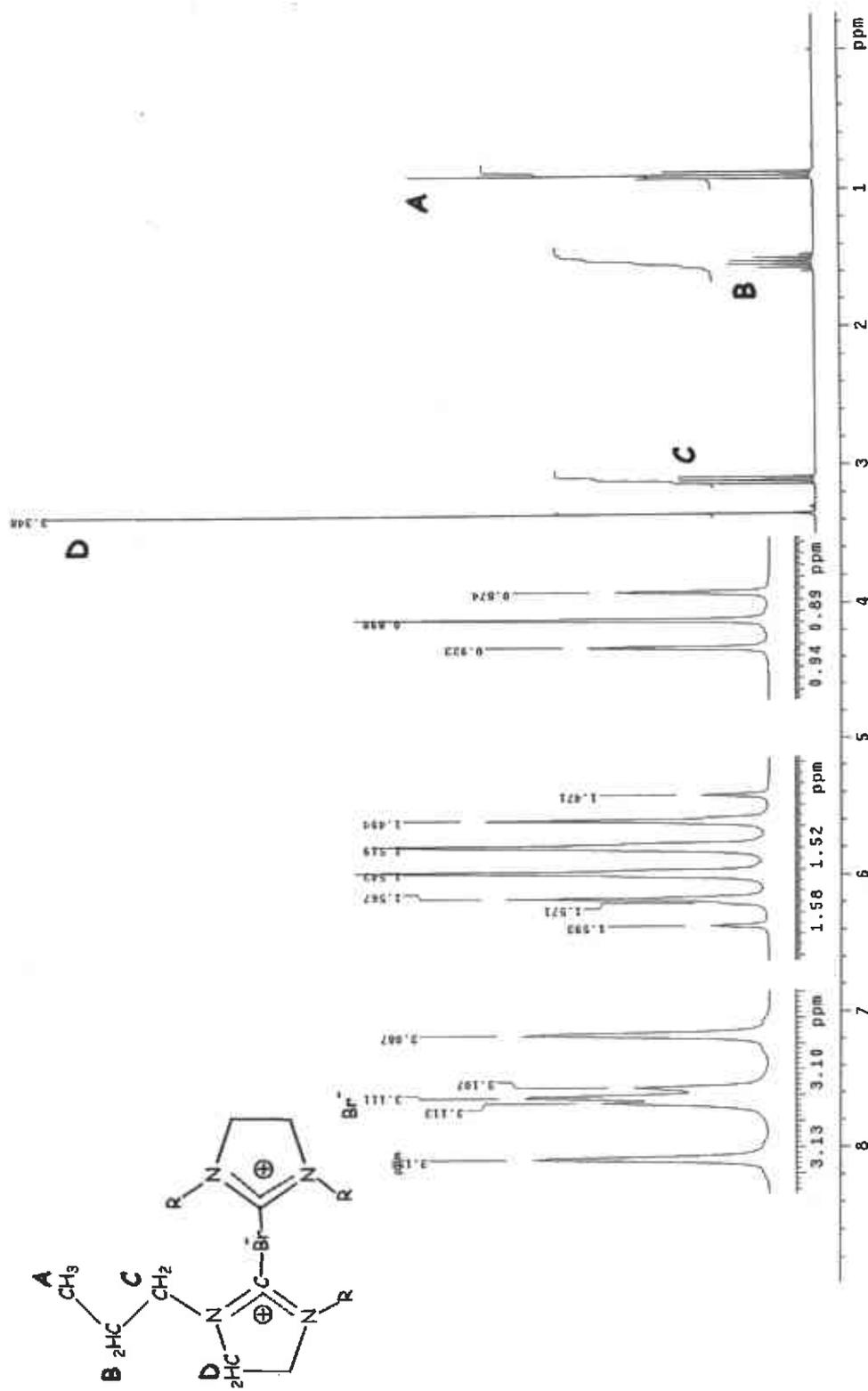


Figura 22 . Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$ (25, b) en CD_3OD ; $\text{SiMe}_4 = 0$; 300.2 MHz; 25°C .

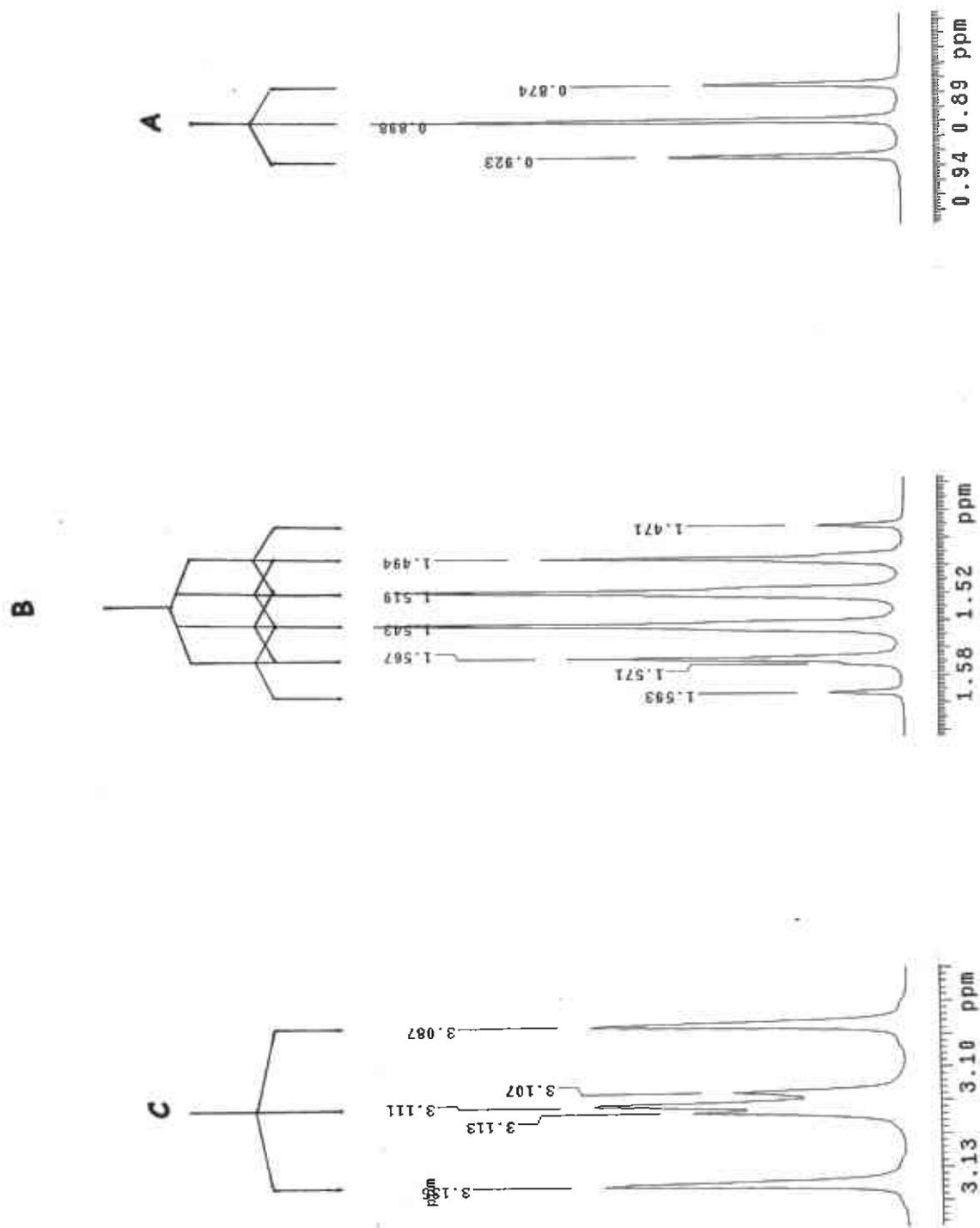


Figura 23. Patrón de desdoblamiento teórico para los protones del compuesto $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$, desplazamiento químico δ en ppm. D 3.34 (singulete) no se muestra.

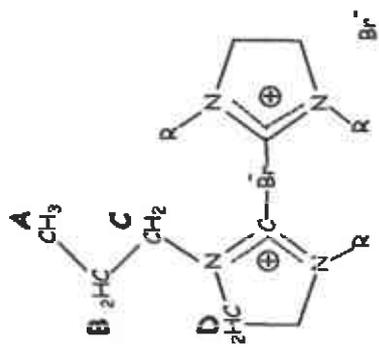
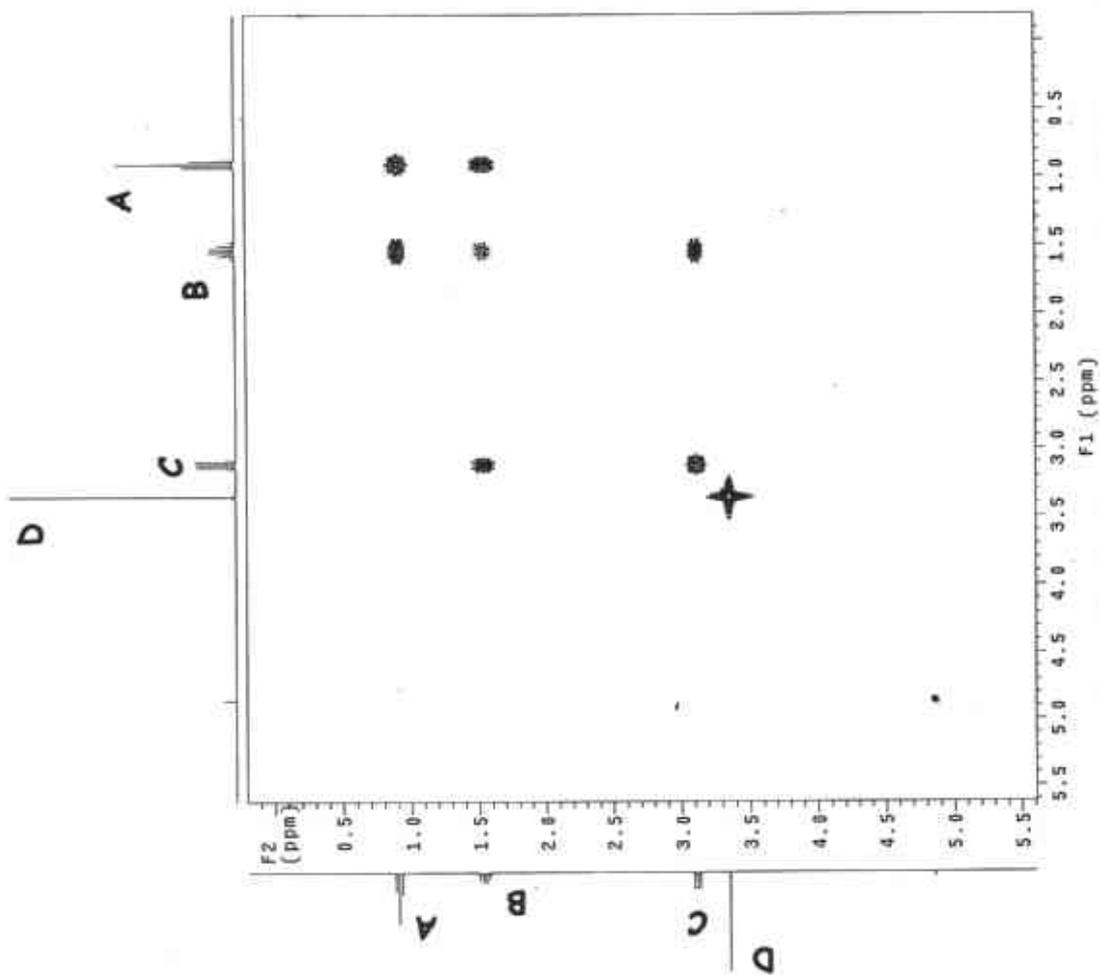


Figura 24 . Espectro COSY del compuesto $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^-$, (**25**, **b**) en $\text{CD}_3\text{OD}; \text{SiMe}_4=0$; 300.2 MHz; 25°C.

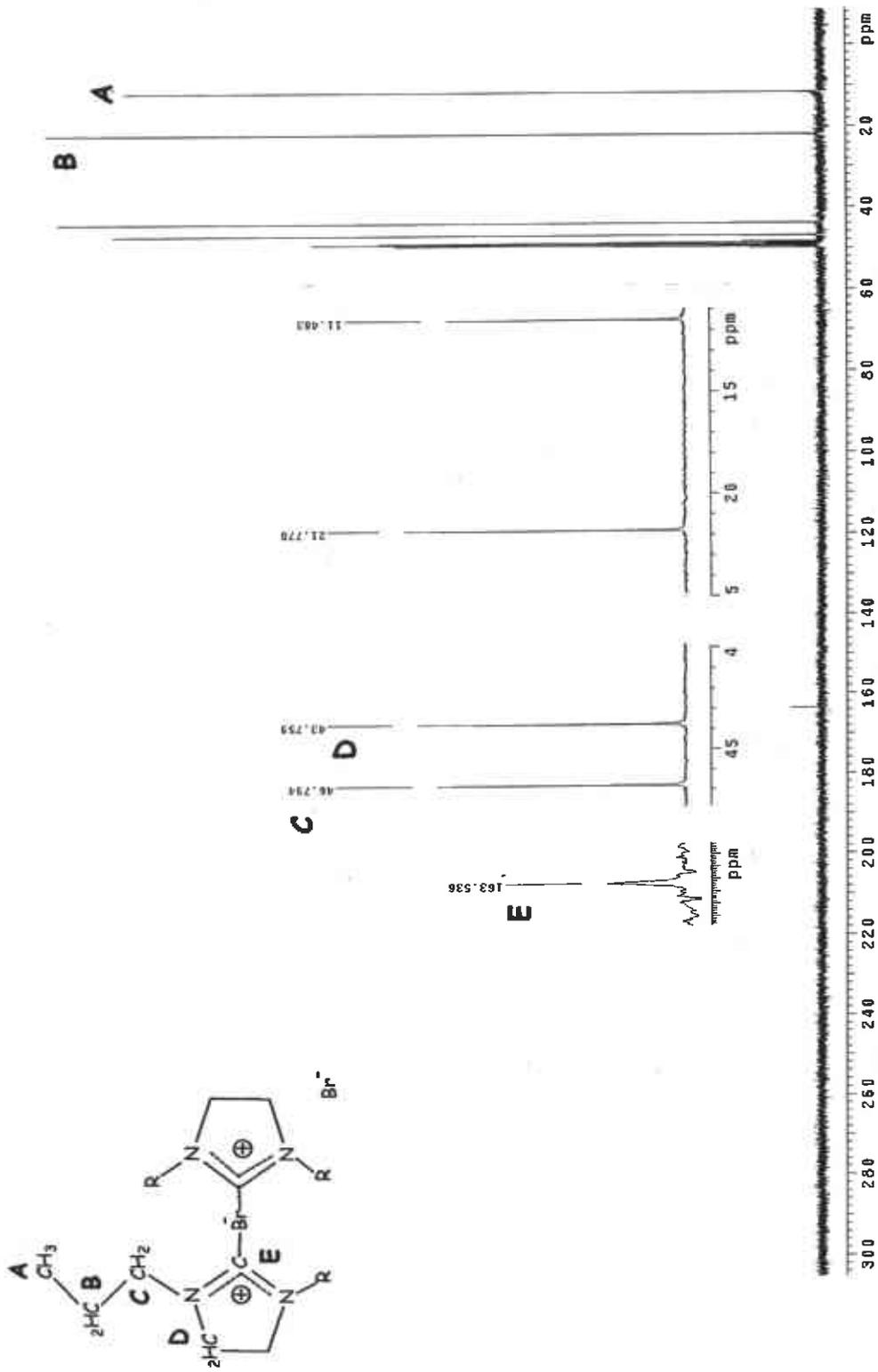


Figura 25 . Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propyl}})_2]\text{Br}^-$, (25, b) en CD_3OD ; 75.5 MHz; 25°C.

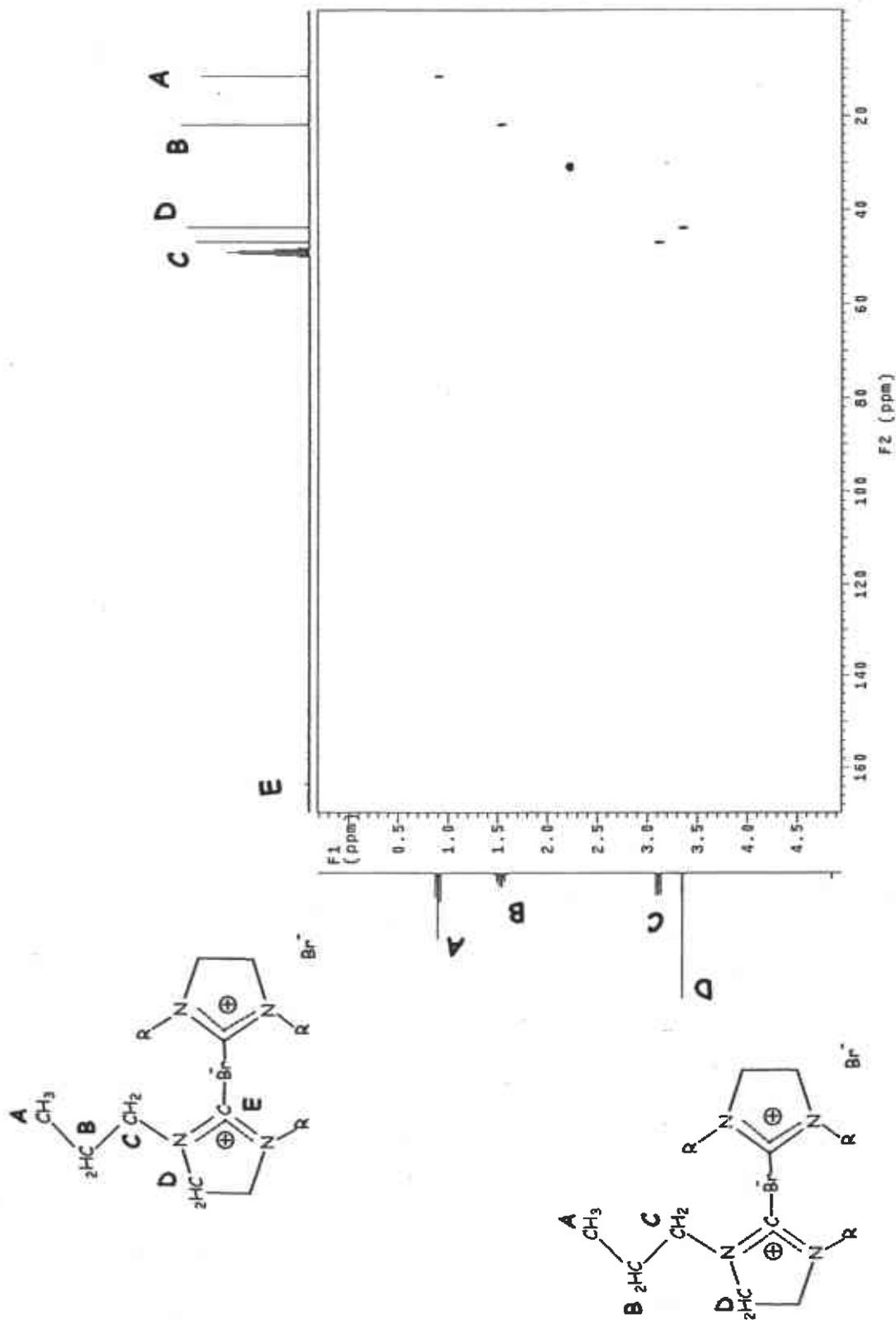


Figura 26 . Espectro de HETCOR del compuesto $[\text{Br}(\text{L}^{\text{propil}})_2]\text{Br}^+$, (**25**, **b**) en CD_3OD ; 300.2 MHz ^1H ; 75.5 MHz ^{13}C (^1H); 25°C.

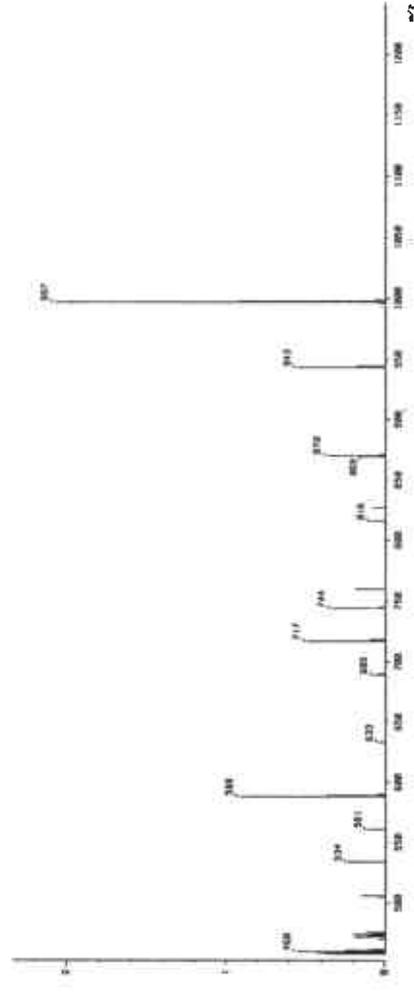
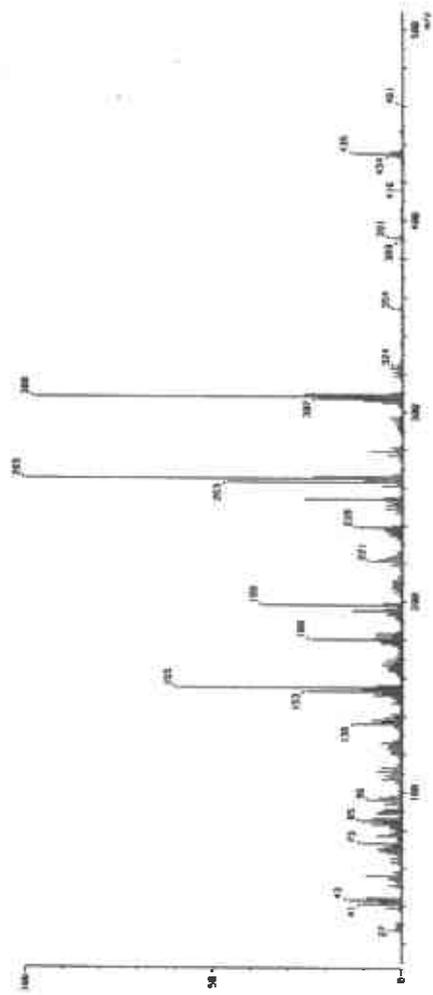
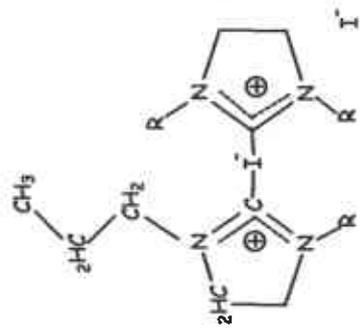


Figura 27. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto $[I(L^{propil})_2]I^-$, $m/z: [M^+ - Br] 435, [M^+ - 2Br] 308$.

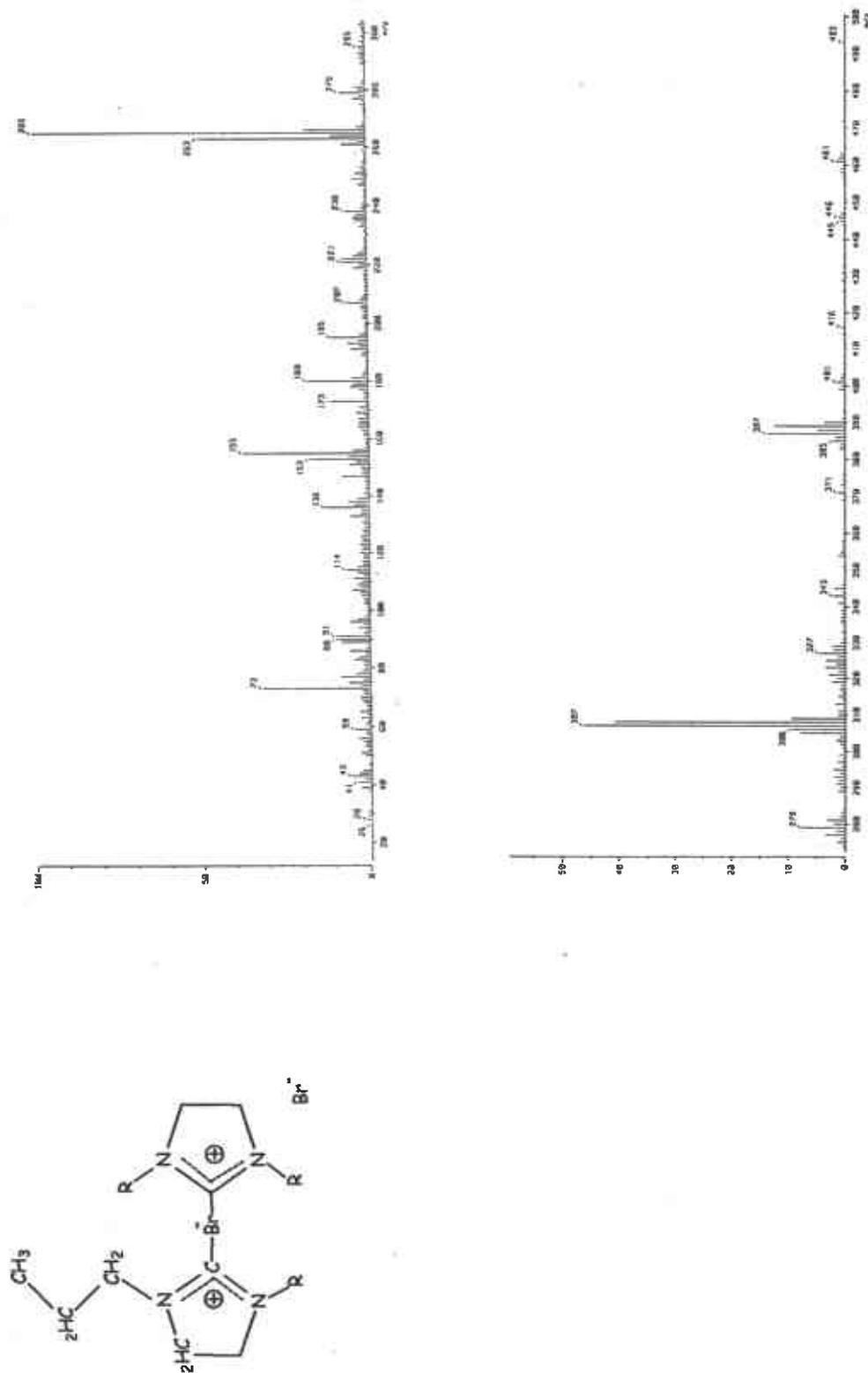


Figura 28. Espectro de masas (FAB⁺) del compuesto $[\text{Br}(\text{L}^{\text{prop}})_2]\text{Br}^-$, $m/z: [\text{M}^+] 468$, $[\text{M}^+ - \text{Br}] 388$, $[\text{M}^+ - 2\text{Br}] 308$.

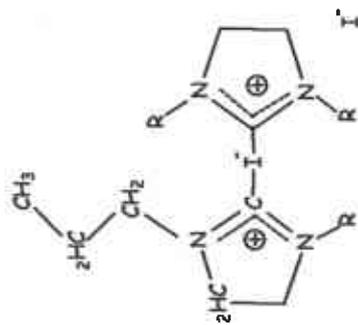
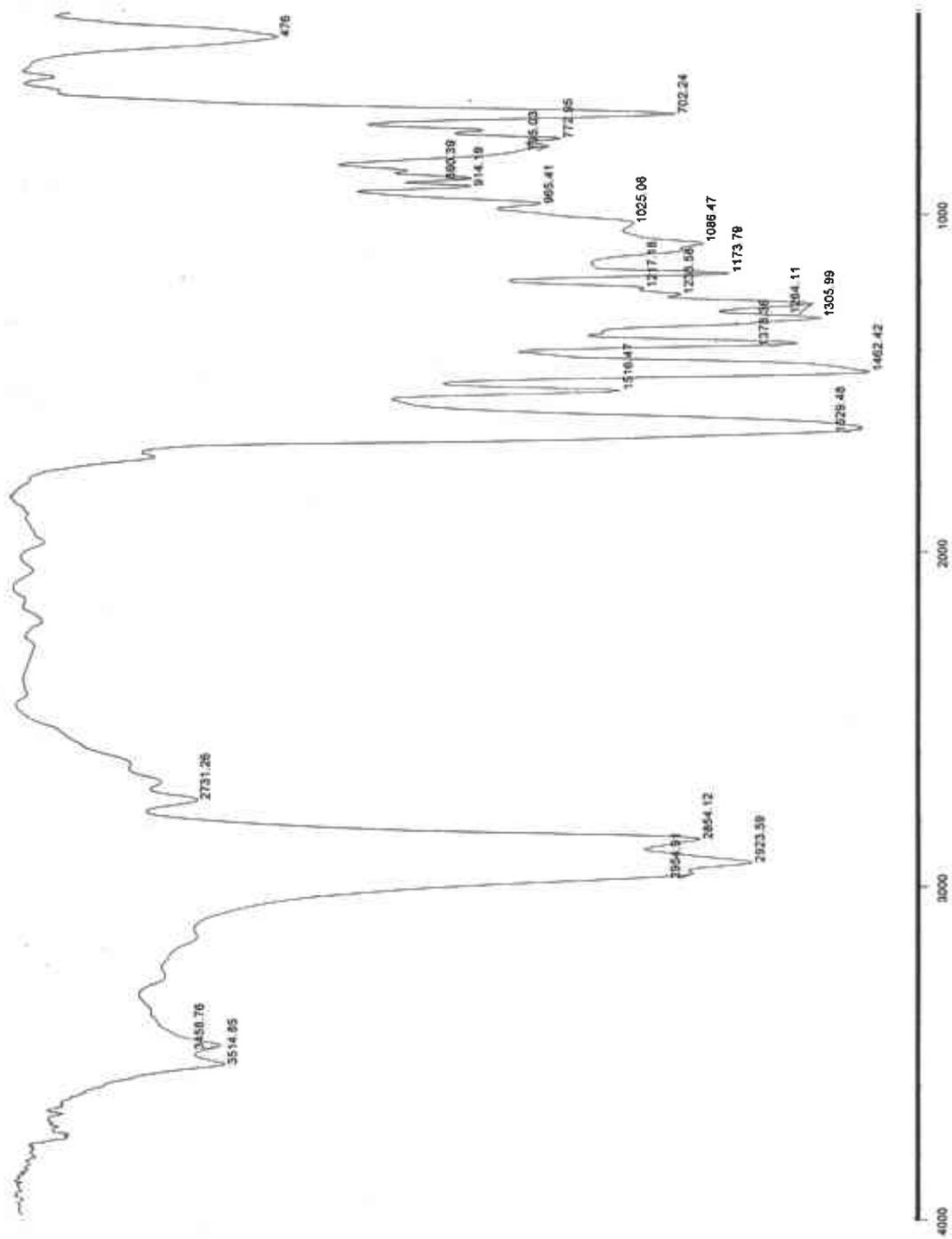


Figura 29. Espectro de IR (4000-600 cm⁻¹) del compuesto [I(L^{propil})₂]I⁺ (25, a) en Nujol.

C ONCLUSIONES

Se han sintetizado exitosamente tres α,β -di(alquil)etilendiaminas por un método alternativo.

Una de las diaminas preparadas en este trabajo con rendimiento 78%, N, N'-bis(dodecil)etilendiamina, no ha sido preparada por este procedimiento.

Los resultados obtenidos sugieren que bajo esta técnica es posible obtener etilendiaminas N, N'-disustituidas de cadena larga las cuales podrían ser útiles en otras aplicaciones como por ejemplo: surfactantes.

Con la ruta general de síntesis propuesta ([23], Esquema 3) se obtuvieron dos compuestos carbeno-halógeno: Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), (25, a) y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), (25, b).

En este sentido, exitosamente hemos aplicado una metodología novedosa para la síntesis de compuestos bis-carbeno-halógeno contribuyendo al conocimiento de la Química de carbenos N-Heterocíclicos saturados.

En el transcurso de la investigación, técnicas espectroscópicas como RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ resultaron herramientas útiles para caracterizar la presencia del ligante L^{propil}, pero, sin lugar a dudas el sencillo análisis cualitativo empleado resultó de gran ayuda para establecer su carácter iónico, la espectroscopía de masas claramente mostró la naturaleza de los nuevos compuestos como bis-carbenos.

Hemos mostrado que la espectroscopía de RMN de ^1H , para cada compuesto carbeno-halógeno: Yoduro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-yodoilideno), (25, a) y Bromuro de bis-(1,3-dipropilimidazolidin-2-bromoilideno), (25, b) es esencialmente idéntica, lo cual sugiere que el anión no juega un papel importante en el enlace $10e-X-2c$. Lo mismo sucede con RMN de ^{13}C (^1H), los compuestos tienen un comportamiento similar en los desplazamientos del grupo propilo y del puente etilénico, no así, en el desplazamiento de la señal del $C_{\text{Carbénico}}$, para el bis(carbeno-yodo), $C_{\text{Carbénico}} \delta$ (ppm) es 149.4 y para el bis(carbeno-bromo), $C_{\text{Carbénico}} \delta$ (ppm) es 163.5. Lo cual se explica si consideramos que el átomo de carbono carbénico se encuentra unido a átomos distintos de halógeno.

R

REFERENCIAS

1. Hoffmann, R. *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 555.
2. Miller, S. A. *J. Chem. Soc.*, 1952, 632.
3. Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 3254.
4. Öfele, K.; Kreiter, C. G. *Chem. Ber.*, 1972, 105, 529.
5. Schonherr, H. J.; Wanzlick, H. W. *Chem. Ber.*, 1970, 103, 1037.
6. Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 361.
7. Kuhn, N.; Kratz, T.; Henkel, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, 1778.
8. March, J. *Advanced Organic Chemistry*. Fourth Edition. John Wiley & Sons. 1995. Chapter 5. La multiplicidad de espín se calcula a través de la expresión $2S+1$ =multiplicidad, donde S es el espín total para todos los electrones. Para un par de electrones, el espín del primer electrón se le asigna arbitrariamente el valor de $+1/2$, mientras que al segundo el de $-1/2$. Para todo par electrónico $S= 1/2 + (-1/2)= 0$
9. Öfele, K. *J. Organomet. Chem.*, 1968, 80, 154.
10. Herrmann, W. A.; Gooben, L. J.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.*, 1997, 547, 357.
11. Gridnev, A. A.; Mihaltseva, I. M. *Synth. Commun.*, 1994, 24, 1547.
12. Chan, B. K. M.; Chang, N. H.; Grimmett, M. R. *Aust. J. Chem.*, 1977, 30, 2005.
13. Öfele, K. *J. Organomet. Chem.*, 1968, 12, 42.
14. Wanzlick, H. W.; Schonherr, J. H. *Angew. Chem.*, 1968, 80, 154
15. Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.*, 1988, 358, 185; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 2172; Hitchcock, M. F.; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1978, 826.
16. Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J. P.; Melder, K.; Brode, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1995, 34, 1021.

17. Kunh, N.; Kratz, T., *Synthesis*, **1993**, 561
18. Wolfgang, A.H. *Angew Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1291.
19. Wanzlick, H. W.; Schikora, E. *Angew. Chem.*, **1960**, *72*, 494.
20. Arduengo, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11027.
21. Duhamel, L., in Patai, "The chemistry of Functional Groups, Supplement F", Pt. 2, p. 849, Wiley, New York 1982.
22. Chamizo, J. A; Morgado, J. *Transition Metal Chemistry*, **2000**, *25*, 161.
23. Arduengo, A. J. ; Kline, M.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9704.
24. Cardin, D. J.; Çetinkaya, B.; Lappert, M. F. *Chem. Rev.*, **1972**, *72*, 545.
25. Isobe, T.; Ishikawa, T. *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 6984.
26. Isobe, T.; Ishikawa, T. *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 5832.
27. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1263.
28. Petz, W. *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *172*, 415.
29. Ing, H.; Manske, R. *J. Chem. Soc.*, **1926**, 2348.
30. Wanzlick, H. W.; Schikova, E. *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 2389.
31. Becker, P.; White, M. A.; Bergman, R. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5676.
32. Jung, S.; Kohn, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2931.
33. Fazio, M. J. *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 4889.
34. Oi, R.; Sharpless, K. B. *Tetrahedron Letters*, **1991**, *32*, 999.
35. Asaro, M. F.; Nakayama, I.; Wilson, R. B. *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 778.
36. Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Harlow, R. L. Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
37. (a) Arduengo, A. J. ; Kline, M.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9704. (b) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9724. (c) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1541. (d) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Davidson, F.; Harlow, R. *J. Organomet Chem.* **1993**, *462*, 13. (e) Arduengo, A. J.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C.; Davidson, F. *Organometallics*. **1993**, *12*, 3405. (f) Kuhn, N.; Bohnen, H.; Kreutzberg, J.; Bläser, D.; Boese, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1136. (g) Kuhn, N.; Kratz, T.; Henkel, G. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1778. (h) Kuhn, N.; Henkel, G.; Kratz, T. *Chem. Ber.*, **1993**, *126*, 2047. (i) Kuhn, N.; Henkel, G.; Kratz, T.; Kreutzberg, J.; Boese, R.;

- Maulitz, A. H. *Chem. Ber.* 1993, 126, 2041. (j) Arduengo, A.; Tamm, M.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 3625. (k) Arduengo, A.; Gamper, S. F.; Calabrese, J. C.; Davison, F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 4391. (l) Arduengo, A.; Tamm, M.; McLain, S. J.; Calabrese, J. C.; Davison, F.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116, 7927. (m) Schumann, H.; Glanz, M.; Winterfeld, J.; Hemling, H.; Kuhn, N.; Kratz, T. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1733. (n) Kuhn, N.; Bohnen, H.; Bläser, D.; Boese, R.; Maulitz, A. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2283. (o) Arduengo, A.; Gamper, S. F.; Tamm, M.; Calabrese, J. C.; Davison, F.; Craig, H. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 572. (p) Arduengo, A.; Calabrese, J. C.; Cowley, A. H.; Dias, H. V. R.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Riegel, B. *Inorg Chem.* (q) Arduengo, A.; Dias, H. V. R.; Calabrese, J. C. *Chem. Lett.*, 1997, 143. (r) Arduengo, A.; Krafczyk, R.; Marshall, W.; Schmutzler, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 3381.
38. Boon W. R. *J. Chem. Soc.*, 1947, 307.
39. Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Chamizo, J.; Hitchcock, P.; Küçübay, H.; Lappert, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1998, 1, 2047.
40. Shriner, R. L.; Fuson, R. C.; Curtin, D. Y.; Morrill, T. C., *The systematic Identification of Organic Compounds*, 6th ed. New York. Wiley, 1980.
41. R. J. Angeleci. *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*. W. B. Saunders. Philadelphia. 1977 p. 231.
42. Arduengo, A.; Tamm, M.; Calabrese, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 3625.