

00572

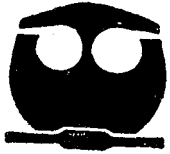


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TEORICO-EXPERIMENTAL SOBRE METALOCARBENOS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA INORGANICA)
P R E S E N T A I
JORGE MORGADO MORENO



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

México, D. F.

1993



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 está 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.

RESUMEN

A partir de 1827, con el descubrimiento de la sal de Zeise, $K^+[(C_2H_4)PtCl_2]$, se marca el inicio de las investigaciones en QUIMICA ORGANOMETALICA; sin embargo, no es sino hasta hace apenas cuarenta años que los químicos incrementaron su interés en esta área. Hoy en día, el mundo de la química organometálica ha crecido enormemente.

Cada vez son atrapados más adeptos, el interés va desde el punto de vista meramente estructural, hasta sintético y de utilidad que tienen estos compuestos en otras áreas. Desde luego, no soy la excepción y en este trabajo de investigación tratamos con una pequeña parte de esta fascinante área de la química, los metalocarbenos.

En la primera parte de este trabajo, se tratan algunos aspectos generales de los metalocarbenos. En el segundo capítulo, se presenta la síntesis y la caracterización de dos nuevos compuestos quelato mixtos carbeno-olefina, con metales de la familia seis que tienen la siguiente fórmula general: $[(OC)_n M = \overbrace{CN(CH_2CH=CH_2)CH_2CH_2N(CH_2CH=CH_2)}]$, abreviado como $[M(CO)_n(L \overbrace{CH_2CHCH_2})]$, donde $M = Cr, Mo$ y W .

La estructura molecular del *cis*- $[(OC)_n W = \overbrace{CN(CH_2CH=CH_2)CH_2CH_2N(CH_2CH=CH_2)}]$ se determinó a través de su estudio de difracción de Rayos-X. Además, de manera experimental se investiga la influencia que tiene el centro metálico en estos compuestos en la reacción de metátesis olefínica.

En otra dirección, se intenta la síntesis de metalocarbenos que contengan dos olefinas. Para explicar el "fracaso" de este intento, se realizaron una serie de cálculos de orbitales moleculares del tipo Extended-Hückel.

INDICE

	pag.
CAPITULO UNO: METALOCARBENOS.	1
1.0. INTRODUCCION.	2
2.0. OBJETIVOS.	2
3.0. METALOCARBENOS.	3
3.1. Definición.	3
3.2. Clasificación.	4
3.2.1. Carbenos.	5
3.2.2. Alquilidenos.	5
3.3. Síntesis de metalocarbenos.	5
3.3.1. A partir de carbonilos metálicos.	6
3.3.2. A partir de olefinas ricas en electrones (ores).	6
3.3.3. A partir de compuestos alquil metálicos.	7
3.4. Estructura, enlace y reactividad de metalocarbenos.	7
4.0. OLEFINAS RICAS EN ELECTRONES (ORES) COMO PRECURSORAS DE CARBENOS.	12
4.1. Síntesis de olefinas ricas en electrones (ores).	13
4.2. Comportamiento químico de ores, derivadas de diaminas.	16
REFERENCIAS.	20
CAPITULO DOS: CARBENOS QUELATO MIXTOS CON METALES DE LA FAMILIA SEIS.	22
1.0. INTRODUCCION.	23
2.0. CARBENOS EN REACCIONES DE METATESES DE OLEFINAS.	24
3.0. RESULTADOS Y DISCUSION.	30
4.0. INFORMACION ANALITICA Y ESPECTROSCOPICA.	48
5.0. INFORMACION EXPERIMENTAL.	60
6.0. CONCLUSIONES.	62
APENDICE.	63
REFERENCIAS.	64

El presente capítulo se divide en cuatro secciones:

1.0) Introducción.

2.0) Objetivos.

3.0) Metalocarbenos.

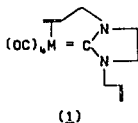
4.0) Olefinas ricas en electrones (ores) como precursoras de carbenos.

1.0. INTRODUCCION.

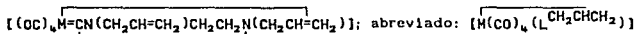
Los últimos treinta años han sido testigos de un extraordinario florecimiento en el campo de la química organometálica de los metales de transición. Los metalocarbonos, representan una clase muy especial de compuestos organometálicos que han encontrado gran aplicabilidad en diversas áreas, en especial, como intermediarios o materiales de partida en síntesis orgánica.¹

2.0. OBJETIVOS.

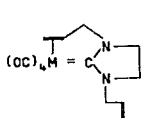
Este trabajo propone la síntesis y caracterización de compuestos quelato mixtos carbene-olefina (1), con metales de la familia seis.



(M=Cr, Mo, W)



Ya que se sabe que los metalocarbonos participan en reacciones de metátesis olefínica. De manera experimental se determinará cuál de estos metales es el más propicio para que se lleve a cabo este tipo de reacción [1].

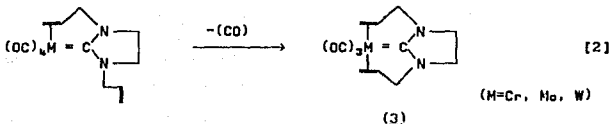


[1]

(2)

(M=Cr, Mo, W)

Ya que a la fecha no se conoce ningun carbeno que contenga dos funciones alqueno en la esfera de coordinación del metal central, en este trabajo se intenta realizar la síntesis de carbenos quelato *bis*-olefínicos (*mer* y/o *fac*) (3).



En otra dirección, se intentará explicar la posibilidad de sintetizar los compuestos del tipo (3), ecuación [2], desde un punto de vista teórico a través del método de cálculo de orbitales moleculares Extended-Hückel.

3.0. METALOCARBENOS.

En esta sección trataremos los aspectos más generales de los compuestos conocidos como metalocarbenos, comenzando por su definición y clasificación. Después de presentar algunos métodos de síntesis, se discuten sus características estructurales, su enlace y su reactividad.

3.1. DEFINICION.

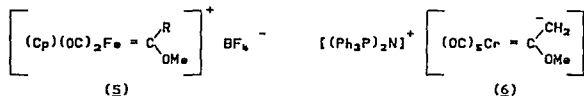
EL término metalocarbeno, se refiere a compuestos del tipo (4)



donde el fragmento carbénico (:CXY) se encuentra coordinado mediante un doble enlace al centro metálico M (M = metal de transición), L_n,

simplemente representa a otros ligantes (moléculas o iones) coordinados a M^{2+} .

Los metalocarbenos, generalmente son especies neutras, aunque también se conocen especies catiónicas (5)³ y aniónicas (6)⁴.



El fragmento :CXY, se considera como neutro, π ácido y donador de un par de electrones.

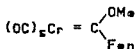
Se conocen metalocarbenos estables con casi todos los metales de transición, en donde X o Y o ambos en (4), son elementos no metálicos como H, C, N, O, y S. Esta característica no es mera coincidencia ya que como veremos más adelante, la interacción π que se presenta entre el átomo de carbono carbénico (C_{carb}) y los sustituyentes X o Y resulta ser un factor importante en la estabilización del compuesto.

3.2. CLASIFICACION.

Por razones históricas los metalocarbenos generalmente se dividen en dos clases: los tipo Fischer (1964) y los tipo Schrock (1974) llamados así en honor a sus descubridores.^{6,8} Sin embargo, en la literatura especializada,⁵ con frecuencia se refieren a los compuestos tipo Fischer simplemente como carbenos y a los de Schrock como alquilidenos debido a que estos últimos tienen uno o dos sustituyentes alquilo en el átomo C_{carb} . Este tipo de nomenclatura es la más adecuada, ya que como se verá más adelante, hace hincapié en la diferencia fundamental, de la reactividad que presentan estos compuestos.

3.2.1. Compuestos tipo Fischer (carbenos)⁶:

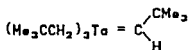
Los compuestos del tipo Fischer, son especies de 18 electrones, formalmente derivados de un carbeno nucleofílico en los cuales el metal presenta estados de oxidación bajos (0 o 1+). Estos compuestos se encuentran estabilizados con diversos ligandos que tienen propiedades aceptadoras pronunciadas (p.ej., monóxido de carbono), así como por la presencia de sustituyentes electronegativos unidos al carbono carbénico (C_{carb}). Un ejemplo representativo de este tipo de compuestos es el pentacarbonil[metoxi(fenil)carbeno] de cromo (7), que es el primer carbeno que se caracterizó por difracción de Rayos X.⁷



(7)

3.2.2. Compuestos tipo Schrock (alquilideno)s⁸:

Los compuestos tipo Schrock son especies de 10 a 16 electrones de valencia formalmente derivados de un carbeno electrofílico, en los cuales el metal presenta altos estados de oxidación (3+). Estos compuestos se encuentran estabilizados con ligandos que tienen propiedades donadoras pronunciadas (p.ej., el anión ciclopentadienilo), así como por la presencia de átomos de C e H como sustituyentes unidos al C_{carb} . Un ejemplo representativo de este tipo de compuestos es (8).



(8)

3.3. SINTESIS DE METALOCARBENOS.

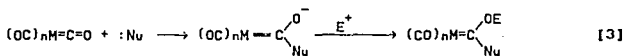
A partir de la síntesis directa del primer compuesto carbeno estable realizada por E.O.Fischer y A.Maasböl en 1964⁶, se han desarrollado diversos métodos para preparar metalocarbénos. Por razones prácticas de exposición, en este trabajo, solamente se han seleccionado tres

estrategias de las muchas que se presentan en la literatura⁹:

3.3.1 A partir de Carbonilos metálicos:

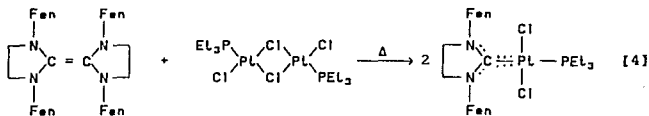
Consideremos como material de partida un carbonilo metálico $(M(CO)_n)$. Cálculos semilempíricos de orbitales moleculares, indican que el átomo de carbono del CO se vuelve más positivo, debido a la formación de un enlace metal-carbonilo, esto explica por qué el carbono del grupo CO es susceptible a los ataques nucleofílicos.¹⁰

Aprovechando esta situación, en este método el ligante CO se convierte en un alcoxil o ariloxycarbono mediante las adiciones sucesivas, a baja temperatura, de un nucleófilo, $:Nu$, (p.ej, el alquil litio) y un electrófilo, E^+ , (p.ej, la alquilación con sales de oxonio o sulfonatos de fluoroalcanos), [3].



3.3.2. A partir de Olefinas ricas en electrones (ores):

El uso de olefinas ricas en electrones (ores) como precursoras de carbaniones es una ruta ampliamente estudiada y utilizada para generar una amplia gama de carbenos con metales de transición.¹¹ Este método se basa en la generación de un carbanion, por ruptura del enlace C=C de tetraminoetano o especies similares, las cuales generan un carbeno nucleofílico que puede atacar centros metálicos electrofílicos, [4].

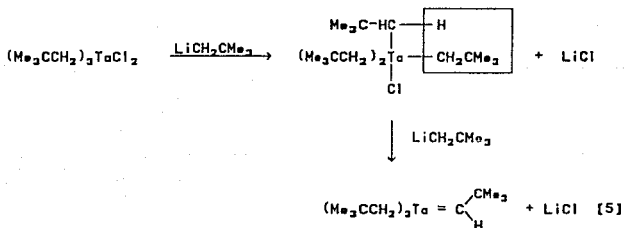


(ore, abreviada: L_2^{Fen})

(abreviado: $[\text{PLCl}_2\text{PEt}_3(L^{\text{Fen}})]$)

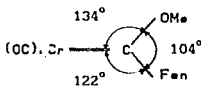
3.3.3. A partir de Alquil-metálicos:

La abstracción de un átomo o grupo unido al átomo de carbono, en posición α , de un sistema metal de transición-alkillo o sus derivados, proporcionan una ruta versátil y de gran importancia en la síntesis de alquilidenos,⁶ [5].



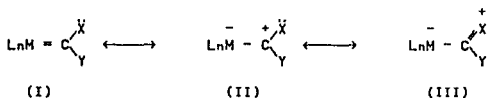
3.4. ESTRUCTURA, ENLACE Y REACTIVIDAD DE METALOCARBENOS.

A partir de los datos estructurales obtenidos por la difracción de Rayos-X de diversos metalocarbenos derivados de Cr, Mo y W^{1,2} se sabe que el C_{carb} y sus tres sustituyentes M, X y Y se encuentran en un mismo plano, los ángulos de enlace alrededor de C_{carb} sugieren que este carbono presenta caracter sp² p.e.j., [7]⁷



(7)

El enlace y la reactividad que presentan los metalocarbonos, se pueden entender en términos de las siguientes estructuras resonantes:



El fragmento :C(XY) en carbonos puede ser considerado como un carbeno libre en estado singulete, que posee un par electrónico en un orbital de carácter sp^2 , que actúa como donador de densidad electrónica hacia el centro metálico mediante un enlace de tipo sigma (figura 1.a)

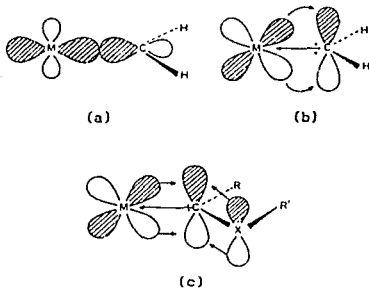
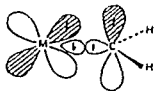


Figura 1. Enlace en metalocarbonos tipo Fischer (carbeno), (X= p.e.j., NR'', O, S). (a) carbeno en estado singulete como un donador σ . (b) carbeno como un aceptador π . (c) competencia entre uno de los orbitales d lleno del metal y el par libre del átomo no-metálico X, por el orbital p_z vacío del átomo de C_{carb} .

En esta interacción, el exceso de densidad electrónica que tiene que soportar el centro metálico se compensa por la subsecuente retrodonación de densidad electrónica, desde el orbital d lleno del metal al orbital p_z vacío del C_{carb} , mediante una interacción de tipo π (figura 1.b).

Este esquema de enlace sinérgico que se produce con ligantes que presentan propiedades aceptadoras pronunciadas, como las del grupo carbonilo, explica el hecho de que este tipo de ligantes estabilizan estados de oxidación bajos del centro metálico. Además, la presencia de electrones no-enlazantes en el sustituyente X y/o Y (nitrógeno, oxígeno o azufre) compiten con el metal por el orbital p_z vacío del átomo de carbono carbénico (figura 1.c), provocando la reducción del orden de enlace $M=C_{carb}$ y el aumento en el orden de enlace C_{carb} -átomo no-metálico. En consecuencia, la densidad electrónica en el metal aumenta y el enlace $M-C_{carb}$ se polariza $M^{\delta-}-C_{carb}^{\delta+}$. Así, bajo este esquema de enlace, las estructuras canónicas dominantes son II y III.

Por otro lado, el fragmento $:C(XY)$ en alquillidenos puede ser visto como un carbeno libre en estado triplete donde los dos electrones del fragmento se encuentran desapareados ocupando distintos orbitales en el átomo de carbono (figura 2)



carbeno en estado triplete

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

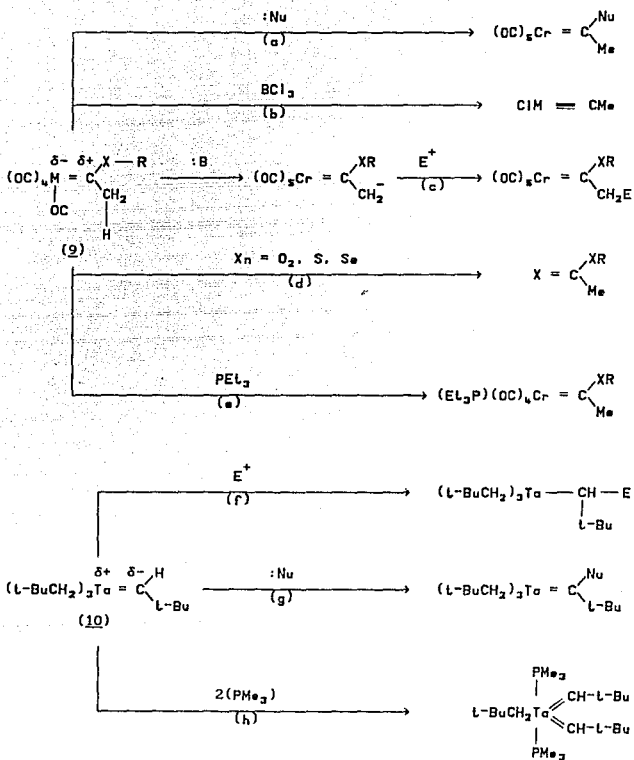
El enlace en estos compuestos sería el resultado del acoplamiento de espín entre el C_{carb} en estado triplete y los dos electrones del centro metálico. Así, se formaría un doble enlace entre el metal y el ligante, y la estructura resonante que domina es I, para la cual se predice un aumento en el orden de enlace $M-C_{carb}$. Como en este caso los sustituyentes X e Y en C_{carb} solo presentan carácter de donadores de densidad electrónica, se produce un aumento de la densidad electrónica en el C_{carb} la cual no se ve compensada por la presencia de un centro metálico electropositivo, con orbitales d parcialmente vacíos; provocando que el

enlace $M-C_{carb}$ se polarice de manera inversa a los carbenos, es decir, $M^{\delta+}-C_{carb}^{\delta-}$. Cálculos teóricos de orbitales moleculares de tipo *ab initio* apoyan estas ideas.¹³

Con base en el esquema de enlace anterior, se ha planteado un patrón de reactividad para metalocarbenos como se indica en el esquema 1.¹⁴

En los compuestos tipo Fischer (carbenos) la electrofilicidad del átomo C_{carb} lo hace un sitio susceptible de ser atacado por nucleófilos, :Nu (a). En contraste, electrófilos se pueden coordinar al sustituyente no-metálico del carbeno, lo cual resulta una vía de fácil acceso a los compuestos del tipo carbino (b). La acidez del grupo C-H en posición α al C_{carb} , ofrece una posibilidad adicional de reacción; así, los compuestos alquilcarbenos son desprotonados por bases :B y convertidos en carbenos aniónicos los cuales pueden generar la formación de enlaces con diversos electrófilos (c). Mediante reacciones de inserción, el fragmento carbénico puede ser desplazado por moléculas insaturadas (d). Finalmente, como es sabido, en la química de los carbonilos metálicos, otros ligantes pueden sustituir al CO (e).

Por otro lado, como ya vimos en los compuestos tipo Schrock (alquilidenos), la polaridad del enlace $M-C_{carb}$ es inversa a la de los compuestos tipo Fischer, así, su distribución de carga $M^{\delta+}-C_{carb}^{\delta-}$ es consistente con las adiciones electrofílicas que sufre el átomo C_{carb} (f). De manera similar, el ligante carbeno puede ser desprotonado por la acción de bases fuertes y originar un nuevo metalocarbeno (g). Reacciones en la esfera de coordinación de estos compuestos, dan la posibilidad de variar el número de electrones de valencia en el metal (h).



Esquema 1. Reactividad en metalocarbenos: carbenos (9); alquilidenos (10), (a-h ver texto).

4.0. OLEFINAS RICAS EN ELECTRONES (ORES) COMO PRECURSORAS DE CARBENOS.

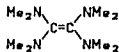
Debido a nuestro interés en la química de las olefinas ricas en electrones (ores), como precursoras de carbenos, en este apartado trataremos con algunos de sus aspectos generales de síntesis, reactividad y su química de coordinación con metales de transición.

El comportamiento químico del doble enlace carbono-carbono en los etilenos tetrasustituídos y sus derivados, se encuentra en gran medida influenciado por la capacidad electroatrayente, o bien electrodonante, de sus cuatro sustituyentes. Por ejemplo, si los cuatro sustituyentes son atraentes de electrones el compuesto tendrá un comportamiento electrofílico (olefinas pobres en electrones, opes) mientras que si sus sustituyentes son donadores de electrones se comportarán como nucleófilos (olefinas ricas en electrones, ores); ejemplos representativos de estos compuestos los constituyen el tetracianoetileno (11), tetraquis(dimetilamino)etileno, TDAE (12), 1,1',3,3'-tetrafenil-2,2'-bimidazolidinilideno (abreviado L_2^R) (13), tetrametoxietileno (14), tetraalquiltioetilenos (15) y, 3,3'-dimetil-2,2'-bibenzotiazolinilideno (16).¹⁵



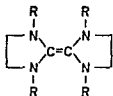
(11)

(ope)



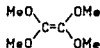
(12)

(TDAE, ore)



(13)

(ore, L_2^R)

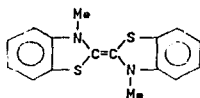


(14)

(ore)



(15)

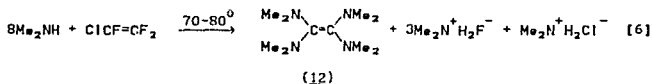


(16)

la capacidad electrodonante de los sustituyentes en las ores generalmente sigue el orden $\text{SR} < \text{OR} < \text{NR}$.¹⁶

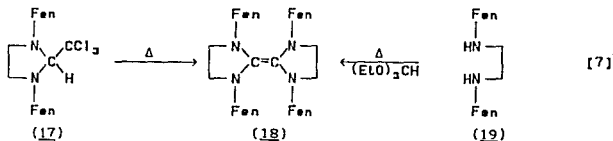
4.1. SINTESIS DE OLEFINAS RICAS EN ELECTRONES (ORES).

A partir del primer tetraaminoetileno (12) sintetizado en 1950 por Pruet¹⁷ por la reacción de dimetilamina con clorotrifluoroetileno [6]

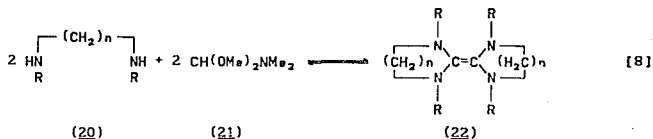


se han desarrollado otras rutas de síntesis de los tetraaminoetilenos derivados de (12) y aplicables a compuestos como (13).

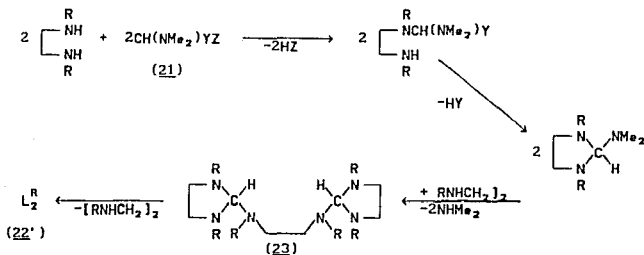
Uno de esos métodos consiste en calentar (17) en colidina para obtener (18) con un rendimiento del 90%. Alternativamente, el mismo compuesto se obtiene a partir de etilortoformiato y la diamina (19) correspondiente [7]



Otra ruta para tener acceso a compuestos derivados de (13), involucra la reacción de N,N'-dimetilformamida dimetilacetal (21) y la diamina apropiada (20). La formación de la ore (22) se favorece por la eliminación continua de MeOH y Me₂NH¹⁸ [8]



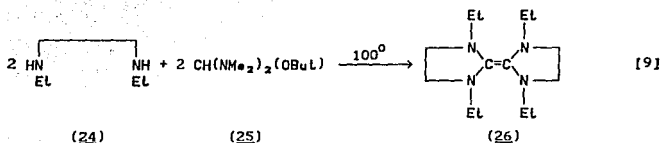
el mecanismo recientemente propuesto¹⁹ para la reacción anterior involucra una serie de ataques nucleofílicos sobre el carbono (C) del acetal (21) con pérdidas subsiguientes de MeOH y HNMe₂, la formación de la ore (22') se produce al calentar (23) como se muestra en el siguiente esquema



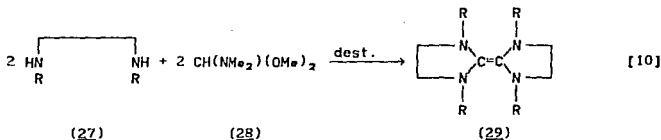
Esquema. 2 Mecanismo propuesto para la síntesis de ores de la reacción de diaminas y un acetal. (Y=NMMe₂, OMe; Z=NMMe₂, OMe, OBut).

Ocasionalmente, factores estéricos, basicidad de la diamina y posibilidad de rearrreglos impiden la formación de la ore. Por ejemplo, se ha observado que cuando la diamina (24) se pone a reaccionar con

t-butoxibis(dimetilamino)metano (25) a 100°C se forma la ore (26) en un rendimiento del 96%.



cuando (27) reacciona con N,N-dimetilformamida dimetilacetal (28) la ore (29) es el producto mayoritario.



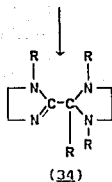
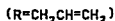
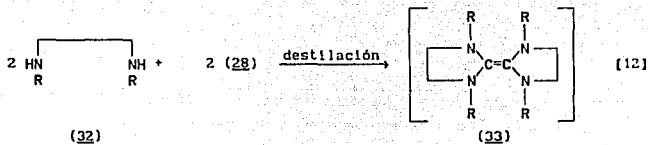
(R=CH₂CH=CHCH₃)

de manera similar cuando (30) reacciona con (28) el producto mayoritario es (31).



(R=CH₂CH₂CH=CH₂)

sin embargo, cuando la diamina (32) reacciona con el acetal (28), (34) es el único compuesto que se obtiene en vez de la ore (33)



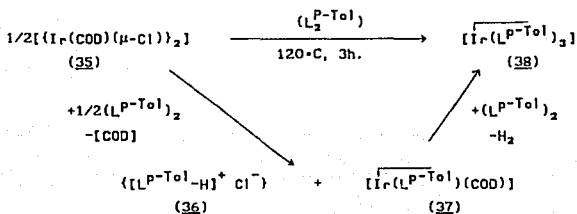
de los estudios desarrollados sobre las ecuaciones [9-12]²⁰, se concluye que (34) se puede formar por el rearrreglo de (33) mediante un proceso [3,3] sigmatrópico²¹ el cual se favorece cuando la ore se encuentra funcionalizada con grupos con capacidad migratoria,²² p.e.j., el grupo alilo en la ecuación [12], y temperatura elevada.

4.2. COMPORTAMIENTO QUIMICO DE ORES DERIVADAS DE DIAMINAS.

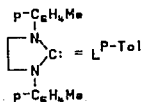
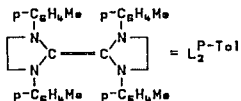
Se ha visto que las olefinas ricas en electrones (ores) derivadas de (13), presentan una química de coordinación muy extensa. Debido a esto, recientemente se han realizado estudios teóricos de la estructura y reactividad en diversas ores derivadas de azamacrociclos.²³ De los trabajos publicados hasta 1988²⁴ con olefinas ricas en electrones, derivadas de las diaminas, se han podido identificar seis tipos de comportamiento y que a continuación se resumen:

El espectro fotoelectrónico de (13) cuando R=M_n, muestra cinco bandas abajo de 10.5 eV, con el orbital energéticamente más accesible marcadamente por abajo del primer potencial de ionización vertical de 6.0 eV, si este valor se compara con el de C₂H₂, 10.5 eV y Na, 5.1 eV, no es sorprendente que las olefinas ricas en electrones se comporten como agentes reductores excepcionales, formando rápidamente cationes como (36),

lo cual favorece, bajo ciertas circunstancias, que puedan actuar como bases y participen en reacciones de ortometalación (37) y (38), esquema 3.

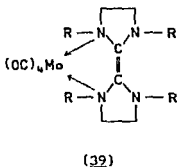


COD = ciclooctadieno.

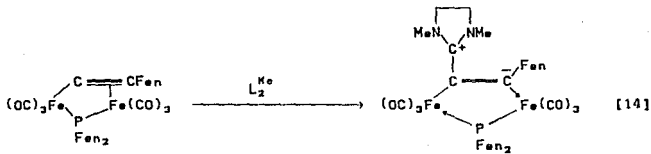


Esquema 3. Comportamiento químico de olefina ricas en electrones derivadas de diaminas.

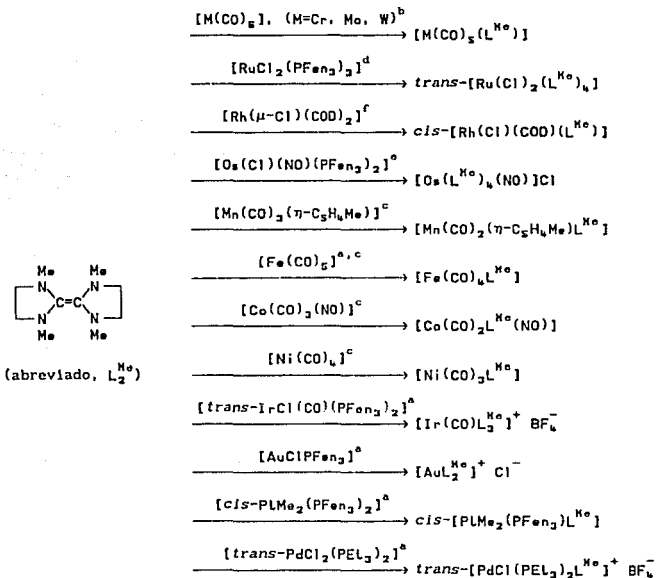
Debido a la presencia de pares libres en los sustituyentes de las ores, éstas pueden actuar como ligantes N,N'-quelatos sin ruptura del doble enlace C-C como en (39).



La química orgánica de las ores reconoce que éstas se pueden comportar como carbenoides en las reacciones de inserción en enlaces C-H, para dar lugar a la formación de nuevos enlaces C-C [13]; de manera similar pueden formar enlaces $C_{carb}-C$ en alquinos metálicos [14].



Finalmente, su capacidad para generar carbenos ha dado lugar a una amplia investigación en la síntesis de estos compuestos, involucrando diversos metales de transición. El esquema 4, muestra la versatilidad del método.



Esquema 4. Síntesis de carbenos a partir de olefinas ricas en electrones.²⁵

REFERENCIAS.

1. Dótz, K.H. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 1984, 23, 587.
2. Esta definición no incluye compuestos en los cuales el átomo de carbono se encuentra unido a X o Y, mediante un doble enlace formal, como en los compuestos metal-alquenoil.
3. Brookhart, M.; Tucker, J.R.; Husk, G.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 258.
4. Casey, C.P.; Anderson, R.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 1230.
5. Collman, J.P.; Hegedus, L.S. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books : Mill Valley, Co, 1980; (Chapter 3.)
6. Fischer, E.O.; Maasböhl, A. *Angew.Chem.* 1964, 76; *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.* 1964, 3, 580.
7. Mills, O.S.; Redhouse, A.D. *J. Chem. Soc.*, A 1968, 642.
8. Schrock, R.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 6796.
9. a) Casey, C.P. in *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Academic, N.Y., 1976, 1, Chapter 3. b) Schubert, U. (ed.), *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1989. c) Fischer, H. in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
10. Caulton, K.G.; Fenske, R.F. *Inorg.Chem.*, 1968, 7, 1273.
11. Lappert, M.F.; Cardin, D.J.; Cetinkaya, B.; Muir, K.W.; Lj. Manojlovic'-Muir. *Chem.Comm.*, 1971, 400.
12. Lappert, M.F.; Cardin, D.J.; Cetinkaya, B. *Chem.Rev.*, 1972, 72, 545.
13. Taylor, T.E.; Hall, M.B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 1576.
14. Fischer, E.O. in *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publisher, 1989, 1.
15. Hoffmann, R.W. *Angew.Chem.Int.Ed.*, 1968, 7, 754.
16. Hocker, J.; Merten, R. *Angew.Chem.Int.Ed.*, 1972, 11, 964.
17. Pruett, R.L.; Barr, J.T.; Rapp, K.E.; Bahner, C.T.; Gibson, J.D.; Lafferty, R.H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 3646.
18. Winberg, H.E.; Carnahan, J.E.; Coffman, D.D.; Brown, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 2055.
19. Chamizo, J.A. D.Phil. *Thesis*, University of Sussex, 1986.
20. Chamizo, J.A.; Lappert, M.F. *J.Org.Chem.*, 1989, 54, 4684.
21. Un rearrreglo 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.
22. March, J. *Advanced Organic Chemistry*. Third Edition. John Wiley & Sons 1985, 1013.
 23. Vilar, C.R. *Tesis de Licenciatura.*, Fac. de Química U.N.A.M. 1992.
 24. Lappert, M.F. *J. Organomet. Chem.*, 1988, 358, 185. (y sus referencias).
 25. a) Lappert, M.F.; Cetinkaya, B.; Dixneuf, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1974, 1827. b) Lappert, M.F.; Hitchcock, P.B.; Pye, P.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 2160. c) Lappert, M.F.; Pye, P.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 2172. d) Lappert, M.F.; Hitchcock, P.B.; Pye, P.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 826. e) Lappert, M.F.; Pye, P.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1978, 837. f) Lappert, M.F.; Terreros, P.; Doyle, M.J.; Pye, P.L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1984, 2355.

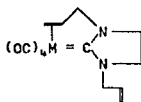
Este capítulo se divide en seis secciones:

- 1.0) Introducción.
- 2.0) Carbenos en reacciones de metátesis de olefinas.
- 3.0) Resultados y Discusión.
- 4.0) Información Analítica y Espectroscópica.
- 5.0) Información Experimental.
- 6.0) Conclusiones.

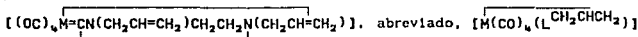
1.0. INTRODUCCION.

Este capítulo, constituye la parte medular de nuestro trabajo. Aquí, se abordan algunos aspectos de los procesos catalíticos en los cuales los carbenos se encuentran involucrados, resaltando su participación en reacciones de metátesis de olefinas.

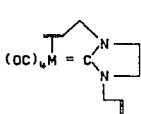
En los siguientes apartados, se informa acerca de la síntesis y la caracterización de dos nuevos compuestos quelato mixtos carbeno-olefina de Cr y W (1). Además, se reproduce la síntesis del primer compuesto de esta serie, donde el centro metálico es molibdeno.



(M=Cr, Mo, W)



En estos sistemas, se estudió experimentalmente la influencia que tiene el centro metálico (Cr, Mo y W) en la reacción de metátesis de olefinas [1].

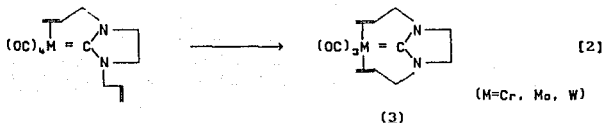


[1]

(M=Cr, Mo, W)

(2)

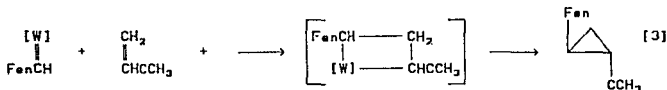
Y, se intentó la síntesis de nuevos carbenos quelato *bis*-olefínicos (*mer* y/o *fac*), (3), [2].



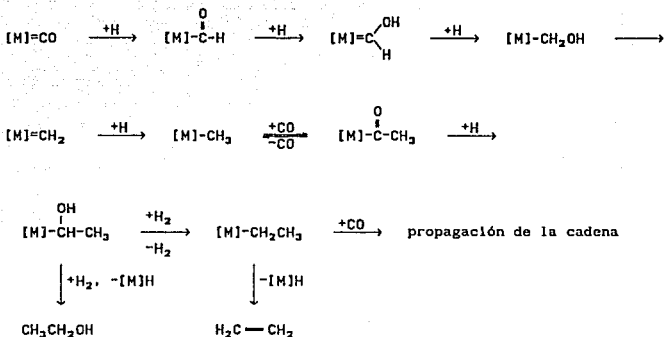
Finalmente, ya que esta última reacción (ecuación [2]), no procede para M=Cr, Mo y W, se propone una posible explicación de su "fracaso" a través de un estudio teórico mediante el método Extended-Hückel.

2.0. CARBENOS EN REACCIONES DE METATESIS DE OLEFINAS.

Desde los años 70's se reconoce que los carbenos participan como intermediarios en reacciones de ciclopropanación² [3],

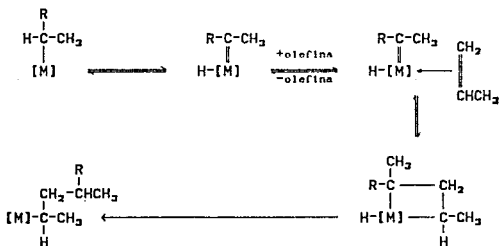


en procesos catalíticos como en el de Fischer y Tropsch³, esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo propuesto en el cual se muestra la participación de metalocarbénos en la obtención de alcoholes y moléculas insaturadas mediante la síntesis de Fischer-Tropsch.

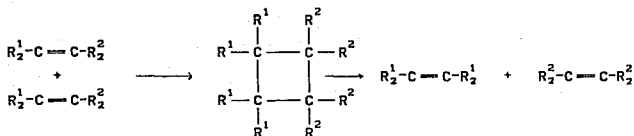
y en la polimerización de Ziegler y Natta⁴, esquema 2.



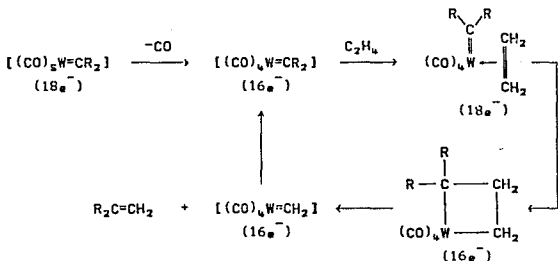
Esquema 2. Mecanismo propuesto para la polimerización de olefinas a través de catalizadores de Ziegler-Natta en el cual se resalta la participación de los metalocarbénos como intermediarios en el proceso. R=cadena del polímero.

Además, como se verá en seguida, en las reacciones de metátesis de olefinas.

En la química de las olefinas, el término metátesis describe el intercambio de átomos de carbono entre un par de dobles enlaces:

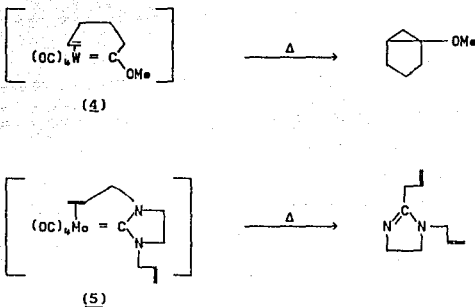


Siendo que los carbenos se postulan como especies en las cuales se presenta un doble enlace metal-carbono, se reconoce que pueden participar como intermediarios en reacciones de metátesis de olefinas.⁵ Como generalmente estos compuestos se encuentran, coordinativa y electrónicamente saturados (18e⁻), normalmente no son los iniciadores *per se* de la metátesis; sin embargo, se pueden activar fotoquímicamente o mediante calentamiento. Este tratamiento remueve uno de los ligantes que se encuentran originalmente en la esfera de coordinación del centro metálico creando así un sitio vacante en el metal para la coordinación del sustrato olefina y la subsecuente metátesis vía el intermediario metalociclobutano, esquema 3.



Esquema 3. Metalocarbonos como especies que inducen reacciones de metátesis de olefinas.

Compuestos quelato mixtos carbeno-olefina derivados de W (4)⁶ y Mo (5)⁷, han servido como modelo en reacciones de metátesis de olefinas, esquema 4.



Esquema 4. Evidencia experimental de que los carbenos quelato mixtos carbeno-olefina, inducen reacciones de metátesis de olefinas.

Se ha visto que la orientación relativa de los fragmentos carbeno y olefina en dichos compuestos juega un papel muy importante para que se puedan llevar a cabo las reacciones de metátesis. Así, mediante un estudio teórico utilizando el método semiempírico Extended-Hückel, Hoffmann⁸ analizó esta situación encontrando lo siguiente:

Para un sistema *cis*-carbeno-olefina-metal de transición, hay cuatro posibles conformaciones, que se generan al intercambiar la orientación relativa que guardan los fragmentos carbeno y olefina alrededor del metal central (figura 1.). De este estudio, se concluye que solo aquella conformación en la que el carbeno y el etileno se encuentran compartiendo el mismo orbital d del centro metálico p.ej., II, resulta ser el arreglo más adecuado para que proceda la metátesis. Posteriormente, estas predicciones se comprobaron de manera experimental.⁶

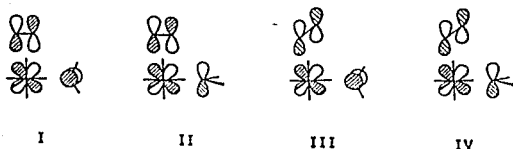
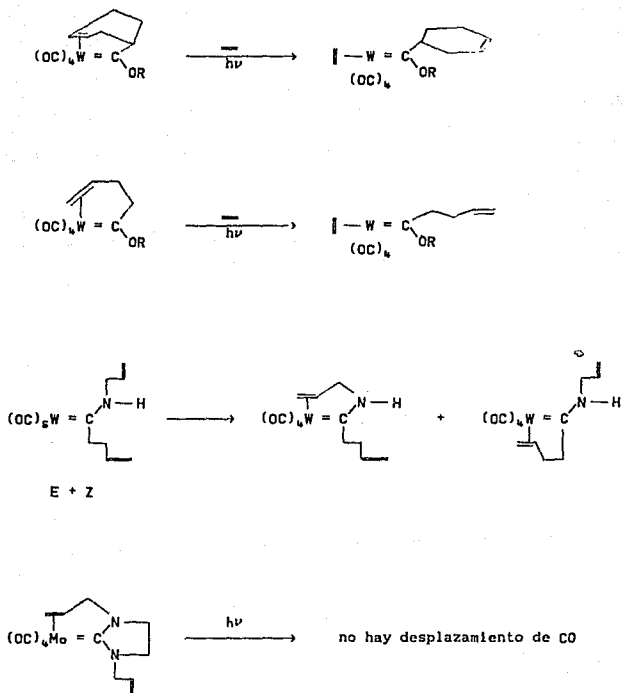


Figura 1. *Conformaciones posibles para el sistema cis-carbena-olefina-metal de transición. Se muestra explícitamente la orientación relativa de los orbitales del carbono carbénico, la olefina y del fragmento metálico que participan en la formación del enlace.*

Por su parte, Chamizo⁹ (como se verá más adelante), también, mediante un estudio teórico a través de cálculos de orbitales moleculares Extended-Hückel, puso de manifiesto la influencia del átomo metálico en las reacciones de metátesis, concluyendo que para el sistema cis-carbena-olefina-metal de transición p.e.j., (5) en donde M es un elemento de la familia seis, la reacción sigue el orden $M_0 \approx W > Cr$.

Cuando se ha intentado incorporar una segunda olefina en la esfera de coordinación, en los carbenos quelato mixtos, se produce la descoordinación del alqueno inicialmente coordinado,¹⁰ la coordinación alternada de las dos olefinas¹¹ o bien, no se observa ningún cambio,⁷ esquema 5.



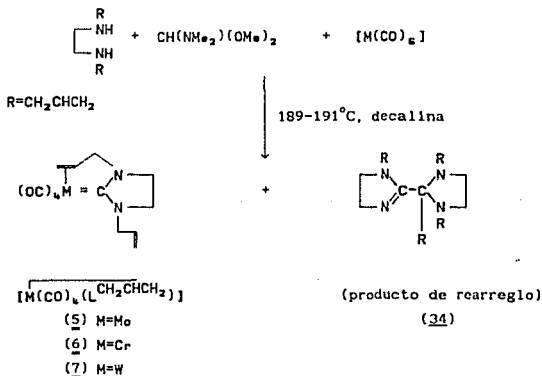
Esquema 5. Intentos por incorporar una segunda olefina en la esfera de coordinación en carbenos quelato mixtos.

3.0. RESULTADOS Y DISCUSION.

El procedimiento general para la síntesis de carbenos a partir de olefinas ricas en electrones, involucra la reacción de la ore apropiada con el sustrato metálico correspondiente (ecuación [4], p.6); sin embargo, cuando las olefinas ricas en electrones se encuentran funcionalizadas con sustituyentes que pueden migrar (p.ej., el grupo alilo) no es posible aislarlas (ecuación [12], p.16).

Una pequeña modificación al método general de síntesis anterior, permite obtener carbenos derivados de la ore (33) (ecuación [12], p.16).

Cuando una mezcla de $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo$ o W), N,N' -bis(alilo)etilendiamina y N,N -dimetilformamida dimetil acetal se ponen a reaccionar, *in situ* bajo flujo de argón, a $189-191^\circ C$ en decalina, durante un tiempo promedio de 1.5 horas., Después de enfriar, se obtienen cristales de color amarillo correspondientes a los compuestos (5), (6) y (7), mezclados con el producto de rearreglo (34) mayoritario, esquema 6.



Esquema 6. Esquema general de síntesis para los compuestos quelato mixtos

(5) $M=Mo$, (6) $M=Cr$ y (7) $M=W$.

Los compuestos obtenidos, como veremos más adelante, fueron caracterizados por técnicas analíticas y espectroscópicas comunes (análisis elemental, IR, RMN- ^1H , ^{-13}C y, espectrometría de masas.).

La estructura molecular de (7), se determinó además, mediante la difracción de Rayos-X, cuyo estudio confirma la naturaleza bidentada del grupo quelato carbene-olefina, figura 2.

Las distancias interatómicas y ángulos de enlace más importantes se encuentran en las tablas 1 y 2.

La estructura molecular de (7) muestra algunos rasgos que merecen comentarse:

Los sustituyentes W , N_1 y N_2 que se encuentran rodeando al C_{carb} (C_5) son coplanares, los ángulos alrededor de C_{carb} ($117.9(8)$, $107.3(10)$, y $134.8(9)^\circ$) sugieren, en acuerdo con observaciones previas (tabla 3.), un carácter sp^2 en el átomo de carbono enlazado al metal.

La longitud del enlace $\text{W}-\text{C}_{\text{carb}}$ ($2.21(1) \text{ \AA}$) se encuentra en el intervalo del valor común que se informa para otros carbonos de cromo molibdeno y wolframio, tabla 3.

En la literatura se encuentra que la distancia para el enlace $\text{W}-\text{C}$ en $[\text{W}(\text{CO})_6]$ es de $2.058(3) \text{ \AA}$,¹² esto, sugiere que el enlace $\text{W}-\text{C}_{\text{carb}}$ presenta poco carácter de doble enlace.

La distancia promedio $\text{C}_{\text{carb}}-\text{N}$ es más corta, $1.33(2) \text{ \AA}$, comparada con la distancia correspondiente en la acetanilida ($1.35(3) \text{ \AA}$),¹³ lo cual sugiere, como era de esperarse, que se presenta un cierto carácter de doble enlace.

Las longitudes de los enlaces $\text{M}-\text{CO}$ mutuamente *trans* son mayores que las del enlace $\text{M}-\text{CO}$ *trans* a carbene, por 0.05 \AA , lo cual concuerda con las observaciones anteriores, de que el C_{carb} es un aceptador π más débil que el CO .

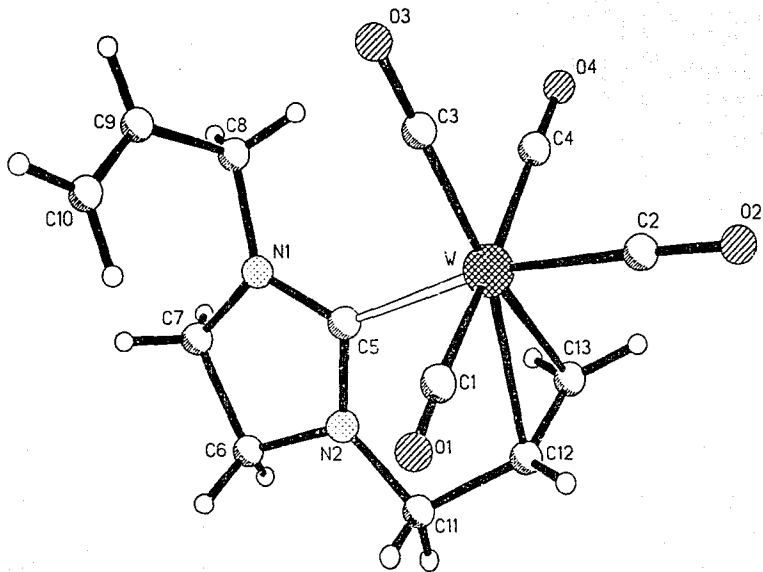


Figura 2. Estructura molecular del $cis-[W(CO)_4(L-CH_2CHCH_2)]$ (7).

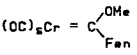
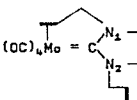
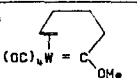
Tabla 1. Distancias interatómicas (Å) para (7), las desviaciones estándar estimadas, se indican entre paréntesis.

W-C(1)	2.02(1)	W-C(2)	1.98(1)
W-C(3)	1.97(1)	W-C(4)	2.04(1)
W-C(5)	2.21(1)	W-C(12)	2.39(1)
W-C(13)	2.40(1)	C(1)-O(1)	1.16(2)
C(2)-O(2)	1.16(2)	C(3)-O(3)	1.17(2)
C(4)-O(4)	1.12(2)	N(1)-C(5)	1.35(2)
N(1)-C(7)	1.47(2)	N(1)-C(8)	1.43(2)
C(5)-N(2)	1.32(2)	N(2)-C(6)	1.48(2)
N(2)-C(11)	1.45(2)	C(6)-C(7)	1.55(3)
C(8)-C(9)	1.55(2)	C(9)-C(10)	1.29(2)
C(11)-C(12)	1.52(2)	C(12)-C(13)	1.36(2)

Tabla 2. Angulos interatómicos (grados) para (7), las desviaciones estándar estimadas, se indican entre paréntesis.

C(1)-W-C(2)	86.4(5)	C(1)-W-C(3)	86.6(5)
C(2)-W-C(3)	92.4(5)	C(1)-W-C(4)	171.6(5)
C(2)-W-C(4)	90.0(5)	C(3)-W-C(4)	86.0(5)
C(1)-W-C(5)	90.2(4)	C(2)-W-C(5)	168.3(5)
C(3)-W-C(5)	98.6(5)	C(4)-W-C(5)	94.8(4)
C(1)-W-C(12)	77.8(5)	C(2)-W-C(12)	94.7(5)
C(3)-W-C(12)	162.4(4)	C(4)-W-C(12)	110.0(5)
C(5)-W-C(12)	73.7(4)	C(1)-W-(13)	110.2(5)
C(2)-W-C(13)	90.4(5)	C(3)-W-C(13)	163.2(5)
C(4)-W-C(13)	77.4(5)	C(5)-W-C(13)	80.2(4)
C(12)-W-C(13)	33.0(4)	W-C(1)-O(1)	175.1(10)
W-C(2)-O(2)	178.0(13)	W-C(3)-O(3)	179.7(13)
W-C(4)-O(4)	177.7(12)	C(5)-N(1)-C(7)	114.2(12)
C(5)-N(1)-C(8)	126.6(11)	C(7)-N(1)-C(8)	118.1(12)
W-C(5)-N(1)	134.8(9)	W-C(5)-N(2)	117.9(8)
N(1)-C(5)-N(2)	107.3(10)	C(5)-N(2)-C(6)	114.2(11)
C(5)-N(2)-C(11)	120.7(10)	C(6)-N(2)-C(11)	122.8(11)
N(2)-C(6)-C(7)	101.5(11)	N(1)-C(7)-C(6)	101.5(11)
N(1)-C(8)-C(9)	111.1(11)	C(8)-C(9)-C(10)	128.1(15)
N(2)-C(11)-C(12)	110.4(11)	W-C(12)-C(11)	107.1(8)
W-C(12)-C(13)	73.7(8)	C(11)-C(12)-C(13)	122.1(12)
W-C(13)-C(12)	73.3(8)		

Tabla 3. Información estructural de Rayos-X para algunos carbenos de Cr, Mo y W.

Compuesto	Ángulos de enlace alrededor de C _{carb}	Distancias interatómicas (Å)	
<p>a</p> 	Cr-C _{carb} -O 134(2) ^o Cr-C _{carb} -C 122(1) ^o O-C _{carb} -C 104(2) ^o	Cr-C _{carb} 2.04 C _{carb} -O 1.33 Cr-CO-trans 1.87	
<p>b</p> 	Mo-C _{carb} -N ₁ 116.5(3) ^o Mo-C _{carb} -N ₂ 135.7(3) ^o N ₂ -C _{carb} -N ₂ 107.8(3) ^o	Mo-C _{carb} 2.229(4) C _{carb} -N 1.337(6) [*] Mo-CO-trans 1.984(4)	
<p>c</p> 	W-C _{carb} -O 135(2) ^o W-C _{carb} -C 121(1) ^o O-C _{carb} -C 103(2) ^o	W-C _{carb} 2.14(2) C _{carb} -O 1.27(3)	

a) Referencia 7, capítulo uno; b) referencia 7; c) referencia 6;

* promedio para N₁ y N₂.

El ángulo diedro que hay entre el plano formado por los átomos N₁, C₂, N₂, W y el plano formado por los átomos C₁₂, C₁₃, W es de 85.2°. Esto, sugiere que en su enlace π con el metal (W), el carbeno y la olefina se encuentran enlazados a los orbitales t_{2g} perpendiculares distintos del W. Resultados similares, se presentan en (5)⁷, donde este ángulo es de 94.9°.

La reactividad en la reacción de metátesis que se predice para estos compuestos⁹, se puede explicar al comparar las longitudes de enlace más significativas entre (5) y (7) con la población de traslapamiento y las estabildades relativas que se obtuvieron a través de cálculos de orbitales moleculares Extended-Hückel para compuestos semejantes, modelados como [N(CO)₄(CH₂)(C₂H₄)], en donde las distancias M-CO (2.0 Å), M=C (2.0 Å) y, M-CO_{olefina} se mantuvieron constantes.

En las tablas 4 y 5, se resume esta información. Allí se puede ver que las distancias M=C, M-CO y M- \parallel son mayores para el compuesto de molibdeno comparadas con las del compuesto de wolframio, mientras que las poblaciones de traslapamiento, son mayores para cromo y wolframio. Además, en base a la energía total relativa calculada para estos compuestos (tabla 5), Chamizo,⁹ sugiere el siguiente orden de estabilidad: Cr > W \approx Mo

Tabla 4. Comparación de las distancias experimentales de $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]$ y $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]$, contra las poblaciones de traslapamiento obtenidas através de un cálculo Extended-Hückel para compuestos semejantes de fórmula $[\text{M}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (M=Cr, Mo y W), manteniendo las distancias M-CO, M=C y M-CO_{olefina} constantes.

Enlaces	Distancias (Å)	
	$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]^a$	$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]$
M=C	2.23(4)	2.21(1)
M-CO	2.01(4)	2.00(1)
M- \parallel	2.43(5)	2.39(1)

Enlaces	Población de traslapamiento ^b		
	$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$	$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$	$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$
M=C	0.610	0.600	0.633
M-CO	0.765	0.765	0.810
M- \parallel	0.182	0.163	0.173

a) tomados de referencia 7; b) tomado de referencia 9; *) promedio para los cuatro grupos CO.

Tabla 5. Energía total relativa (eV) para los compuestos modelo $[M(CO)_4(CH_2)(C_2H_4)]$ respecto a la especie más estable.^a

Metal	Energía total relativa (eV)
Cr	-4.10
Mo	0.0
W	-0.15

a) tomados de referencia 9.

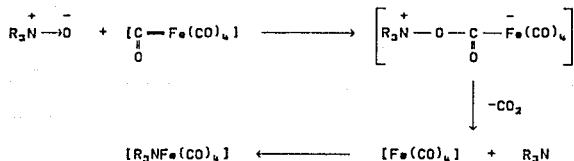
De esta manera, tanto el análisis de población de traslapiamiento, como el de las distancias experimentales, indican que Mo sería el átomo metálico más adecuado para la reacción de metátesis olefínica, ya que forma los compuestos menos estables.

La menor reactividad del carbeno (6) de cromo, se evidencia cuando se calienta en un tubo de RMN a 60-65°C, durante 216 horas, en C_6D_6 bajo atmósfera de argón, permaneciendo sin cambios.

Este resultado confirma las predicciones anteriores hechas separadamente por Hoffman⁸ y Chamizo⁹, ya que por un lado, si comparamos el ángulo que se presenta entre las dos funciones olefina y carbeno para (4)⁶ 12°, (5)⁷ 94.9° y (7) 85.2°, y por otro lado, las distancias y población de traslapiamiento para la serie isoestructural $[M(CO)_4(CH_2)(C_2H_4)]$ (M=Cr, Mo y W) tabla 4, no es de extrañar entonces, que los requerimientos experimentales para que estos compuestos den lugar a la reacción de metátesis, sean mucho más fuertes para el compuesto de cromo (6) (60-65°C, más de 216 horas), que las encontradas para el compuesto de molibdeno (5) (65°C, durante 72 horas) y el sistema análogo de wolframio (4) (2 horas a 60°C) en el que la geometría que adquieren los ligantes alrededor del átomo central es la adecuada.

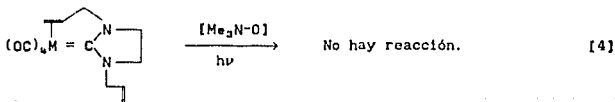
En un intento por incorporar la segunda olefina que contiene el ligante en la esfera de coordinación de los compuestos, (5) y (7), se irradiaron con luz u.v. durante 24 horas en presencia del N-óxido de la

trimetilamina, la cual es conocida por su capacidad de generar un sitio vacío en la esfera de coordinación de compuestos organometálicos,^{1,4} esquema 7.



Esquema 7. N-óxido de la trimetilamina como generador de un sitio vacío en la esfera de coordinación de compuestos organometálicos.

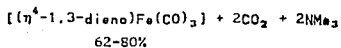
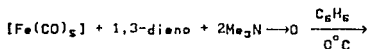
Sin embargo, los compuesto (5) y (7) se recuperan [4]



(5) M=Mo

(7) M=W

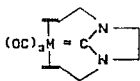
En tanto que otros, bajo estas condiciones, reaccionan incorporando la olefina¹⁵ [5].



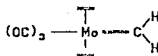
[5]

A la luz de este último resultado y que otros autores también lo han intentado sin éxito, se decidió abordar este problema desde un punto de vista teórico,¹⁶ empleando el método de orbitales moleculares Extended-Hückel,¹⁷ incorporado al paquete de programas denominado CACAO (Computer Aided Composition of Atomic Orbitals).¹⁸

Para simplificar los cálculos, los compuestos isoestructurales (8) que se pretendían obtener de acuerdo a la ecuación [4], se modelaron mediante la estructura (9) para la cual, siguiendo los procedimientos usuales, las porciones carbeno y olefina del ligante se reemplazaron por los fragmentos metileno y etileno respectivamente.



(8)



(9)

M=Mo, W

El cálculo se realizó en dos etapas: en la primera etapa, se hizo un análisis de la preferencia conformacional para el sistema (2), con el objeto de establecer el arreglo más adecuado que deben guardar los distintos fragmentos carbeno y olefina alrededor del centro metálico, para producir la conformación de mayor estabilidad. En la segunda etapa se analizó la interacción orbital entre los fragmentos (CO), $[Mo(CO)_2(CH_2)(C_2H_4)]$ y (C_2H_4) . Para así, generar los compuestos $[Mo(CO)_4(CH_2)(C_2H_4)]$ análogos a (5), (6) y (7), y $[Mo(CO)_2(CH_2)(C_2H_4)_2]$ similares a (8).

Los parámetros necesarios para el cálculo se encuentran en el apéndice, al final del capítulo.

Análisis de la preferencia conformacional para el sistema (9).

En el sistema metal-carbeno(bis)olefina (9), hay veinte posibles conformaciones, que se generan al intercambiar la distribución y orientación relativa que guardan los distintos fragmentos que rodean al metal central. Por ejemplo, en la figura 3, las dos olefinas se han etiquetado por medio de las letras a y b con el objeto de hacer evidente su distribución alrededor del centro metálico. Esto, nos permite reunir a los distintos conformeros en tres grupos: I, olefina (b)-trans-olefina (a); II, olefina (b)-trans-carbeno y III, olefina (b)-trans-CO.

Cada una de las estructuras que forman parte de un mismo grupo, se pueden generar al intercambiar la orientación relativa que guardan los distintos fragmentos, es decir, consideremos las estructuras 1-4 del grupo I. En la estructura 1, las dos olefinas se encuentran orientadas en un mismo plano (el plano de la hoja), mientras que el fragmento carbénico está orientado en el plano horizontal perpendicular a éste, si en 1 únicamente rotamos la olefina a 90° , a través del eje que contiene las unidades olefina(a)-metal-olefina(b), da lugar a 2. Por otro lado, si ahora consideramos que las olefinas a y b en 1 se mantienen fijas y la rotación de 90° se aplica sobre el eje que contiene a las unidades carbonilo-metal-carbeno, podemos generar la estructura 3. De la misma forma, 4 se produce a partir de 3, a través de la rotación de la olefina a, manteniendo las otras unidades fijas.

I OLEFINA (b)-TRANS-OLEFINA (a).



1



2

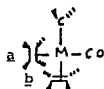


3

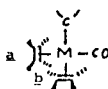


4

II OLEFINA (b)-TRANS-CARBENO.



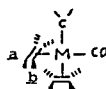
5



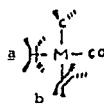
6



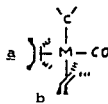
7



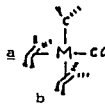
8



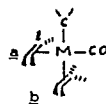
9



10

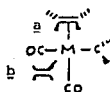


11

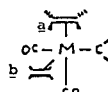


12

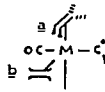
III OLEFINA (b)-TRANS-CO.



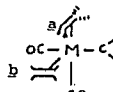
13



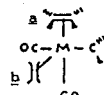
14



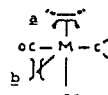
15



16



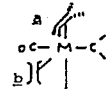
17



18



19



20

Figura 3. Conórmeros para el compuesto modelo (2).

Como evidencia de las correspondientes estabilidades relativas de los conforméromos generados, 1-20 (figura 3) para el sistema $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$, la conformación más estable resulta ser 11 (Tabla 6), en donde las interacciones de los orbitales π vacíos de los ligantes con distintos orbitales d del metal (figura 4a), dan origen a una estabilización mayor de la especie, en comparación con las otras estructuras, por ejemplo 7 (figura 4b).



Figura 4. Interacción de orbitales entre los fragmentos carbeno y olefina con el centro metálico. a) Conformero 11; b) Conformero 7. Por simplicidad, en los dos casos sólo se muestra uno de los orbitales d del metal y los orbitales de los ligandos de simetría apropiada para su interacción.

Esta misma situación, se ha demostrado para el caso general,¹⁹ y se ha visto que se cumple en sistemas *trans*-bis(etileno)²⁰, *trans*-bis(carbeno)²¹ y *cis*-carbeno-olefina.²² De nuestros resultados se ve que también es cierto en el caso de compuestos carbeno-bis(olefina).

Tabla 6. E_T = Energía total relativa (eV) para los distintos conformeros del sistema $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2]$.

Estructura	E_T	Población de Traslapamiento		
C_2H_4 - <i>trans</i> - C_2H_2		M- CH_2	M- C_2H_4	M- C_2H_4
1	9.9	0.61	0.21	0.21
2	3.6	0.63	0.24	0.21
3	20.2	0.61	0.25	0.25
4	15.3	0.62	0.24	0.27
C_2H_4 - <i>trans</i> - CH_2				
5	49.8	0.61	0.21	0.20
6	45.9	0.61	0.27	0.26
7	16.4	0.63	0.24	0.20
8	14.9	0.62	0.24	0.28
9	11.8	0.61	0.22	0.24
10	25.1	0.61	0.28	0.20
11	00.00	0.63	0.24	0.26
12	18.6	0.62	0.24	0.20
C_2H_4 - <i>trans</i> - CO				
13	16.0	0.61	0.22	0.25
14	13.0	0.61	0.25	0.22
15	16.8	0.63	0.26	0.25
16	16.6	0.62	0.25	0.21
17	16.6	0.62	0.21	0.25
18	16.8	0.63	0.25	0.26
19	43.4	0.65	0.24	0.24
20	43.4	0.65	0.24	0.24

Análisis de Interacción orbital

Para establecer una relación más estrecha entre nuestro modelo y los compuestos sintetizados, en lo sucesivo trabajaremos con el conformero 2 en vez de 11. Esto es posible primero, por razones energéticas entre los conformeros, es decir, la estructura 2 se encuentra localizada en la segunda posición en orden relativo de menor energía (tabla 6) y segundo, por los requerimientos estructurales dictados por (5)-(7) en donde debido a la longitud del grupo alilo no sería posible un arreglo donde las funciones carbeno y etileno se encontraran ocupando una posición *trans* (ver la figura 2) como en 11.

Con estas consideraciones en mente, se construye el diagrama de interacción orbital (figura 5). Para comenzar, partiremos los compuestos $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ en dos piezas, una que contenga al CO y la otra al fragmento $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$, de manera similar el segundo compuesto se divide (C_2H_5) y el fragmento metálico anterior.

Primero, consideremos el compuesto $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$. En el lado izquierdo de la figura 5, se muestra la construcción de esta molécula a partir del fragmento metálico $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ y la unidad CO. El orbital molecular 29a desocupado del fragmento $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$, presenta una mayor contribución del orbital d_{z^2} del metal. El HOMO (orbital molecular más alto ocupado $3a_1$) del CO corresponde al par libre de la molécula, situado en el orbital p_z del átomo de carbono. Así, es posible una interacción de tipo σ entre el CO y el fragmento metálico para generar el orbital molecular 27a de la molécula $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$.

El HOMO del fragmento $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ muestra una mayor contribución del orbital d_{xz} del metal, mientras que el LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) del CO corresponde a dos orbitales $2e_1$ ortogonales (p_x y p_y) con carácter del átomo de carbono. La interacción HOMO-LUMO de estos fragmentos, da origen a la formación del enlace de tipo π de la molécula $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_5)]$ (p.ej., el orbital molecular 30a).

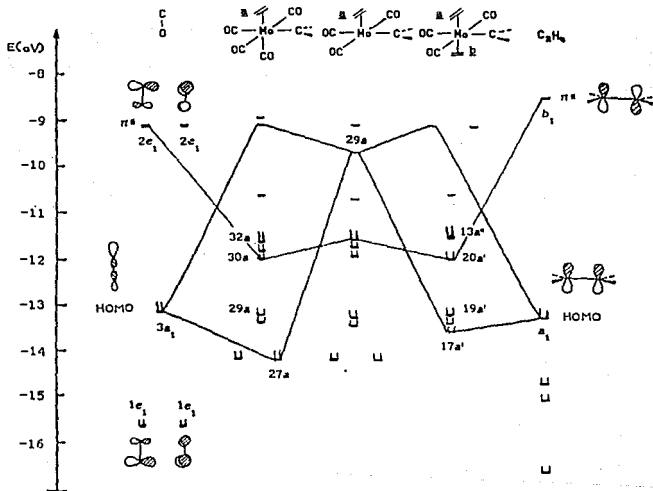


Figura 5. Diagrama de Interacción orbital entre los fragmentos CO, C_2H_5 y $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{CH}_2\text{CH}_3)]$. Los orbitales se etiquetaron de acuerdo al grupo puntual que se les asigna, al realizar el cálculo utilizando el programa CACAO.

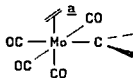
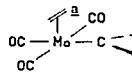
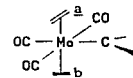
Mediante un análisis similar, a partir de los fragmentos $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ y C_2H_4 , se construye el compuesto $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ que se muestra a la derecha de la figura 5. La interacción del orbital molecular 29a del fragmento $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ y el HOMO de la unidad C_2H_4 , originan la formación del enlace entre la olefina y el fragmento metálico (el orbital molecular 17a').

Con estos dos esquemas de interacción orbital, hemos generado los compuestos $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ y $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ que poseen la máxima estabilidad (lo cual se determinó calculando los veinte posibles conformeros anteriores para estas geometrías).

Un examen de la energía orbital entre los fragmentos CO , $[\text{Mo}(\text{CO})_3\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2)]$ y C_2H_4 , indica que el orbital molecular desocupado 29a del fragmento metálico, se encuentra ligeramente más cercano en energía al HOMO del etileno (a_1 , -13.079 eV) que al HOMO del CO ($3a_2$, -13.332 eV); por lo cual, en una primera aproximación, se puede hacer una discriminación energética de las dos estructuras, viéndose favorecido el enlace metal-etileno. Sin embargo, al analizar los resultados que se obtienen de la población de traslapamiento (tabla 7), se puede apreciar, que el traslapamiento para los ligantes que se encuentran alrededor del metal CO , C_2H_2 y carbeno (todos ellos aceptadores π) prácticamente no varía; sin embargo, el enlace $\text{M}-\ddot{\text{C}}_b$ es menos robusto que el enlace $\text{M}-\text{CO}$ *trans* a la olefina a.

Tabla 7. Análisis de la población de traslapiamiento reducida, entre el centro metálico y los fragmentos CO, CH₂ y CH₂CH₂ en las especies [Mo(CO)₄(CH₂)(C₂H₄)], [Mo(CO)₃(CH₂)(C₂H₄)₂] y [Mo(CO)₃CH₂(CH₂CH₂)]

Población de traslapiamiento reducida

Enlace			
M = C	0.63	0.66	0.63
M - <u>a</u>	0.24	0.26	0.24
M - CO trans*	0.79	0.82	0.82
M - <u>b</u> **	—	—	0.21
M - CO**	0.74	—	—

*:CO-trans a carbeno; **: CO-trans a olefina b.

Por lo tanto, los resultados sugieren que bajo consideraciones estrictamente electrónicas, los sistemas metal-carbeno(*bis*)olefina no se obtendrían de precursores con carbonilo.

4.0. INFORMACION ANALITICA Y ESPECTROSCOPICA.

La interpretación de los resultados espectroscópicos de (5), (6) y (7), se han realizado comparando nuestros datos con la información que existe para el primer compuesto de esta serie (5)⁷, y que en este trabajo hemos resintetizado.

La información analítica para estos compuestos (tabla 8.) así como sus respectivos espectros de masas (tabla 9.), son consistentes con la formulación $[(OC)_4M=CN(CH_2CHCH_2)CH_2CH_2N(CH_2CH=CH_2)]$, abreviada como $[M(CO)_4(LCH_2CHCH_2)]$ donde $M=Cr, Mo$ y W respectivamente.

Los datos espectroscópicos de infrarrojo para los nuevos compuestos se resumen en la tabla 10. Como es de esperar para los carbonilos quelato mixtos derivados de carbonilos metálicos (5), (6) y (7), presentan tres bandas intensas en la región de $2140-1800\text{ cm}^{-1}$ (p.e.j., (7) figura 7.) que corresponden a las frecuencias de vibración de los grupos CO terminales.

Debido a la simetría intrínseca de las moléculas (5), (6) y (7), se produce el desdoblamiento de la única banda que se observa generalmente en el espectro de infrarrojo para $[M(CO)_6]$ ($M=Cr, Mo$ y W) que constituyen los materiales de partida. La frecuencia en la que se localizan las bandas observadas, se puede explicar por el efecto que producen en el enlace C-O los demás sustituyentes. Por ejemplo, el enlace M-C-O, generalmente se describe en términos de dos interacciones (figura 6). La primera involucra la donación σ de electrones desde el orbital de carácter sp del átomo de carbono a uno de los orbitales d vacío del metal de simetría apropiada. Segundo, los electrones son transferidos de orbitales d llenos del metal, de carácter π , al orbital de antienlace p_z vacío del carbono.

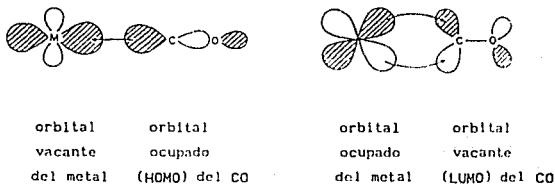


Figura 6. Descripción convencional de las interacciones de enlace en carbonilos metálicos.

Con este esquema de enlace sinérgico $M \rightarrow CO$, se puede inferir que un aumento en la densidad electrónica en el metal originará un aumento en el orden de enlace M-C y una disminución en el orden de enlace C-O y por lo tanto de su frecuencia de vibración. Dicho de otra forma, conforme la densidad electrónica en el metal aumenta, la retrodonación $M \leftarrow CO$ aumenta y $\nu(CO)$ disminuye.

Así, la señal $\nu(CO)$ que se encuentra a mayor frecuencia se puede asignar a los carbonilos que se encuentran *trans* entre sí, la intermedia al CO *trans* al grupo carbénico y a menor frecuencia el carbonilo *trans* a la olefina. De manera similar, ya que la intensidad de las bandas en el infrarrojo depende del cambio en el momento dipolo del enlace C-O, en una primera aproximación, la banda situada a mayor frecuencia de nueva cuenta se puede asignar a la vibración de los carbonilos mutuamente *trans*.

El ligante quelato carbeno-alqueno de (5), (6) y (7) hace que los ligandos CO *trans* uno con otro, sean no equivalentes (figura 2.); en consecuencia, sus espectros de resonancia magnética nuclear de ^{13}C exhiben cuatro señales de carbonilos distintos, por ejemplo, el compuesto de cromo (6), en la figura 8. En esta misma figura, resalta el hecho de que como C_{carb} se propone como un pobre aceptador π , los orbitales del ligante carbonilo *trans* a él se encuentran más eficientemente traslapados con los orbitales d del metal comparado con los carbonilos que se encuentran en

posición *trans* uno con otro; esta situación, hace que la señal del carbonilo *trans* a carbono se desplace a menor campo en relación a los carbonilos que se encuentran en posición *trans* uno con respecto al otro.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H para (5), (6) y (7) muestran el mismo patrón en la zona alifática del ligante libre, por ejemplo, consideremos el espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H para el compuesto de cromo (6) que se muestra en la figura 9. Allí, se puede ver, una señal múltiple ubicada en 5.6 ppm, que integra para 1H (a), un multiplete en 4.9 ppm que integra para 2H (b,c) y en 3.8 ppm un multiplete que integra para 2H (d). De la información previa con que se cuenta para (5)⁷, por analogía con (6) y (7), el multiplete de señales que se encuentra a mayor campo (cerca de 2.3 ppm) se han asignado a los protones metilénicos del anillo (e,r,q,h), que como se informa,⁷ corresponden a un sistema ABCD. La coordinación del alqueno al metal, hace que el enlace C-C pierda carácter de doble enlace y por lo tanto, su señal se desplace de 2-2.5 ppm a campo alto con respecto a la señal de la olefina libre.

De manera similar, en el espectro de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , que se muestra en la figura 8, para el mismo compuesto de cromo (6), se puede ver, que la coordinación del alqueno ocasiona que el desplazamiento químico que corresponde a los carbonos vinílicos (r,q), se desplace de 40-60 ppm hacia campo alto, con respecto a la señal observada del alqueno libre (d,e). Ya que C_{carb} para carbonos tipo Fischer se postula como un carbono deficiente de electrones (ver capítulo uno), su señal característica se desplace a menor campo, en relación con las demás señales (figura 8.). Adicionalmente, conforme los orbitales d del metal son más difusos como por ejemplo en W, el enlace π W-C_{carb} es menos efectivo y su desplazamiento a campo bajo es menos pronunciado, comparado con los derivados de Cr y Mo (tabla 11).

Experimentos adicionales de espín-eco²³ en resonancia magnética nuclear de ^{13}C , el cual, tiene la característica de distinguir las señales de los carbonos secundarios y terciarios (figura 8.), en conjunción con la espectroscopía de masas (figuras 10-12.) la cual está de acuerdo con la presencia de solo cuatro grupos CO, y con el peso molecular teóricamente

esperado, producen la evidencia definitiva para apoyar las estructuras postuladas para (5), (6) y (7). (ver figura 2.).

Tabla 8. Puntos de fusión, rendimientos y datos analíticos de los compuestos obtenidos.

Compuesto	p.f. ^a (°C)	rendimiento (%)	Análisis ^b		
			C	H	N
$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]$ (6)	91-93	5.0	49.5(49.6)	4.7(4.4)	8.8(8.9)
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]$ (5)	71-75	28.0	34.0(34.5)	4.1(3.9)	8.1(7.8)
$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]$ (7)	95-96	3.7	33.1(34.9)	3.3(3.1)	5.9(6.2)

a: sin corregir; b: valores calculados entre paréntesis.

Tabla 9. Espectroscopía de masas para los compuestos obtenidos.

Compuesto		m/z				
		M ⁺	M ⁺ -CO	M ⁺ -2CO	M ⁺ -3CO	M ⁺ -4CO
$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]$ (6)		314	286	258	230	202
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]$ (5)		358	330	302	274	246
$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{L}-\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]$ (7)		446	418	390	362	334

Tabla 10. Datos espectroscópicos de infrarrojo para los compuestos obtenidos.

Compuesto	$\nu(\text{CH}_2)$	$\nu(\text{CO})$
$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]$ (6) ^a	1500m	2018 _{a, i}
		1920 _{an, mi}
		1885 _{an, mi}
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]$ (5) ^b	1490m	2018 _{a, i}
		1910 _{an, mi}
		1860 _{an, mi}
$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]$ (7) ^b	1500m	2018 _{a, i}
		1910 _{an, mi}
		1860 _{an, mi}

a: Obtenido en CH_2Cl_2 , ventana de CsI; b: Obtenidos como pastillas en KBr;
 Abreviaciones: a=aguda, an=ancha, i=intensa, mi=muy intensa, m=media.

Tabla 11. Datos espectroscópicos en RMN ^{13}C para los compuestos obtenidos.^a

Compuesto	Ccarb	sin coordinar				coordinado	
		$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	
$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]$ (6) ^b	235.1	49.4, 47.6	117.8	133.3	$\text{CH}_2=\text{CH}$	63.5	
					$\text{CH}_2=\text{CH}$	80.0	
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]$ (5) ^c	223.4	49.8, 49.4	117.8	134.3	$\text{CH}_2=\text{CH}$	67.25	
					$\text{CH}_2=\text{CH}$	75.2	
$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{LCH}_2\text{CHCH}_2)]$ (7) ^c	216.8	49.9, 49.2	118.0	134.1	$\text{CH}_2=\text{CH}$	56.7	
					$\text{CH}_2=\text{CH}$	75.2	

a: Desplazamiento químico en p.p.m. relativos a SiMe_4 como referencia externa; b: en C_6D_6 ; c: en CDCl_3 ; 75.42 MHz.

Tabla 12. Datos espectroscópicos en RMN ^1H para los compuestos obtenidos.^a

Compuesto	sin coordinar		
	$\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}$
$[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CHCH}_2})]$ (6) ^b	2.5-2.1 _m	4.9 _m	5.5-5.7 _m
$[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CHCH}_2})]$ (5) ^c	2.6-2.7 _m	5.2 _m	5.7-5.8 _m
$[\text{W}(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CHCH}_2})]$ (7) ^c	3.1-3.3 _m	5.2 _m	5.7-5.8 _m

a: Desplazamiento químico en p.p.m. relativos a SiMe_4 como referencia externa; Abreviaciones: m = multiplete; b: en C_6D_6 ; c: en CDCl_3 ; 299.94 KHz.

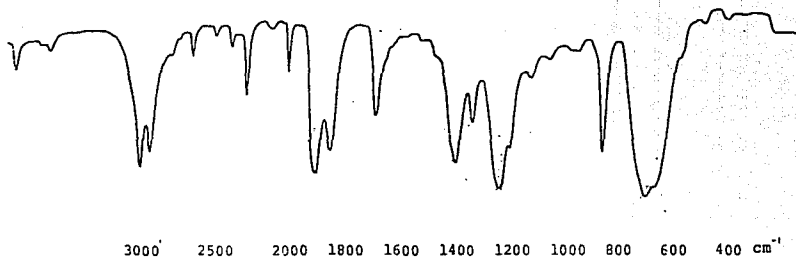
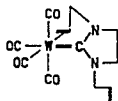


Figura 7. Espectro de IR (4000-200 cm^{-1}) del $\text{cis-}[W(\text{CO})_4(\text{L}^{\text{CH}_2\text{CHCH}_2})]_2$ (7)
(en CH_2Cl_2 , ventana de CaF_2).

I.I.M. Instituto de Químico

EXPERIMENT 113
PULSED 75.428 MHz
SPECTRAL WIDTH 10000.0 Hz
ACQUISITION TIME 1.400 sec
RELAXATION DELAY 0.400 sec
PULSE WIDTH 9.0 sec
EXCITATION TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 0
DECOUPLE IN
NMR POWER 02
3

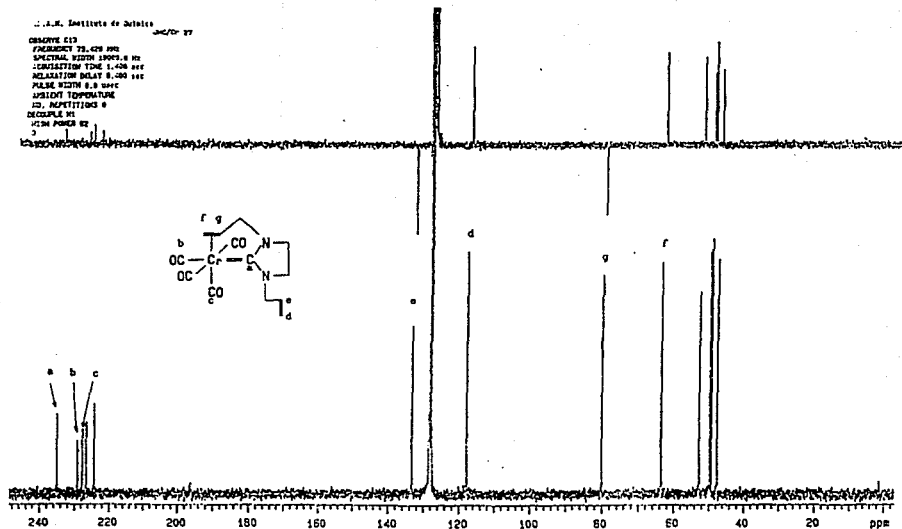


Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C del $\text{cis}-[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{L-CH}_2\text{CHCH}_2)]$ (6) en C_6D_6 ;
 $\text{SiMe}_4 = 0$; 75.42 MHz; 25°C.

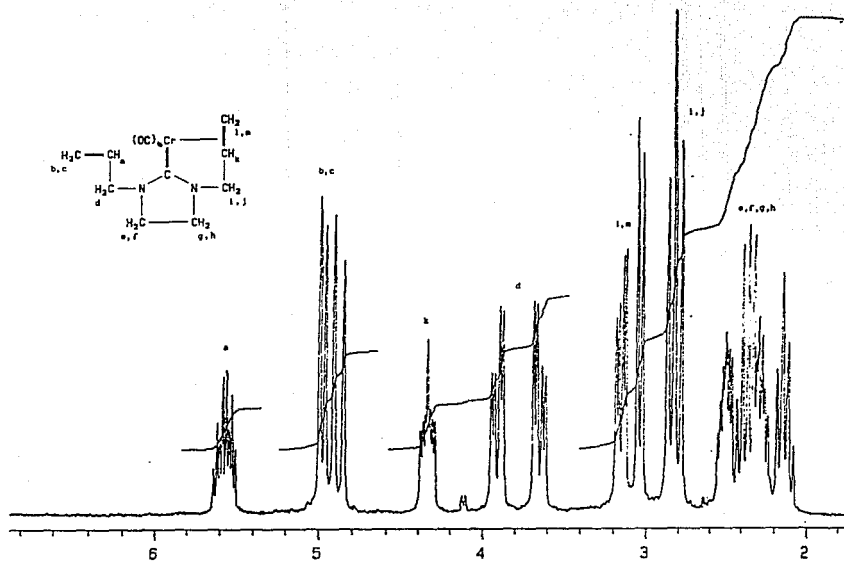


Figura 9. Espectro de RMN¹H del $\text{cis-}[\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{L-CH}_2\text{CHCH}_2)]$ (6) en C_6D_6 :
 $\text{SiMe}_4 = 0$; 299.94 MHz; 25°C.

FRN 9089	SPECTRUM 63	RETENTION TIME 4.9
LARGST 4: 202.1, 100.0	52.0, 64.8	41.1, 47.9 39.1, 34.2
LAST 4: 315.0, 4.4	316.0, 1.1	317.1, .2 342.1, .2
		PAGE 1 Y = 1.00

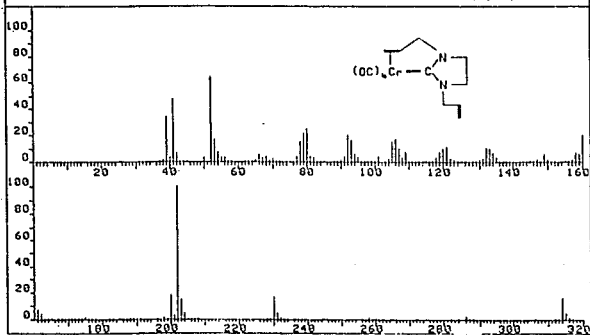
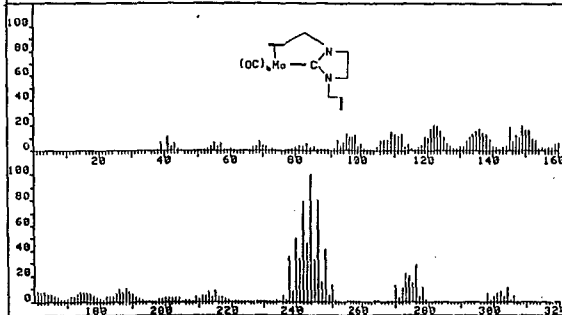


Figura 10. Espectro de masas del *cis*-[Cr(CO)₄(L-CH₂CHCH₃)] (6)

FRN 9088	SPECTRUM 32	RETENTION TIME 2.2
LARGST 4: 243.9, 100.0	245.9, 80.6	241.9, 79.7
239.9, 49.6	368.1, .3	362.9, .6
LAST 4: 360.9, 1.6	361.9, 4.9	
PAGE 1 Y = 1.00		



FRN 9088	SPECTRUM 32	RETENTION TIME 2.2
LARGST 4: 243.9, 100.0	245.9, 80.6	241.9, 79.7
239.9, 49.6	368.1, .3	362.9, .6
LAST 4: 360.9, 1.6	361.9, 4.9	
PAGE 2 Y = 1.00		

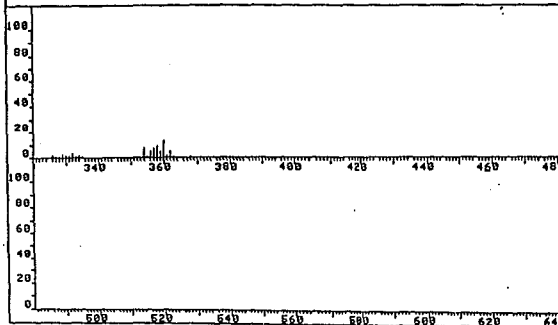
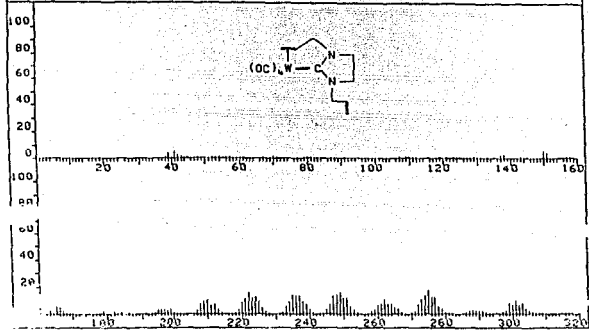


Figura 11. Espectro de masas del *cis*- $(\text{OC})_2\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{L})(\text{CH}_2\text{CHCH}_3)$ (5)

FRN 9089	SPECTRUM 24		RETENTION TIME 1.7	
LARGST 4:	331.9, 100.0	329.9, 85.9	333.9, 59.4	359.0, 54.6
LAST 4:	444.8, 9.8	445.8, 20.5	447.8, 18.1	449.9, 1.0
PAGE 1 Y = 1.00				



FRN 9089	SPECTRUM 24		RETENTION TIME 1.7	
LARGST 4:	331.9, 100.0	329.9, 85.9	333.9, 59.4	359.8, 54.6
LAST 4:	444.0, 9.8	445.8, 20.6	447.8, 18.1	449.9, 1.0
PAGE 2 Y = 1.00				

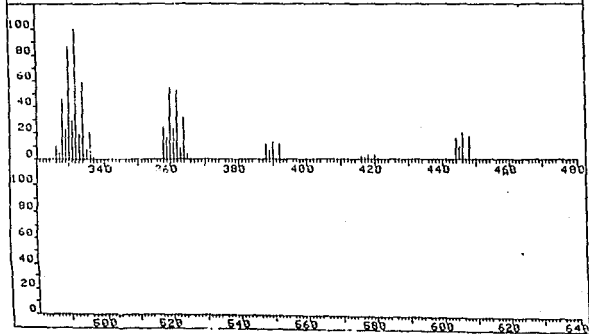


Figura 12. Espectro de masas del *cis*- $\text{[W(CO)}_6\text{(LCH}_2\text{CHCH}_2\text{)]}^+$ (7)

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

5.0. INFORMACION EXPERIMENTAL.

Todos los experimentos se realizaron bajo atmósfera de argón, utilizando disolventes secos, recién destilados y desgasificados. El compuesto $cis-[M(CO)_4(LCH_2CHCH_2)]$ se preparó por el procedimiento publicado previamente⁷ $[M(CO)_6]$ (Aldrich Chemical Co.) $M=Cr, Mo$ y W , se utilizaron como se recibieron.

Los análisis elementales, se realizaron en Galbraith Laboratories, Inc. EUA. Los espectros de resonancia magnética nuclear de 1H y ^{13}C se obtuvieron en un espectrofotómetro Varian VXR (300 MHz). Los espectros de infrarrojo se desarrollaron en un espectrómetro Perkin-Elmer 1330 ($4000-200\text{ cm}^{-1}$) utilizando muestras en forma de pastillas en KBr y en disolución (CH_2Cl_2 , ventana de CaF_2). Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrofotómetro Hewlett Packard 5985.

Los puntos de fusión, se determinaron en un equipo Fischer-Jones ($20-300^\circ C$) y no se corrigieron.

Síntesis de H_5C_2NH $\overline{HNC_3H_5}$ ²⁴

Una mezcla de 1,2-dibromooctano (1 mol.), allamina (5 mol.) y agua destilada (ca. 3 moles.) se relluye, durante 15 horas. Transcurrido este tiempo se adiciona un exceso de hidróxido de sodio, al 32%, el exceso de allamina que permanece sin reaccionar se elimina por destilación. La disolución remanente se destila hasta sequedad. El destilado se trata con hidróxido de sodio sólido, se seca y se destila mediante el procedimiento usual.

Síntesis del $cis-[Cr(CO)_4CN(CH_2CH=CH_2)CH_2CH_2N(CH_2CH=CH_2)]$. (6).

Una mezcla de $[Cr(CO)_6]$ (2.64 g, 12 mmol.), N,N' -bis(allyl)etilendiamina (1.68 g, 12 mmol.) y N,N -dimetilformamida dimetilacetal (1.57 g, 13 mmol.) se calientan en decalina durante 2 horas. El exceso de $[Cr(CO)_6]$ que no reacciona se filtra, las especies volátiles con trazas de $[Cr(CO)_6]$ se eliminan por medio de vacío. El aceite amarillo remanente, se disuelve en CH_2Cl_2 /hexano. Cristales de color amarillo (5.0%) precipitan a $-30^\circ C$.

El procedimiento anterior, es aplicable a la síntesis del $cis-[Mo(CO)_6(L^{CH_2CHCH_2})]$ (5) y $cis-[W(CO)_6(L^{CH_2CHCH_2})]$ (7).

Determinación de la estructura de $cis-[W(CO)_6(L^{CH_2CHCH_2})]$ (7). (por Alfredo Toscano):

Los cristales se prepararon de acuerdo a la técnica anterior y se montaron en un capilar.

Información del cristal.

$C_{13}H_{14}N_2O_4W$; $M=445.85$; monoclinico; grupo espacial $P2_1/n$; $a=7.861(3)$; $b=16.385(5)$; $c=11.686(3)$ Å; $\beta=101.83(2)^\circ$; $Z=4$; $D_c=2.011$ g/cm³; $\mu=82.97(Mo-K_\alpha)$ cm⁻¹; Difractómetro Nicolet P3; $R=0.046$; $R_w=0.050$.

6.0. CONCLUSIONES.

El utilizar olefinas ricas en electrones como precursoras de carbenos, resulta ser un método versátil y relativamente sencillo. Mediante esta ruta, se logró resintetizar (5) $\{[Mo(CO)_4(LCH_2CHCH_2)]\}$ además, se obtuvieron dos nuevos compuestos quelato mixtos carbene-olefina (6) $\{[Cr(CO)_4(LCH_2CHCH_2)]\}$ y (7) $\{[W(CO)_4(LCH_2CHCH_2)]\}$.

Utilizando técnicas analíticas y espectroscópicas se logró la caracterización de los tres compuestos. Particularmente, la resonancia magnética nuclear de ^{13}C , resulta ser la técnica más poderosa en la identificación del C_{carb} .

Ya que los espectros de masas para (5), (6) y (7) muestran la pérdida sucesiva inicial de todos los grupos CO del ion molecular, esta técnica es útil no sólo en la determinación de la masa molecular relativa de las especies si no además, proporciona el número de unidades CO que contiene la molécula.

La naturaleza bidentada del grupo quelato carbene-olefina en los compuestos, se confirmó inequívocamente, mediante la estructura molecular de (7) obtenida, a partir de su estudio por difracción de Rayos-X.

El trabajo experimental, pone de manifiesto que para los compuestos isoestructurales estudiados, el centro metálico, influye en la reactividad que presentan en la reacción de metátesis olefínica investigada para el compuesto de molibdeno (5), y el compuesto de cromo (6) encontrándose, que esta reacción se ve más favorecida cuando $M=Mo$.

Mediante un tratamiento teórico empleando el método de orbitales moleculares Extended-Hückel fue posible proponer una explicación al fracaso que tuvimos y que han tenido otros autores al tratar de sintetizar compuestos quelato mixtos carbene bis-olefina utilizando como centro metálico Cr, Mo y W. Nuestros resultados sugieren, que bajo consideraciones estrictamente electrónicas, estos sistemas no se pueden obtener a partir de los carbonilos metálicos.

APENDICE.

Todos los cálculos se desarrollaron utilizando el método de orbitales moleculares Extended-Hückel que se encuentra incorporado al paquete de programas denominado CACAO; para evaluar las H_{ij} , se emplearon fórmulas pesadas.²⁵ El paquete CACAO se instaló en una microcomputadora GAMA-386DX de tipo PC.

Para el cálculo de *cis*-[Mo(CO)₂(CH₂)(CH₂CH₂)] se utilizaron las distancias experimentales informadas.⁷ En el caso donde se utilizó geometría idealizada, se mantuvieron constantes los siguientes valores de distancias M-CO, 2.0 Å, M=C, 2.22 Å; M-olefina, 2.40 Å. Los valores de los exponentes de Slater e integrales de coulomb H_{ij} de C, H y O, son estándar. Los mismos valores para el átomo metálico fueron tomados de la literatura.⁹ Todos los parámetros aparecen en la tabla I.

Tabla I. Parámetros utilizados en los cálculos Extended-Hückel.

átomo	orbital	H_{ij} , eV	ζ_1	ζ_2	C^a_1	C_2
H	1s	-13.6	1.3			
C	2s	-21.4	1.625			
	2p	-11.4	1.625			
O	2s	-32.3	2.275			
	2p	-14.8	2.275			
Mo	5s	-8.34	1.96			
	5p	-5.24	1.90			
	4d	-10.5	4.54	1.9	0.5899	0.5899

Nota: Para el átomo metálico se utilizó una expansión doble- ζ al describir el orbital d.

REFERENCIAS.

1. a) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Alvarez, C.; Toscano, A. Presentado en el IV Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica. Guanajuato, México. Mayo de 1993. b) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Alvarez, C.; Toscano, A. en preparación.
2. Casey, C.P. *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 6097.
3. Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, 21, 117.
4. Ivin, K. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, 604.
5. a) Imamoğlu, Y. (ed.), *Olefin Metathesis and Polymerization Catalysts*. Kluwer Academic Publishers. Netherlands. (1990). b) Ivin, K. J. *Olefin Metathesis*, Academic Press, London 1983.
6. Alvarez, C.; Rudler, H.; Daran, J. C.; Jeannin, Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 575.
7. a) Chamizo, J.A.; Hitchcock, P. B.; Jasim, H. A.; Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.*, en prensa. b) Chamizo, J.A.; Lappert, M. F., U. Schubert (ed.), *Advances In Metal Carbene Chemistry*. Kluwer Academic Publisher, Bavaria (1989).
8. Hoffman, R.; Einsele, O.; Rossi, A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 5582.
9. Chamizo, J.A.; Rubio, M. F.; Salcedo, R. *Rev. Soc. Quím. Méx.*, 1991, 35, 173.
10. Alvarez, C.; Parlier, A.; Paireau, A.; Rudler, H. *Organometallics.*, 1987, 6, 1057.
11. Delgado, R. F. *Tesis de Doctorado.*, Fac. de Química U.N.A.M. 1993.
12. Wilkinson, G. (ed.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Pergamon Press Ltd. USA. 1982, 3, 1257.
13. Brown, J. C. *Acta Crystallogr.*, 1966, 21, 442.
14. Tien-Yau, L. *Coord. Chem. Rev.*, 1984, 60, 255.
15. Lukehart, M. C. *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*. Brooks/Cole Publishing Company. California, 1985, 145.
16. a) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Salcedo, R. *Estudio Teórico sobre las conformaciones de los compuestos metal de transición carbene bis(olefina). Parte 1*. Presentado en el XIX Congreso Latinoamericano de Química. Buenos Aires, Argentina. Noviembre de 1990. b) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Salcedo, R. *Estudio Teórico sobre las conformaciones de los compuestos metal de transición carbene bis(olefina). Parte 2*. Presentado en el III Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica. Zacatecas, México. Abril de 1991.

- c) Chamizo, J.A.; Morgado, J.; Salcedo, R. en preparación.
17. a) Hoffman, R.; Lipscomb, W.N. *J.Chem.Phys.*, 1962, 36, 2179, 3489; 1962, 37, 1397. b) Hoffman, R. *J.Chem.Phys.*, 1963, 39, 1397.
 18. Mealli, C.; Proserpio, D.P. *J.Chem.Ed.*, 1990, 67, 399.
 19. Burdett, J.K.; Albright, T.A. *Inorg.Chem.*, 1979, 18, 2112.
 20. Bachmann, C.; Demuynek, J.; Vellard, A. *J. Am.Chem.Soc.*, 1978, 100, 2366.
 21. Nakamura, S.; Dedieu, A. *Theor.Chim.Acta.*, 1984, 64, 461.
 22. Einsenstein, O.; Volatron, F. *J. Am.Chem.Soc.*, 1986, 108, 2173.
 23. a) Benn, R.; Günther, H. *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, 1983, 22, 350.
b) Shoolery, J.N. *J.Nat.Produc.* 1984, 47, 226.
 24. Boon, W.R. *J.Chem.Soc.*, 1947, 307.
 25. Ammeter, J.H.; Bürgli, H.B.; Thibeault, J.C.; Hoffmann, R. *J. Am.Chem.Soc.*, 1978, 100, 3686.