

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DICLORO(1,3-DIPROPILIMIDAZOLIDIN-2-ILIDENO)(TRIETILFOSFINA) PALADIO (II) Y DICLOROBIS(1,3-DIPROPILIMIDAZOLIDIN-2-ILIDENO) PALADIO (II)

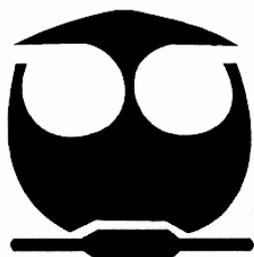
T E S I S

que para obtener el título de :

Q U Í M I C A

p r e s e n t a :

MARÍA DE JESÚS ZÚÑIGA GONZÁLEZ



MÉXICO, D. F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

| | |
|---------------|---|
| Presidente | PROF: MARTHA RODRÍGUEZ PEREZ |
| Vocal | PROF: MARIA DE LAS MERCEDES MARGARITA MEIJUEIRO MOROSINI |
| Secretario | PROF: JORGE MORGADO MORENO |
| 1er. Suplente | PROF: JOSÉ MARTÍN ENRIQUE CARRETO CORTÉS |
| 2º. Suplente | PROF: MARÍA KENIA ZAMORA ROSETE |

Sitio en donde se desarrollo el tema:

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 del tema



Dr. JORGE MORGADO MORENO

Sustentante



MARÍA DE JESÚS ZÚÑIGA GONZÁLEZ

HIJO MÍO CONSAGRATE AL ESTUDIO DESDE TU JUVENTUD, Y HASTA CUANDO TENGAS BLANCOS TUS CABELLOS. PROGRESARAS EN LA SABIDURÍA. QUE SEA COMO UN VERDADERO TRABAJO, IGUAL COMO EL DEL LABRADOR O SEMBRADOR; CULTÍVALA Y GUARDA SUS FRUTOS EXCELENTES. EL CULTIVARLA TE ACARRREARA PREOCUPACIONES, PERO PRONTO GOZARÁS DE SUS FRUTOS.

LA SABIDURÍA LES PARECE A LOS IGNORANTES UNA PERSONA MUY SEVERA; EL QUE NADA PIENSA NO PERSEVERA EN ELLA. ES PARA ÉL UNA CARGA PESADA, UNA PRUEBA DIFÍCIL, Y PRONTO LA TIRARÁ.

ACÉRCATE A ELLA CON TODA TU ALMA, Y PON TODO TU EMPUEÑO EN SEGUIR SUS CAMINOS. LÁNZATE TRAS SUS HUELLAS, BÚSCALA Y SE DARÁ A CONOCER; CUANDO LA TENGAS, NO DEJES QUE SE VAYA. POR QUE AL FIN ENCONTRARÁS EN ELLA TU DESCANSO Y SERÁ TU ALEGRIA.

SI TÚ QUIERES, HIJO MÍO, LLEGARÁS A SER INSTRUIDO; SI TE APLICAS, SE ABRIRÁ TU ESPÍRITU. SI QUIERES ESCUCHAR APRENDERÁS.

(ECCLESIASTICO 6, 18-33)

TODO TIENE SU TIEMPO, Y TODO LO QUE SE QUIERE DEBAJO DEL CIELO TIENE SU HORA.

AQUELLO QUE FUE, YA ES; Y LO QUE HA DE SER, FUE YA; Y DIOS RESTAURA LO QUE PASÓ.

ASÍ PUES, HE VISTO QUE NO HAY COSA MEJOR PARA EL HOMBRE QUE ALEGRARSE DE SU TRABAJO, POR QUE ESTA ES SU PARTE; ¿QUIÉN LO LLEVARÁ PARA QUE VEA LO QUE HA DE SER DESPUÉS DE ÉL?.

(ECCLESIASTÉS 3; 1,15,22)

GRACIAS SEÑOR, POR TODO LO VIVIDO, EN ESTA ETAPA DE MI VIDA.

GRACIAS POR LAS DIFICULTADES QUE SE ME PRESENTARON.

GRACIAS POR LAS LÁGRIMAS DERRAMADAS.

GRACIAS, POR LOS TROPIEZOS Y LOS TRIUNFOS.

GRACIAS POR HABERME DADO FORTALEZA.

GRACIAS POR QUE NUNCA PERDI LA FE, AUN EN LOS PEORES MOMENTOS.

GRACIAS POR QUE EN TODO MOMENTO ESTUVISTE A MI LADO.

GRACIAS, POR QUE A PESAR DE LAS ADVERSIDADES LLEGE A LA CULMINACIÓN DE ESTE PROYECTO.

ESTE TRABAJO ESTÁ DEDICADO A MÍ FAMILIA.

A MI MADRE ROSA LE AGRADEZCO LA FORTALEZA, LA MOTIVACIÓN Y TODO EL AMOR QUE SIEMPRE ME HA BRINDADO, A MI PADRE CARLOS LE AGRADEZCO SU APOYO ECONÓMICO, EL VALOR INCULCADO Y SU BUEN EJEMPLO DE TRABAJO, A MIS HERMANOS JUAN CARLOS Y ROCÍO LES AGRADEZCO SU GRAN CARIÑO Y EL APOYO INCONDICIONAL, A MIS TRES HERMOSOS SOBRINOS KEVIN, RODRIGO Y EUNICE, QUE HAN SIDO LA LUZ DE MÍ VIDA, GRACIAS POR DARLE UN SENTIDO A MÍ, EXISTENCIA.

GRACIAS A TODOS LOS AMO.

Deseo agradecer:

A las profesoras Martha Rodríguez Pérez y Mercedes Meijueiro Morosini, por la revisión de este trabajo, la cual fue una valiosa aportación.

Al Dr. Jorge Morgado Moreno, un agradecimiento especial por su asesoría y apoyo en las materias de química experimental, trabajo de investigación, seminario, así como en la dirección del servicio social y tesis. Gracias por trasmitirme sus conocimientos, por el tiempo y la paciencia otorgados. A lo largo de estos años de convivencia se vivieron momentos de felicidad, otros de tristeza, de enfermedad, de disgusto, pero a pesar de las vicisitudes siempre los supimos solventar; de todos ellos hubo una enseñanza y quedara un recuerdo, se cierra un ciclo, así se concluye una página en nuestras vidas. Gracias de todo corazón, al maestro, al amigo y camarada.

Al Instituto Mexicano del Petróleo, a través de los Drs. J. Ascensión Montoya de la Fuente y José Manuel Del Río García, por el apoyo y las facilidades brindadas para la realización de este proyecto.

A todas las personas que indirecta o directamente estuvieron involucradas para la realización de este trabajo, que coincidimos en un tiempo y un espacio. Dr. Plinio Sosa Fernández (gracias por siempre tener una sonrisa y unos minutos para charlar), Rosa Isela del Villar Morales, Oscar Salvador Yáñez Muñoz, Carmelita, Alberto Huerta Delfino, Sr. Cresencio González, Sr. Agustín, Erika Torres López (gracias por trasmitirme tus conocimientos, el tiempo otorgado y tu gran corazón) y Alejandro M. González Ávila (gracias por tu insistencia y apoyo).

A mis amigos, por todos los bellos e inolvidables momentos, sin seguir un orden:

Yesenia, Berta, Nasheli, Áurea, Isabel, Alfredo, Ana María, Ana Luisa, Carmen, Sonia, Mario, Abelardo y Alejandro.

Y por supuesto no podría faltar un agradecimiento a mi alma mater, la U.N.A.M. por todos los conocimientos académicos, culturales y deportivos transmitido.

ÍNDICE

| | |
|---|---|
| I. RESUMEN | 1 |
| II. INTRODUCCIÓN | 2 |
| III. OBJETIVOS | 4 |
| IV. ANTECEDENTES | 5 |
| COMPUESTOS METAL CARBENO | |
| 1. DEFINICIÓN | 5 |
| 2. CLASIFICACIÓN | 6 |
| 2.1 COMPUESTOS METAL CARBENO TIPO FISCHER (CARBENOS) | 6 |
| 2.2 COMPUESTOS METAL CARBENO TIPO SCHROCK (ALQUILIDENOS) | 7 |
| 3. SÍNTESIS DE CARBENOS N-HERTEROCÍCLICOS | 8 |
| 3.1 DESPROTONACIÓN POR ANIONES BÁSICOS | 9 |
| 3.2 A PARTIR DE FRAGMENTOS DE IMIDAZOL-2-ILIDENOS Y | |

| | |
|---|----|
| TRIAZOL-2-ILIDENOS | 10 |
| 3.3 SÍNTESIS DE CARBENOS ACÍCLICOS Y CÍCLICOS CON SUSTITUYENTES DIHETEROCÍCLICOS | 11 |
| 3.4 INTERCAMBIO METAL-METAL | 12 |
| 3.5 SÍNTESIS EN FASE VAPOR | 13 |
| 3.6 A PARTIR DE OLEFINAS RICAS EN ELECTRONES | 13 |
| 4. ESTRUCTURA Y ENLACE | 17 |
| V. PARTE EXPERIMENTAL | 21 |
| 1. PROCEDIMIENTO GENERAL | 21 |
| 2. MATERIAS PRIMAS | 22 |
| 3. CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS | 24 |
| VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 27 |
| 1. MATERIAS PRIMAS | 27 |
| 2. CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS | 40 |
| VII. CONCLUSIONES | 60 |
| VIII. REFERENCIAS | 62 |

| | |
|----------------------------|-----------|
| IX. GLOSARIO | 65 |
| X. LISTA DE FIGURAS | 66 |

I. RESUMEN

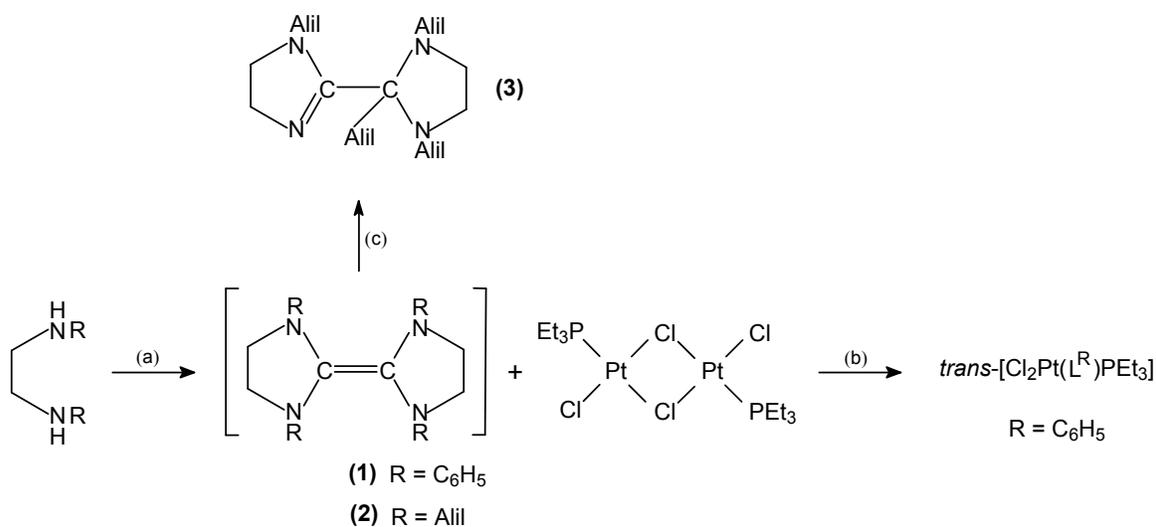
Se conoce un gran número de procedimientos para preparar carbenos N-heterocíclicos. Uno de estos, indica que estos compuestos se pueden preparar al tratar una olefina rica en electrones pero los rendimientos son bajos. Durante las investigaciones desarrolladas en nuestro grupo de trabajo en la química de compuestos diaminocarbeno cíclicos, se ha implementado un nuevo procedimiento para la preparación sistemática de compuestos diaminocarbenos cíclicos que contienen uno o más ligantes carbénicos. En este proyecto emplearemos el amina 1,3-propil-2-dimetiaminoimidazolidino como fuente del ligante carbénico.

En este trabajo se informa la síntesis y caracterización de los siguientes compuestos carbeno N-heterocíclicos que contienen paladio como el metal central: *trans*-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina) paladio (II) (**9**) y *cis*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno) paladio (II) (**10**). Estos, fueron preparados empleando el procedimiento implementado en nuestro grupo de trabajo, mencionado anteriormente. Los dos compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear (RMN de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$), espectroscopia de infrarrojo (IR) y masas; las cuales ayudaron dilucidar la estereoquímica de los carbenos obtenidos.

Los compuestos obtenidos son de especial importancia debido al interés químico que presupone su síntesis además, con su preparación, logramos contribuir a la exploración de la eficacia del procedimiento empleado para la obtención de este tipo de compuestos.

II. INTRODUCCIÓN

Desde hace más de treinta años se han fortalecido las investigaciones relacionadas a la síntesis de complejos de metales de transición que contienen carbenos nucleofílicos N-heterocíclicos como ligantes (compuestos metal carbeno o diamino carbenos). Una cantidad considerable de este tipo de compuestos que incluyen a la mayoría de los metales de transición y algunos de los elementos de los grupos principales se han reportado¹. Uno de los métodos de síntesis disponible para este tipo de compuestos es el de tratar olefinas ricas en electrones por ejemplo: **(1)**, con el compuesto metálico adecuado², Esquema 1³.



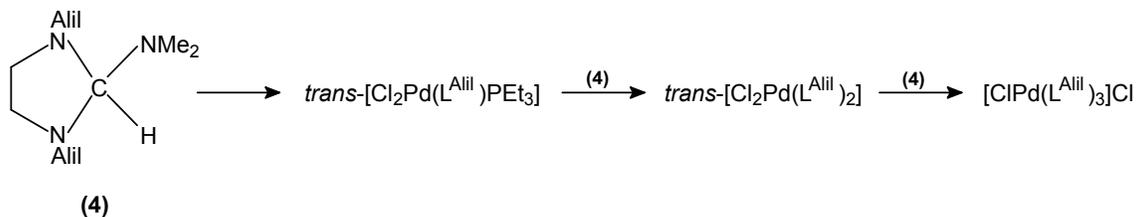
Esquema 1. Reactivos y condiciones: (a) $(\text{EtO})_3\text{CH}$, reflujo; (b) xileno; (c) benceno, reflujo.

Sin embargo, la olefina **(2)** es inaccesible por esta ruta sintética, en su lugar, se obtiene el compuesto **(3)** como resultado de un rearrreglo regioespecífico [3,3] sigmatrópico tipo amino-Claisen⁴. Debido a que **(3)**, Esquema 1, siempre se obtiene como producto mayoritario, los rendimientos del correspondiente compuesto organometálico son bajos por una preparación *in situ*^{5,6}.

Lo anterior llevó a la necesidad de buscar un material orgánico que fuera útil como fuente de carbenos.

Durante las investigaciones desarrolladas en nuestro grupo de trabajo en la química de compuestos diaminocarbeno cíclicos se ha logrado preparar y caracterizar estructuralmente compuestos *trans*-bis(carbeno) de níquel y de paladio partiendo del compuesto **(4)**, Esquema 2, con altos rendimientos en los cuales, 1,3-di(alil)imidazolidin-2-ilideno, es el ligante⁶.

En el Esquema 2⁷, se muestran los resultados obtenidos a través del procedimiento implementado en nuestro grupo para la síntesis de nuevos compuestos diaminocarbeno cíclicos de paladio(II) con L^{Alil} como ligante, los cuales se prepararon por vez primera partiendo del amina* **(4)**, (1,3-dialil-2-dimetilamino-imidazolidino)⁸.



Esquema 2. Nueva ruta de síntesis para preparar compuestos diaminocarbenos cíclicos.

Con estas ideas en mente, el propósito del proyecto general es el de explorar el alcance de esta metodología para la preparación de carbenos N-heterocíclicos que contengan funcionalizaciones distintas, en particular, en este trabajo estamos interesados en la preparación sistemática de carbenos N-heterocíclicos que contengan uno y dos fragmentos carbénicos y que además estén funcionalizados con el grupo propilo, compuestos **(9)** y **(10)**.

* Aminales son diaminas gem, por ejemplo, la función amina se caracteriza por la presencia de dos grupos amino mono o di-sustituidos unidos al mismo átomo de carbono. Duhamel, L., in Patai., "The Chemistry of Functional Groups, Supplement F" Pt. 2, p. 849, Wiley, New York, 1982.

I. OBJETIVOS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPUESTOS:

MATERIAS PRIMAS

- 1 Diclorobis(trietilfosfina)paladio(II)
 $\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ ⁹ **(5)**.
- 2 Diclorobis(benzonitrilo)paladio(II)
 $\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁰ **(6)**.
- 3 N, N'-bis(propil)etilendiamina
 $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2]_2$ ¹¹ **(7)**.
- 4 1,3-dipropil-dimetilamino-imidazolidino
 $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NC}_2\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{H}]$ **(8)**

CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS

- 1 Trans-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II)
 $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$ **(9)**.
- 2 Cis-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II)
 $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ **(10)**.

IV. ANTECEDENTES

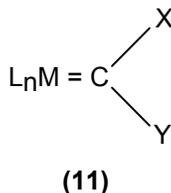
COMPUESTOS METAL CARBENO.

Las primeras investigaciones sobre el tema de carbenos se originaron como curiosidades químicas a partir de los trabajos pioneros de Curtius¹³ y Staudinger¹⁴. Aún, desde ese tiempo, los carbenos han desempeñado un papel importante como intermediarios en diversas reacciones en las pasadas cinco décadas. Introducidos por Doering¹⁵ en química orgánica en los años 1950 y por Fischer¹⁶ en química organometálica en 1964 estas especies fascinantes se encuentran involucradas en muchas reacciones de gran interés sintético.

1. DEFINICIÓN.

En la literatura Organometálica, los compuestos que contienen un doble enlace metal-carbono son llamados de manera indistinta compuestos metal carbeneo, carbenos metálicos o simplemente carbenos¹⁷. En este trabajo emplearemos los términos metal carbeneo o diamino carbenos y carbenos N-heterocíclicos.

El término metal carbeneo se refiere a compuestos del tipo $L_nM=C(X)Y$ **(11)** donde, con frecuencia, se considera que el fragmento carbénico $[:C(X)Y]$ se encuentra coordinado mediante un doble enlace al centro metálico M (M = metal de transición), L_n representa a otros ligandos coordinados a M.



X y Y pueden ser iguales o diferentes (por ejemplo: H, R, OR, NR₂, SR); en particular, en los compuestos carbeno N-heterocíclicos estos sustituyentes son nitrógeno, ver p 10.

Los compuestos metal carbeno son generalmente complejos neutros aunque también, se conocen especies catiónicas y aniónicas.

2. CLASIFICACIÓN.

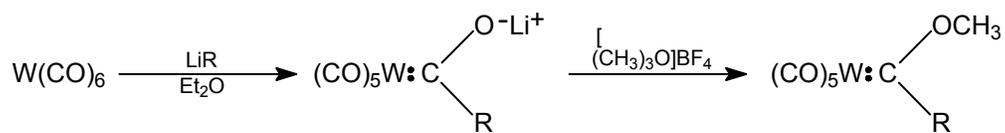
Se puede distinguir dos tipos de clasificaciones¹⁸ para los compuestos metal carbeno: los tipo Fischer (1964) y los tipo Schrock (1974) nombrados así en honor a sus descubridores^{19, 20}. En la literatura especializada se refieren a los compuestos tipo Fischer* como carbenos y a los tipo Schrock** como alquilidenos ya que, estos últimos, pueden tener uno o dos sustituyentes alquilo en el átomo de carbono carbénico (C_{carb}). Cada una de estas clasificaciones, como veremos más adelante, representa en forma diferente el enlace del ligante [:C(X)Y] al metal.

2.1. COMPUESTOS METAL CARBENO TIPO FISCHER (CARBENOS).

Los compuestos tipo Fischer contienen metales de transición en estado de oxidación bajos (por ejemplo, 0 o 1+) colocados a la derecha de la serie, con ligandos L aceptores- π (por ejemplo: CO), y sustituyentes XY dadores- π (por ejemplo, -OR o NMe₂) sobre el carbono carbénico. Los carbenos son especies de 18 electrones, además se comportan como si tuvieran una carga parcial positiva δ^+ , en el átomo de C_{carbénico} por lo que tienen propiedades electrofílicas y, en consecuencia, son susceptibles de ataques nucleofílicos. Un ejemplo de este tipo de compuestos es el pentacarbonil[metoxi(fenil)carbeno] de tungsteno (0).

* Ernest O. Fischer fue galardonado con el premio novel de química en 1973 por sus trabajos en compuestos sandwich.

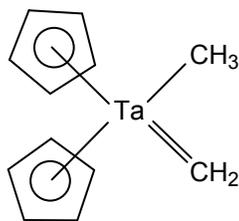
** Durante la revisión de este trabajo, Richard R. Schrock, fue galardonado con el premio novel de química 2005 por su trabajo en alquilidenos.



R= Me, Ph

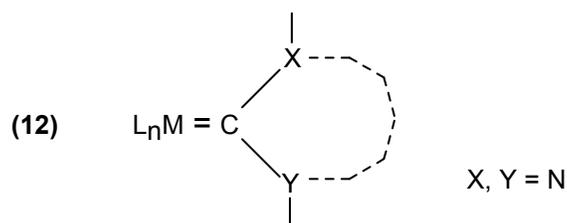
2.2. COMPUESTOS METAL CARBENO TIPO SCHROCK (ALQUILIDENOS).

Los compuestos tipo Schrock contienen metales de transición situados a la izquierda de la serie en altos estados de oxidación, con ligandos L con muy poco carácter aceptor y sustituyentes X, Y sobre el carbeno con pronunciado carácter dador. En este tipo de compuestos, el carbeno tiene carácter nucleofílico ya que posee una carga parcial negativa δ^- sobre el Ccarbénico. Los alquilidenos son especies de 10 a 18 electrones. Un ejemplo es el compuesto bis(ciclopentadienil)metil metileno de tantalio (III).

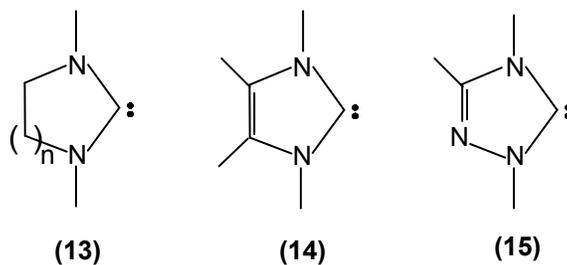


3. SÍNTESIS DE CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS.

Los compuestos carbeno N-heterocíclicos (diaminocarbeno cíclicos), son compuestos del tipo **(12)** en donde los dos sustituyentes X, Y son átomos de nitrógeno que se encuentran formando anillos que incluyen al átomo de carbono carbénico.



Algunos carbenos N-heterocíclicos pueden ser derivados de imidazoles **(13)**, pirazoles **(14)** y triazoles **(15)**²¹, Esquema 3.

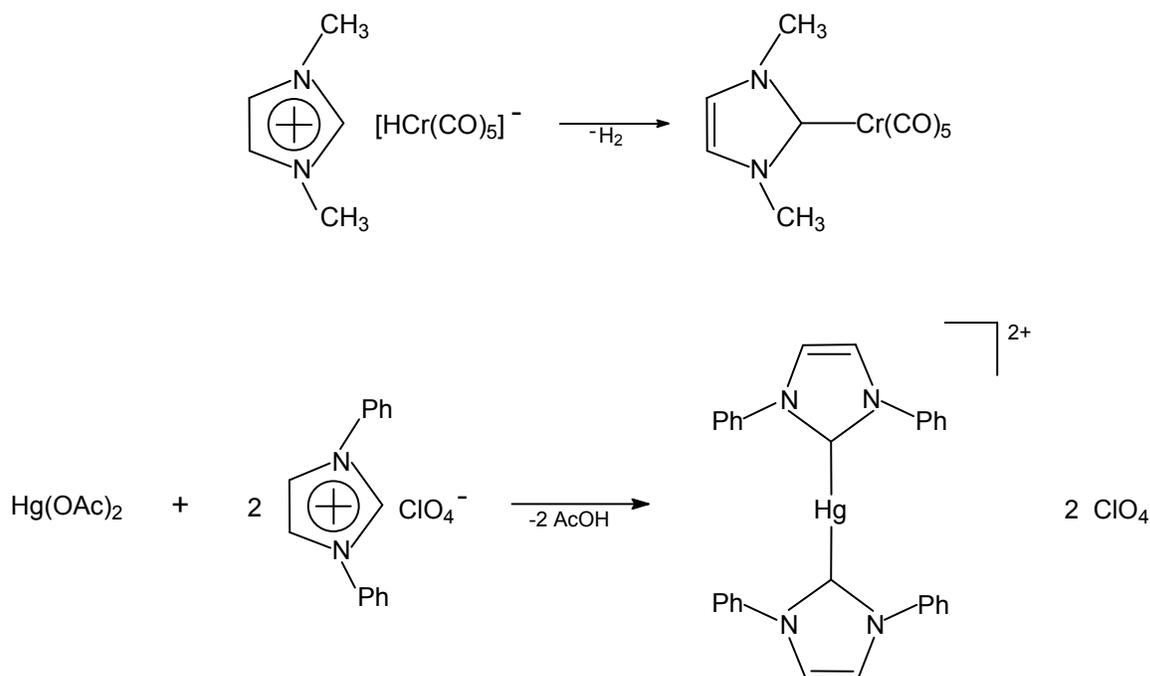


Esquema 3. Estructuras de los imidazoles **(12)**, pirazoles **(13)** y triazoles **(14)**.

Se conocen diversos procedimientos para preparar carbenos N-heterocíclicos, sin embargo, por razones de espacio, en este apartado presentaremos algunos de los métodos más representativos^{22, 23}.

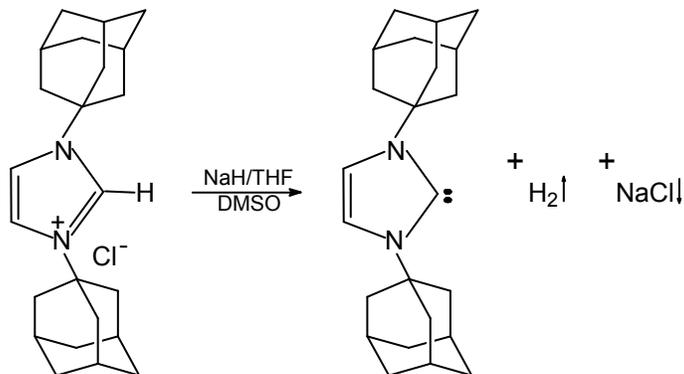
3.1. DESPROTONACIÓN POR ANIONES BÁSICOS

Los pioneros en publicar las primeras estructuras de complejos que contienen el carbeno N-heterocíclicos (diamino carbenos cíclicos) de forma independiente fueron Öfele por un lado, y Wanzlick por el otro. Los dos reportes utilizan la desprotonación de una sal de imidazolio por un precursor metálico básico para formar el complejo imidazolin-2-ilideno respectivo, Esquema 4²⁴.



Esquema 4. Preparación de los primeros compuestos diamino carbenos cíclicos con metales de transición por Öfele y Wanzlick.

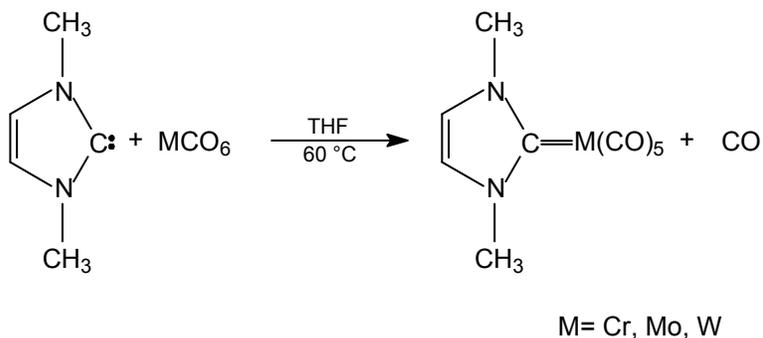
La primera publicación sobre la síntesis de carbenos libres tipo imidazolino-2-ilideno fue realizada por Arduengo, Esquema 5, p 10, estos carbenos se prepararon por desprotonación del cloruro de 1, 3-bis(adamantil)imidazolio con hidruro de sodio²⁵. A partir de esta publicación se da la pauta para las investigaciones relacionadas con la síntesis directa de carbenos N-heterocíclicos²⁶⁻³⁶.



Esquema 5. Preparación del primer carbeno libre tipo imidazolidino-2-ilideno por Arduengo.

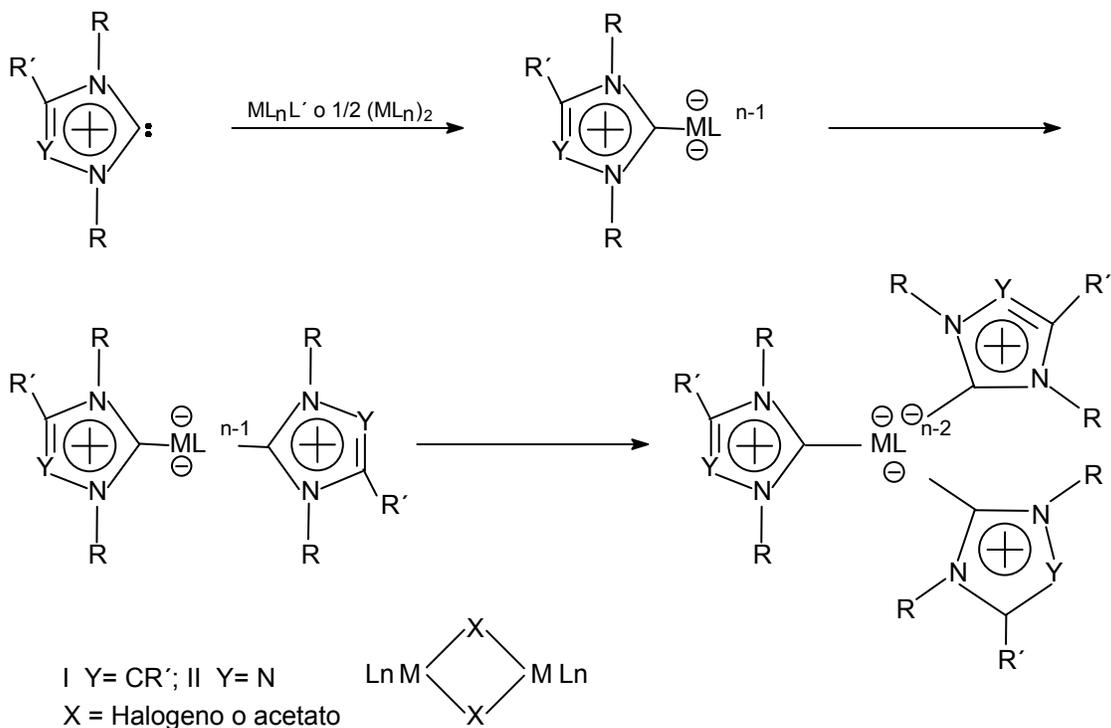
3.2. A PARTIR DE FRAGMENTOS DE IMIDAZOL-2-ILIDENOS Y TRIAZOL-2-ILIDENOS.

Este tipo de compuestos se pueden preparar a partir de una gran variedad de precursores metálicos para producir el correspondiente complejo después del reemplazo de un donador de dos electrones por ejemplo: tetrahidrofurano, monóxido de carbono, nitrilos, fosfinas o piridina³⁷⁻³⁹, Esquema 6.



Esquema 6. Carbeno a partir de fragmentos de imidazol-2-ilidenos y triazol-2-ilidenos.

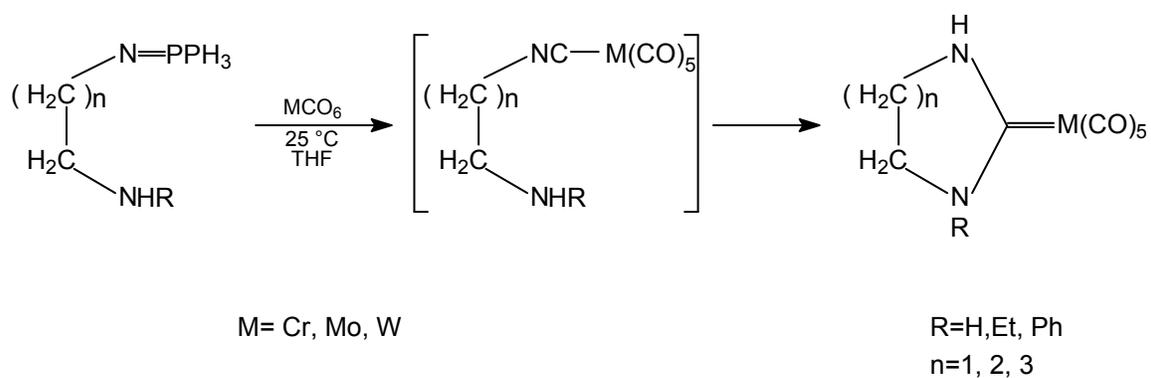
Precursores de nucleares que contienen ligantes puente halo o acetato sufren ruptura fácilmente por el carbeno N-heterocíclico dando un complejo mononuclear con rendimientos altos, Esquema 7.



Esquema 7. Síntesis a partir de precursores de nucleares que contienen ligantes puente halógeno o acetato.

3.3. SÍNTESIS DE CARBENOS ACÍCLICOS Y CÍCLICOS CON SUSTITUYENTES DIHETEROCÍCLICOS.

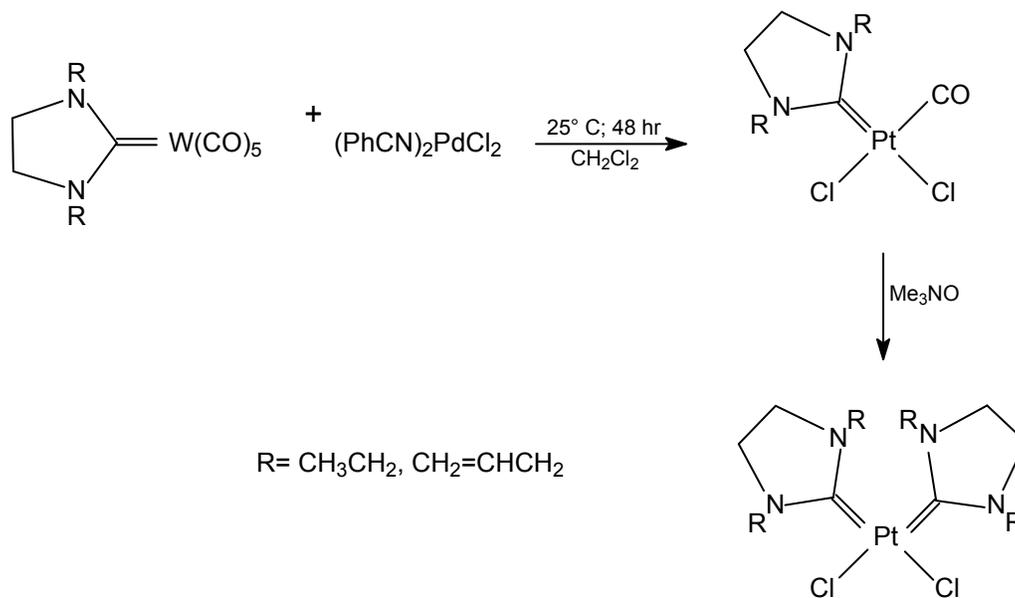
Uno de los métodos más generales para preparar complejos diaminocarbena acíclicos y cíclicos con sustituyentes distintos unidos al átomo de nitrógeno, se pueden obtener a través de la adición inter o intramolecular de N-nucleófilos a isocianuros coordinados⁴⁰, Esquema 8, p 12.



Esquema 8. Síntesis de carbenos cíclicos con sustituyentes diheteroatómicos.

3.4. INTERCAMBIO METAL-METAL.

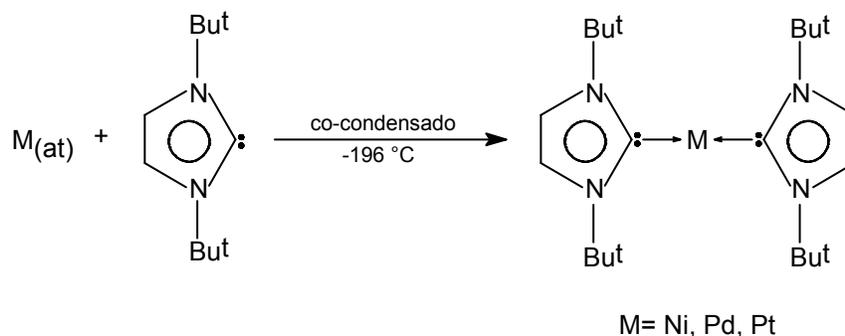
Esta técnica⁴¹ permite el intercambio del metal de transición de complejos imidazolidino-2-ilidenos metálicos del grupo 6 por elementos de los grupos 9 y 10, Esquema 9.



Esquema 9. Intercambio metal-metal.

3.5. SÍNTESIS EN FASE VAPOR.

Se obtienen mediante la co-condensación de metales del grupo 10 en fase vapor con fragmentos libres de imidazolidin-2-ilidenos, Esquema 10.

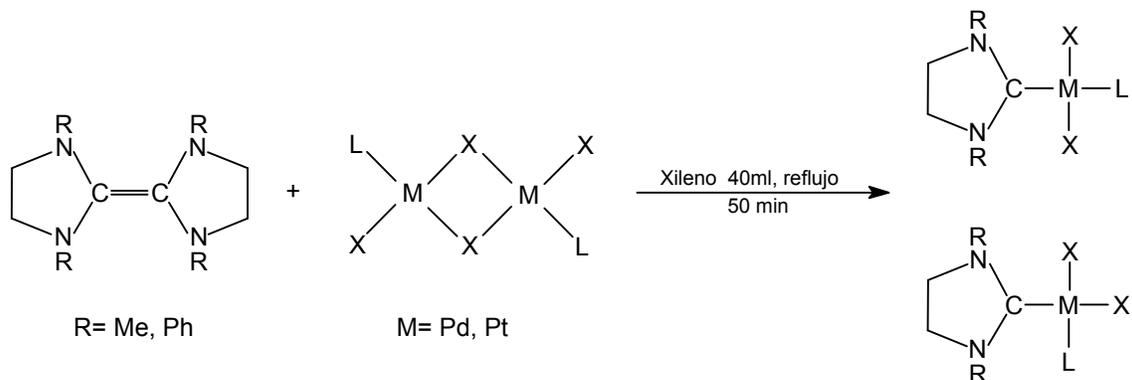


Esquema 10. Síntesis en fase vapor.

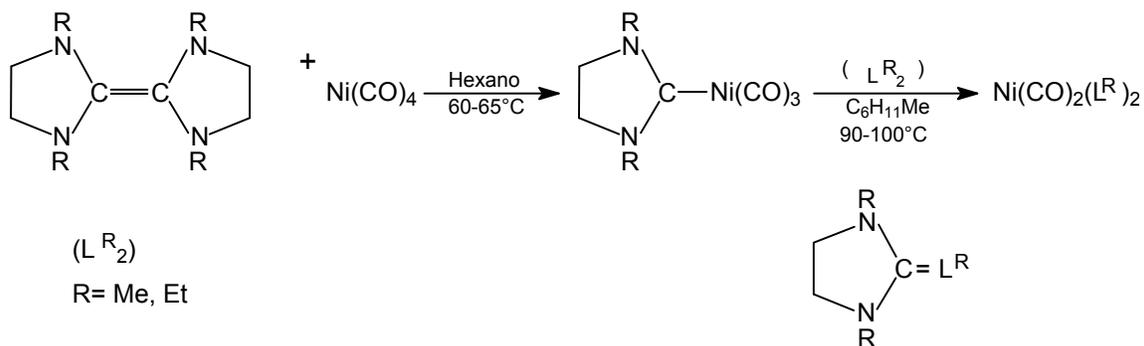
A pesar de ser una ruta directa, las condiciones experimentales hacen que este método sea limitado por las condiciones de reacción sin embargo, bajo este procedimiento se han logrado preparar complejos simétricos bis(1,3-di-ter-butylimidazolidino-2-ilideno) metal (0) de níquel, paladio y platino⁴².

3.6. A PARTIR DE OLEFINAS RICAS EN ELECTRONES.

Utilizando olefinas ricas en electrones (N, N', N'', N'''-tetraaminoetilenos, abreviado como L^R_2) como fuente del ligante carbénico y los compuestos metálicos adecuados Lappert,^{43, 44} ha logrado preparar compuestos que contienen el ligante Imidazolidino-2-ilideno (abreviado como L^R), Esquema 11, p 14. A través de este procedimiento, es posible preparar compuestos que contienen uno, dos, tres, cuatro e incluso seis ligantes diaminocarbena con la mayoría de los metales de transición, Esquema 12⁴⁵, p 14.

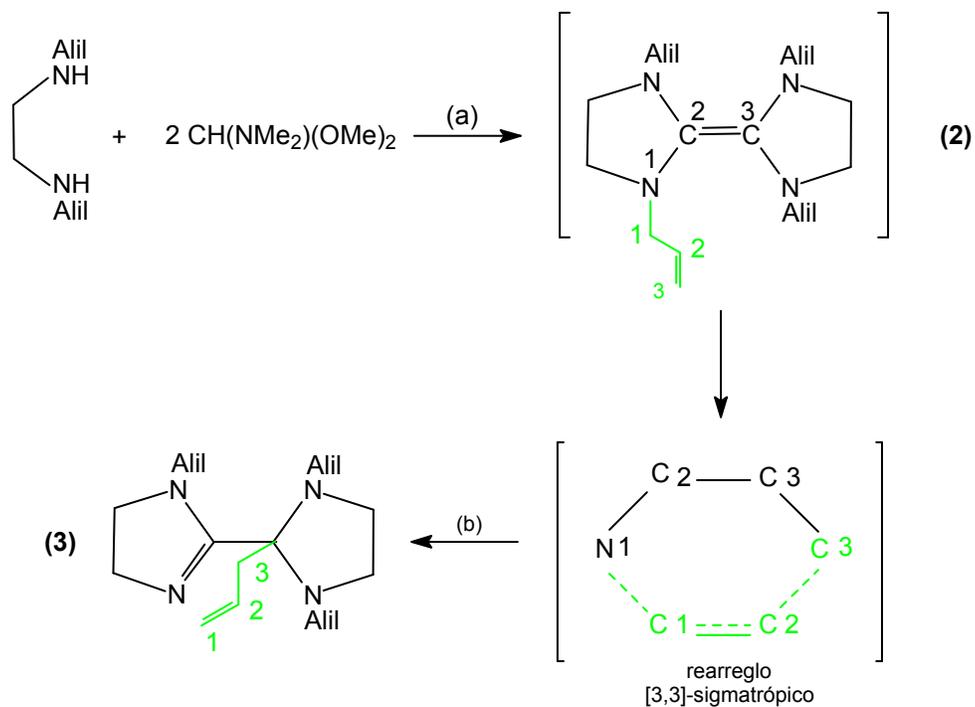


Esquema 11. Carbenos a partir de olefinas ricas es electrones sintetizados por Lappert.



Esquema 12. Síntesis de mono y bis-carbenos de níquel a partir de olefinas ricas en electrones.

A pesar del potencial mostrado por esta metodología, se ha observado que presenta algunas limitaciones por ejemplo, la síntesis de la olefina N-alil sustituida (L^{Alil}_2) no ha sido posible, ver Esquema 1, p 2 en su lugar, se obtiene el compuesto **(3)**. Su formación se ha explicado como el producto de un rearrreglo regioespecífico [3,3] sigmatrópico tipo amino-Claisen^{4,7}, Esquema 13, p 15.

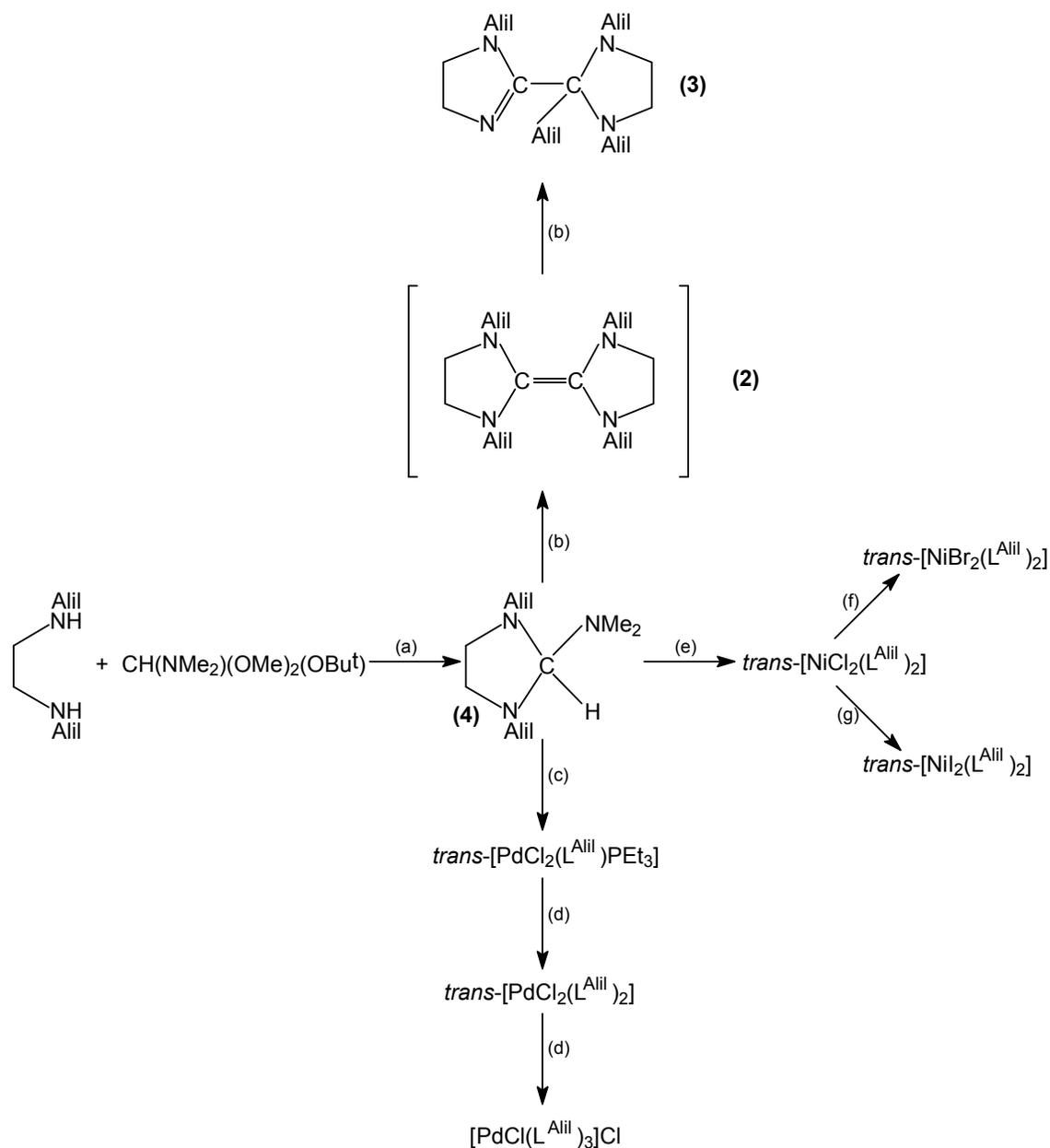


Esquema 13. Rearreglo intramolecular [3,3] sigmatrópico* tipo amino-Claisen de ores.

Por lo anterior, es claro que bajo la técnica de olefinas ricas en electrones la síntesis de carbenos N-heterocíclicos sustituidos con grupos con capacidad migratoria como el grupo alilo no es posible.

* Un rearreglo sigmatrópico se define como la migración, en un proceso intramolecular no catalizado, de un enlace σ adyacente a uno o más sistemas π hacia una nueva posición en la molécula, con el sistema π reorganizado en el proceso. Morgado, J. Tesis. Doctor en Química. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2001.

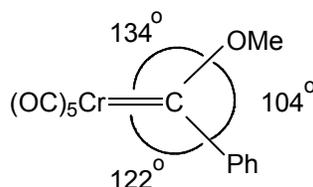
Como una alternativa, en nuestro grupo de trabajo⁴⁶, se ha empleado el aminal **(4)** en lugar de la olefina rica en electrones **(2)** como fuente del ligante carbénico. Bajo este procedimiento ha sido posible preparar, de manera sistemática, carbenos N-heterocíclicos de níquel, paladio y platino que contienen uno dos y tres fragmentos carbénicos, además, presentan el grupo alilo, Esquema 14.



Esquema 14. Síntesis de carbenos N-heterocíclicos por Chamizo y Morgado. Todas las síntesis son a temperatura ambiente; (a) ref. 8, (b) ref. 4, (c) $\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2$, benceno, (d) aminal, **(4)** benceno, (e) $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, THF, (f) LiBr, Me_2CO , (g) NaI, Me_2CO .

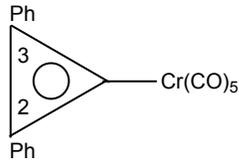
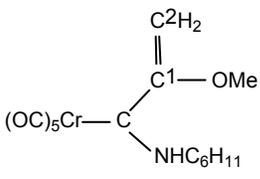
4. ESTRUCTURA Y ENLACE^{22, 47}.

Para propósitos de contar electrones, los fragmentos carbénicos, $[:C(X)Y]$, se consideran ligantes neutros con un átomo de carbono divalente y seis electrones en su capa de valencia. Datos estructurales obtenidos de estudios de rayos-X de diversos compuestos metal carbeno, Tabla 1, p 18, muestran que el carbono carbénico y sus sustituyentes M, X y Y están en el mismo plano, por ejemplo: $(CO)_5CrC(OMe)Ph$ ⁴⁸.

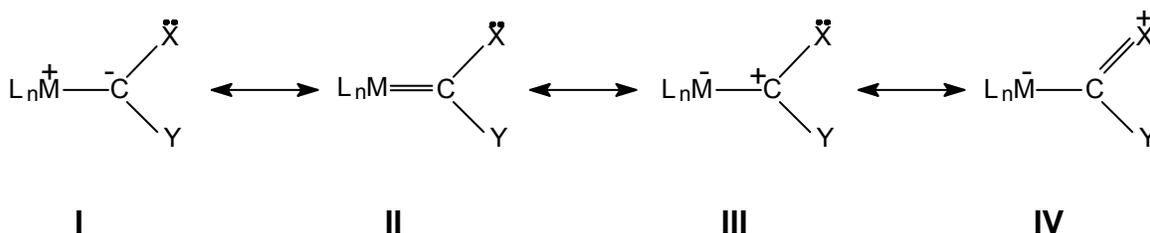


La longitud de enlace C-O (1.33 \AA) en compuestos de este tipo, es considerablemente más corta que el enlace C-O en ésteres (1.43 \AA). La distancia Cr-Ccarbénico (2.04 \AA), es considerablemente más corta que en el enlace Cr-CO(*cis*) ($1.86\text{-}1.91 \text{ \AA}$). Lo cuál lleva a sugerir la presencia de un doble enlace entre el carbono carbénico y el centro metálico.

Tabla 1. Parámetros estructurales de algunos metal carbenos, distancia en Å.

| Compuesto | Parámetro Molecular Å | Información Seleccionada | Referencia | |
|---|--------------------------------|--------------------------|--|----|
| $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OMe})\text{Ph}$ | M-Ccarb | 2.04 | Grupo Ph a 90° del plano del Ccarb, sp ² ; (O)Me está <i>cis</i> al Cr. | 49 |
| | Ccarb-O | 1.33 | | |
| | O-Me | 1.46 | | |
| | Ccarb-Ph | 1.47 | | |
| | M-CO(<i>trans</i>) | 1.87 | | |
| $(\text{Ph}_3\text{P})(\text{OC})_4\text{CrC}(\text{OMe})\text{Me}$ | M-CO(<i>cis</i>) | 1.86-1.91 | Esencialmente octaédrico | 50 |
| | M-Ccarb | 2.00 | | |
| | Ccarb-O | 1.32 | | |
| | O-Me | 1.49 | | |
| $(\text{OC})_5\text{CrC}(\text{NHMe})\text{Me}$ | Cr-P | 2.42 | (N)Me grupo <i>trans</i> al Cr | 51 |
| | M-Ccarb | 2.09 | | |
| | Ccarb-N | 1.33 | | |
| | N-Me | 1.51 | | |
| $(\text{OC})_5\text{CrC}(\text{NEt}_2)\text{Me}$ | Ccarb-Me | 1.51 | Octaedro distorsionado | 52 |
| | M-Ccarb | 2.16 | | |
| | Ccarb-N | 1.31 | | |
| | N-CH ₂ | 1.50 | | |
|  | Ccarb-Me | 1.50 | Cr aproximadamente octaédrico, distorsión del anillo hacia el ciclopropeno | 53 |
| | M-Ccarb | 2.05 | | |
| | C-Ph | 1.45 | | |
| | M-CO(<i>cis</i>) | 1.88-1.92 | | |
|  | C ³ C ² | 1.35 | Cr aproximadamente octaédrico | 54 |
| | M-Ccarb | 2.15 | | |
| | Ccarb-N | 1.32 | | |
| | C ¹ -C ² | 1.33 | | |
| | C ¹ -O | 1.36 | | |
| | O-CH ₃ | 1.42 | | |

En términos del modelo de enlace valencia, los rasgos estructurales y la reactividad de los compuestos metal carbeno se pueden entender si consideramos las siguientes estructuras resonantes.



Los metal carbenos se dividen generalmente en dos tipos de acuerdo a la naturaleza del doble enlace metal-carbono⁵⁵.

El fragmento $[:C(X)Y]$ en los compuestos tipo Fischer se consideran como un carbeno libre en estado singulete⁵⁶, que posee, un par electrónico en un orbital sp^2 y un orbital p_z vacío por lo cual, se comporta como un dador-aceptador de densidad electrónica, esto da origen a la formación de un enlace de tipo σ $M \leftarrow C_{\text{carbénico}}$ por donación de densidad electrónica de orbitales llenos del $C_{\text{carbénico}}$ a orbitales vacíos en el metal, *Figura 1a*, p 20. Al mismo tiempo, se forma un enlace de tipo π $M \rightarrow C_{\text{carbénico}}$ por retrodonación de orbitales d llenos del metal al orbital p_z vacío del $C_{\text{carbénico}}$, *Figura 1b*, p 20, el par de electrones permanece preferentemente sobre el metal debido a que el nivel d es considerablemente más estable que el p_z . El carbono del carbeno, que es electrón-deficiente, estará afectado también, por la presencia de pares solitarios en sus sustituyentes dadores- π , provocando el aumento de la energía del orbital p_z del carbono carbénico favoreciendo la formación de este tipo de carbenos. En la *Figura 1c*, p 20 se puede observar cómo los orbitales d llenos del metal y el par de electrones libres presentes en los sustituyentes compiten por la estabilización del orbital p_z vacío del carbono carbénico, provocando, la reducción del orden de enlace $M-C_{\text{carbénico}}$ y el aumento en el orden de enlace $C_{\text{carbénico}}-\text{átomo no-metálico}$. Bajo este esquema de enlace, las estructuras canónicas dominantes son III y IV.

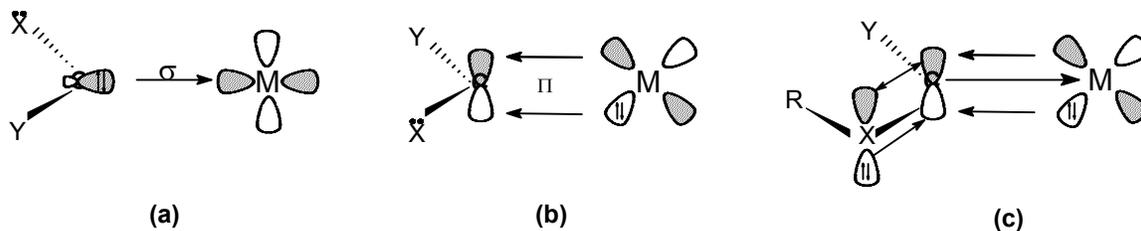


Figura 1. Enlace en metal carbenos tipo Fischer (X = N, O, S, Halógenos).

En contraste, el fragmento $[:C(X)Y]$ en los compuestos tipo Schrock se puede considerar como un carbeno libre en estado triplete⁵⁶, el enlace metal-carbono es esencialmente covalente, ya que los dos electrones del fragmento se encuentran desapareados ocupando distintos orbitales en el átomo de carbono, en este caso los orbitales d del metal son de mayor energía que los del carbono, p_z . Una manera de explicar este hecho es considerar que los dos electrones que originalmente estaban en el orbital d del metal se transfieren al orbital p_z del carbono, que es más estable, el metal se oxida en dos unidades. Así, el carbeno puede considerarse un carbanión estabilizado por el metal, actuando como dador σ y π *Figura 2*. Las estructuras resonantes que dominan en los compuestos tipo Schrock son I y II, ver p 19.

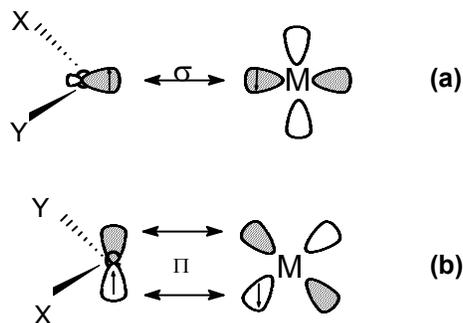


Figura 2. Enlace en metal carbenos tipo Schrock (X y/o Y = H, alquilo o arilo).

V. PARTE EXPERIMENTAL

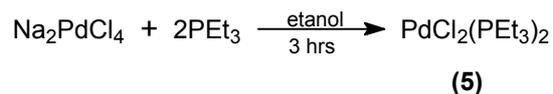
1. PROCEDIMIENTO GENERAL

Todos los experimentos se realizaron rutinariamente a través de la técnica Schlenk⁵⁷ utilizando atmósfera de argón, disolventes secos, desgasificados y recién destilados. Los siguientes materiales se prepararon por los procedimientos informados: $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (**5**)⁹, $[\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2]$ ¹⁰ (**6**), $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2)_2]$ (**7**)¹¹, $[\text{C}_3\text{H}_7\overline{\text{NC}_2\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{H}}]$ (**8**)¹².

Los espectros de I.R. en el intervalo de 4000-500 cm^{-1} se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet Magna 750 FT-IR utilizando las muestras en suspensión de Nujol. Los espectros de R.M.N. de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Varian NOVA-300 en CDCl_3 . TMS se utilizó como estándar interno para ^1H 300 MHz para los compuestos, $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (**5**) y $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2)_2]$ (**7**); 299.7 MHz para el compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$ (**9**) y 300.2 MHz para $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ (**10**). El pico central del disolvente a 77.0 se utilizó para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.5 MHz), para los carbenos (**9**), (**10**), y para la diamina (**7**); Para el compuesto (**5**) el pico central del disolvente es 29.8 se utilizó para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75 MHz). Los espectros de masas se obtuvieron en un Jeol JMS-SX102A a 70 eV., a través de la técnica de impacto electrónico. Los puntos de fusión, se determinaron en un equipo electrothermal melting point apparatus.

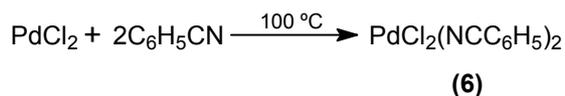
2. MATERIAS PRIMAS

1. Síntesis de diclorobis(trietilfosfina) paladio(II), [PdCl₂(PEt₃)₂] **(5)**⁹.



En un matraz de 50 ml, se adiciona la trietilfosfina (0.4 g, 3.4 mmol) a una disolución de Na₂PdCl₄ (0.5 g, 1.69 mmol) en etanol seco (20 mL), se pone a reflujo por un periodo de 3 horas con agitación, formándose un precipitado amarillo. Algunas veces se forma un precipitado rojo o un aceite al inicio pero, después, desaparece formándose el precipitado amarillo con agitación prolongada. El compuesto se puede recrystalizar con etanol caliente o CH₂Cl₂. El producto que se obtiene es un sólido amarillo que funde a 139°C. Rendimiento: 0.57 g, 82.34%. R. M. N. ¹H (δ ppm): 1.183 (q, CH₃-CH₂, 9H, **a**), 1.868 (n, -CH₂-CH₃, 6H, **b**). R. M. N. ¹³C{¹H} (δ ppm): 8.331 (s, CH₃-CH₂), 14.562 (-CH₂-CH₃). R. M. N. ³¹P{¹H} (δ ppm): 18.609 (P, **a**).

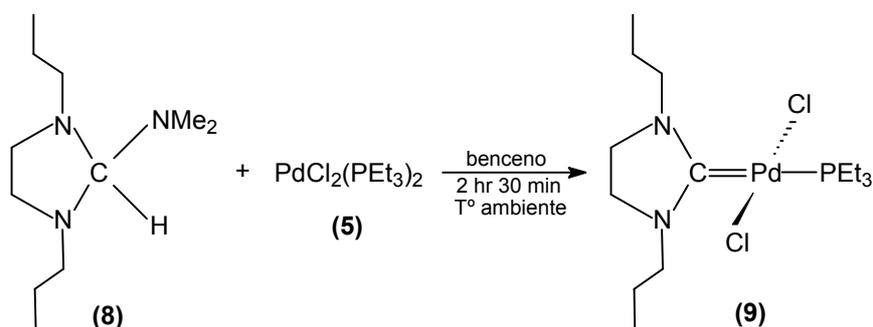
2. Síntesis de bis(benzonitrilo)dicloropaladio(II), [PdCl₂(NCC₆H₅)₂] **(6)**¹⁰.



Una suspensión de cloruro de paladio (0.1g, 0.56 mmol) en benzonitrilo (30 mL, 0.29 mol) se calienta a reflujo con agitación. Cuando todo el sólido se ha disuelto, la disolución de color anaranjada se filtra mientras esta caliente y después se enfría en un baño de hielo. El compuesto **(6)** precipita como un polvo cristalino de color anaranjado estable al aire. Se separa por filtración, se lava con tres porciones de hexano (30 mL) y se seca por medio de vacío. Rendimiento: 0.188 g, 87%.

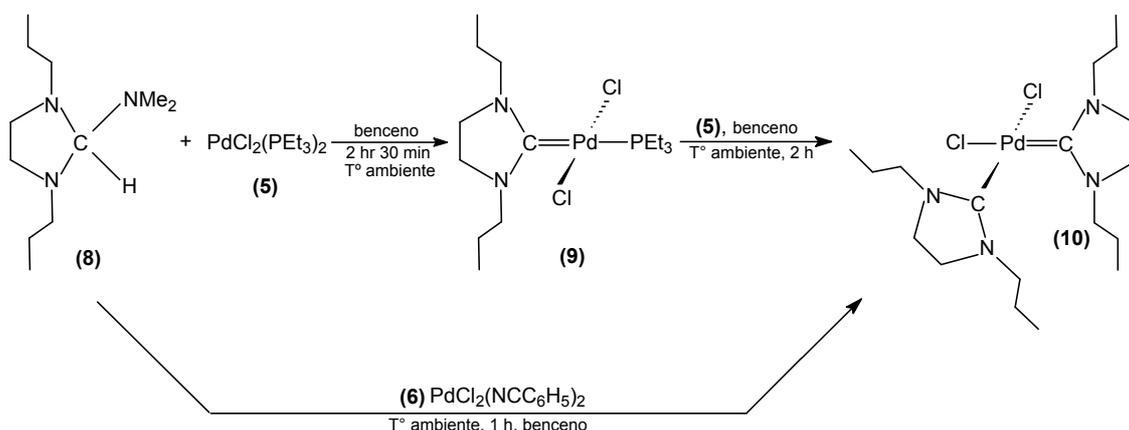
3. CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS

1. Síntesis del primer carbeno trans-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II) [Cl₂Pd(L^{Propil})(PEt₃)] (9).



Reacción de 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolideno, $[C_3H_7\overline{NC_2H_4(C_3H_7)NC(NMe_2)H}]$ (8) con diclorobis(trietilfosfina)paladio(II) $[PdCl_2(PEt_3)_2]$ (5) (0.7 g, 1.69 mmol) se disuelve en benceno caliente y se filtra. Una disolución del aminorado (8) (0.39 g, 1.94 mmol) en benceno se adiciona gota a gota a temperatura ambiente y con agitación vigorosa al filtrado de color amarillo anterior. La mezcla inicialmente turbia se torna cristalina en menos de un minuto. No se observan cambios apreciables después de mantener la agitación por media hora adicional. La mezcla cristalina de color amarillo pálido se filtra y se elimina el disolvente por medio de vacío. El producto de color amarillo pálido, se lava con hexano frío (3 x 5 mL) y se lleva a sequedad para dar el compuesto *trans-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II)* $[Cl_2Pd(L^{Propil})(PEt_3)]$ (9) como un sólido cristalino de color amarillo. P. f : 70-74°C. Rendimiento: 0.66 g, 87.0%. R. M. N. ¹H (δ ppm): 1.196 (q, CH₃-CH₂-P, 9H, f), 1.887 (n, -CH₂-P, 6H, e), 0.965 (t, CH₃-CH₂, 6H, a), 1.719 (m, -CH₂-CH₃, 4H, b), 3.667 (q, N-CH₂-CH₂, 2H, c), 4.070 (s, N-CH₂-CH₂-N, 4H, d). R. M. N. ¹³C{¹H} (δ ppm): 8.3 (CH₃-CH₂-P, 7), 15.4 (-CH₂-P, 6), 11.0 (CH₃-CH₂, 1), 21.565 (-CH₂-CH₃, 2), 53.0 (N-CH₂-CH₂, 3), 48.992 (N-CH₂-CH₂-N, 4), 190.415 (Ccarbénico). R. M. N. ³¹P{¹H} (δ ppm): 20.149. IR: (cm⁻¹): 1523.7 (CN₂). MS (m/z): 413 [M⁺-Cl], 378 [M⁺-2Cl].

2. Síntesis del segundo carbeno cis-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II) [Cl₂Pd(L^{Propil})₂] (10).



Reacción de 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolideno, [C₃H₇NC₂H₄(C₃H₇)NC(NMe₂)H] (8) con diclorobis(benzonitrilo)paladio(II) [PdCl₂(NCC₆H₅)₂] (6). Una disolución anaranjada de [PdCl₂(NCC₆H₅)₂] (0.17 g, 0.44 mmol) en benceno caliente (30 mL) se filtró en caliente quedando una disolución anaranjada cristalina la cual, se trató con una disolución del aminoril (8) (0.2 g, 1.02 mmol), nuevamente en benceno a temperatura ambiente y con agitación vigorosa. A los siete minutos cambia a un color amarillo turbio. En tres horas la coloración desapareció. Después de 4 horas., se elimina el disolvente por medio de vacío. El producto blanco, se lava con hexano frío, se filtra y se lleva a sequedad para dar el compuesto *cis*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II) [Cl₂Pd(L^{Propil})₂] (10), como un sólido cristalino blanco. P.f: 156.0-158.0°C. Rendimiento: 0.11g, 53.6%. R. M. N. ¹H (δ ppm): 0.98 (t, CH₃-CH₂, 3H, **a**), 1.589 (m, -CH₂-CH₃, 1H, **b1**), 1.849 (m, -CH₂-CH₃, 1H, **b2**), 4.05 (m, N-CH₂-CH₂, 2H, **c**), 3.616 (s, N-CH₂-CH₂-N, 2H, **d**). R. M. N ¹³C{¹H} (δ ppm): 11.125 (CH₃-CH₂, **1**), 21.101 (-CH₂-CH₃, **2**), 52.424 (N-CH₂-CH₂, **3**), 47.912 (N-CH₂-CH₂-N, **4**), 189.987 (Ccarbénico). IR: (cm⁻¹): 1514.1 (CN₂). MS (m/z): 449 [M⁺-Cl], 414 [M⁺-2Cl].

3. Síntesis del tercer carbeno cis-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II)

$[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ (**10**).

Reacción de 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolideno, $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NC}_2\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{H}]$ (**8**) con *trans*-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II) $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$ (**9**). El compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ (**10**) también se puede preparar por otra ruta como sigue: Una disolución de (**9**) (0.42 g, 0.93 mmoles) en benceno (20 mL) se trata con una disolución del amina (**8**) (0.22 g, 1.1 mmol) en benceno (20 mL). Después de 2 horas de agitación a temperatura ambiente no se observan cambios apreciables. Al término de este tiempo, se suspende la agitación y se elimina el disolvente por medio de vacío. El producto que se obtiene es un sólido de color blanco del bis carbeno, *cis*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II) $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ (**10**). Rendimiento: 0.41 g, 91.4%.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se procede a detallar los resultados obtenidos de la caracterización espectroscópica (R.M.N. de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, IR, y masas) de las materias primas y posteriormente del monocarbena $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$ (**9**) y biscarbena $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ (**10**) de paladio obtenidos, al final de cada descripción se muestran los espectros correspondientes.

1. MATERIAS PRIMAS

Diclorobis(trietilfosfina) paladio(II) $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (**5**).

$[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ es un compuesto conocido⁹, y se puede preparar de la siguiente manera: Cuando una mezcla de PEt_3 y Na_2PdCl_4 (proporción 2:1) en etanol, se pone a reflujo por tres horas, se produce la formación de un sólido de color amarillo estable al aire. Su espectro de ^{31}P , *Figura 5a*, p 30, muestra un singulete, a 18.609, la cual, se encuentra desplazada a campo bajo con respecto a la señal de la trietilfosfina libre (-18.8 ppm), *Figura 5b*, p 30, esta observación sugiere que una reacción se ha llevado a cabo y que la trietilfosfina se encuentra coordinada al centro metálico.

El espectro de RMN de ^1H del sólido amarillo, *Figura 6*, p 31, muestra dos grupos de señales para el ligante PEt_3 , un quintuplete debidas a los protones del metilo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, **a**) en 1.183 ppm que integra para 9 protones y, a campo mas bajo (1.868 ppm) un nonanete debidas a los protones metilénicos ($\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, **b**) que integran para 6 protones. Cabe notar que la multiplicidad observada para los protones metílicos y metilénicos no es la esperada, un cuadruplete con intensidad 1:2:2:1 y un quintuplete respectivamente. Esto, probablemente se debe a que los protones metílicos y metilénicos se encuentran acoplados con ambos fósforos presentes en la molécula. Esto se puede explicar mejor si consideramos el desdoblamiento que se muestra en la *Figura 3*, p 28, se ha sugerido que la multiplicidad que presentan estas señales se debe al

acoplamiento virtual existente en la molécula, este fenómeno es una característica importante de los compuestos metálicos que contienen fosfinas terciarias⁵⁸. En ocasiones este tipo de acoplamiento resulta útil para determinar la estereoquímica de los compuestos analizando sus espectros de RMN de ¹H. En este sentido, B. L. Shaw y sus colaboradores⁵⁹⁻⁶¹ han desarrollado un método para asignar configuraciones de moléculas con estas características.

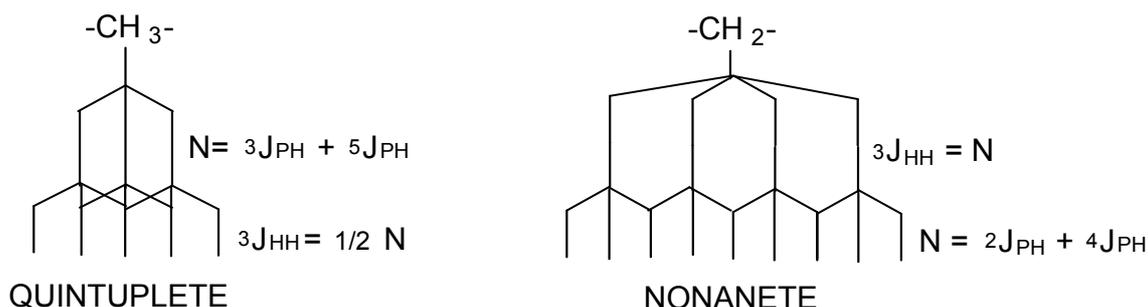


Figura 3. Desdoblamiento de las señales de protón del compuesto $[PdCl_2(PEt_3)_2]$ (**8**).

El fenómeno de acoplamiento virtual consiste en lo siguiente: cuando dos fosfinas (por ejemplo: PMePH) se encuentran en posiciones mutuamente *trans*, *Figura 4*, p 29, la resonancia protónica no muestra un doblete como se esperaría, si no un triplete 1:2:1, muy bien definido para los protones metílicos, en esta misma *Figura 4*, p 29, se puede ver que los protones metílicos se acoplan igualmente con ambos fósforos, no obstante que uno de ellos se encuentra a cuatro enlaces. Esto sucede así, debido a que los núcleos de fósforo en posición *trans* se encuentran fuertemente acoplados.

Por otro lado, cuando las fosfinas se encuentran ubicadas en posición *cis*, se obtiene exclusivamente un doblete 1:1.

El mayor acoplamiento que existe entre dos fosfinas *trans*, comparado con el de las fosfinas *cis*, es un ejemplo de lo que en química de coordinación se conoce como influencia *trans*. El acoplamiento de espín entre dos núcleos se transmite a través de los electrones y es bien sabido que los efectos electrónicos en compuestos metálicos son generalmente mucho más intensos entre dos ligantes *trans* que entre dos ligantes *cis*.

En la *Figura 4*, se resumen esquemáticamente los hechos observados cuando hay acoplamiento virtual y cuando no lo hay. ${}^2J_{P-H}$ representa la constante de acoplamiento fósforo-hidrógeno a dos enlaces y ${}^4J_{P-H}$ la constante de acoplamiento a cuatro enlaces.

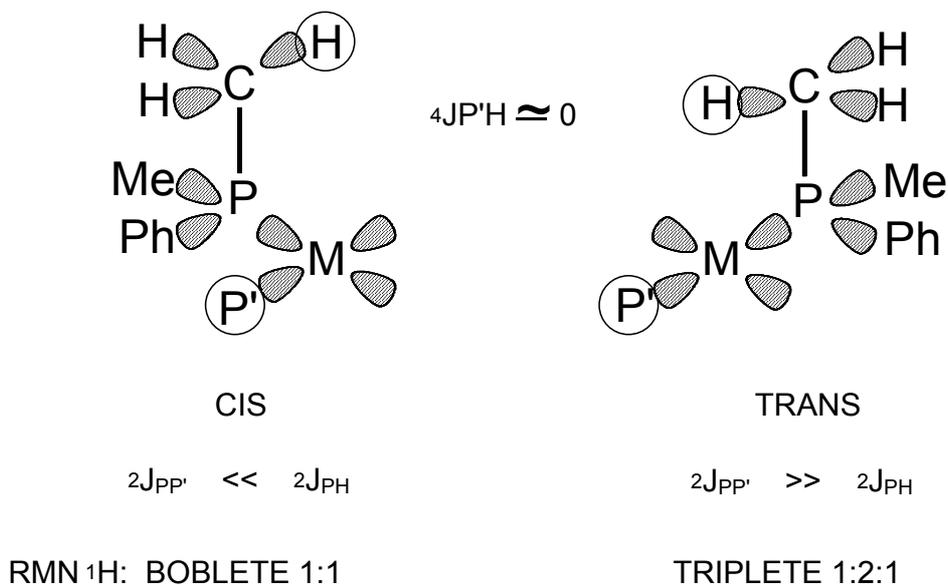
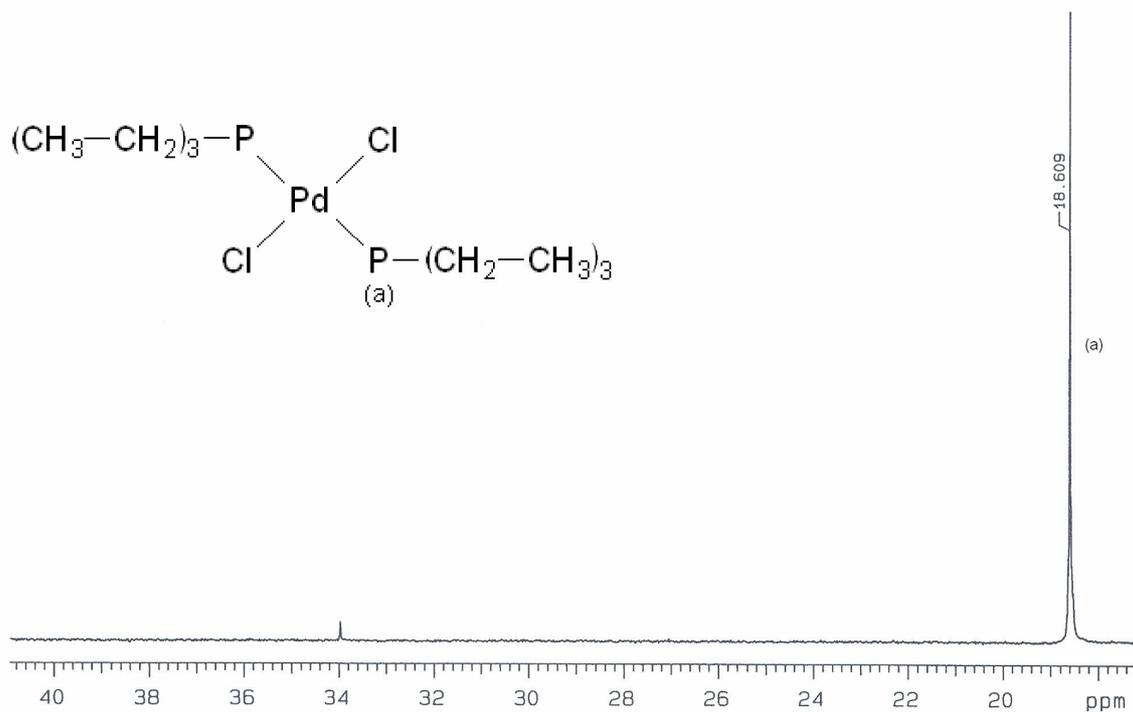


Figura 4. Acoplamiento virtual en fosfinas.

El espectro de ${}^{13}C\{{}^1H\}$ del compuesto **(5)**, *Figura 7*, p 32, presenta una señal sencilla en 8.331 ppm debidas el carbono del grupo metilo (CH_3-CH_2 , **1**) y una múltiple, triplete, en 14.562 ppm, que se pueden asignar al carbono del metileno ($-CH_2-CH_3$, **2**), la multiplicidad en este carbono se puede explicar si consideramos la existencia de un acoplamiento entre este átomo de carbono y los dos fósforos⁶², ${}^2J(P-C) = 13.5$ Hz.

a)



b)

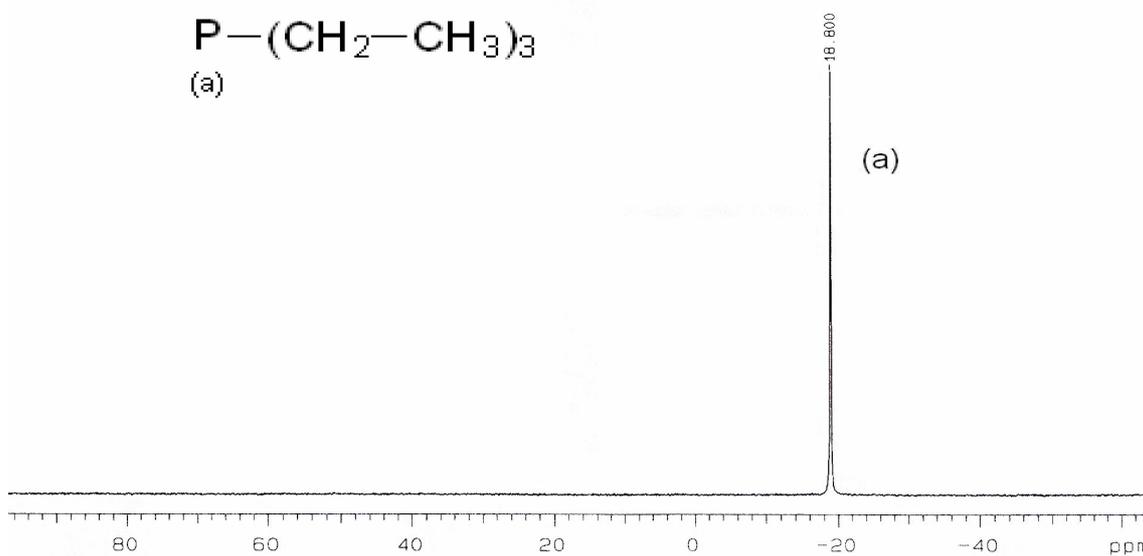


Figura 5. Espectro de R. M. N. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (a) $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (**5**) en acetona 121.421 MHz; 25°C y (b) PEt_3 en CDCl_3 ; 121MHz, 25°C.

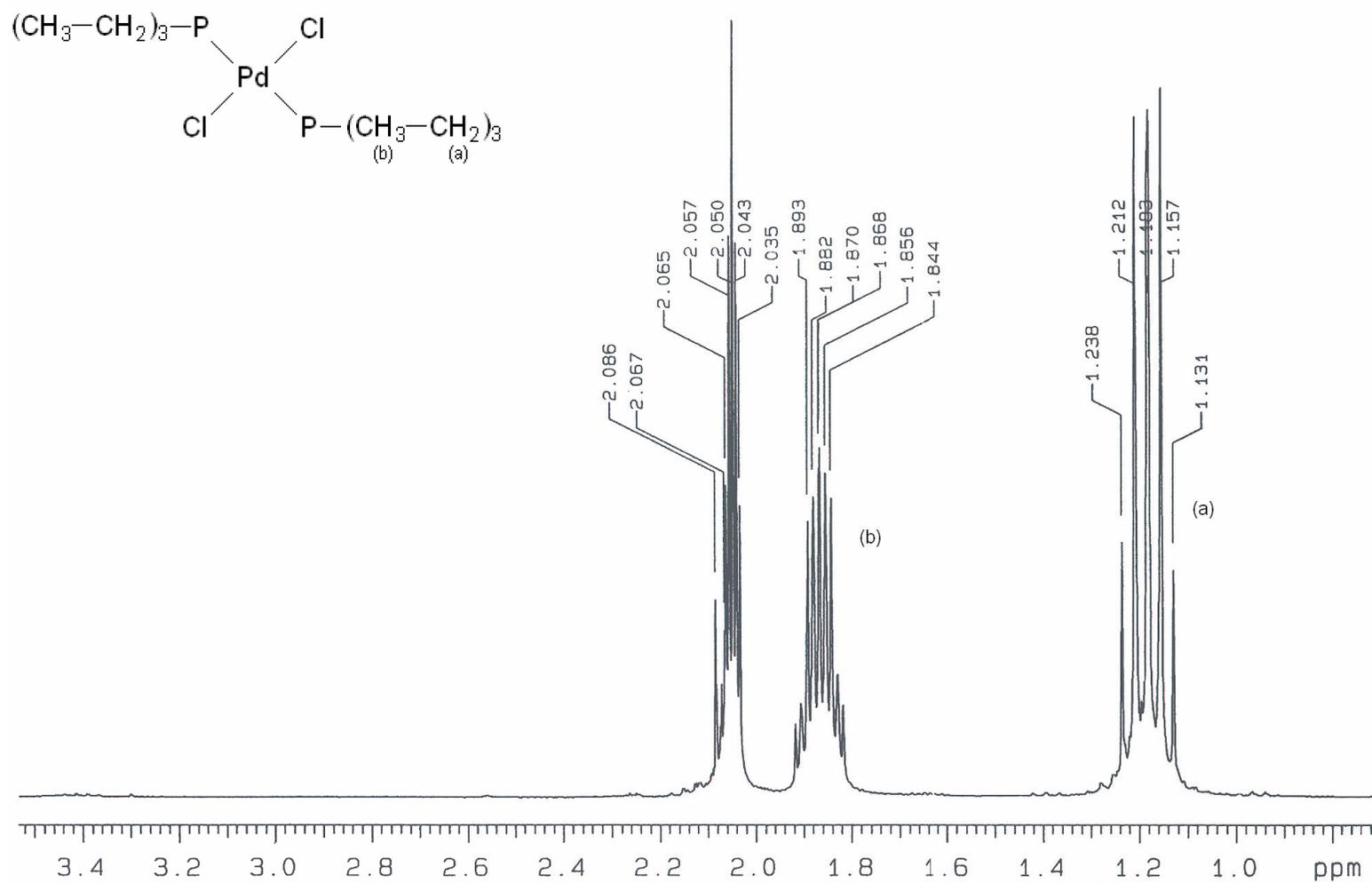
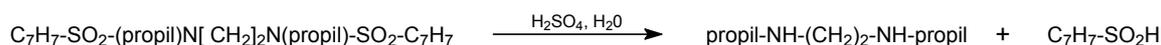


Figura 6. Espectro de R. M. N. de ^1H del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (5) en acetona; 300 MHz, 25°C.

N, N'-bis(propil)etilendiamina, [(C₃H₇NHCH₂)₂] (7).

N, N'-dialquiletilendiaminas que contienen grupos alilo y propilo como sustituyentes, se pueden preparar fácilmente por el método desarrollado por Boon^{11a}, en particular, este autor ha preparado la N, N'-propiletilendiamina por hidrólisis ácida del di-p-toluensulfonilo correspondiente.



Sin embargo, intentos por preparar esta diamina por acoplamiento de un dihalogenuro de alquilo y propilamina no ha sido reportada. En este trabajo, hemos logrado la preparación exitosa de la N, N'-bis(propil)etilendiamina usando la reacción de acoplamiento como sigue: Una mezcla de 1,2-dibromoetano (1 mol), propilamina (5 mol) y agua destilada (54 mL) se ponen a reflujo por un periodo de 15 hrs. Después de tratar la mezcla con hidróxido de sodio y separar el compuesto por destilación, la N, N'-bis(propil)etilendiamina se obtiene como un líquido incoloro y cristalino. Con punto de ebullición del 77°C. Rendimiento: 54.1 g, 75%.

La *Figura 8*, p 35, muestra el espectro de ¹H del compuesto (7). Se pueden distinguir cinco grupos de señales: un triplete en 0.916 ppm que integra para 6H debidas a los protones del grupo metilo (CH₃-CH₂, **a**), una múltiple (sexteto) en 1.49 ppm que integra para 4H que se pueden asignar a los protones metilénicos del propilo, (-CH₂-CH₃, **b**), un singulete en 1.778 ppm que integra para (2H) debidas a los protones unidos directamente al átomo de nitrógeno, (NH, **e**) y, a campo mas bajo, un triplete en 2.573 ppm que integra para 4H asignadas a los protones metilénicos del grupo propilo unidos directamente al átomo de nitrógeno, (N-CH₂-CH₂, **c**) además, de una señal sencilla en 2.722 ppm que integra para 4H debidas a los protones del puente etilénico (N-CH₂-CH₂-N, **d**).

El espectro de ¹³C{¹H} del compuesto (7), se muestra en la *Figura 9*, p 36, ahí, se puede observar tres señales debidas al grupo propilo: una en 11.385 ppm (CH₃-CH₂, **1**), otra en 22.868 ppm (-CH₂-CH₃, **2**) y una más en 51.530 (N-CH₂-CH₂, **3**). En 49.128 ppm, se puede observar la señal de los átomos de carbono del puente etilénico (N-CH₂-CH₂-N, **4**).

La formulación del compuesto **(7)** queda completamente asignada a través de un experimento de correlación heteronuclear, HETCOR, *Figura 10*, p 37, el cual 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 vertical y el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el eje horizontal. La correlación ^1H - ^{13}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.

La espectroscopia vibracional de la sal de cloro del compuesto **(7)**, *Figura 11*, p 38, muestra, una señal para la vibración (C-N) 1339.38 cm^{-1} .

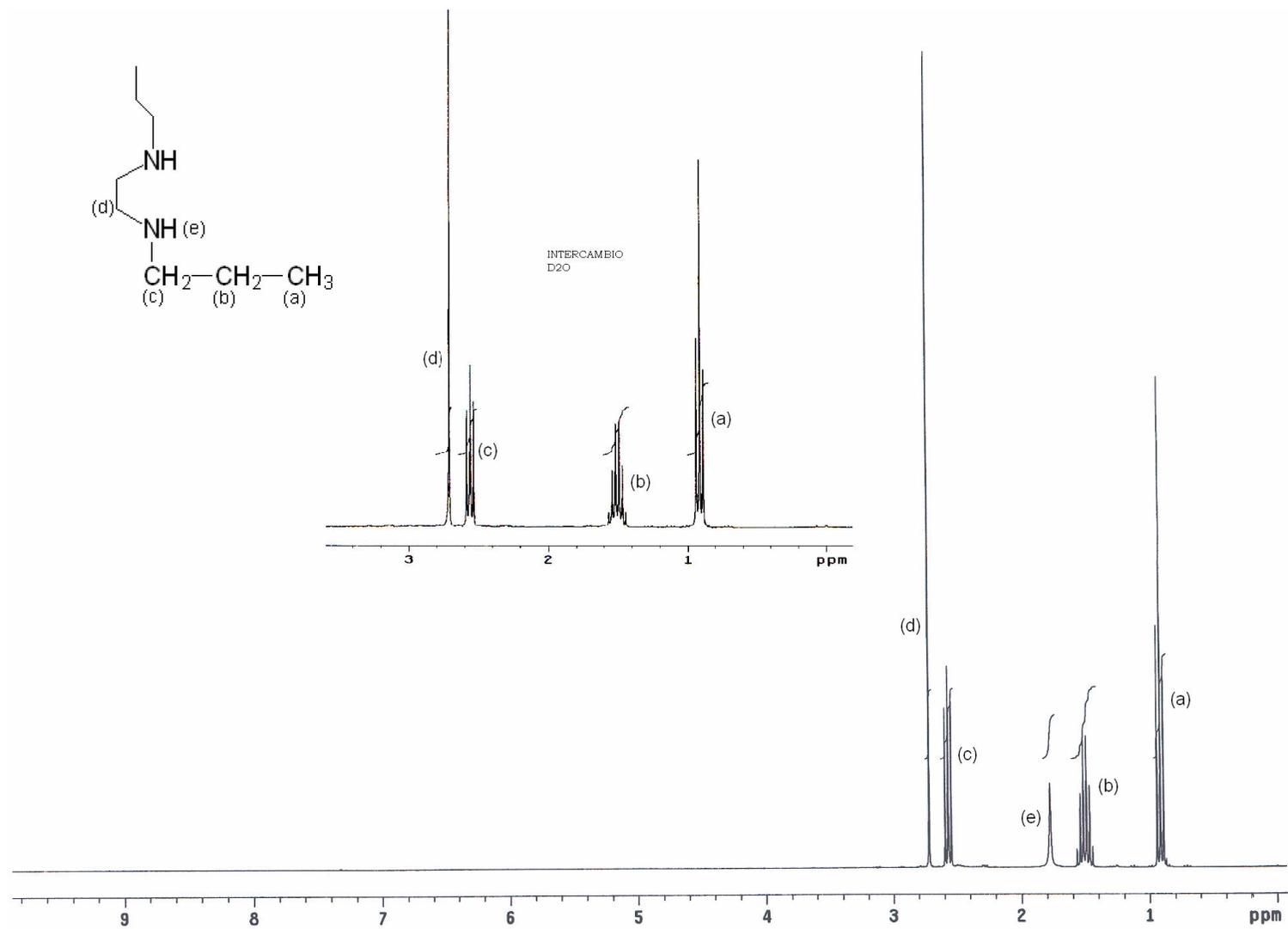


Figura 8. Espectro de R. M. N. de 1H del compuesto $[(C_3H_7NHCH_2)_2]$ (7) en $CDCl_3$; 300 MHz; 25°C.

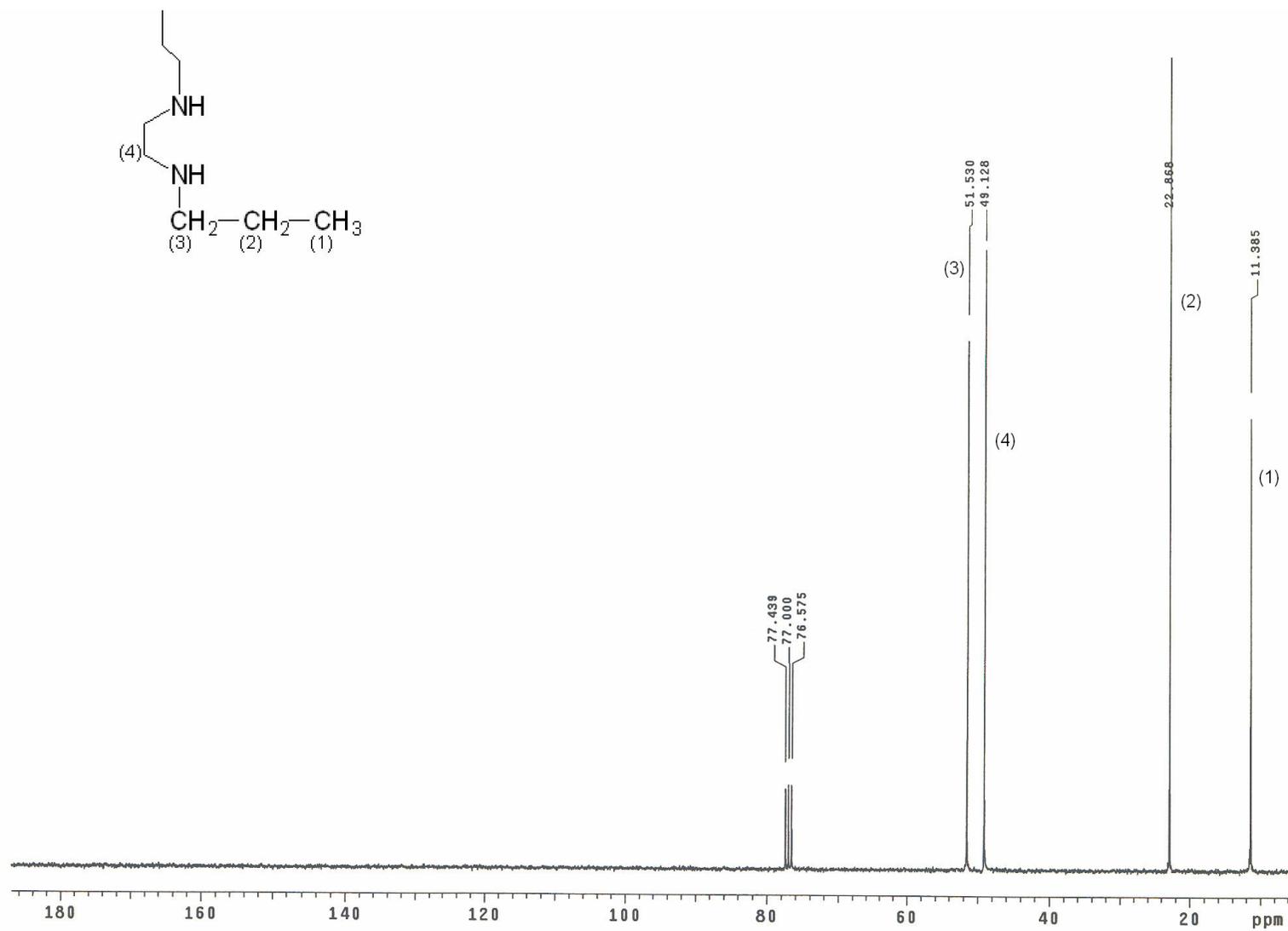


Figura 9. Espectro de R. M. N. de $^{13}C\{^1H\}$ del compuesto $[(C_3H_7NHCH_2)_2]$ (7) en $CDCl_3$; 75.5 MHz; 25°C.

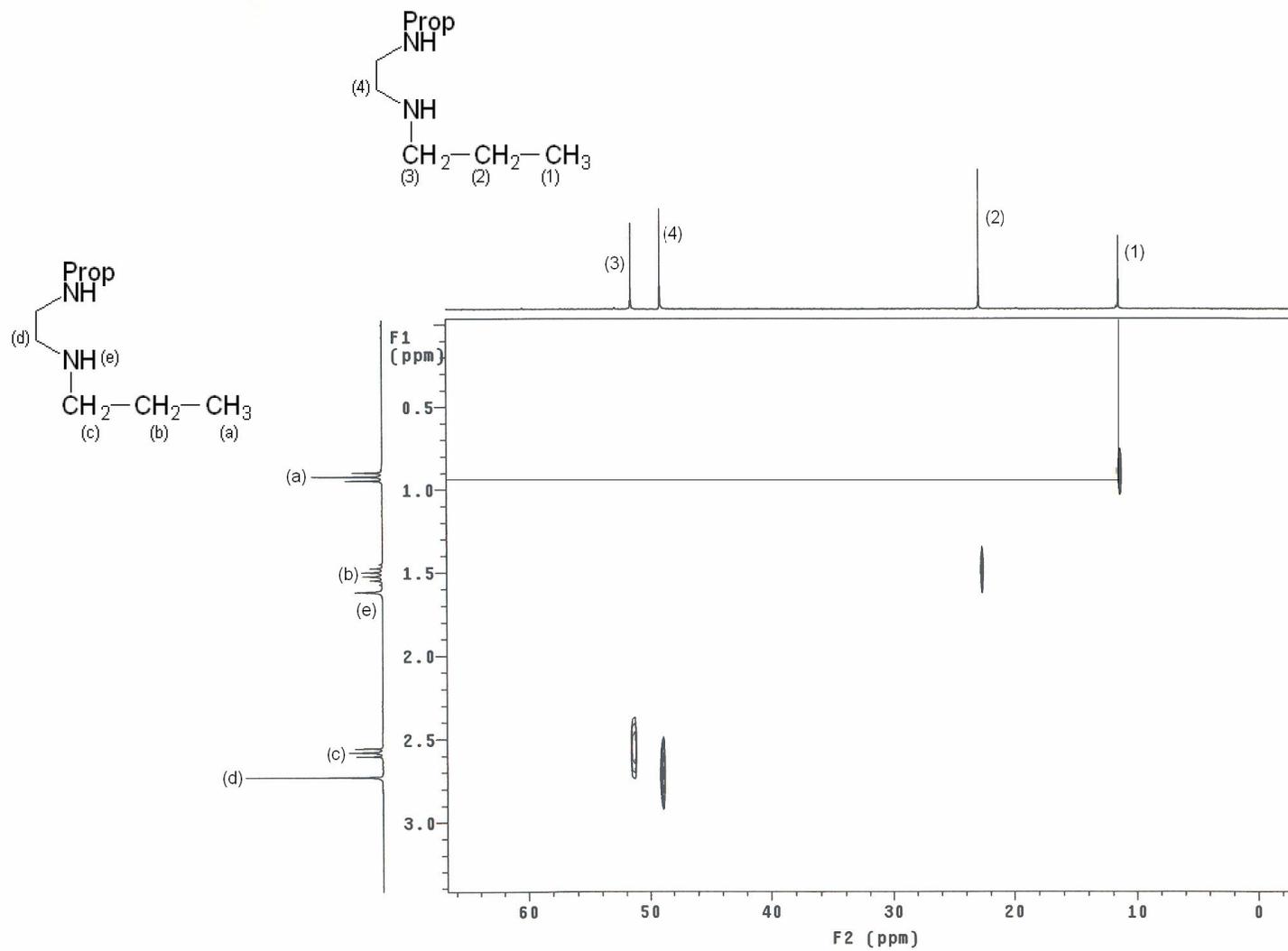


Figura 10. Espectro HETCOR del compuesto $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2)_2]$ (7) en CDCl_3 ; 300 MHz ^1H ; 75.5 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; 25°C.

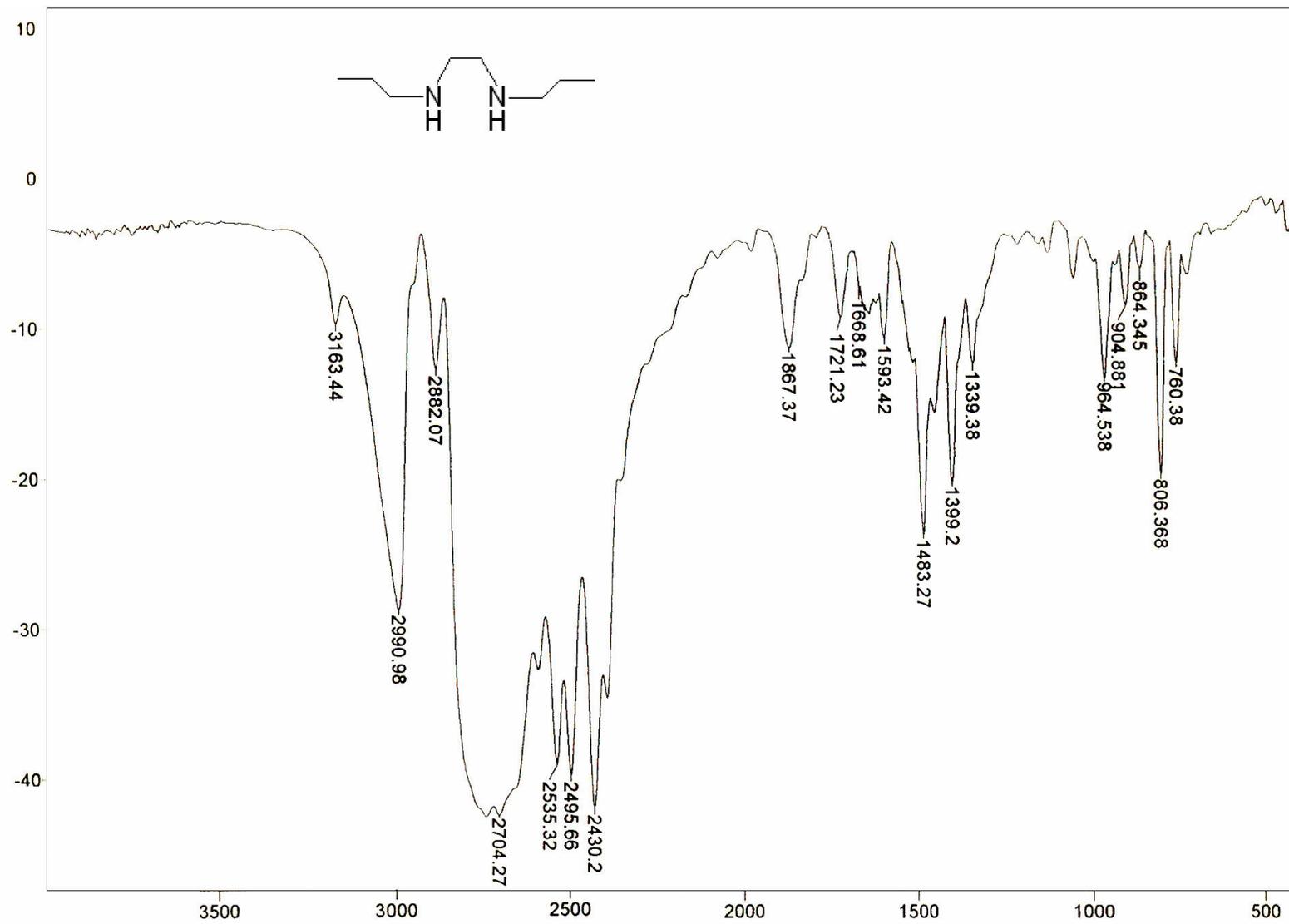


Figura 11. Espectro de I. R. del compuesto $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2]_2$ (7) en Nujol.

Aminal, 1,3-dipropil-dimetilamino-imidazolidino, $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NC}_2\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{H}]^{12}$ (**8**)¹².

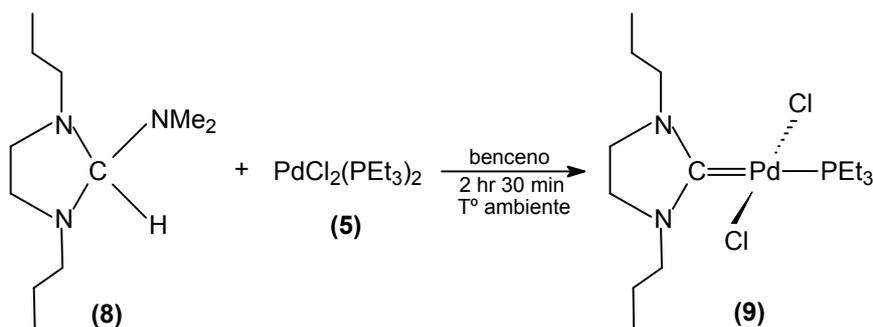
Aminales del tipo 1,3-dialquil-2-dimetilaminoimidazolidino, (**8**), son intermediarios en la preparación de ores las cuales, se han utilizado como materiales de partida en la síntesis de carbenos N-heterocíclicos con una amplia variedad de elementos de la tabla periódica⁴⁴. De manera alternativa, en nuestro grupo de trabajo hemos empleado aminales como fuente de ligantes carbénicos en lugar de ores. El aminal 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino, (**8**) que empleamos en este trabajo ha sido sintetizado y caracterizado previamente y se puede preparar como sigue: Cuando una mezcla de N, N'-bis(propil)etilendiamina y el reactivo de Brederick (terbutoxi-bis(dimetil-amino)metano) se ponen a reflujo de benceno por 2 horas, se obtiene el compuesto 1,3-dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino (**8**) como un líquido incoloro el cual, debido a su alta reactividad frente al oxígeno y a la humedad del medio ambiente, no se aisló. Sin embargo con base en la información espectroscópica de los compuestos organometálicos que se preparan más adelante, su preparación exitosa queda de manifiesto.

2. CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS

Un ejemplo de carbenos N-heterocíclicos derivados de aminaes y que contienen el ligante L^{Propil} es conocido para níquel⁷. Siguiendo este procedimiento, en las siguientes secciones mostramos, como el aminaal **(8)** puede ser utilizado para preparar de manera sistemática compuestos de paladio que contienen uno y dos ligantes carbénicos.

Monocarbeno *trans*-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina) paladio (II)

$[\text{Cl}_2\text{Pd}(L^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$ **(9)**.



Esquema 15. Ruta de síntesis del compuesto *trans*-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina) paladio (II) $[\text{Cl}_2\text{Pd}(L^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$ **(9)**.

Cuando *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ **(5)** se trata con el aminaal **(8)**, 1,3-Dipropil-2-dimetilaminoimidazolidino, en benceno, se produce un sólido de color amarillo pálido estable al aire el cual hemos formulado como el compuesto *trans*-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina) paladio(II), $[\text{Cl}_2\text{Pd}(L^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$ **(9)**.

El espectro de RMN de ^1H del compuesto **(9)**, se muestra en la *Figura 12*, p 44, ahí, se pueden distinguir seis señales principales. Las señales correspondientes al ligante trietilfosfina presente en la molécula, se observan como una señal quintuple en 1.196 ppm, que integra para

9H, $J_{\text{Ha-Hb}}^3=7\text{Hz}$, y una señal múltiple que integra para 6H, en 1.887 ppm; las cuales hemos asignado a los protones del grupo metilo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, **f**) y metileno ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, **e**) respectivamente. Para el grupo propilo que se encuentra unido al átomo de nitrógeno del anillo de imidazolidino, hemos hecho la siguiente asignación: un triplete en 0.965 ppm que integra para 6H debida los protones metílicos ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, **a**), en 1.719 ppm un septuplete que integra para 4H debida a los protones metilénicos ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, **b**), una señal múltiple en 3.667 ppm que integra para 4H asignada a los protones metilénicos unidos directamente al átomo de nitrógeno ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$, **c**) y, a campo mas alto, un singulete (señal sencilla) en 4.070 ppm que integra para 4H y es debida a los protones etilénicos puente del anillo ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, **d**).

Para confirmar nuestra asignación, hemos realizado un experimento de correlación homonuclear COSY (proton-proton correlation spectroscopy), *Figura 13*, p 45. Un experimento COSY, produce un espectro en dos dimensiones (2-D) en el cual es posible identificar los protones que se encuentran acoplados entre sí. Dos espectros de protón se incluyen en una misma gráfica, uno en el eje horizontal y el otro en el eje vertical. La conectividad $^1\text{H-}^1\text{H}$ se identifica rápidamente por el contorno que se encuentra en la intersección de una línea horizontal dibujada a partir de uno de los picos, seguido del trazo de cuadros que incluyen a los contornos de entrecruzamiento que se encuentran fuera de la diagonal. Estos picos de entrecruzamiento indican, cuándo un protón se encuentra acoplado a otro. Así, en la *Figura 13*, p 45, se puede ver por ejemplo, que para el grupo propilo, **Hb** se encuentra acoplado a **Ha** y a **Hc** con lo cual, se origina el multiplete que se observa en 1.719 ppm para **Hb**.

El contorno que se encuentra en la parte inferior izquierda del espectro, muestra que **Hd** no se encuentra acoplado (correlacionado) con ninguno de los otros protones, por esta razón, se observa como un singulete en 4.070 ppm.

En el espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de (**9**), *Figura 14*, p 46, se distinguen siete señales importantes, de la cual, la señal en 8.3 ppm y 15.4 ppm corresponden a los carbonos metilo y metileno (**C 6** y **7**) de la trietilfosfina respectivamente. La señal en 11.0 ppm se puede asignar al átomo de carbono del grupo metilo ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$, **1**) del sustituyente propilo, la señal en 21.565 ppm corresponde al grupo metilénico unido al grupo metilo terminal ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, **2**), la del grupo metilénico ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$, **3**) unido directamente al átomo de nitrógeno se observa en 53.0 ppm, una señal en 48.992 ppm se asigna a los átomos del carbono puente del anillo ($\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-N}$, **4**). Y, finalmente, la señal más importante para nuestro trabajo se observa con una menor intensidad en 190.4 ppm la cual es característica de un átomo de carbono cuaternario como es de esperar para

un átomo de carbono carbénico (**Ccarb, 5**). La asignación anterior se puede establecer inequívocamente a través de un experimento de correlación heteronuclear HETCOR, *Figura 15*, p 47. En este experimento, se correlaciona los picos de un espectro de protón ^1H con los picos de un espectro de carbono $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. El espectro de protón ^1H se presenta en el eje horizontal y el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en el eje vertical. La correlación ^1H - ^{13}C se identifica rápidamente por el contorno que se encuentra en la intersección de una línea horizontal trazada a partir de uno de los picos por ejemplo, CH_3 de fosfina y una línea vertical dibujada a partir de un pico o multiplete de ^1H . Así, la asignación de CH_3 como un carbono que tiene unido tres H y que además pertenece al grupo etilo de la trietilfosfina, queda corroborada. De este experimento, resalta el hecho de que el átomo de carbono carbénico, **Ccarb, 5**, no muestra correlación alguna. La naturaleza de los demás carbonos, **C 2-6**, se puede asignar siguiendo el mismo procedimiento.

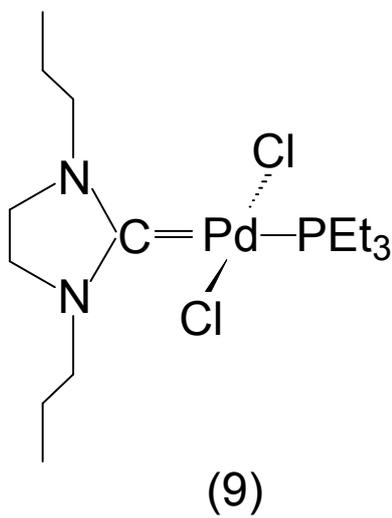
El P del ligante PEt_3 en el material de inicio, *trans*- $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (**5**) resuena a 18.6 ppm *Figura 5a*, p 30 El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto (**9**), *Figura 16*, p 48, muestra una señal en 20.149 ppm lo cual sugiere que *trans* a la fosfina se encuentra un ligante distinto a cloro pero con propiedades donadoras aceptadoras similares a la trietilfosfina⁶².

De manera adicional, la información espectroscópica de ^1H que se informa para compuestos similares^{45, 65}, se sabe que todos los isómeros *trans*, muestra, por simetría, la señal del puente etilénico como un pico sencillo.

En el espectro de masas FAB^+ no se observa el ión molecular *Figura 17*, p 49; Sin embargo, se pueden ver picos atribuibles a la pérdida sucesiva de dos moléculas de cloro; $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ 413 m/z; $[\text{M}^+-2\text{Cl}]$ 378 m/z.

En la *Figura 18*, p 50, se observa una banda en 1523.7 cm^{-1} asignada a la vibración de CN_2 , que es una banda muy característica en este tipo de carbenos N-heterocíclicos⁴⁵.

De la discusión anterior, sugerimos que la estereoquímica que presenta el compuesto **(9)** es un arreglo *trans*.



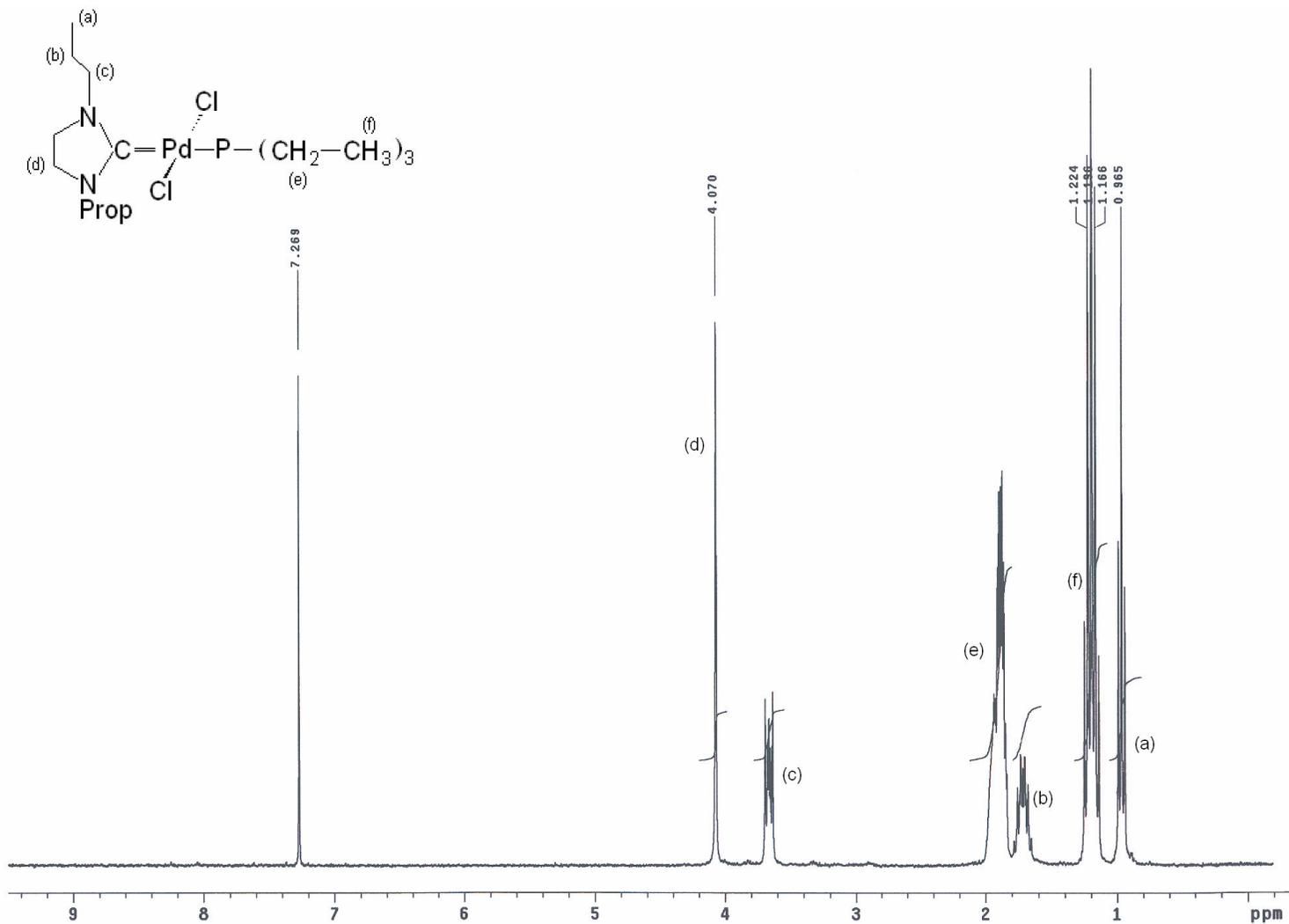


Figura 12. Espectro de R. M. N. ¹H del compuesto *trans*-dicloro(1,3-dipropylimidazolidin-2-ilideno)(triethylfosfina)paladio(II) (9) en CDCl₃; 299.7 MHz; 25°C.

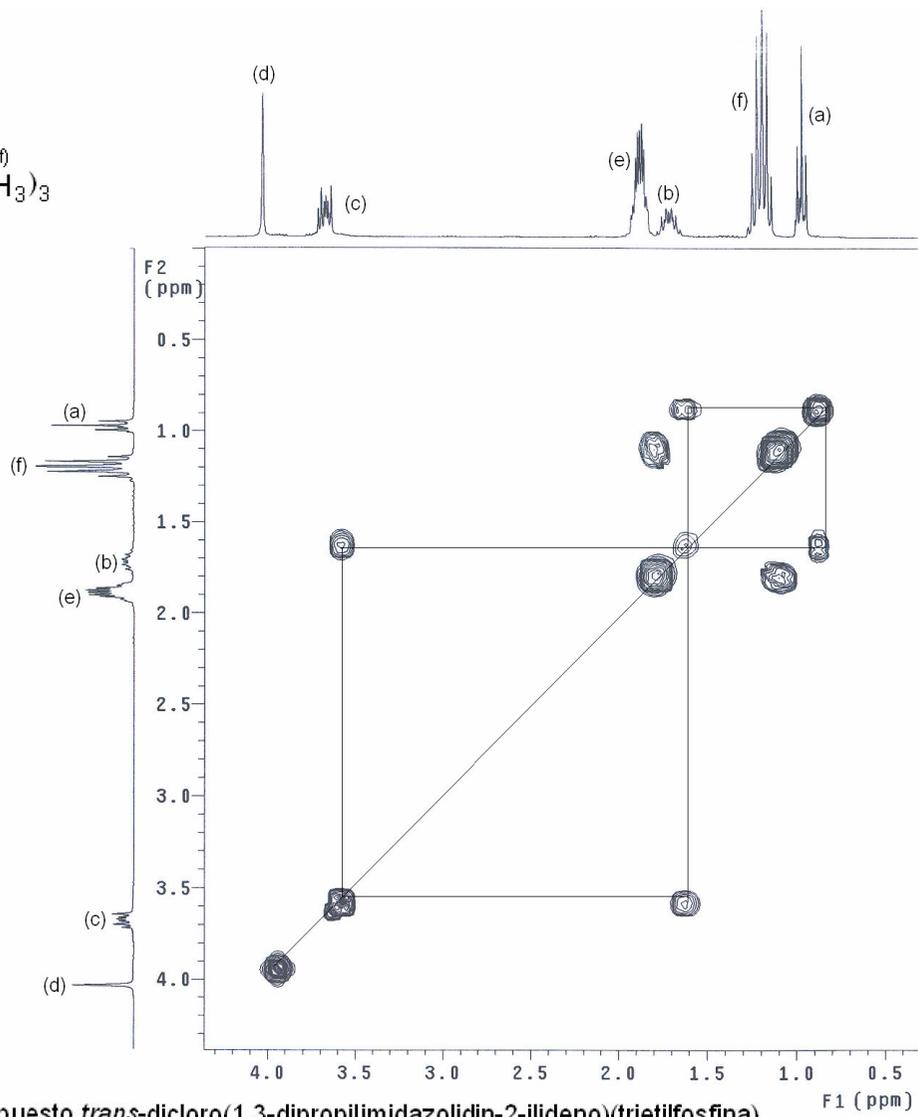
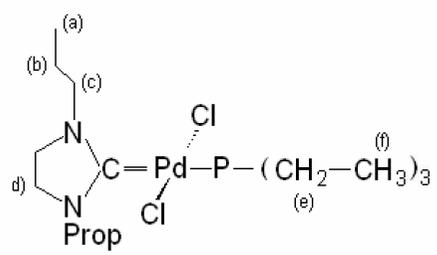


Figura 13. Espectro COSY del compuesto *trans*-dicloro(1,3-dipropylimidazolidin-2-ilideno)(triethylfosfina) paladio(II) (**9**) en CDCl₃; 299.6 MHz; 25°C.

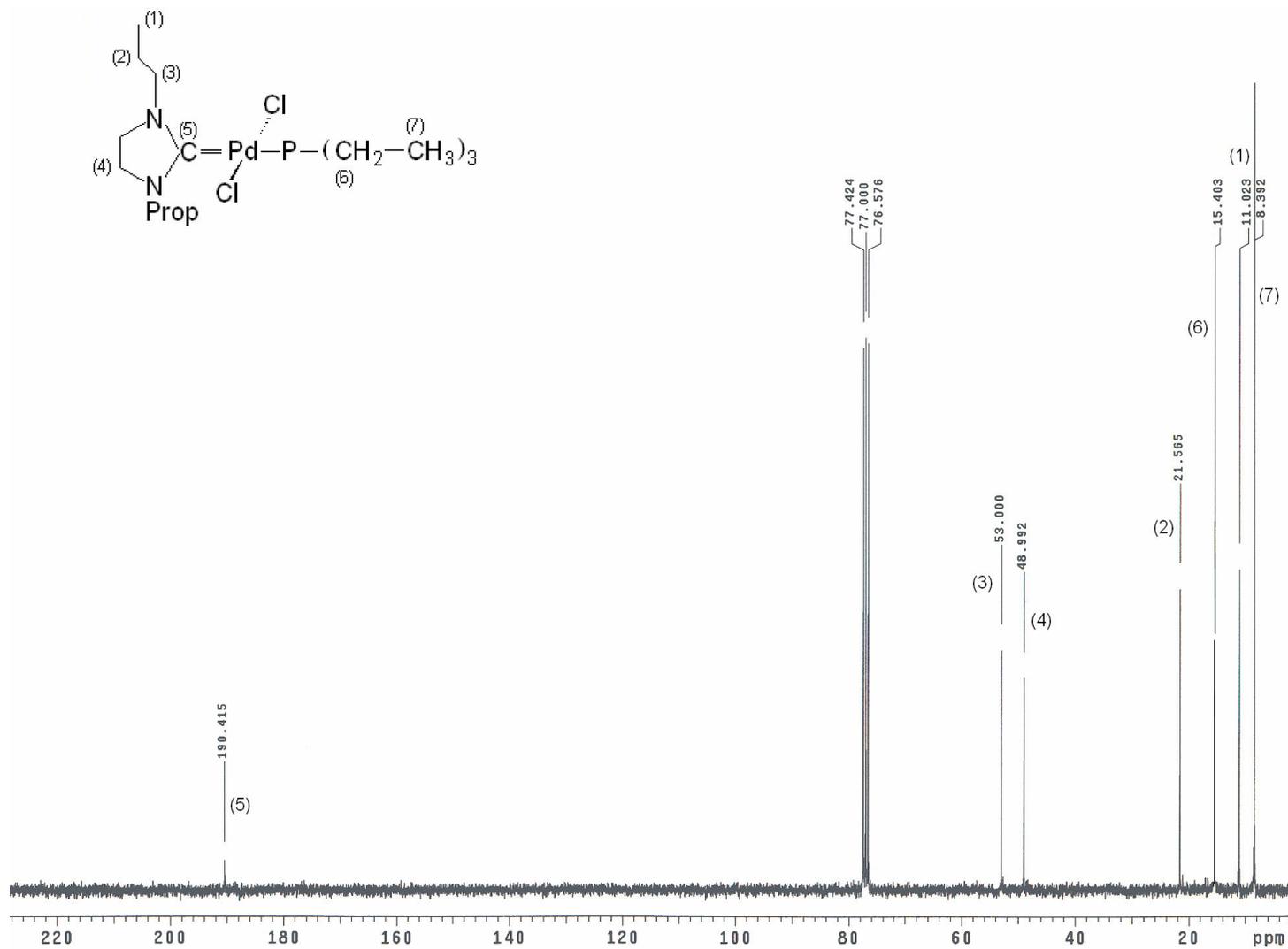


Figura 14. Espectro de R. M. N. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto *trans*-dicloro(1,3-dipropylimidazolidin-2-ilideno)(triethylfosfina) paladio(II) (9) en CDCl_3 ; 75.5 MHz; 25°C.

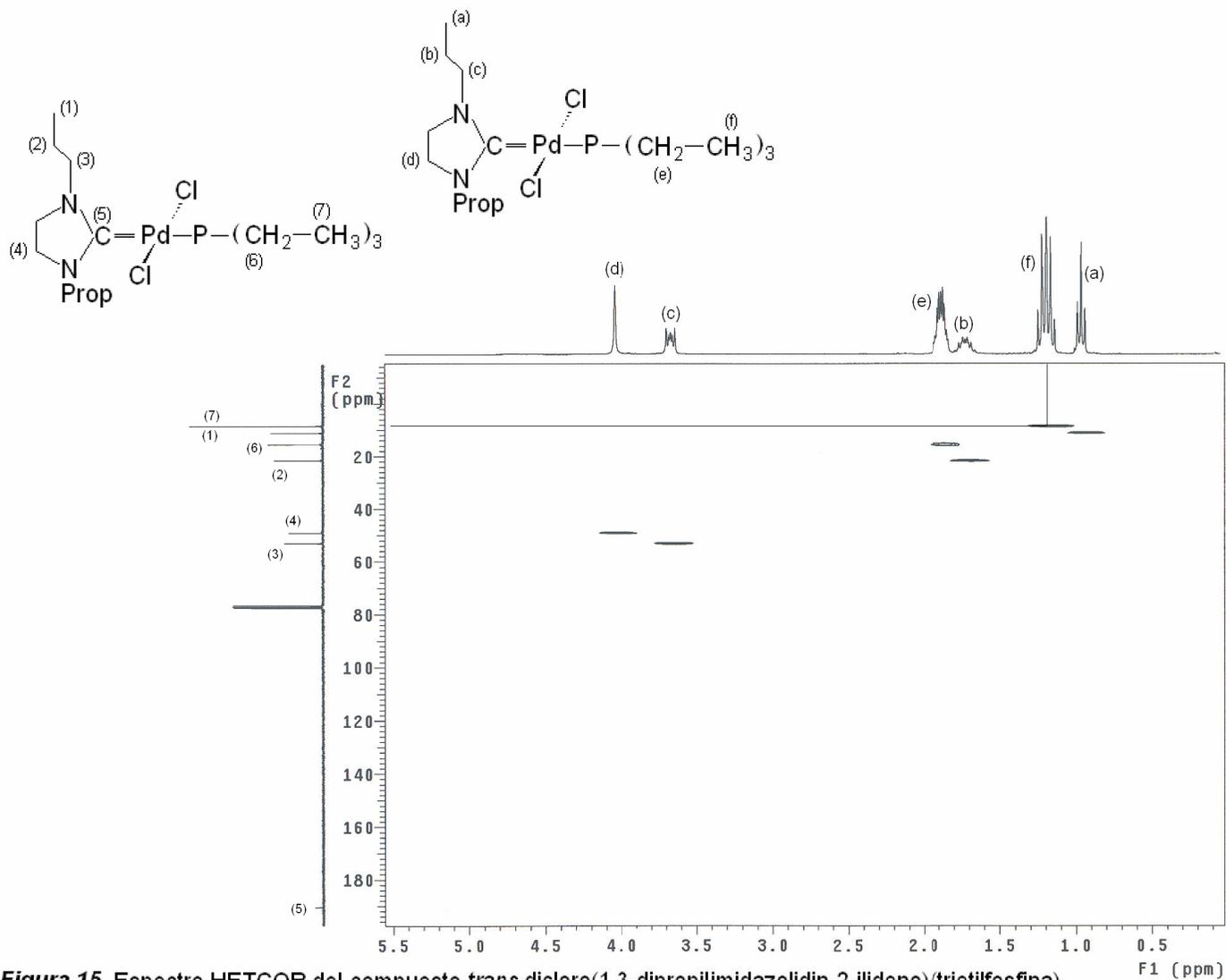


Figura 15. Espectro HETCOR del compuesto *trans*-dicloro(1,3-dipropylimidazolidin-2-ilideno)(triethylfosfina) paladio(II) (9) en CDCl₃; 299.7 MHz ¹H; 75.5 MHz ¹³C{¹H}; 25°C.

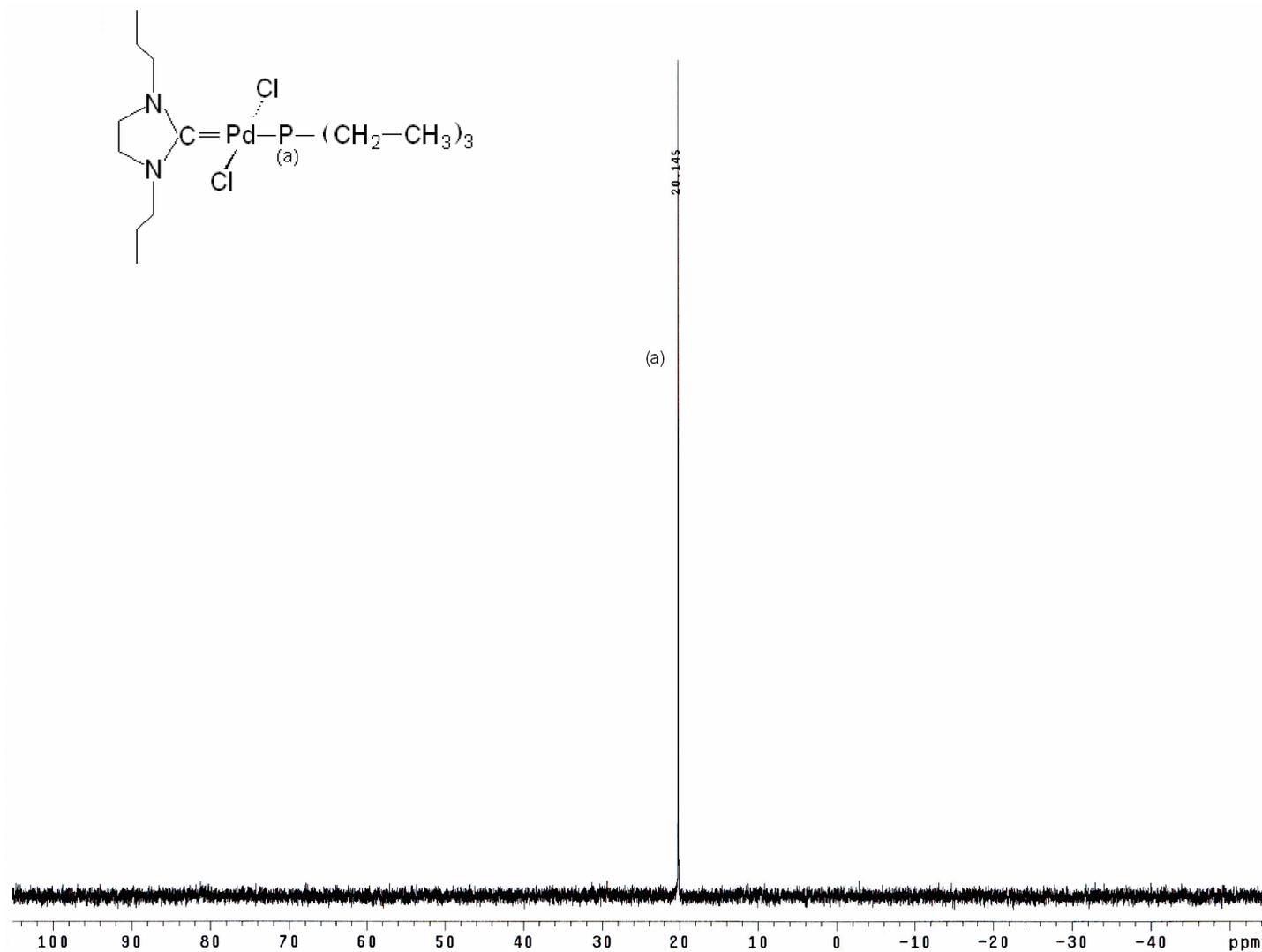


Figura 16. Espectro de R. M. N. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto *trans*-dichloro(1,3-dipropylimidazolidin-2-ilideno)(triethylfosfina) paladio(II) (**9**) en CDCl_3 ; 121.3 MHz; 25°C.

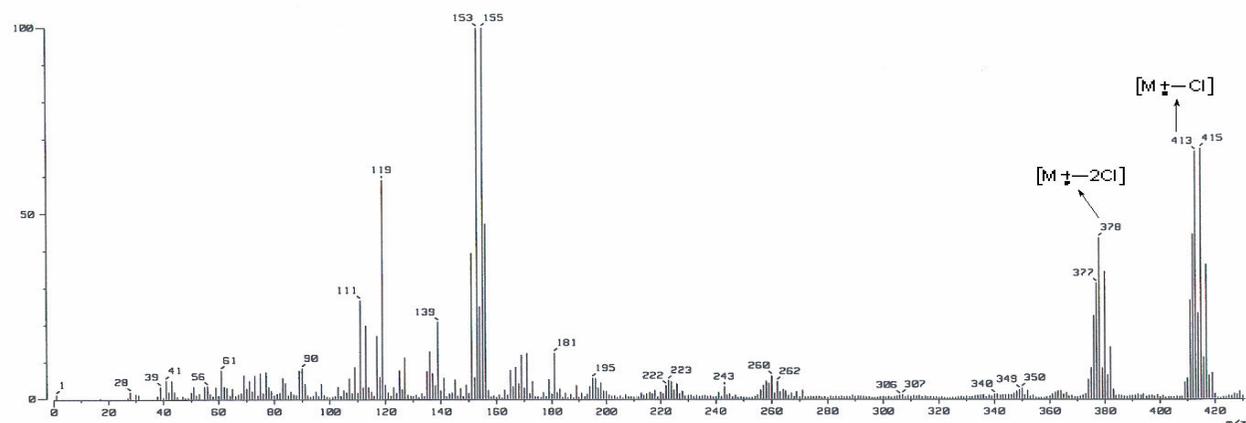
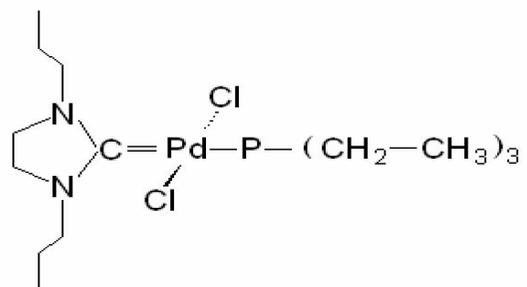


Figura 17. Espectro de MASAS del compuesto *trans*-dicloro(1,3-dipropylimidazo-2-ilideno)(triethylfosfina)paladio(II) (**9**). (m/z): $[M^+ - Cl]$ 413 m/z; $[M^+ - 2Cl]$ 378 m/z.

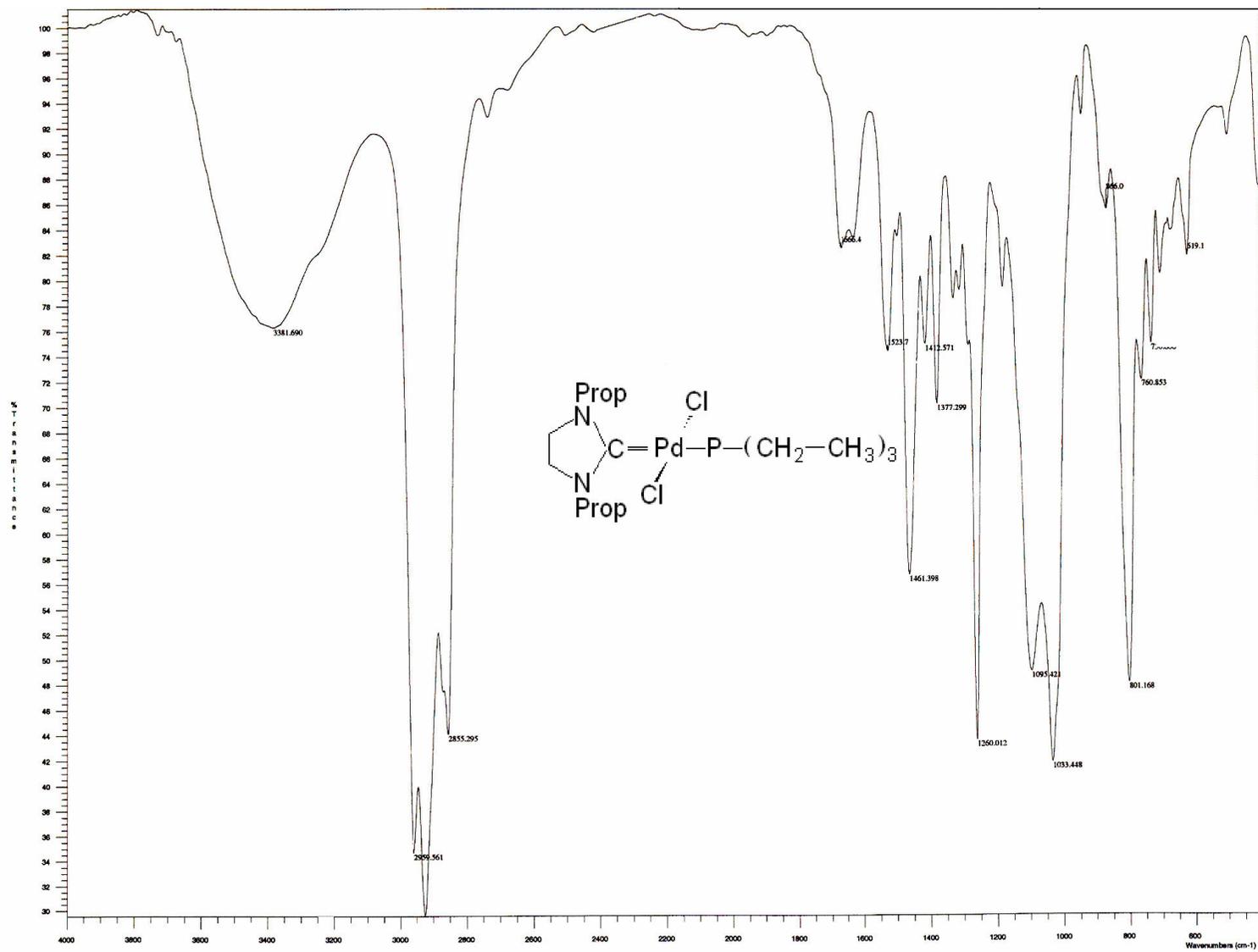
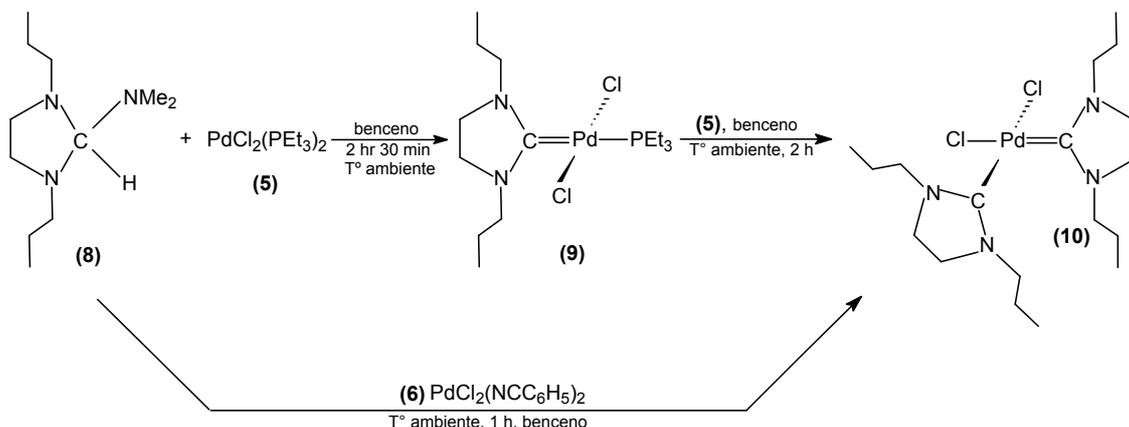


Figura 18. Espectro de IR del compuesto *trans*-dicloro(1,3-dipropylimidazolidin-2-ilideno)(triethylfosfina)paladio(II) (9) en nujol.

Biscarbena *cis*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno) paladio (II) $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$

(10).



Esquema 16. Ruta de síntesis sistemática del compuesto *cis*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno) paladio (II) $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ (10).

$[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ y $[\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2]$ son materiales conocidos y ampliamente utilizados como materiales de partida para preparar diversos compuestos organometálicos. Cuando se utilizan en la preparación de carbenos metálicos el producto que se obtiene invariablemente es el compuesto (10). Esquema 16.

En nuestro grupo de trabajo, se ha observado que si se utiliza el compuesto (5), $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$, en vez de, (6) $[\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2]$ es posible obtener de manera sistemática el compuesto bis sustituido (10), como ya vimos arriba, y por tratamiento subsecuente de (9) con el amina (8) obtener el derivado disustituido (10), Esquema 16. Así, cuando una disolución del monocarbena (9) se trata con (8), $[\text{C}_3\text{H}_7\overline{\text{NC}_2\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{H}}$], la coloración amarilla inicial de la mezcla disminuye, lo cual indica que una reacción se ha llevado a cabo. Del espectro de RMN ¹H registrado en CDCl₃ del producto final de color blanco Figura 19, p 54, resalta el hecho de la ausencia de las señales características del ligante PEt₃, ver Figura 6, p 31 y Figura 12, p 44, en su lugar, se pueden observar cinco grupos de señales en la región de 0-5 ppm. La señal triple en δ 0.980 ppm que integra para 3H se puede asignar al protón (CH₃-CH₂, a) el cual presenta acoplamiento hacia el protón (CH₂-CH₃, b) con $J^3_{\text{Ha-Hb}} = 7.3\text{Hz}$. La señal múltiple en δ 1.589 ppm que integra para 1H la

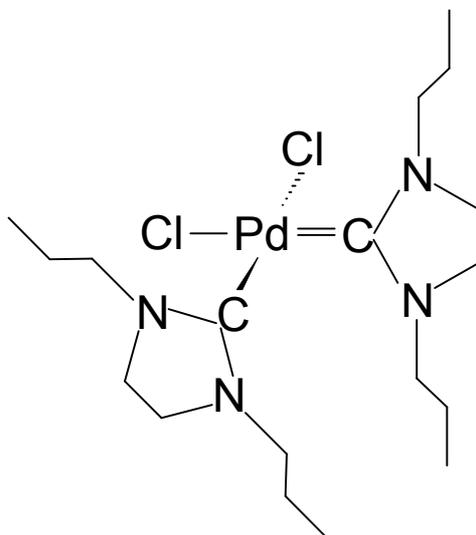
hemos asignado al protón ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$, **b1**) el cual presenta acoplamiento con **Ha** y con **Hc**. La señal múltiple en δ 1.849 ppm, que integra para 1H es asignada al protón ($-\text{CH}_2\text{-CH}_3$, **b2**) que presenta acoplamiento con **Ha** y **Hc**. La señal en δ 3.616 ppm, y que integra para 3H se asigna al protón ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$, **c**) presentando acoplamiento con **Hb**. La señal múltiple en δ 4.05 ppm se asigna a ($\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$, **c**) también, presenta acoplamiento con **Hb**. Con el propósito de corroborar nuestra asignación, fue necesario un experimento COSY *Figura 20*, p 55. Este experimento, revela, que los protones metilénicos del grupo propilo que se encuentran unidos directamente al nitrógeno, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, se desdobra en dos multipletes, uno en el intervalo de 4.2-4.0 y el otro en 3.8-3.4 ppm. También, que la señal que corresponde a los protones metilénicos puente del anillo de imidazolideno se observa como una señal más complicada, múltiple, que se encuentra incluida en el grupo de señales que se localizan en δ 3.8-3.4. Esta característica que presentan estos protones metilénicos, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$, ha resultado de gran utilidad para asignar la estereoquímica en compuestos similares por ejemplo, todos los compuestos *trans*- MCl_2LR_2 y *cis*- MCl_2LR_2 preparados hasta el momento, muestran la resonancia de los protones metilénicos del anillo de imidazolideno como un singulete y como una señal múltiple respectivamente^{45, 63}.

Por otra parte, en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto preparado *Figura 21*, p 56, se distinguen como es de esperar en acuerdo con la conclusión anterior, cinco señales importantes las cuales, se pueden asignar inequívocamente a través de un experimento de correlación heteronuclear, HETCOR, *Figura 22*, p 57. Ahí se puede ver claramente, que las señales debidas a los protones del puente etilénico se encuentran incluidas en el multiplete localizado en δ 3.8-3.4. Resalta, además, el hecho de que la señal debida al átomo de carbono carbénico ubicada en 189.987 ppm, no muestra conectividad con alguno de los protones en el experimento HETCOR.

Finalmente, en el espectro de masas FAB^+ no se observa el ion molecular, *Figura 23*, p 58, pero se observa la fragmentación por la pérdida sucesiva de dos átomos de cloro; $[\text{M}^+-\text{Cl}]$ 450 m/z; $[\text{M}^+-2\text{Cl}]$ 414 m/z.

La espectroscopia de infrarrojo muestra una banda en 1514.1 cm^{-1} asignada a la vibración CN_2 , *Figura 24*, p 59, está banda es muy característica en este tipo de carbenos N-heterocíclicos⁴⁵.

De la discusión de la información espectroscópica anterior, sugerimos que el compuesto preparado presenta una estructura molecular *cis*.



(10)

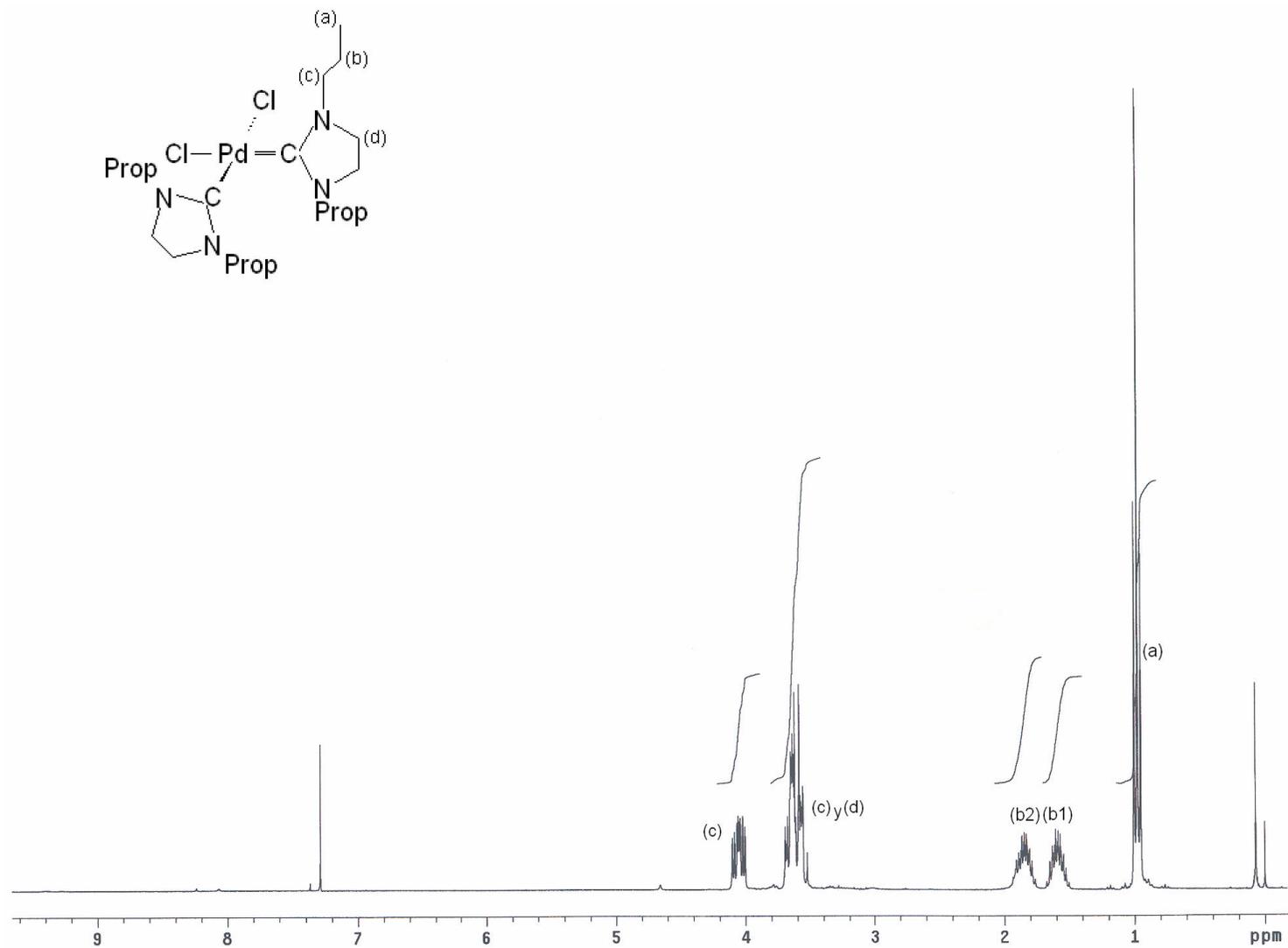


Figura 19. Espectro de R. M. N. ¹H del compuesto *cis*-diclorobis(1,3-dipropylimidazolidin-2-ilideno) paladio (II) (10) en CDCl₃; 300.2 MHz; 25 °C.

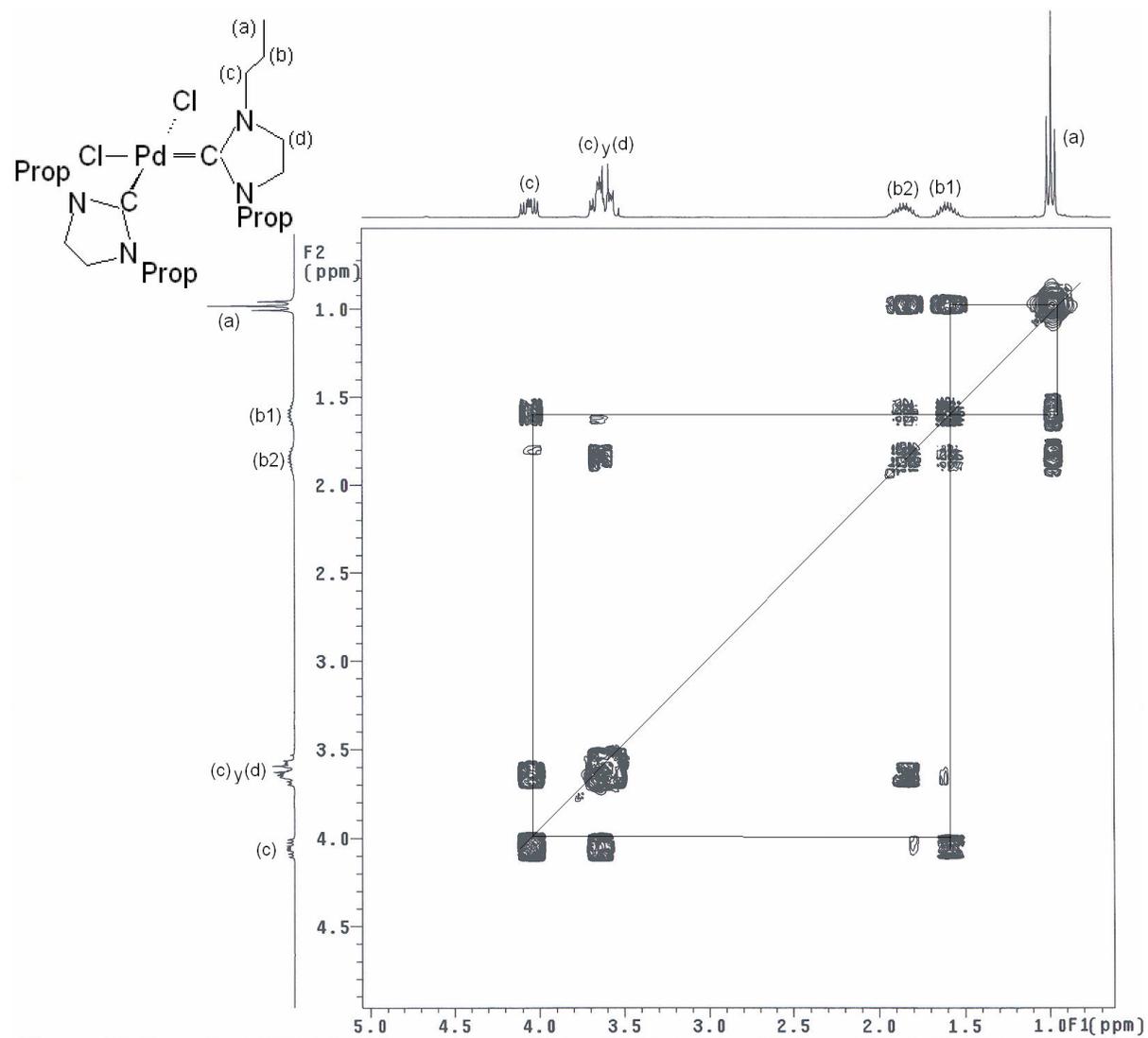


Figura 20. Espectro COSY del compuesto *cis*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno) paladio (II) (10) en CDCl₃; 300.2 MHz; 25 °C

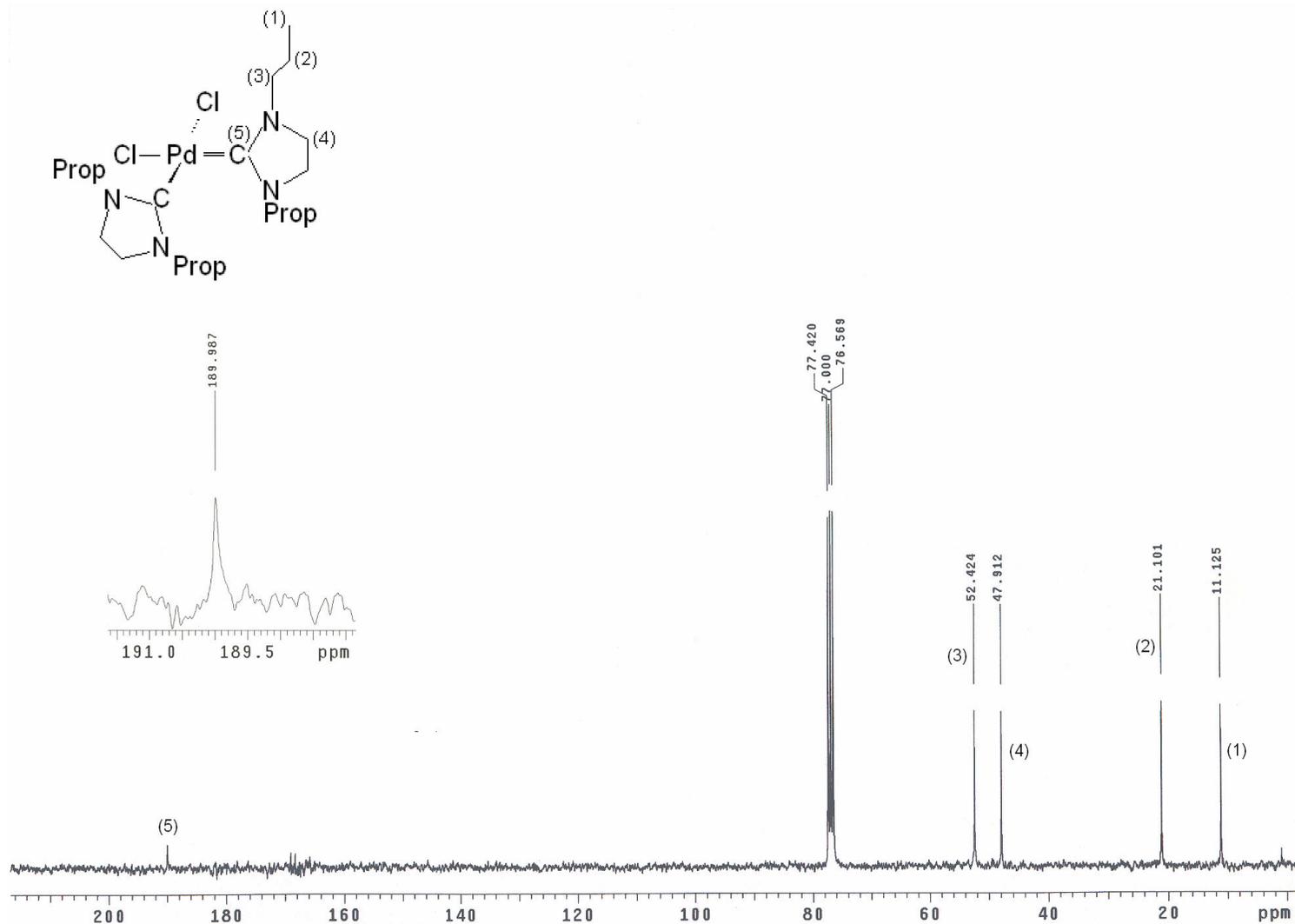


Figura 21. Espectro de R. M. N. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto *cis*-diclorobis(1,3-dipropylimidazolidin-2-ilideno) paladio (II) (10) en CDCl_3 ; 75.5 MHz; 25°C.

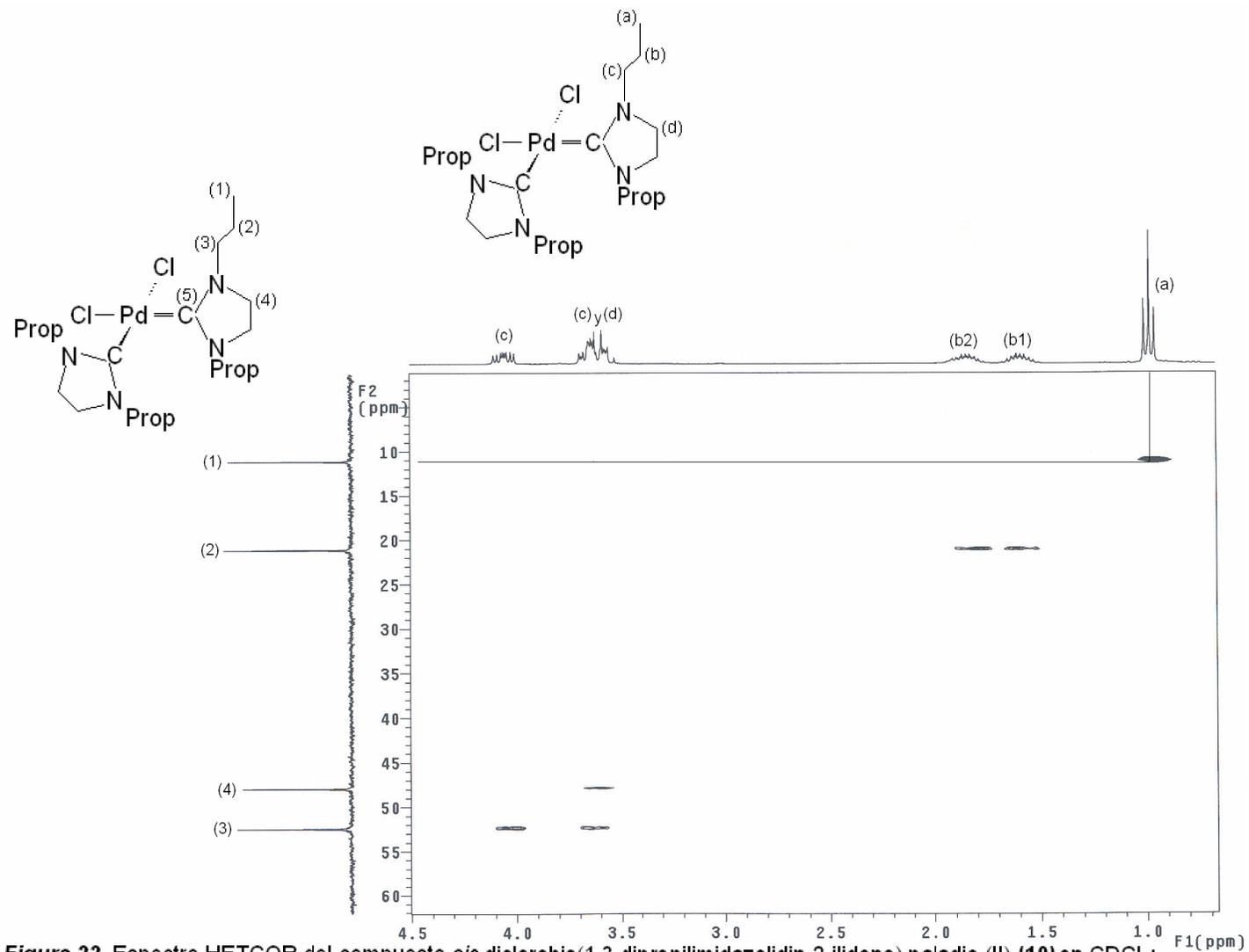


Figura 22. Espectro HETCOR del compuesto *cis*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno) paladio (II) (**10**) en CDCl_3 ; 300.2 MHz ^1H ; 75.5 MHz $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$; 25°C.

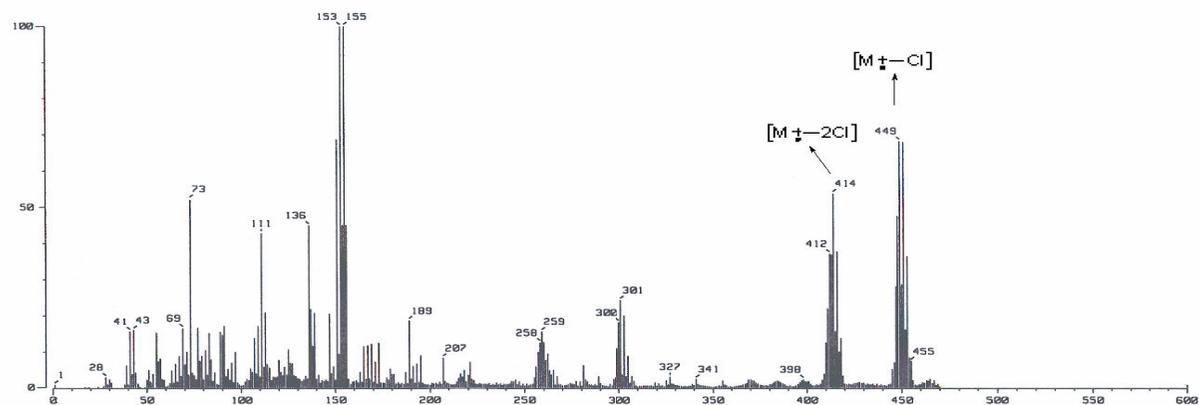
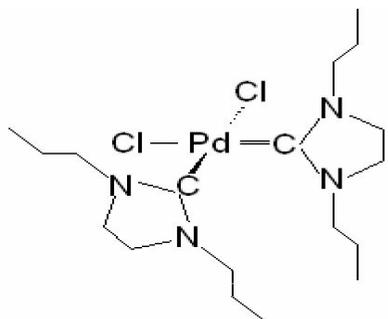


Figura 23. Espectro de MASAS del compuesto *cis*-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno) paladio (II) (**10**). (m/z): [M⁺-Cl] 450 m/z; [M⁺-2Cl] 414 m/z.

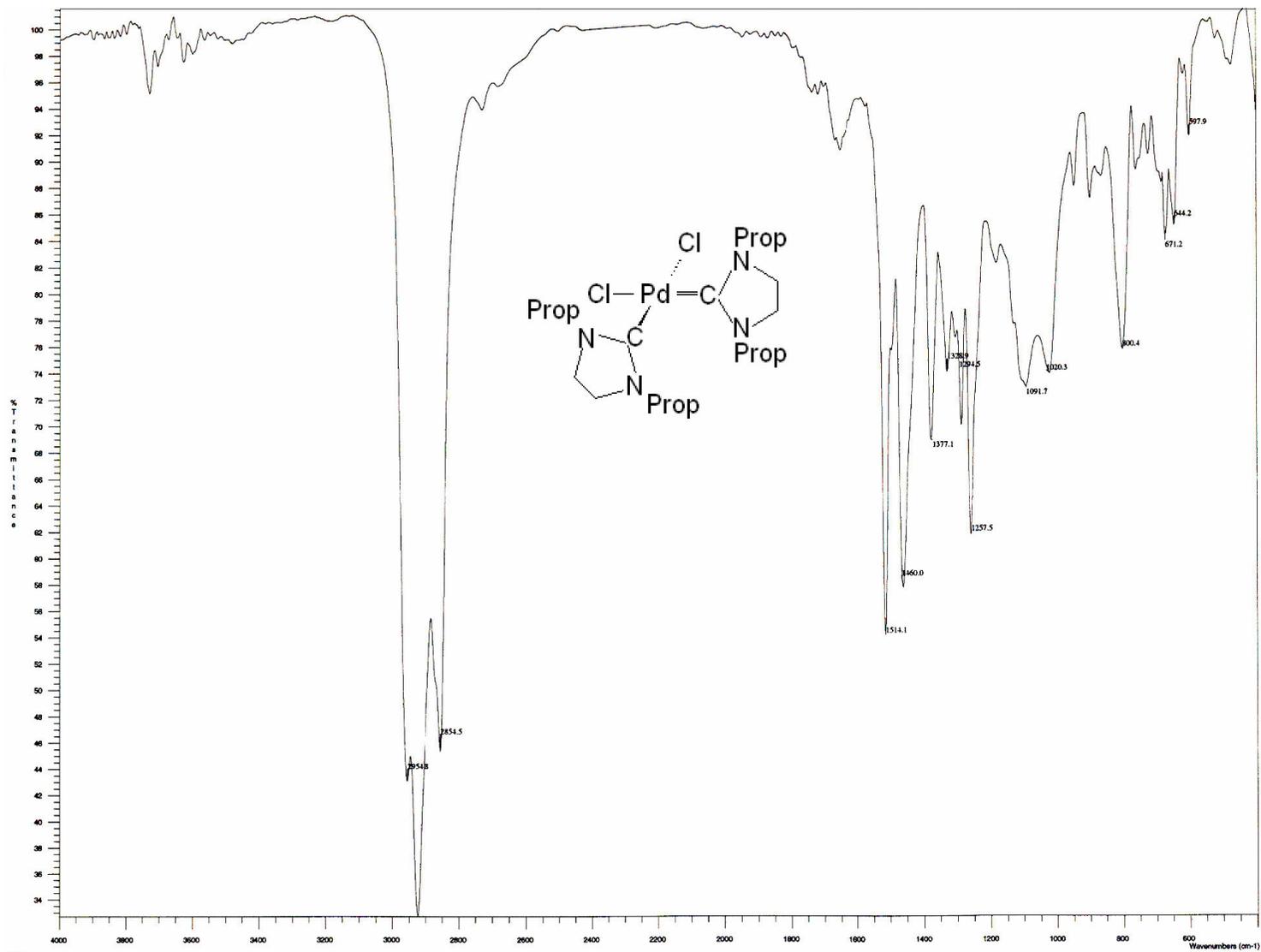


Figura 24. Espectro de IR del compuesto *cis*-dichlorobis(1,3-dipropylimidazolidin-2-ilideno) paladio (II) (10) en nujol.

VII. CONCLUSIONES

Las conclusiones de este proyecto son las siguientes:

Se sintetizó y caracterizó mediante las técnicas espectroscópicas los compuestos $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ (**5**), $[\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2]$ (**6**), $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2)_2]$ (**7**), $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NC}_2\text{H}_4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NC}(\text{NMe}_2)\text{H}]$ (**8**). Siendo estas las materias primas para la síntesis de nuestros carbenos N-heterocíclicos, tema central de nuestro trabajo.

Se logro sintetizar el nuevo compuesto monocarbena de paladio, *trans-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II)* $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$ (**9**), el cual fue caracterizado mediante las mismas técnicas espectroscópicas empleadas en las materias primas, obteniendo un alto rendimiento.

También se sintetizó el nuevo compuesto con dos ligantes carbena, *cis-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II)* $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ (**10**). Se sintetizo en forma sistemática y a partir del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{NCC}_6\text{H}_5)_2]$ (**6**). Caracterizado mediante las técnicas espectroscópicas comunes.

El amina (**8**) no se logro caracterizar debido a que es un compuesto muy sensible al aire. Sin embargo, se utilizo como materia prima para la síntesis de los compuestos *trans-dicloro(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)(trietilfosfina)paladio(II)* $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$ (**9**) y *cis-diclorobis(1,3-dipropilimidazolidin-2-ilideno)paladio(II)* $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$ (**10**), con lo cual la preparación exitosa del amina (**8**) queda de manifiesto.

Las técnicas espectroscópicas empleadas fueron una herramienta muy útil para elucidar le estereoquímica de los carbenos obtenidos en particular, la resonancia magnética nuclear de ^{13}C .

Para la síntesis de este tipo de carbenos resulta muy satisfactorio el emplear aminaes como material de partida en lugar de la olefina rica en electrones , ya que no se presentan rearrreglos sigmatrópicos tipo amino-claisen, obteniendose rendimientos altos.

Los compuestos obtenidos son de especial importancia debido al interés químico que presupone su síntesis además, con su preparación, contribuimos a la obtención eficaz y más sencilla de carbenos.

VIII. REFERENCIAS

- (1) Dotz, K.H.; Fischer, H.; Hofmann, P.; Kreissl, F.R.; Schubert, U.; Weiss, K. *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie: Deerfield Beach, Florida, 1983.
- (2) Lappert, M.F. *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 358, 185.
- (3) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Castro, M.; Bernès, S. *Organometallics.*, **2002**, 21, 5428.
- (4) Chamizo, J.A.; Lappert, M.F. *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 4684.
- (5) Chamizo, J.A.; Hitchcock, P.B.; Jasim, H.A.; Lappert, M.F. *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 451, 89.
- (6) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Álvarez, C.; Toscano, R.A. *Transition. Met. Chem.*, **1995**, 20, 508.
- (7) Morgado, J.; Chamizo, J.A. *Transition. Met. Chem.*, **2000**, 25, 161.
- (8) Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Chamizo, J.A.; Hitchcock, P.B.; Jasim, H.A.; Küçükbay, H.; Lappert, M.F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1998**, 1, 2047.
- (9) Mann, F.G.; Purdie, D. *J. Chem. Soc.*, **1935**, 1549.
- (10) (a) Kharasch, M.S.; Seyler, R.C.; Mayo, F.R. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 882. (b) Kaesz, H.D. *Inorg. Syth.*, **1989**, 26, 349.
- (11) (a) Boon, R.W. *J. Chem. Soc.*, **1947**, 307. (b) Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Chamizo, J.A.; Hitchcock, P.B.; Jasim, H.A.; Küçükbay, H.; Lappert, M.F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1998**, 1, 2047.
- (12) Chamizo, J.A.; Morgado, J. *Transition Met. Chem.*, **2000**, 25, 161.
- (13) Buchner, E.; Curtius, T. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1885**, 8, 2377 en Bouissou, D.; Guerret, O.; Gabbal, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39.
- (14) Staudinger, H.; Kupfer, O. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1912**, 45, 501 en Bouissou, D.; Guerret, O.; Gabbal, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 39.
- (15) Doering, W. E.; Hoffmann, A.K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6162.
- (16) Fischer, E.O.; Maasböl. A. *Angew. Chem.*, **1964**, 76.; Fischer, E.O.; Maasböl. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1964**, 3, 580.
- (17) (a) Chamizo, J.A; Morgado, J. (eds.). *Química Organometálica*. Facultad de Química. México, 1996. (b) Elschenbroich, Ch.; Salzer, A.; *Organometallics: a concise introduction*, 2nd, rev. Ed. VCH, Federal Republic of Germany, 1992.
- (18) Crabtree, R.H. *Química Organometálica de los Metales de Transición*; Universitat Jaume, 1997.
- (19) Alvarez, C.; Rudler, H.; Daran, J.C.; Jeannin, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 575.
- (20) Hoffman, R.; Einsestein, O.; Rossi, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5582.
- (21) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int.*, **2002**, 41, 1290.

- (22) Weskamp, T.; Böhm, V.P.W.; Herrmann, A. *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *600*, 12.
- (23) Bourisso, D.; Guerret, O.; Gabbai, F.P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 39.
- (24) (a) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.*, **1968**, *12*, 42. (b) Wanzlick, H. W.; Schönherr, H.J. *Angew. Chem.*, **1968**, *80*, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1968**, *7*, 141. (c) Luger, P.; Ruban G. *Acta Crystallogr. Sect. B.*, **1971**, *27*, 2276.
- (25) Arduengo, A.J. III.; Harlow, R.L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 361.
- (26) Arduengo, A.J. III.; Dias, H.V.R.; Harlow, R.L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5530.
- (27) Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Telers, J.H.; Melder, J.P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem.*, **1995**, *107*, 1119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1021.
- (28) Arduengo, A.J. III.; Goerlich, J.R.W.; Marshall, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11027.
- (29) Alder, R.W.; Allen, P.R.; Murray, M.; Orpen, A.G. *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 1211.
- (30) Mcgibbon, G.A.; Hrusak, J.; Lavorato, D.J.; Schwarz, H.; Terlouw, J.K. *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 232.
- (31) Arduengo, A.J. III.; Goerlich, J.R.; Marshall, W.J. *Liebigs Ann.*, **1997**, 365.
- (32) Alder, R.W.; Butts, C.P.; Orpen, A.G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11526.
- (33) Maier, G.; Endres, J. *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 1590.
- (34) Hahn, F.E.; Wittenbecher, L.; Boese, R.; Blser, D. *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 1931.
- (35) Alder R.W.; Blake, M.E.; Bortolotti, C.; Bufali, S.; Butts, C.P.; Linehan, E.; Oliva, J.M.; Orpen A.G.; Quayle, J. *Chem. Commun.*, **1999**, 241.
- (36) (a) Liu Y.; Lindner, P.E.; Lemal, D.M. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1999**, *120*, 10626. (b) Hahn, F.E.; Wittenbacher, L.; LeVan, D.; Frhlich, R. *Angew Chem.*, **2000**, *112*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 541.
- (37) Öfele, K.; Herrmann, W.A.; Mihalios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Mink, J. *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *459*, 177.
- (38) Herrmann, W.A.; Öfele, K.; Elison, M.; Kühn, F.E.; Roesky, P.W. *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *480*, C7.
- (39) (a) Weskamp, T.; Schattenmann, W.C.; Spiegler, M.; Herrmann, W.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 2490. (b) Weskamp, T.; Kohl, F.J.; Hieringer, W.; Gleich, D.; Herrmann, W.A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 2416. (c) Weskamp, T.; Kohl, F.J.; Herrman, W.A. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *582*, 362. (d) Ackermann, L.; Fürstner, A.; Weskamp, T.; Kohl, F.J.; Herrmann, W.A. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 4787.
- (40) Liu, C.Y.; Chen, D.Y.; Lee, G.H.; Peng, S.M.; Liu, S.T. *Organometallics.*, **1996**, *15*, 1055.
- (41) (a) Liu, S.T.; Hsieh, T.Y.; Lee, G.H.; Peng, S.M. *Organometallics.*, **1998**, *17*, 993. (b) Ku, R.Z.; Huang, J.C.; Cho, J.Y.; Kiang, F.M.; Reddy, K.R.; Chen, Y.C.; Lee, J.H.; Lee, G.H.; Peng, S.M.; Liu, S.T. *Organometallics.*, **1999**, *18*, 2145.
- (42) Arnold, P.L.; Cloke, F.G.N.; Geldbach, T.; Hitchcock, P.B. *Organometallics.*, **1999**, *18*, 3228.
- (43) Cardin, D.J.; Centikaya, B.; Centikaya, E.; Lappert, M.F. *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1973**, 514.
- (44) Lappert, M.F. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5467.

- (45) Michel, F.; Lappert, M.F.; Peter, L. *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1977**, 2172.
- (46) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Bernès, S. *Transition Met. Chem.*, **2000**, 25, 161.
- (47) Cardin, D.J.; Centikaya, B.; Lappert, M.F. *Chem. Rev.*, **1972**, 72, 545.
- (48) Mills, O.S.; Redhouse, A.D. *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 64.
- (49) Mills, O.S.; Redhouse, A.D. *J. Chem. Soc. A.*, **1968**, 642.
- (50) Mills, O.S.; Redhouse, A.D. *J. Chem. Soc. A.*, **1969**, 1274.
- (51) Baikie, P.E.; Fischer, E.O.; Mills, O.S. *Chem. Commun.*, **1967**, 1199.
- (52) Connor, J.A.; Mills, O.S. *J. Chem. Soc. A.*, **1969**, 334.
- (53) Huttner, G.; Schelle, S.; Mills, O.S. *ibid.*, **1969**, 8, 515.
- (54) Huttner, G.; Lange, S. *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 3149.
- (55) Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry. Eds.; University Science Books: Mill Valley. 1987.
- (56) March, J. *Advanced Organic Chemistry*. Four Edition. John Wiley Sons. 1992. Chapter 5. Las designaciones singulete y triplete se refieren a la multiplicidad de espín del estado electrónico. La multiplicidad de espín se calcula a través de la expresión $2S+1 = \text{multiplicidad}$, 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 $+\frac{1}{2}$, mientras que al segundo el de $-\frac{1}{2}$. Para todo par electrónico $S = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$. Si todos los electrones en una especie se encuentran apareados, $S = 0$, y la multiplicidad es $2(0) + 1 = 1$, lo cual significa un singulete. Por otro lado, si dos electrones se encuentran desapareados, $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$. La multiplicidad es $2(1) + 1 = 3$, lo cual indica un triplete.
- (57) Shriver, D.F. *The manipulation of Air-sensitive Compounds.*, McGraw Hill, New York. 1969.
- (58) Sosa, P.J. Tesis. Maestro en Ciencias Químicas. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 1988.
- (59) Jenkins, J.M. and Shaw, B.L. *Proc. Chem Soc.*, **1963**, 279.
- (60) Jenkins, J.M. and Shaw, B.L. *J. Chem. Soc.*, **1965**, 6789.
- (61) Jenkins, J.M. and Shaw, B.L. *J. Chem. Soc (A).*, **1965**, 334.
- (62) Fergusson, J.E.; Heveltdt, P.F. *Inorganica Chimica Acta.*, **1978**, 31, 145.
- (63) Morgado, J. Tesis de Doctorado en Química. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2001.
- (64) Cardin, D.J.; Centikaya, B.; Centikaya, E.; Lappert, M.F. *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1973**, 1982.
- (65) Centikaya, B.; Centikaya, E.; Lappert, M.F. *J. Chem. Soc. Dalton.*, **1973**, 906.

IX. GLOSARIO

| ABREVIATURA | SIGNIFICADO |
|-----------------|---|
| (NÚMERO) | Número de compuesto |
| Superíndice | Referencia |
| L_2^R | Olefina rica en electrones |
| L_2^{Alil} | Olefina N-alil sustituida |
| L^{Alil} | 1,3-dialil-2-dimetilamino-imidazolidino |
| L^{Prop} | 1,3-dipropil-2-dimetilamino-imidazolideno |
| Ccarb | Carbono carbénico |
| R. M. N. | Resonancia magnética nuclear |
| s | Singulete |
| t | Triplete |
| q | Quintuplete |
| n | Nanonete |
| m | Multiplete |
| I. R | Infrarrojo |
| MS | Masas |

X. LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| 1. Enlace en metal carbenos tipo Fischer (X= N, O, S, Halógenos). | 20 |
| 2. Enlace en metal carbenos tipo Schrock (X y/o Y= H, alquilo o arilo). | 20 |
| 3. Desdoblamiento de las señales de protón del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$. | 28 |
| 4. Acoplamiento virtual en fosfinas. | 29 |
| 5. Espectro de R. M. N. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a) $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ y b) PEt_3 . | 30 |
| 6. Espectro de R. M. N. ^1H del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$. | 31 |
| 7. Espectro de R. M. N. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$. | 32 |
| 8. Espectro de R. M. N. ^1H del compuesto $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2)_2]$. | 35 |
| 9. Espectro de R. M. N. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2)_2]$. | 36 |
| 10. Espectro HETCOR del compuesto $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2)_2]$. | 37 |
| 11. Espectro de I. R. del compuesto $[(\text{C}_3\text{H}_7\text{NHCH}_2)_2]$. | 38 |
| 12. Espectro de R. M. N. ^1H del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$. | 44 |
| 13. Espectro COSY del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$. | 45 |
| 14. Espectro de R. M. N. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$. | 46 |

| | |
|--|----|
| 15. Espectro HETCOR del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$. | 47 |
| 16. Espectro de R. M. N. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$. | 48 |
| 17. Espectro de Masas del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$. | 49 |
| 18. Espectro de I. R. del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})(\text{PEt}_3)]$. | 50 |
| 19. Espectro de R. M. N. ^1H del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$. | 54 |
| 20. Espectro COSY del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$. | 55 |
| 21. Espectro de R. M. N. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$. | 56 |
| 22. Espectro HETCOR del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$. | 57 |
| 23. Espectro de Masas del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$. | 58 |
| 24. Espectro de I. R. del compuesto $[\text{Cl}_2\text{Pd}(\text{L}^{\text{Propil}})_2]$. | 59 |