

00573



Universidad Nacional Autónoma
de México

1
2ij

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

**“Complejos de Tricarbonil-(n^o-Fenil Metanol) de
Cromo (0): Nuevos Reactivos Indicadores de
Disoluciones Alquil-litio y su Estudio por
Espectrometria de Masas”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(QUIMICA ORGANICA)
P R E S E N T A
Q. GABRIEL ARTURO ARROYO RAZO

Director M en C. Rene Miranda Ruvalcaba
Asesor Dr. José Francisco Delgado Reyes

MEXICO, D.F.

1996



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

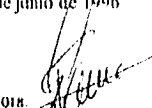
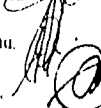

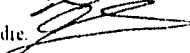
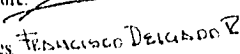
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA
COORDINACIÓN GENERAL DE ESTUDIOS DE POSGRADO

CARTA DE VOTOS APROBATORIOS

Lic. Antonio Díaz García
Jefe de la Unidad de Registro e Información
Ciudad Universitaria
P R E S E N T E:

Estimada Lic. Díaz, por medio de la presente nos permitimos comunicarle a usted que evaluamos la Replica de Tesis titulada: **Complejos de Tricarbonil-(n^o-Fenil Metanol) de Cromo (0): Nuevos Reactivos Indicadores de Disoluciones Alquil-Litio y su Estudio por Espectrometría de Masas**, que presenta el **Q. Gabriel Arturo Arroyo Razo**, con Número de cuenta 8328620-1 y Num. de Exp. 5931038, para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Química Orgánica). Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el Examen de Grado correspondiente, otorgamos el voto aprobatorio.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Ciudad Universitaria a 26 de junio de 1996

Presidente.	Dr. Gustavo García de la Mora	
Primer Vocal	Dr. Cecilio Alvarez Toledano.	
Secretario	Dr. Arnando Cabrera Ortiz.	
Primer Suplente	Dr. Juventino García Alejandre.	
Segundo Suplente	Dr. Francisco Delgado Reyes.	

cep., URI
cep. M en C. René Miranda Ruvalcaba
cep. DGAPA-UNAM

EL PRESENTE TRABAJO DE TESIS DE MAESTRIA FUE REALIZADO EN LOS LABORATORIOS 1 DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA (ENCB-IPN) Y L-122 DE LA SECCION DE QUIMICA ORGANICA (FESC-UNAM); BAJO LA DIRECCION DEL Dr. FRANCISCO DELGADO REYES Y EL c. Dr. RENE MIRANDA RUVALCABA, RESPECTIVAMENTE. LA ESPECTROMETRIA DE MASAS FUE REALIZADA EN EL LABORATORIO DE ESPECTROMETRIA DE MASAS POR EL Ing. LUIS VELASCO Y EL M en C. FRANCISCO PEREZ, LO CUAL SE AGRADECE ENORMEMENTE.

SE AGRADECE EL APOYO ECONOMICO (BECA) A DGAPA-UNAM PARA ESTUDIOS DE MAESTRIA

AL FINANCIAMIENTO PARCIAL CONACyT PROYECTO 1555P-E.

A MI MADRE
ANTONIA RAZO MASQUEDA

POR SU APOYO Y COMPRENSION
ADEMAS POR ENSEÑARME A DAR AYUDA
SIN MIRAR A QUIEN

A MI PADRE
JOSE GUADALUPE ARROYO TOLEDO

AUNQUE YA NO ESTAS ES ESTE MUNDO
GRACIAS POR TODO LO QUE ME DISTE

A MIS HERMANOS

SALVADOR (MARIA DE LOS ANGELES), VIOLETA, ANTONIO,
LOURDES, JOSE GUADALUPE, VICTOR, JUAN CARLOS Y MARIA
GUADALUPE

A MIS AMIGOS

CARLOS, CESAR, JOSE GPE. A., JOSE GPE. G., MIGUEL, NIEVES Y MUY
EN ESPECIAL A RAYMUNDO.

A MIS MAESTROS Y AMIGOS
ANA MARIA VELAZQUEZ SANCHEZ
JOSE FRANCISCO DELGADO REYES
JOSE GUILLERMO PENIERES CARRILLO
RENE MIRANDA RUVALCABA

AGRADESCO DE MANERA MUY ESPECIAL A LOS DOCTORES RENE Y
FRANCISCO POR SUS ENSEÑANZAS, APOYO Y PACIENCIA, NO SOLO
EN LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO, SINO A LO LARGO DE TODO
EL TIEMPO QUE LOS CONOZCO.

A TODOS CUATES CON LOS QUE HE CONVIVIDO TODO ESTE TIEMPO.
(FACULTAD DE QUIMICA, FES-C, ENCB.)

ME LA PASE MUY BIEN

A MI NOVIA

ELJZDATH MARTINEZ GALERO

POR SU AMOR Y COMPRENSION

LLEGASTE EN EL MOMENTO PRECISO, EN EL CUAL YO NECESITABA
UN ALICIENTE POR QUE LUCRAR Y ESFORZARME

CON TU AMOR HAS HECHO QUE TODO ESTE TIEMPO SEA COMO UN
SUSPIRO Y UN SUEÑO, EL CUAL ESPERO DURE POR SIEMPRE.

TE QUIERE Y AMA

ORUTRA LEIRBAG



INDICE

INDICE

ABSTRACT	1
RESUMEN	2
INTRODUCCION	3
GENERALIDADES	7
USOS DE REACTIVOS ALQUIL-LITIO	7
METODOS DE VALORACION DE DISOLUCIONES ALQUIL-LITIO	10
COMPLEJOS ARENTRICARBONILCROMO	15
SECCION EXPERIMENTAL	31
METODOS DE SINTESIS	33
METODO GENERAL DE VALORACION	37
TABLA DE VALORACIONES DE DISOLUCIONES ALQUIL-LITIO	39
DISCUSION	41
CONCLUSIONES	49
BIBLIOGRAFIA	50
APENDICE A TABLAS DE CONDENSACION DE DATOS DE ESPECTROMETRIA DE MASAS Y PATRONES DE FRAGMENTACION	54
APENDICE B ESPECTROSCOPIA	66
APENDICE C ABREVIACIONES	AL FINAL



ABSTRACT

ABSTRACT

Several tricarbonyl (η^6 -phenyl methanols) chromium (0) have been used for the routine quantitative determination of alkyllithium solutions. It is obvious from the obtained results that each reagent-indicator offers an alternative for the accurate quantification of alkyllithium concentrations. Nevertheless tricarbonyl-(η^6 - α -phenyl phenyl methanol) and (bis- η^6 -diphenylmethanol)-Cr(0) are the reagents of choice, as their colour changes at the equivalence point are the sharpest providing values in agreement with those found using published procedures. The structure of two of the chromophores was determined by proton nuclear magnetic resonance studies of the methylated derivatives.

In addition, a mass spectral study of the target molecules was performed; thus, **EIMS**, **CIMS** and **FABMS** for each molecule were acquired and then compared in order to establish an adequately fragmentation pattern; moreover the pathways were investigated and confirmed by **LINKED SCAN** and **HIGH RESOLUTION** techniques. It is worth mentioning that an effect of the chromium on the loss of **HCl**, **HF** and **HBr** to generate a benzyne, are interesting facts.



RESUMEN

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis de los tricarbonyl-(n° -fenil metanol)s de Cr(0), los cuales son propuestos como una nueva opción de reactivos indicadores para valorar disoluciones de compuestos alquil litio. Cabe destacar que todos estos nuevos indicadores propuestos tienen un cambio de coloración en el punto de equivalencia bien definido y por lo tanto bastante fácil de detectar visualmente; de entre ellos sobresalen el tricarbonyl-(n° - α -fenil-fenil metanol) de Cr(0)(10) y el tricarbonyl-(bis- n° -difenilmetanol) de Cr(0)(11), en los cuales el punto de equivalencia es más relevante, ya que el color final es más oscuro, en general el color de virte para todos los alcoholes benéficos coordinados es de amarillo a café, siendo este el cambio de coloración más intenso que con cualquier otro reactivo indicador de compuestos organo litio informado hasta la actualidad.

Por otro lado, dado la escasa información que hay con respecto a la espectrometría de masas para este tipo de compuestos, se procedió a realizar un estudio completo empleando las más modernas técnicas del campo como lo son EMIE, EMIQ, EMFAB, LINKED-SCAN, EMAR. El resultado de este estudio es la propuesta de un patrón de fragmentación para las moléculas objetivo, manifestándose características inducidas por la influencia del Cr en la estructura, que hasta la fecha no habían sido reportadas, como lo son pérdidas de HF, HCl, HBr, particularmente generando el benceno correspondiente, así como pérdidas de CF, CrCl, CrBr, CrOH entre otras.



INTRODUCCION

INTRODUCCIÓN

La formación de nuevos enlaces carbono-carbono es uno de los mayores retos para el Químico moderno dedicado a la Síntesis Orgánica así como la introducción de nuevos grupos funcionales, obtener productos con alto grado de regio, estereo y quimioselectividad, siendo para este propósito, el uso muy familiar de reactivos organometálicos, dentro de los cuales se usa una gran variedad de metales, como los del grupo I y II (Li, Na, K, Mg, etc.) y los elementos de transición del bloque D (Cu, Fe, Cr, Co, etc.); destaca muy particularmente, y siendo el objeto de nuestro estudio, el caso de las disoluciones de reactivos alquil-litiados debido a su gran versatilidad y utilidad.

Estas, últimas especies suelen ser pirofóricas y altamente sensibles al oxígeno y la humedad; lo anterior infiere un detrimento continuo de su concentración, por lo que al momento de utilizarse es necesario realizar una valoración de las mismas.

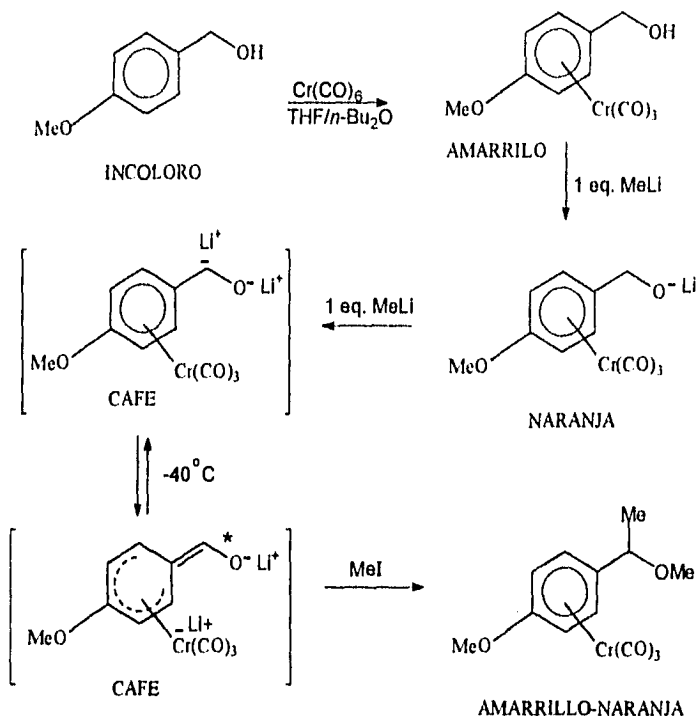
La determinación exacta de la concentración de reactivos organolitiados y organomagnésicos puede llevarse a cabo por diferentes procedimientos los cuales varían en el grado de exactitud, generalidad y en la accesibilidad del reactivo valorante, de los más utilizados podemos nombrar a la doble valoración de Gilman⁽¹⁰⁾, el ácido difenil acético, y al 4-difenil metanol entre otros. Resaltando el hecho de que todas las técnicas hasta el momento tienen sus limitaciones debido a que la determinación del punto de equivalencia se detecta visualmente y éste no es tan evidente.

Por otro lado, la química de los complejos de metales de transición se ha desarrollado considerablemente en los años recientes especialmente para la elaboración de síntesis regio y estereoselectivas, así los metales de transición poseen habilidades muy importantes, una de ellas es estabilizar moléculas de tiempo de vida media muy corto (carbenos, nitrenos, arinos etc.), cuando estas actúan como ligantes en compuestos de coordinación teniendo este hecho dos ventajas primordiales: primero, la molécula reactiva puede ser caracterizada y estudiada como ligante de un compuesto estable el cual en un principio es más fácil de manipular, siendo esto especialmente atractivo para los químicos que se interesan por el mecanismo, espectroscopía y estructura de tales especies; segundo el fragmento metálico se puede considerar como un grupo protector, ya que generalmente puede ser desplazado fácilmente cuando se desea. Además se sabe que el Cr forma un complejo estable con los anillos aromáticos y estos complejos de Cr(0) presentan cierto interés en la síntesis orgánica⁽¹⁴⁾. Al respecto los métodos de preparación son fáciles y cuantitativos cuando se tienen grupos electrodonadores presentes en el anillo y es más complicado cuando se tienen grupos electroattractores.

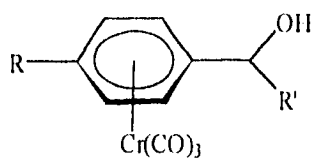
La entidad $\text{Cr}(\text{CO})_3$ le confiere propiedades nuevas e incrementa otras, las cuales son muy útiles para cuando se quiere hacer síntesis orgánica; el tricarbonilero modifica la reactividad de los compuestos aromáticos originales facilitando la sustitución nucleofílica aromática a bajas temperaturas, hace que los protones del anillo y los benílicos aumenten su acidez, lo cual le permite reaccionar fácilmente con los compuestos organo litados y aunadas a las propiedades descritas anteriormente para los complejos de los metales de transición, estabilizará el anión que se forme. Por otro lado, este tipo de fragmento organometálico bloquea una cara del anillo obligando a reaccionar o que el ataque de un posible reactivo ocurra por el lado contrario, lográndose con esto un alto grado de estereoselectividad.

Es así que en conexión con esta tan importante línea de trabajo, y como resultado de este proyecto, se describe un método alternativo para la valoración de alquil-litios en disolución. Cabe mencionar que hasta la fecha todos los compuestos utilizados para esta finalidad son del tipo orgánico y el vire en el punto de equilibrio en la gran mayoría de ellos no es tan evidente. La técnica aquí propuesta depende de la conversión de compuestos tricarbonil-(*n*^o-fenil metanol) de $\text{Cr}(0)$ a su respectivo dianión, el cual es estabilizado por el $\text{Cr}(\text{CO})_3$ aumentando su estabilidad y actuando al mismo tiempo como cromóforo, así todo esto en conjunto proporciona una intensa coloración. La formación del dianión en disolución de tetrahidrofurano (THF) anhídrido es cuantitativa y el vire al punto de equivalencia está bien definida. (**Esquema 1**).

A la par y como resultado de una exhaustiva revisión bibliográfica se encontró que es prácticamente nula la información concerniente a la espectrometría de masas de las moléculas **I-11**; (**Esquema 2**) razón por la cual se procedió a realizar un estudio completo por medio de diferentes experimentos de la espectrometría de masas (**EMIE, EMIQ, EMFAB, LS Y IIR**) y en consecuencia se propone para las moléculas en estudio, un patrón de fragmentación validado por estas técnicas.



ESQUEMA I.- SINTESIS DE TRICARBONIL (*n*⁶-FENIL METANOL) DE Cr(0), REACCION DE VALORACION Y CAPTURA DEL INTERMEDIARIO)



COMPUESTO	R	R'
1.-	H	H
2.-	<i>p</i> -OMe	H
3.-	<i>m</i> -OMe	H
4.-	<i>o</i> -OMe	H
5.-	<i>p</i> -N(Me) ₂	H
6.-	<i>p</i> -F	H
7.-	<i>o</i> -F	H
8.-	<i>p</i> -Cl	H
9.-	<i>p</i> -Br	H
10.-	H	ϕ
11.-	H	ϕ

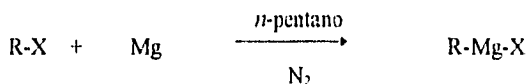
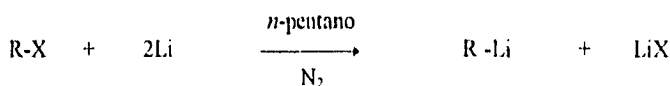
ESQUEMA 2.- TRICARBONIL-(*η*⁶-FENIL METANOLES) DE Cr(0)



GENERALIDADES

GENERALIDADES

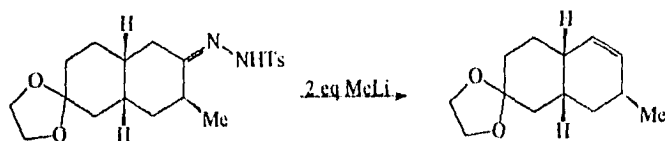
REACTIVOS ORGANOMETÁLICOS.- Los compuestos organometálicos son todos aquellos en los que un metal, usualmente en un estado de valencia baja, se enlaza a través de un átomo de carbono de una molécula orgánica, radical ó ion. Ciertos metales activos, como el potasio, sodio, litio, zinc, y magnesio, reaccionan fácilmente con cloruros, bromuros y yoduros de alquilo (los fluoruros de alquilo son relativamente inertes). Así, las reacciones en que participa el sodio y el potasio suelen ser bastante complejas y por ende tienen un uso muy limitado. Sin embargo, el litio y el magnesio reaccionan completamente para dar derivados alquil-metálicos con altos rendimientos^(1a).



Al respecto los químicos orgánicos, han venido utilizando ampliamente reactivos organometálicos del grupo I y II, tales como R-Li y R-Mg-X, los cuales han llegado a ser especies muy importantes y versátiles^(1a). El químico francés Victor Grignard^(1b) recibió el premio Nobel de Química en 1912, por el descubrimiento y desarrollo de los compuestos organomagnésicos (R-Mg-X).

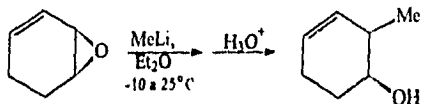
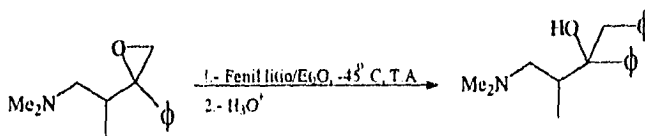
USOS.- La química de los reactivos de los compuestos organometálicos y en especial los alquil-litio, presentan aspectos importantes tanto desde el punto de vista estructural como de su aplicación en síntesis orgánica y en diversas ramas de la ciencia y la investigación debido a sus propiedades básicas y nucleofílicas, las disoluciones de reactivos alquil-litiados, han sido empleadas en estudios de carbaniones de interés práctico y estructural, y en la síntesis de algunas entidades orgánicas, resaltando entre ellas:

1) **REACCION DE SHAPIRO⁽²⁾**.- Reacción utilizada para obtener alquenos empleando tosil hidrazonas como sustratos, en ésta se emplea como base una disolución de alquil-litio, requiriéndose dos equivalentes del reactivo para generar así la olefina menos sustituida (**Esquema 3**).



Esquema 3

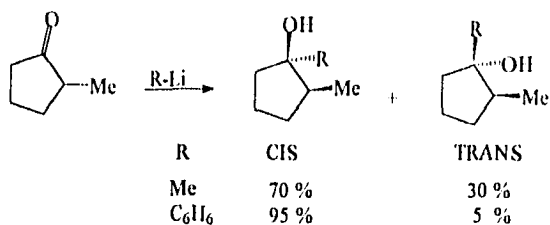
2) **APERTURA DE OXIRANOS⁽³⁾**.- Los epóxidos son abiertos por una gran variedad de reactivos para dar el alcohol correspondiente. Al respecto si la apertura se hace con un reactivo alquil-litado el cual funge como nucleófilo, suele atacarse el carbono estéricamente menos impedido. Si el metil-litio reacciona con un epóxido α - β insaturado, lo hace selectivamente a la posición alílica obteniéndose el correspondiente carbinol con un 68% de rendimiento y con fenil litio da el 80% (**Esquema 4**).



Esquema 4

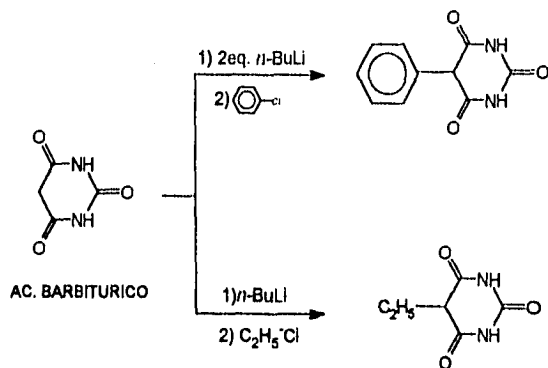
3) **ADICION DIAESTEREOSELECTIVA A CETONAS CICLICAS⁽⁴⁾**.- La reacción de una cetona cíclica con un compuesto organolitio genera principalmente el diastereoisómero *cis*, esto ocurre porque la especie alquil-litio ataca por la cara

menos impedida estéricamente de la molécula; por ejemplo la 2-metilciclopentanona da una mezcla de *cis* y *trans* en la cual se favorece el producto *cis* y cuando el organo-litio que reacciona es más voluminoso; la diastereoselectividad se incrementa (Esquema 5).



Esquema 5

4) APLICACIONES FARMACOLOGICAS.- En farmacología se han utilizado los compuestos organo-litiados, para la síntesis y modificación estructural de algunos principios activos, como los barbitúricos y las benzodiazepinas, en los cuales la relación *estructura-función* es importante para su actividad farmacológica; así, en el caso concreto de los barbitúricos que se obtienen por condensación del ácido malónico con la urea⁽⁵⁾, se sabe que la sustitución en la posición 5 por grupos alquilo, produce compuestos cuya actividad farmacológica principal es la de ser un hipnótico, en cambio si se introduce un grupo arilo, específicamente un fenilo, el efecto anticóvulcionante predominan, sobre el hipnótico (Esquema 6)



Esquema 6

MÉTODOS DE VALORACION DE REACTIVOS ALQUIL-LITIADOS.-

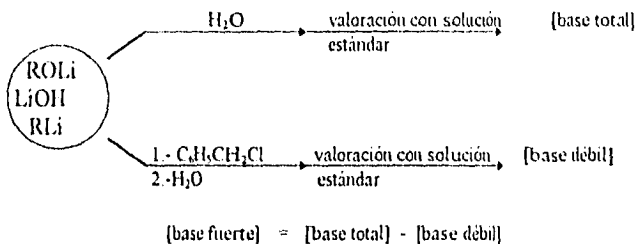
Muy pocas veces son aislados los compuestos alquil-litiados altamente reactivos, debido a que son sensibles al oxígeno y pueden sufrir combustión espontánea (piróforesis) cuando se exponen a la humedad del medio ambiente⁽⁶⁾. Sin embargo, en una disolución no acuosa en la cual están protegidos y estabilizados por solvatación, pueden usarse con poca dificultad, siempre y cuando se excluya la humedad y se conserven en atmósfera inerte. Al respecto, los reactivos alquil-litiados se van deteriorando con el tiempo, lo cual les infiere un detrimento continuo en su concentración.

Cabe hacer notar que en las disoluciones de esta especie debido al mal almacenamiento y manejo, se encuentran también presentes alcóxido e hidróxido de litio⁽⁷⁾, aunque este último no exista como tal y reaccione con la base fuerte del sistema para dar el óxido de litio. El alquil-litio constituye la base fuerte por lo que se hace necesario conocer su concentración, con ello se suele realizar una valoración previa al momento de ser utilizado.

Para la determinación de la concentración de reactivos alquil-litiados en disolución la literatura se describe un vasto número de métodos, que varían en el grado de exactitud, generalidad y accesibilidad de los reactivos empleados. Resaltando el hecho de que todos ellos implican un análisis volumétrico. Los primeros métodos para la determinación cuantitativa de reactivos organolitados⁽⁸⁾ consistían en una simple valoración ácido-base, en la cual no era posible distinguir entre los productos de la hidrólisis del organo-litio y óxido de litio formados por la reacción de RLi con el agua y oxígeno respectivamente, por lo que este método conducía a resultados poco confiables.

Así como primer intento para desarrollar un método confiable, Ziegler⁽⁹⁾, propuso una valoración diferencial basada en la determinación de dos alícuotas; la primera para el alcóxido de litio total y la segunda para determinar el LiOH presente después de destruir RLi con bromuro de *n*-butilo y dibencil mercurio.

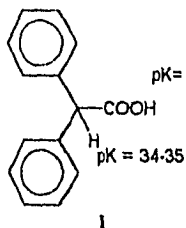
Siendo la diferencia entre las dos valoraciones la cantidad de organolitio sin embargo, aunque los resultados no resultaban tan buenos como se esperaba, sirvieron como antecedente para que Gilman^(10, 11) en la década de los cuarenta desarrollará una técnica para la evaluación de la concentración de organolitios en solución, que es aún usada con frecuencia. Este método consiste en una doble valoración. Se determina primero la concentración de base total y luego la concentración de base débil (atrapando la base fuerte mediante una reacción con cloruro de bencilo). La concentración de la base fuerte se obtiene entonces por sustracción (**Esquema 7**)



Esquema 7.- Método doble valoración de Gilman

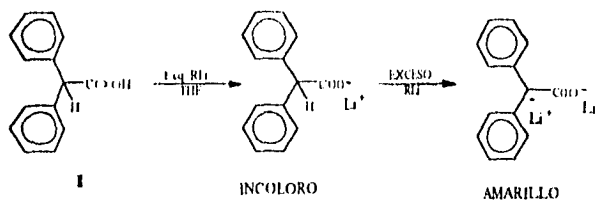
El proceso anterior da lugar a un margen de error que puede ser apreciable, y algunas veces da una estimación menor a la real, debido a que puede existir una reacción incompleta entre el organolitio y el cloruro de bencilo, ó a que el alcóxido reacciona también con este último.

Otros métodos volumétricos que han sido empleados incluyen la determinación oxidimétrica del *n*-butil-litio en hidrocarburos usando pentóxido de vanadio⁽¹²⁾ y la valoración directa con ácidos carboxílicos⁽¹³⁾ y alcoholes⁽¹⁴⁾, usando para estos dos últimos métodos, trifenilmetano como indicador. En la actualidad suele hacerse uso de la 1,10-fenantrolina y de la 2,2'-bisquinolina como reactivos indicadores; éstos forman un complejo colorido con el *n*-butil litio; (rojo y amarillo-verde, respectivamente) el color desaparece instantáneamente al adicionar un equivalente de *sec*-butanol. En este sentido se hace interesante mencionar que la turbidez en presencia de hidrocarburos como disolventes se evita ya que el *t*-butóxido de litio es soluble. Este método es especialmente útil para el análisis rutinario de las disoluciones objetivo. Posteriormente Kofron y Baclawski⁽¹⁵⁾ en 1976 propusieron usar como reactivo valorante e indicador al ácido difenilacético (I).



Esta molécula tiene dos hidrógenos ácidos con diferentes valores de pK_a , lo que hace posible una compensación interna, ya que el hidrógeno benílico no puede ser

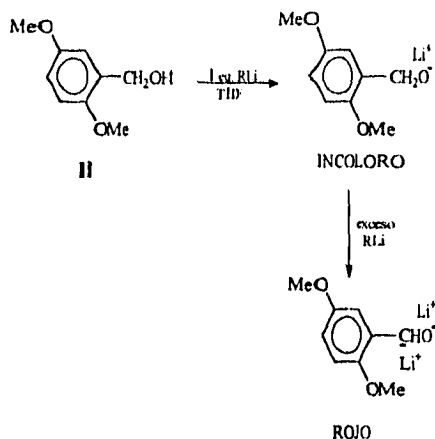
abstruido hasta que se genera completamente la base débil (Esquema 8).



Esquema 8.- Método de valoración de Kofron y Baclawski

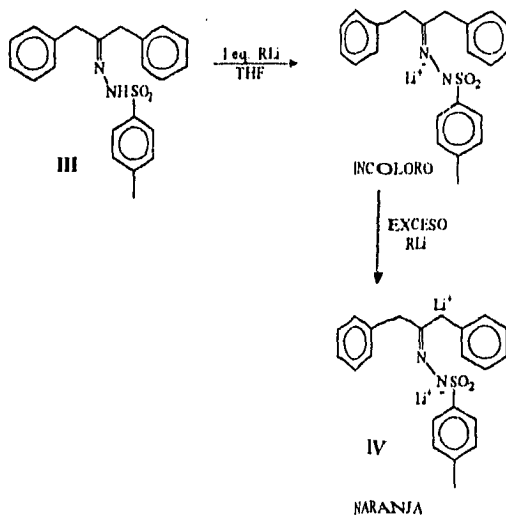
Así, se puede valorar la base fuerte sin que la base débil interfiera en la determinación. Desafortunadamente, en muchas ocasiones es difícil detectar el punto de equivalencia al usar este indicador, ya que cuando en la disolución de organolitio existe en una alta concentración de alcóxido de litio, se observa la aparición inmediata de un color amarillo al empezar a agregar la disolución del ácido difenilacético, lo cual interfiere en la determinación.

En la actualidad existe descrito otro compuesto que puede ser usado para valorar disoluciones de organo-litios; el alcohol 2,5-dimetoxibencílico II⁽¹⁶⁾ en THF, Et₂O o benceno. El punto final para éste es bien definido y por lo tanto es una alternativa para éste tipo de aplicaciones (Esquema 9)



Esquema 9.- Método de valoración del alcohol 2,5-dimetoxibencílico

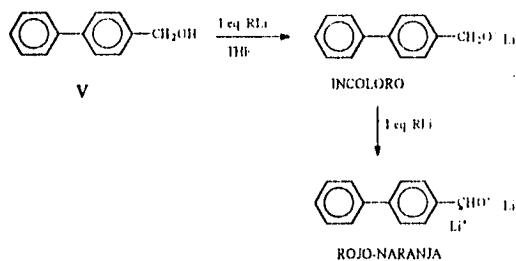
Análogamente en 1980 Lipton y Shapiro⁽¹⁷⁾ propusieron usar la tosilihidrazona de la 1,3-difenil-2-propanona como reactivo valorante e indicador a la vez para determinación de la concentración de disoluciones de reactivos de alquil-litio. Este procedimiento se basa en la conversión de la tosilihidrazona de la 1-3-difenil-2-propanona (III) en THF al dianión (IV) el cual es intensamente colorido, (Esquema 10).



Esquema 10.- Método de valoración de Lipton y Shapiro

Se conoce bien⁽¹⁸⁾ la conversión de tosilihidrazonas en alquenos por la acción de dos equivalentes de alquil-litio, y es observado que procede vía un dianión como intermediano⁽¹⁹⁾. La formación del dianión en THF es cuantitativa e instantánea, inclusive a bajas temperaturas en sistemas que contienen átomos de hidrógeno α a la tosilihidrazona⁽²⁰⁾. Los valores obtenidos con este reactivo concuerdan con los adquiridos con otros métodos establecidos, sin embargo, el reactivo es difícil de conseguir y su costo es muy alto.

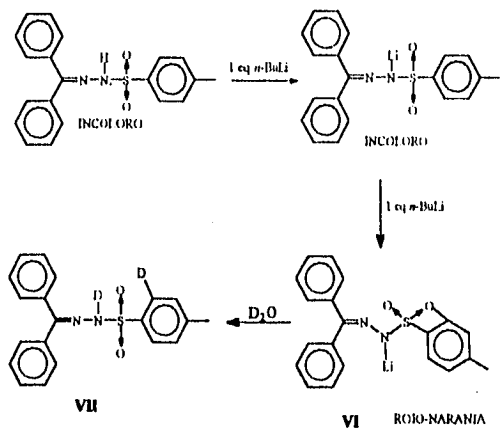
Una alternativa más reciente, a este respecto, implica el uso del 4-bifenilmetanol (V), como reactivo valorante e indicador reportado por E. Juaristi y R. Martínez en 1983⁽²²⁾, se basa en el hecho que el dianión del 4-bifenilmetanol da una coloración canela (anaranjado - rojo), que es bastante evidente, siendo pequeño el margen de error en las determinaciones (Esquema 11).



Esquema 11.- Método de valoración de Juaristi y Martínez

El 4-bifenilmetanol es un sólido de fácil purificación y de fácil manejo y aunque el procedimiento para obtener este compuesto procede con altos rendimientos, se tiene que llevar a cabo en tres pasos relativamente largos lo que dificulta su adquisición.

El método más reciente, es el informado por Miranda-Hernández,⁽²³⁾ en éste, las bencilsulfonil y tosil hidrazonas son utilizados como reactivos-indicadores para la determinación cuantitativa de disoluciones alquil-litio, al respecto se determinó la estructura del cromóforo respectivo (VI) mediante estudios de resonancia magnética nuclear del derivado deuterado (VII) (Esquema 12)

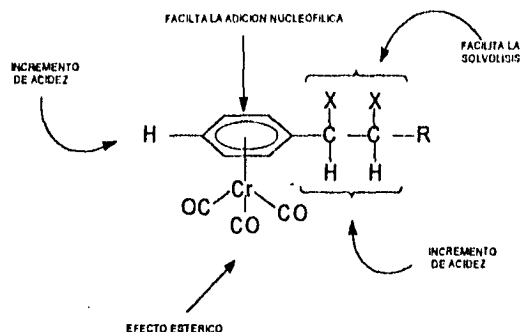


Esquema 12.- Método de valoración de Miranda-Hernández

COMPLEJOS ARENTRICARBONILCROMO

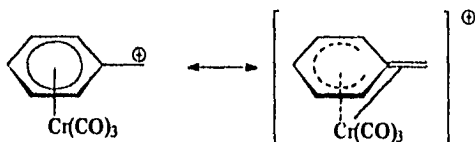
La química de los complejos de metales de transición se ha desarrollado considerablemente en los años recientes especialmente para la elaboración de síntesis regio y estereoselectivas, así los metales de transición poseen habilidades muy importantes, una de ellas es estabilizar moléculas de tiempo de vida media muy corto (carbenos, nitrenos, arinos etc.), cuando estas actúan como ligantes en compuestos de coordinación teniendo este hecho dos ventajas primordiales: primero, la molécula reactiva puede ser caracterizada y estudiada como ligante de un compuesto estable el cual en un principio es más fácil de manipular, siendo esto especialmente atractivo para los químicos que se interesan por el mecanismo, espectroscopía y estructura de tales especies; segundo el fragmento metálico se puede considerar como un grupo protector, ya que generalmente puede ser desplazado fácilmente cuando se desea. Además se sabe que el Cr forma un complejo estable con los anillos aromáticos y estos complejos de Cr(0) presentan cierto interés en la síntesis orgánica⁽²⁴⁾. Al respecto los métodos de preparación son fáciles y cuantitativos cuando se tienen grupos electrodonadores presentes en el anillo y es más complicado cuando se tienen grupos electroattractores. La entidad Cr(CO)₃ le confiere propiedades nuevas e incrementa otras, las cuales son muy útiles para cuando se quiere hacer síntesis orgánica; el tricarbonilcromo modifica la reactividad de los compuestos aromáticos originales facilitando la sustitución nucleofílica aromática a bajas temperaturas, hace que los protones del anillo y los benéficos aumenten su acidez, lo cual le permite reaccionar fácilmente con los compuestos organo-litiados y aunadas a las propiedades descritas anteriormente para los complejos de los metales de transición, estabilizará el anión que se forme. Por otro lado, este tipo de coordinación organometálica bloquea una cara del anillo aromático obligando a reaccionar o que el ataque de un posible reactivo ocurra por el lado contrario, lográndose con esto un alto grado de estereoselectividad, por lo que suelen ser muy útiles procesos de inducción asimétrica en el carbono benéfico.

EFFECTO DE LA COORDINACIÓN DEL TRICARBONILCROMO SOBRE ANILLOS AROMÁTICOS. - La coordinación del tricarbonilcromo sobre un anillo aromático le confiere ciertas modificaciones y además incrementa algunas de sus propiedades, afectando directamente la reactividad del anillo y la de algunos de sus sustituyentes frente a una posible reacción⁽²⁵⁾, como se muestra en el (Esquema 13).



Esquema 13.- Posibles reacciones sobre un anillo aromático coordinado con $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

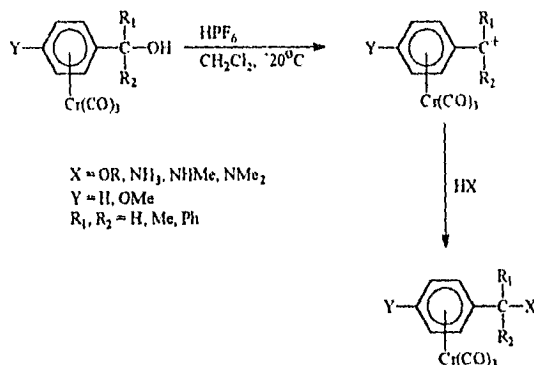
ESTABILIZACIÓN DE UN CATION EN POSICION BENCILICA.- El producto de coordinación entre un anillo aromático y una entidad como el tricarbonilcromo, permite considerar una solvolisis en la posición bencílica, conduciendo al respectivo carbocatión⁽²⁶⁾, ya que el tricarbonilcromo ayuda a estabilizar la carga positiva que se forma por efecto de resonancia.⁽²⁷⁾ (Esquema 14)



Esquema 14.- Estabilización de un carbocatión por el $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

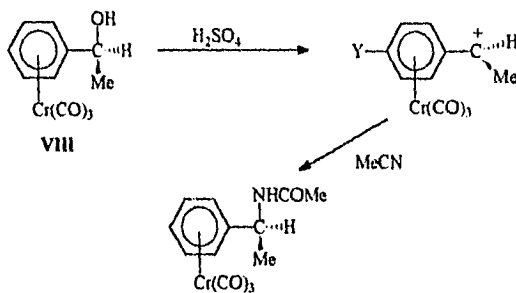
Un ejemplo de esta interesante aseveración es la complejación de un anillo aromático que tenga un grupo funcional OH en la posición bencílica. El carbocatión

se forma haciendo reaccionar esta entidad con un ácido de Lewis, la entidad carbocatiónica formada se hace reaccionar con una amina y con esto se pasa de un alcohol bencilico a una amina bencilica fácilmente y con buenos rendimientos⁽²⁸⁾ (Esquema 15).



Esquema 15

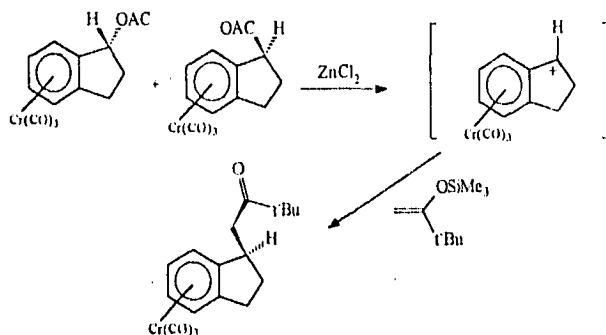
Si se parten de complejos ópticamente activos, se llevan a cabo reacciones con retención de configuración sobre el carbono bencilico^(29, 30). Por ejemplo si se hace reaccionar el S-(+)- α -hidroxietilbencentricarbonilcromo (VIII), con ácido, obtenemos la formación del carbocatión, y posterior ataque de MeCN para dar el producto (IX) con retención de configuración (Esquema 16).



Esquema 16

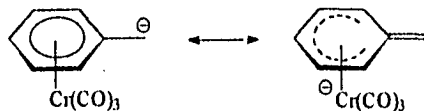
La retención de configuración se explica por el bloqueo de la rotación del enlace C(1) y C(α) del intermediario carbocatiónico por el tricarbonilcromo y por lo tanto el ataque nucleofílico será por la cara *exo* al metal⁽³¹⁾.

Un interesante ejemplo es el de la reacción del acetato del indeno con hexacarbonilcromo, la cual da una mezcla de diastereoisómeros la que reacciona con $ZnCl_2$ para dar el carbocatión y éste se hace reaccionar *t*-butil-1-trimetilsiloxietileno dando únicamente un sólo producto esto es debido a que el ataque es *exo* con respecto al tricarbonilcromo⁽³²⁾ (Esquema 17).



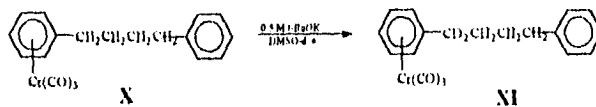
Esquema 17

ESTABILIZACION DE UN ANION EN POSICION BENCILICA.- La complejación del anillo aromático por el tricarbonilcromo hace que la densidad electrónica disminuya, este efecto es parecido al de un grupo electroattractor. Por lo tanto, esto se traduce en el aumento de acidez en los protones bencilicos^(33, 34) y así al formarse el carbanión es estabilizado fácilmente por anillo aromático ayudado por el tricarbonilcromo⁽²⁷⁾ (Esquema 18).



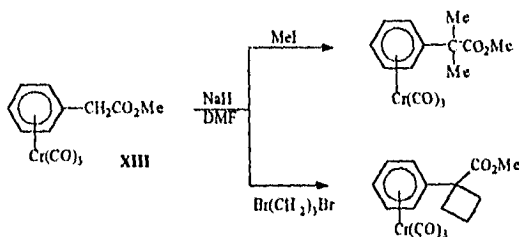
Esquema 18.- Estabilización de un carbanión por medio del $Cr(CO)_3$.

Así, los hidrógenos benéficos se intercambian fácil y rápidamente, en condiciones relativamente básicas. Por ejemplo el 4-fenil-[(η^6 -benceno) tricarbonilcromo (0)] butano (X) intercambia los hidrógenos benéficos por deuterio (XI) cuando se hace reaccionar con t-BuOK en DMSO-d⁶,^(35, 36) (Esquema 19)



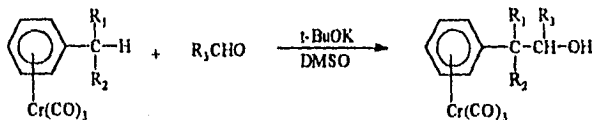
Esquema 19

Muchas reacciones de alquilación pueden realizarse en posición benéfica debido al efecto del tricarbonilcromo, así al hacer reaccionar el éster (XIII) en presencia de yoduro de metilo da el producto dimetilado o que reaccione con el dibromo-1,3-propano para obtener la respectiva ciclización⁽³⁷⁾ (Esquema 20).



Esquema 20

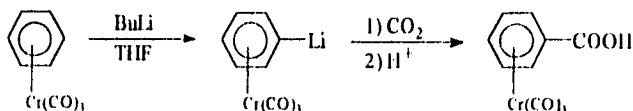
De la misma manera, son preparados muchos β -hidroxilos y esto es gracias a la complejación de anillo aromático por el tricarbonilcromo, Para esto, el anión benéfico es preparado vía reacción con t-BuOK posteriormente el anión se hace reaccionar con un aldehído obteniéndose así el producto antes mencionado (Esquema 21).



Esquema 21

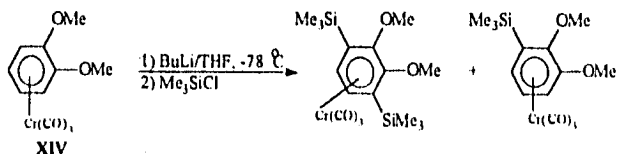
REACCIONES CON DERIVADOS DE FENIL-LITIO. - La complejación de los anillos aromáticos con tricarbonilero aumenta en cierto grado la acidez de los hidrógenos aromáticos. Esto da como resultado que al estar frente a una base muy fuerte como lo son los compuestos organolitio, se sustraen estos hidrógenos y se obtenga un compuesto fenil-litio y posteriormente esta especie se hace reaccionar con algún electrófilo para conducir a un compuesto arenosustituido.

Cuando se hace reaccionar el bencentricarbonilero (bencrotreno) con el *n*-butil-litio en THF e inmediatamente después se hace una carbonilación nos conduce al ácido correspondiente con muy buenos rendimientos⁽³⁸⁾ (**Esquema 22**).



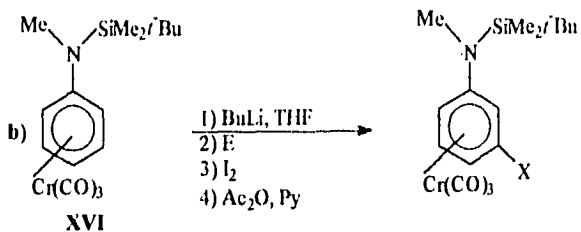
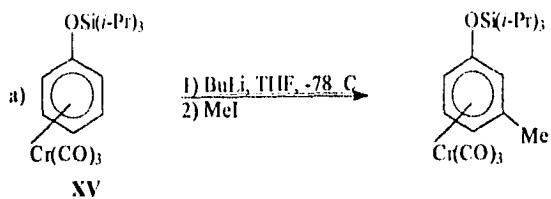
Esquema 22

La metalación del veratrolentricarbonilero (**XIV**) vía reacción con BuLi para después llevar a cabo una sililación da como producto un mono y un di-sililo en las mismas proporciones⁽³⁹⁾ (**Esquema 23**).

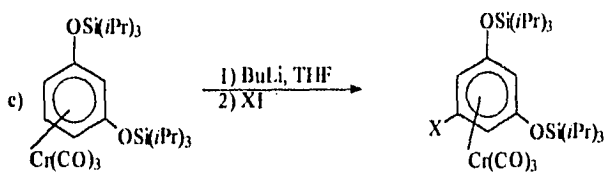


Esquema 23

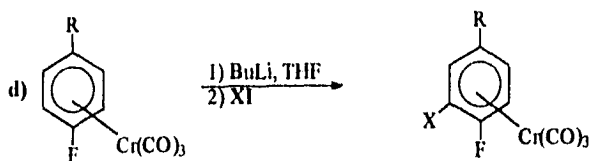
Es útil señalar que la metalación en ciertos casos puede tener muy buena regioselectividad. Así por ejemplo, el fenoltricarbonilero protegido con triisopropilsililo (**XV**) puede sufrir una alquilación regioselectiva en la posición 3 con excelentes rendimientos⁽⁴⁰⁾ (**Esquema 24a**), la metalación de la *N*-butildimetilsilil-*N*-metilanilintricarbonilero (**XVI**) únicamente da la sustitución en la posición 3⁽⁴¹⁾ (**Esquema 24b**), la sustitución del resorsinol protegido solo da en la posición 5 (**Esquema 24c**) y la metalación de los derivados de triisopropilsililo de *para*-fluorofenol y *para*-fluoroanilina solo da sustitución en la posición *orto* al flúor (**Esquema 24d**).



E = PhCHO, MeCHO, HCONMe, MeI, MeSSMe, PhCN;
 X = -CH(OR)Ph, -CH(OH)Me, -CHO, -Me, -SMe, -COPh



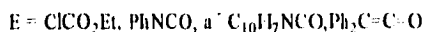
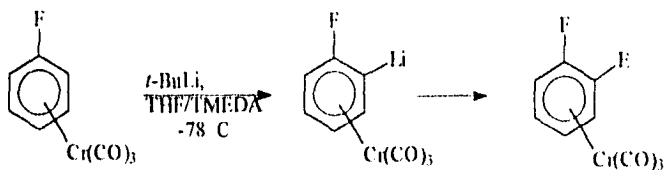
X = -Me, -SiMe₃, ^oCO₂Me



R = -N(Me)Si(iPr)₃
 X = ^oMe, ^oSiMe₃, ^oCO₂Me

Esquema 24 a-d

La metalación del fluorobencentricarbonilcromo da una sustitución exclusivamente en *orto*. El producto litiado correspondiente se hace reaccionar con una variedad de electrófilos en las mismas condiciones antes mencionadas⁽⁴²⁾ (Esquema 25).



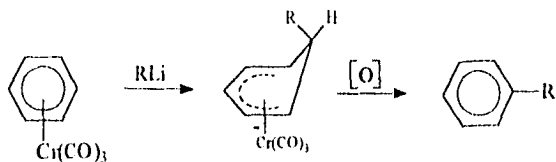
Esquema 25

SUSTITUCION NUCLEOFILICA AROMATICA.- La disminución de la densidad electrónica del anillo aromático, causada por la complejación del cromo, hace que la sustitución se realice de manera más fácil que en ausencia del metal. El tricarbonilcromo hace la función de un grupo electroatrazor pero con más fuerza, haciendo con esto que los diferentes nucleofilos sean más susceptibles adicionarse al los bencrotenos o compuestos arenocromo.

Las sustituciones nucleofílicas aromáticas pueden ser de tres tipos:

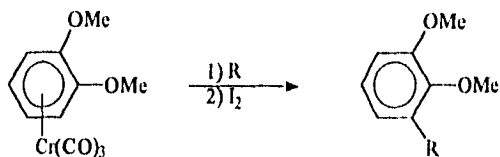
- a) adición-oxidación
- b) adición-protonación
- c) adición-eliminación

a) **ADICIÓN-OXIDACIÓN.-** La adición de un nucleófilo sobre un arentricarbonilcromo involucra un intermediario η^5 -ciclohexadienilo, análogo a un complejo de Meisenheimer⁽⁴³⁾. (Esquema 26).

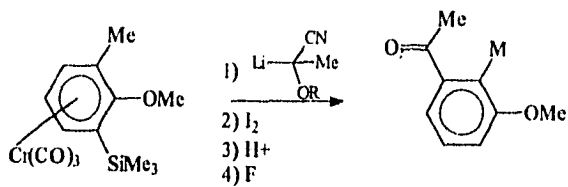


Esquema 26

La regioselectividad de la adición del nucleófilo puede ser controlado por la presencia de los grupos del tipo metoxitrimetilsilano sobre el anillo aromático. El efecto, del grupo MeO orienta la adición en meta y el grupo Me₃Si orienta en *para*⁽⁴³⁾. Esto se ilustra en el (Esquema 27).

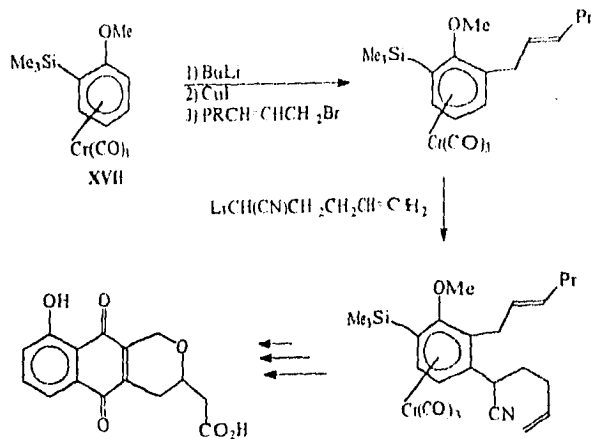


R = CH₂CN, CMe₂CN



Esquema 27

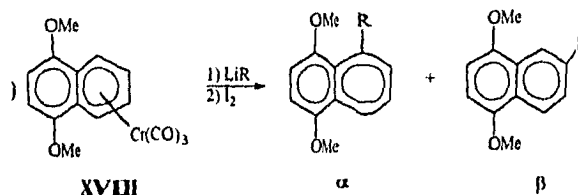
Estas propiedades pueden ser utilizadas para la síntesis de antibióticos, como la de oxifrenolicina (XVII)⁽⁴⁴⁾. Los dos grupos tanto el metoxi como el trimetilsilano son empleados para dirigir el ataque del anión. Esta es la etapa inicial de la síntesis total, de 15 pasos, del antibiótico (Esquema 28)



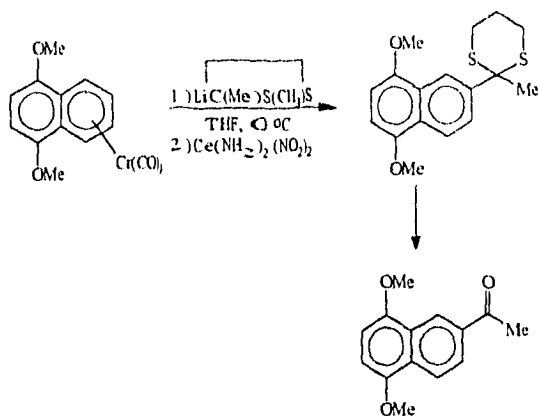
Esquema 28

La regioselectividad de la adición del nucleófilo puede ser controlado por los factores estéricos. Así la adición de un anión pequeño, LiCH_2CN sobre el complejo (XVIII) da el producto de sustitución en posición α . Al contrario, cuando hay un ataque de un anión muy voluminoso, $\text{Li}(\text{CN})\text{Me}_2$, se obtiene un producto de sustitución en la posición β ⁽⁴⁵⁾ (Esquema 29a). De los siguientes casos particulares, el informe sobre la sustitución de los productos en α y β nos dice que depende del tiempo y la temperatura. Los productos de sustitución en la posición β se transponen vía una disociación y eliminación de un carbanión, el producto de sustitución en α es más favorecido termodinámicamente.

La adición del litio-2-metil-1,3-ditiano sobre el complejo (XVIII) es irreversible, y solo se obtiene el producto β sustituido. Esta reacción se utiliza para obtener un intermediario para la síntesis de la daunomicina⁽⁴⁵⁾ (Esquema 29b).

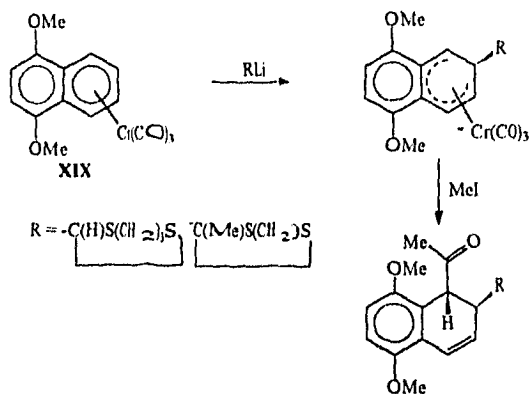


Esquema 29a



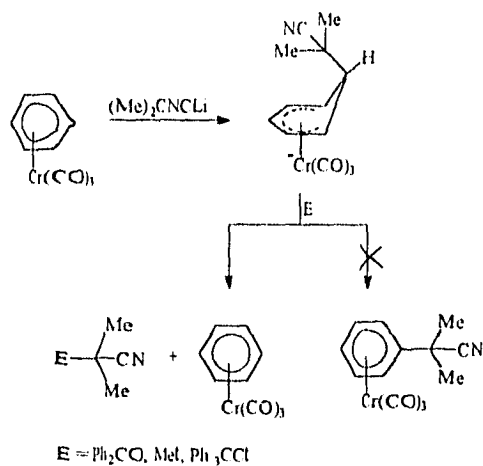
Esquema 29b

Los aniones estabilizados adicionalmente por un átomo de azufre en general son irreversibles sobre los complejos de cromo. La adición de un anión de ditiانو sobre el complejo (XIX) seguido de un tratamiento de la mezcla de reacción por un electrófilo como el MeI permite sintetizar dos compuestos del tipo de los dihidronaftaleno y ciclohexadienos sustituidos⁽⁴⁶⁾ (Esquema 30). Y una posterior inserción de carbonilo para dar el enlace Cr-Me seguida de una eliminación reductiva. Esta inserción es observada en ausencia de CO.



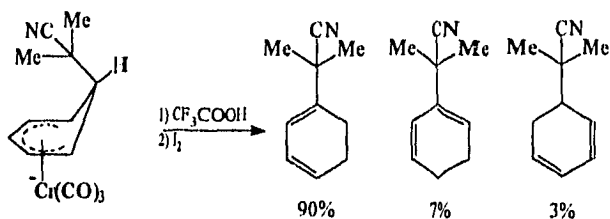
Esquema 30

b) **ADICION-PROTONACION.**- El ataque de un nucleófilo sobre un arentricarbonilcromo seguido de un tratamiento con un electrófilo da la separación del areno y del nucleófilo. El electrófilo se enlaza con el nucleófilo y no al hidrógeno aromático. Así, el ataque del litio-2-metil-2-propilnitrilo sobre el bencentricarbonilcromo y posterior adición de un electrófilo da el producto correspondiente a este tipo de reacción^(47, 48) (Esquema 31).



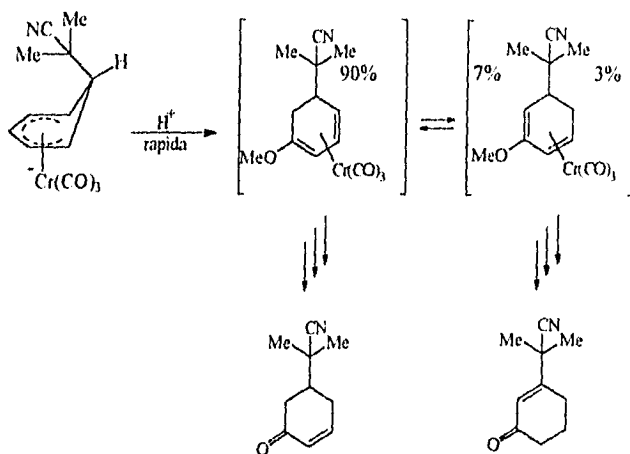
Esquema 31

Por el contrario, el tratamiento de la anterior mezcla de reacción con un ácido fuerte (CF₃COOH, 5 eq.) da una oxidación formando una mezcla de ciclohexadienos y no el compuesto aromático como se esperaría⁽⁴⁸⁾ (Esquema 32).



Esquema 32

La adición del carbanión sobre el anisol-tricarbonilcromo forma igualmente un complejo aniónico de tipo ciclohexadienilo, la protonación de esta especie da dos isómeros diénicos y posteriormente las ciclohexanonas correspondientes (Esquema 33).

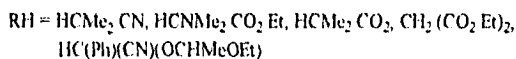
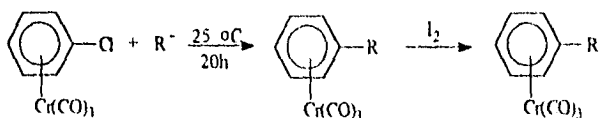


Esquema 33

Si la mezcla es tratada con ácido trifluoroacético bajo atmósfera de CO, el hexacarbonilcromo es recuperado, así como también los árenos o dienos⁽⁴⁹⁾.

c) **ADICIÓN-ELIMINACION.**- Los anillos aromáticos que poseen un buen grupo saliente, en general los halógenos pueden sufrir una reacción de sustitución nucleofílica aromática que pueden proceder por la adición de un nucleófilo y la eliminación de un nucleófilo. En el caso de los complejos halógenos, el orden de reactividad decrece de la siguiente forma Br>Cl>F⁽⁵⁰⁾. Esta reacción puede llevarse a cabo por diferentes mecanismos como lo son: S_NAr *ipso*, S_NAr *cine*, S_NAr *tele-meta*, y S_NAr *tele-para*.

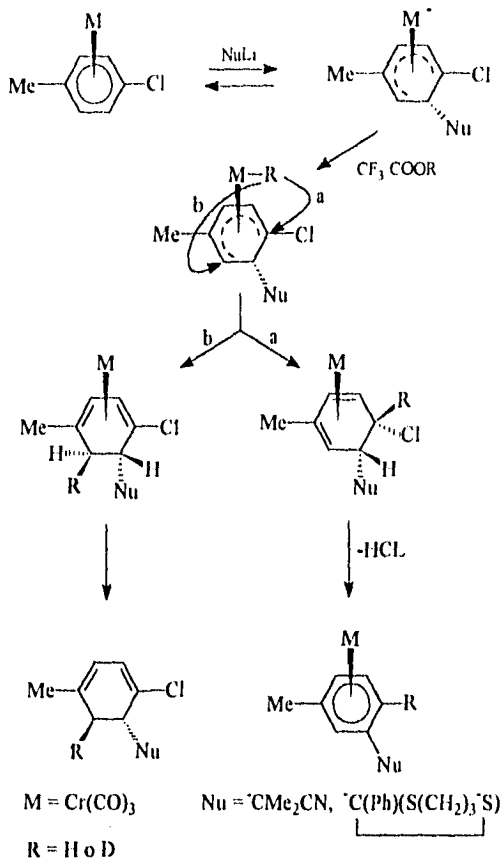
S_NAr ipso.- El término *ipso* significa que el nucleófilo va sustituirse directamente en la posición del grupo saliente. El anión generado pueden ser estabilizado por grupos electroattractores en la posición α preferentemente nitrilos o ésteres para dar los productos de fenilación correspondiente (Esquema 34).



Esquema 34

En general los aniones primarios y secundarios reaccionan con pobres rendimientos, la razón es que tienen hidrógenos ácidos, el anión del malonato citado en el esquema anterior es una excepción.

S_NAr cine.- El término *cine* significa que el nucleófilo se va a sustituir sobre el carbono *orto* al grupo saliente⁽⁵¹⁾. Un ejemplo de la acción de los aniones, es la del litio-2-fenil-2-ditiano-1,3. y el litio -2-isobutironitrilo, en el estudio sobre el *p*-clorotoluentricarbonilcromo⁽⁵²⁾. La adición se realiza primero sobre el complejo siendo esta reversible, esta reacción de un complejo de hexadienilo y el nucleófilo queda sobre la posición *orto* al cloro⁽⁵³⁾. La acción de un segundo anión es la causante de que el nucleófilo se fije en la posición α al cloro. El siguiente esquema muestra el mecanismo de adición de un nucleófilo sobre un complejo de eromo que va vía S_NAr *cine*.⁽⁵⁴⁾ (Esquema 35).

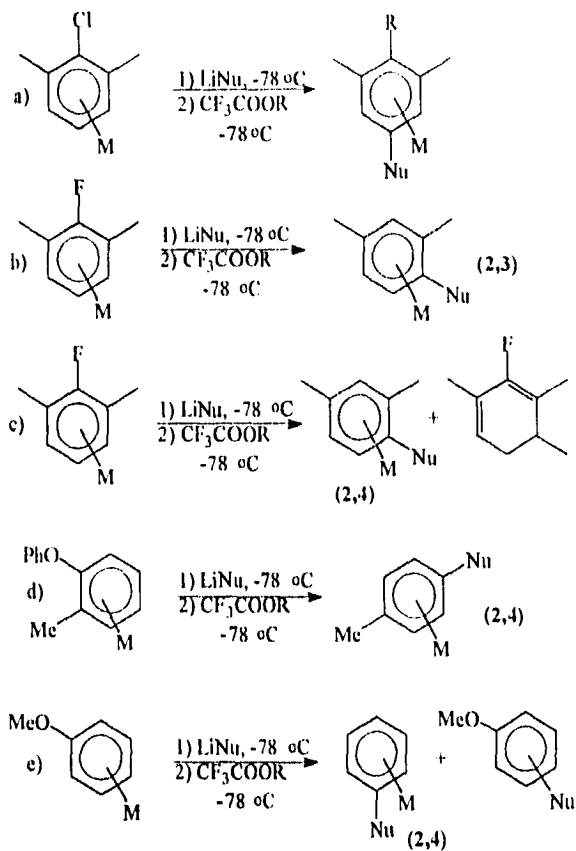


Esquema 35

S_NAr tele.- El término *tele* significa que el nucleófilo se sustituye sobre el carbono separado a más de un sitio al nucleófilo.

Así el, *tele-meta* significa que el nucleófilo va a sustituirse en la posición *meta* al grupo saliente y *tele-para* que el nucleófilo va a fijarse en *para*.

A continuación se presenta un esquema con ejemplos de sustitución nucleofílica aromática *tele-meta* y *tele-para*, con el grupo saliente, cloro⁽⁵⁵⁾ (Esquema 36a), flúor⁽⁵⁶⁾ (Esquema 36b-c), fenoxi⁽⁵⁷⁾ (Esquema 36d) y metoxi⁽⁵⁸⁾ (Esquema 36e).



1: SNAr *tele-para*; 2: SNAr *tele meta*
 3: Nu = C(CH₃)S(CH₂)₃S; 4: Nu = -C(CH₃)₂CN
 R = H o D

Esquema 36a-e



**SECCION
EXPERIMENTAL**

PARTE EXPERIMENTAL

El desarrollo de las reacciones se determinó por cromatografía en capa fina (*ccf*) utilizando para ello cromatoplacas de gel de sílice F-54, y en general el sistema elución empleado fue *n*-hexano-AcOEt en relación 7:3 como eluyente y luz ultravioleta para revelar. Para la purificación de los productos obtenidos se recurrió a la cromatografía en columna (*cc*) con gel de sílice F-60 mediante la técnica flash y empleando como eluyentes Et₂O y *n*-hexano.

El THF utilizado como disolvente en las valoraciones de los alquiluros de litio se purificó y seco; para ello se paso a través de una columna empacada con alúmina, se reflujo en presencia de hidróxido de potasio sólido por 6 horas y finalmente se sometió a reflujo en presencia de sodio metálico, y benzofenona como indicador. Todo el material de vidrio empleado en las valoraciones se seco durante una noche a 110°C y posteriormente se enfrió en un desecador con CaCl₂ anhidro a vacío. La barra magnética y la cánula fueron tratadas de la misma manera, a esta última se le hizo pasar una corriente de nitrógeno. El peso de las muestras de reactivo valorante se determinaron en una balanza analítica con una precisión de 0.0001 gr. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Jones y no están corregidos.

Todos los compuestos fueron caracterizados por sus correspondientes espectros de: **Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN ¹H)** y de Carbono 13 (**RMN ¹³C**), estos fueron obtenidos en un espectrómetro Varian Gemini 300 a 300 y 75 Mhz respectivamente, utilizando el sistema DMSO-d₆ -TMS; los análisis por espectrometría de masas (EMIE, EMIQ, EMFAB, LINKED-SCAN, EMAR) fueron realizados en espectrometros de masas JEOL JMS-SX 102 y JEOL JMS-AX 505 HA; la espectrofotometría de absorción en el infrarrojo se adquirió en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283 B utilizando para ello la técnica de pastilla (KBr) y en algunos casos disolución con CHCl₃.

Para indicar los patrones de acoplamiento se recurre a las siguientes abreviaturas: s = señal simple, d = señal doble, t = señal triple, q = señal cuádruple, m = señal múltiple, c = señal compleja, sa = señal simple ancha, da = señal doble ancha, ta = señal triple ancha, dd = señal doble de doble, dt = señal doble de triple, mc = señal múltiple compleja. Todos los desplazamientos químicos se reportan en δ (ppm), con respecto al TMS.

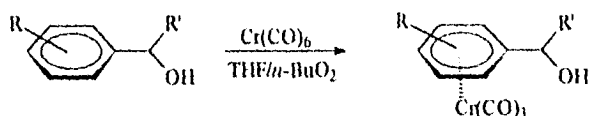
La preparación de todos los compuestos se llevó acabo mediante la serie de reacciones mostradas en el **Esquema 37a-b**.



R = Me₂N, F, R' = H

R = H R' = φ

37a.- Reducción de sustratos benilícos



COMPUESTO	R	R'
1.-	H	H
2.-	<i>p</i> -OMe	H
3.-	<i>m</i> -OMe	H
4.-	<i>o</i> -OMe	H
5.-	<i>p</i> -N(Me) ₂	H
6.-	<i>p</i> -F	H
7.-	<i>o</i> -F	H
8.-	<i>p</i> -Cl	H
9.-	<i>p</i> -Br	H
10.-	H	φ
11.-	H	φ

37b Fenil metanoles empleados

ESQUEMA 37.- SECUENCIA DE REACCIONES EMPLEADAS PARA LA OBTENCIÓN DE LAS MOLÉCULAS ESTUDIADAS

MÉTODOS DE SÍNTESIS

REDUCCIÓN DE ALDEHÍDOS BENCÍLICOS Y BENZOFENONA A FENIL METANOLES.- En general se mezclaron 0.05 mol de sustrato carbonílico y 0.6 g de NaBH_4 en 20 ml de 2-propanol, esta mezcla se sometió a reflujo durante 30 min., acto seguido mediante una destilación a presión reducida se eliminó el disolvente y se purificó el producto por medio de CC finalmente se recrystalizó de H_2O -MeOH. Se obtuvo por medio de esta técnica el *difenil carbinol*, *orto*-*fluor-alcohol bencilico*, así como *para-N,N-dimetil alcohol bencilico* (ESQUEMA 37a).

METODO GENERAL DE OBTENCIÓN DE LOS TRICARBONIL-(*n*⁶-FENIL METANOLES) DE CROMO (0).-Se colocaron bajo atmósfera de nitrógeno (4.0 mmol) de alcohol bencilica y (6.0 mmol) de hexacarbonil cromo, relación 1:1.5 respectivamente; posteriormente se adicionaron 10 ml de THF y 30 ml de *n*- Bu_2O ; esta mezcla se sometió a reflujo durante 10 hrs para los compuestos sustituidos con grupos electrodonadores y hasta 18 hrs. con grupos electroattractores. El sistema se mantuvo cerrado mediante un tapón "septum", y con un pequeño flujo de nitrógeno intermitente, además estuvo provisto de un globo para moderar la presión. Terminada la reacción previo seguimiento por *ccf*, la mezcla se filtró utilizando una cama de celita, el filtrado se concentró hasta sequedad, por medio de una destilación a presión reducida, cuidando que la temperatura no excediera los 60 °C; obteniéndose así el producto crudo. Acto seguido se procedió a la purificación, mediante *cc* en gel de sílice, utilizando como eluyente *n*-hexano- Et_2O , comenzando la elución con *n*-hexano 100% e incrementando la polaridad hasta una relación 50:50. El producto puro se recrystalizó de $\text{Et}_2\text{O}/n$ -hexano. A continuación se presentan los datos físicos y espectroscópicos de las moléculas obtenidas.

Tricarbonil-(*n*⁶-fenil metanol) de cromo (0) [1] .- 63.33%. Sólido; amarillo-beige; *pf* 92.9 °C; **EMAR (FAB):** $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Cr}$; **IR** $\nu\text{ cm}^{-1}$ (KBr): 3281.2 (OH), 1945.3 y 1863.2 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: *sa* 5.45 (5H-Ar-Cr(CO)₃); 2,3,4,5,6), *sa* 5.3 (1H: OH), *s* 4.5(2H: CH₂); **RMN ¹³C** δ ppm: 233.0 (3C: CO), 112.2 (1C, Ar-Cr(CO)₃); *ipso*: 1) 93.40-92.13 (5C, Ar-Cr(CO)₃); 2,3,4,5,6); 63.80 (1C, bencilico: C-7); **EMIE** *m/z* (% ar) M^+ 244(37); 160(100) [M-3CO]⁺.

Tricarbonil-(*n*⁶-*para*-metoxi-fenil metanol) de cromo (0) [2].- 76.6 %; sólido; amarillo; pf 62 °C; **EMAR (FAB):** C₁₁ H₁₀ O₅ Cr; **IR** v cm⁻¹ (KBr): 3279.3 (OH), 1950.0 y 1857.7 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: da 5.95 (2H, Ar-Cr(CO)₃: 3,5), da 5.2 (2H, Ar-Cr(CO)₃: 6,2), ta 5.48 (1H: OH), s 4.1 (2H: CH₂), s 3.68 (3H: OCH₃); **RMN ¹³C** δ ppm: 234.52 (3C: CO), 143.42 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso*-MeO), 117.37 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso*-CH₂), 96.18-80.16 (4C, Ar-Cr(CO)₃: 3,5,2,6); 61.07 (1C, benílico: C-7-CH₂), 56.20 (1C: OCH₃); **EMIE** m/z (% ar) M⁺ 274(38), 190(53) [M-3CO]⁺, 121(100) [M-3CO-CrOH]⁺.

Tricarbonil-(*n*⁶-*meta*-metoxi-fenil metanol) de cromo (0) [3].- 70.5 %; sólido; amarillo-canario; pf 108.50 °C; **EMAR (FAB):** C₁₁ H₁₀ O₅ Cr; **IR** v cm⁻¹ (KBr): 3281.2 (OH), 1953.8 y 1861.5 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: mc 5.88 (1H, Ar-Cr(CO)₃: 5), sa 5.5 (1H, Ar-Cr(CO)₃: 2), dd 5.4 (1H, Ar-Cr(CO)₃: 4), d 5.2 (1H, Ar-Cr(CO)₃: 6), sa 4.6 (1H: OH), s 4.5 (2H benílicos: CH₂), s 3.75 (3H: OCH₃); **RMN ¹³C** δ ppm: 234.68 (3C: CO), 144.50 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso*-MeO), 117.37 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso*-CH₂), 97.37-79.20 (4C, Ar-Cr(CO)₃: 5,4,6,2); 61.90 (1C, benílico: C-7-CH₂), 56.22 (1C: OCH₃); **EMIE** m/z (% ar) M⁺ 274(33), 190(100) [M-3CO]⁺, 121(19) [M-3CO-CrOH]⁺.

Tricarbonil-(*n*⁶-*orto*-metoxi-fenil metanol) de cromo (0) [4].- 79.6 %. Sólido; amarillo-claro; pf 69.8 °C; **EMAR (FAB):** C₁₁ H₁₀ O₅ Cr; **IR** v cm⁻¹ (KBr): 3397.2 (OH), 1947.3 y 1861.5 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: d 6.02 (1H, Ar-Cr(CO)₃: 3), t 5.85 (1H, Ar-Cr(CO)₃: 5), d 5.65 (1H, Ar-Cr(CO)₃: 6), t 5.44 (1H: OH), t 5.27 (1H, Ar-Cr(CO)₃: 4), dd 4.45 (1H benílico-*anti*: CH₂), 4.20 (1H benílico-*syn*: CH₂), s 3.71 (3H: OCH₃); **RMN ¹³C** δ ppm: 234.00 (3C: CO), 142.00 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso*-MeO), 102.00 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso*-CH₂), 96.50-77.20 (4C, Ar-Cr(CO)₃: 5,4,6,2); 58.00 (1C, benílico: C-7-CH₂), 56.00 (1C: OCH₃); **EMIE** m/z (% ar) M⁺ 274(47), 190(100) [M-3CO]⁺, 157(75) [M-3CO-Me-H₂O]⁺.

Tricarbonil-(*n*⁶-*para*-N,N-dimetil-fenil metanol) de cromo (0) [5].- 66.31 %; sólido; amarillo; pf 88.3 °C; **EMAR (FAB):** C₁₂ H₁₃ O₄ N Cr; **IR** v cm⁻¹ (KBr): 3257.5 (OH), 2924.2 (N(Me)₂), 1924.2 y 1841.5 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: d 5.91 (2H, Ar-Cr(CO)₃: 3,5), t 5.40 (1H: OH), d 5.20 (2H, Ar-Cr(CO)₃: 2,6), 4.05 (2H benílico: CH₂), 3.34 y 2.81 (3H: CH₃); **RMN ¹³C** δ ppm: 235.43 (3C: CO), 135.28 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso*-N(CH₃)), 103.44 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-4 *ipso*-CH₂), 97.78-75.8 (4C, Ar-Cr(CO)₃: 3,5,2,6); 61.13 (1C, benílico: C-7-CH₂), 30.59 (2C: CH₃); **EMIE** m/z (% ar) M⁺ 287(15), 203 (12) [M-3CO]⁺, 134(100) [M-3CO-CrOH]⁺.

Tricarbonil-(*n*⁶-*para*-fluor-fenil metanol) de cromo (0) [6].- 58.9 % sólido; amarillo-claro; pf 76.4 °C; **EMAR (FAB):** C₁₀ H₇ O₄ F Cr; **IR** v cm⁻¹ (KBr): 3265.6 (OH), 1953.8 y 1869.2 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: s 6.0 (4H, Ar-Cr(CO)₃: 3,5,2,6), 5.5 (1H: OH), 4.10 (2H benílico: CH₂); **RMN ¹³C** δ ppm: 233.00 (3C: CO), 148.00 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso-F*), 110.00 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-4 *ipso-CH*₂), 96.0-82.0 (4C, Ar-Cr(CO)₃: 3,5,2,6); 60.50 (1C, benílico: C-7-CH₂); **EMIE** m/z (% ar) M⁺ 262(57), 178 (100) [M-3CO]⁺, 158(100) [M-3CO-HF]⁺.

Tricarbonil-(*n*⁶-*orto*-fluor-fenil metanol) de cromo (0) [7].- 65.7 % sólido, amarillo oscuro, pf 55 líquido; **EMAR (FAB):** C₁₀ H₇ O₄ F Cr; **IR** v cm⁻¹ (KBr): 3265.6 (OH), 1953.8 y 1869.2 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: t 6.2 (1H Ar-Cr(CO)₃: 5), mc 5.8 (3H: Ar-Cr(CO)₃: 3,6), t 5.78 (1H Ar-Cr(CO)₃: 4), t 5.27 (1H: OH), 4.65 (1H benílico-*anti*: CH₂);), 4.40 (1H benílico-*syn*: CH₂); **RMN ¹³C** δ ppm: 233.00 (3C: CO), 144.00 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso-F*), 96.0-82.0 (4C, Ar-Cr(CO)₃: 4,5,3,6); 68.00 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-4 *ipso-CH*₂), 58.0 (1C, benílico: C-7-CH₂); **EMIE** m/z (% ar) M⁺ 262(58), 178 (100) [M-3CO]⁺, 158(54) [M-3CO-HF]⁺.

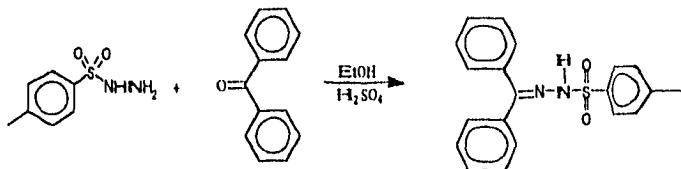
Tricarbonil-(*n*⁶-*para*-cloro-fenil metanol) de cromo (0) [8].- 66.54 % sólido; amarillo; pf 74 °C; **EMAR (FAB):** C₁₀ H₇ O₃ Cl Cr; **IR** v cm⁻¹ (KBr): 3406.2 (OH), 1964.9 y 1885.7 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: d 6.1 (2H, Ar-Cr(CO)₃: 3,5), d 5.9 (1H, Ar-Cr(CO)₃: 2,6), 5.6 (1H: OH), 4.2 (2H benílico: CH₂); **RMN ¹³C** δ ppm: 233.20 (3C: CO), 142.01 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso-Cl*), 112.02 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-4 *ipso-CH*₂), 94.11-93.80 (4C, Ar-Cr(CO)₃: 3,5,2,6); 60.90 (1C, benílico: C-7-CH₂); **EMIE** m/z (% ar) M⁺ 280(8), 194 (30) [M-3CO]⁺, 158(29) [M-3CO-HCl]⁺.

Tricarbonil-(*n*⁶-*para*-bromo-fenil metanol) de cromo (0) [9].- 54.6 % Sólido; amarillo-intenso; pf 71.3 °C; **EMAR (FAB):** C₁₀ H₇ O₄ Br Cr; **IR** v cm⁻¹ (KBr): 34357.9 (OH), 1963.0 y 1885.7 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: t 5.80 (2H, Ar-Cr(CO)₃: 3,5), d 5.70 (2H, Ar-Cr(CO)₃: 2,6), t 5.59 (1H: OH), d 4.25 (2H benílicos: CH₂); **RMN ¹³C** δ ppm: 243.93 (3C: CO), 120.3 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-4 *ipso-CH*₂), 115.61 (1C, Ar-Cr(CO)₃: C-1 *ipso-Br*), 96.34-93.94 (4C, Ar-Cr(CO)₃: 3,5,2,6); 62.12 (1C, benílico: C-7-CH₂); **EMIE** m/z (% ar) M⁺ 324(28), 238 (36) [M-3CO]⁺, 107(100) [M-3CO-CrBr]⁺.

Tricarbonil-(*m*⁶-*α*-fenil-fenil metanol) de cromo (0).- [10] 50.41%. Sólido, amarillo intenso; *pf* 95.5 °C; **EMAR (FAB):** C₁₄H₁₂O₄ Cr; **IR** ν cm⁻¹ (KBr): 3356.5 (OH), 1958.0 y 1865.1 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: 7.45-7.25 (5H-Ar 9,13,10,12,11), d 6.25 (1H-OH), 5.90-5.59 (5H-Ar-Cr(CO)₃); 2.6,3,5), d 5.37 (1H-Bencilico: CH); **RMN ¹³C** δ ppm: 23-4.0 (3C: CO), 144.00 (1C, Ar-C-8 *ipso*) 128.32 (5C, Ar: 10, 12,11,9,13), 118.53 (1H, Ar-Cr(CO)₃: C-1), 94.35-91.80 (5C, Ar-Cr(CO)₃: 3,5,4,2,6), 72.31 (1C, bencilico: C-7); **EMIE** *m/z* (% ar) M⁺ 320(32), 236(100) [M-3CO]⁺

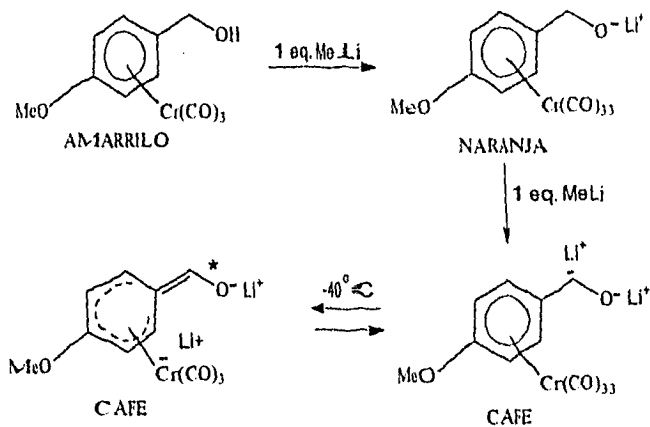
Tricarbonil-(bis *n*⁶-Difenilmetanol) de cromo (0).- [11] 32.5%. Sólido; am amarillo canario; *pf* 155 °C; **EMAR (FAB):** C₁₇H₁₂O₇Cr₂; **IR** ν cm⁻¹ (KBr): 3477.7 (OH), 1977.7 y 1888.8 (CO); **RMN ¹H** δ ppm: s 6.65 (1H-OH), 5.92 (5H-Ar-Cr(CO)₃); 5.65 (5H-Ar-Cr(CO)₃); 5.05 (1H-Bencilico: CH); **RMN ¹³C** δ ppm: 23.60 (3C: CO), 116.30 (2C, Ar-Cr(CO)₃: C-1,8 *ipso*), 95.48-93.60 (10C, Ar-Cr(CO)₃); 68.97 (1C, bencilico: C-7); **EMIE** *m/z* (% ar) M⁺ 456(26), 288(100) [M-6CO]⁺

Obtención de la *para*-toluensulfonilhidrazona de la benzofenona.- En una matraz de bola provisto de refrigerante y agitación magnética se colocaron 0.02 moles de benzofenona y 0.024 moles de *para*-toluensulfonilhidrazina se disolvieron en 30 ml de EtOH 95 %, acto seguido se adicionaron 0.7 ml de ácido clorhídrico concentrado (Esquema 38). La mezcla con agitación se refluxo durante 30 min. terminado el periodo de reacción la mezcla se enfrió con un baño de hielo para inducir la cristalización, lograda ésta se filtro el sólido, se lava con EtOH frío y se seco al vacío para finalmente ser recristalizado de EtOH o EtOH-THF 92%. Sólido: blanco; *pf* 187-188 °C; **IR** ν cm⁻¹ (KBr): 3280 (NH), 1340 (S=O), 1175 (S=O); **RMN ¹H** δ ppm: d 7.62 (4H-Ar-A₂B₂); m 7-7.4 (10H-Ar), s 2.4 (3H: Me), 1.55 (1H: NH); **EMIE** *m/z* (% ar) M⁺ 350(10), 195(100) [M--(SO₂-C₆H₄-CH₃)]⁺



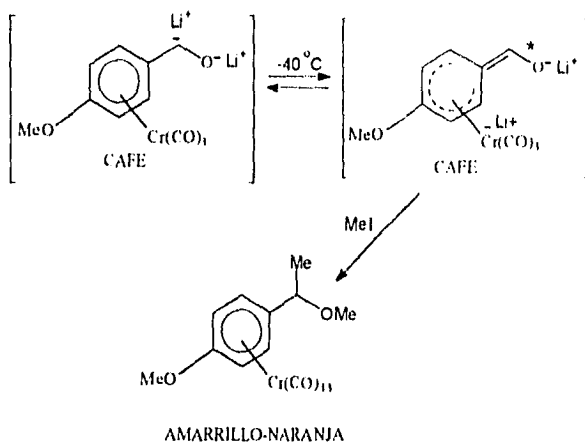
Esquema 38

METODO GENERAL DE VALORACIÓN. En un matraz Erlenmeyer de 25 ml perfectamente seco y provisto de una barra magnética se colocaron ca. 50 mg. del reactivo a utilizar, recristalizado varias veces. El matraz se tapo con un septum auto seguido se le creó una atmósfera inerte. Después mediante una cánula se adicionaron ca. 5 ml de THF y para posteriormente con una jeringa se agregó gota a gota la disolución del organolitio de concentración desconocida esto hasta la aparición del viraje (Tabla 2), que indica el punto de equivalencia (ESQUEMA 39). Mediante este nuevo método se valoraron varias disoluciones comerciales de metil, *n*-butil y *t*-butil Litio. Los resultados correspondientes se muestran en la (Tabla 2.)



ESQUEMA 39.-METODO GENERAL DE VALORACIÓN

CAPTURA DEL CROMOFORO.- Al respecto se empleo el método de valoración, hasta donde se llega a el punto de equivalencia. después se adicionó un ligero exceso de RLi; inmediatamente se enfrió a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ la mezcla de reacción mediante un recipiente provisto de hielo seco acetona, para finalmente agregar gota a gota MeI hasta la desaparición cromofora(ESQUEMA 40). Esta disolución se filtro por medio de una pequeña columna de celita, acto seguido el filtrado se evaporó a sequedad, usando para ello una corriente de nitrógeno. Los productos fueron identificados mediante correlación de la materia prima y el producto por medio RMN¹H.

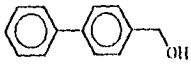
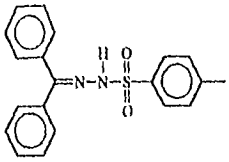
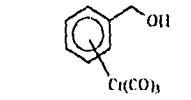
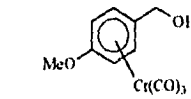
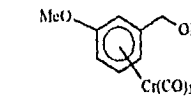
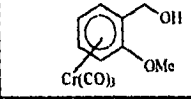
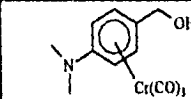


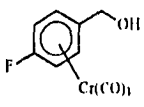
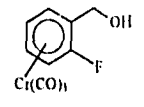
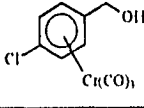
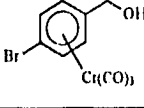
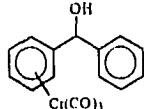
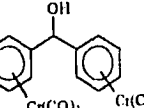
ESQUEMA 40.- CAPTURA DEL CROMOFORO

Tricarbonil(*n*⁶-*p*-metoxi-1-fenil-metil éter) de cromo (0) [12].- RMN ¹H δ ppm: d 5.95 (2H, Ar-Cr(CO)₃; 3,4), d 5.55 (2H, Ar-Cr(CO)₃; 2,6), d 4.05 (1H: CH), s 3.75 (3H: OCH₃), s 3.4 (3H: OCH₃), d 2.1(3H: CH₃).

Tricarbonil(*n*⁶- α -fenil-1-fenil-metil-eter) de cromo (0) [13].- RMN ¹H δ ppm: d y mc 7.5-7.2 (5H- Ar), mc 5.95 a 5.5 (5H-Ar-Cr(CO)₃), s 3.0 (3H: OCH₃), s 1.8 (3H: CH₃).

TABLA 2.-VALORACION DE SOLUCIONES ALQUIL-LITIO

REACTIVO INDICADOR	MeLi M D ^b	<i>n</i> -BuLi M D ^b	<i>t</i> -BuLi M D ^b	COLORACION EN EL PUNTO DE EQUIV.
 STD _a	0,347	0,821	1,653	INCOLORO A NARANJA
 STD _b	0,373 -0,026(a-b)	0,840 -0,019(a-b)	1,662 -0,009(a-b)	INCOLORO A ROJO- NARANJA
	-0,037(a) 0,384 -0,011(b)	-0,033(a) 0,854 -0,014(b)	-0,039(a) 1,692 -0,013(b)	AMARILLO A CAFE
	-0,036(a) 0,383 -0,010(b)	-0,031(a) 0,852 -0,012(b)	-0,036(a) 1,689 -0,010(b)	AMARILLO A CAFE
	-0,036(a) 0,383 -0,010(b)	-0,032(a) 0,853 -0,013(b)	-0,037(a) 1,690 -0,011(b)	AMARILLO A CAFE
	-0,037(a) 0,384 -0,011(b)	-0,032(a) 0,853 -0,013(b)	-0,040(a) 1,693 -0,014(b)	AMARILLO A CAFE
	-0,038(a) 0,385 -0,012(b)	-0,034(a) 0,855 -0,015(b)	-0,035(a) 1,688 -0,009(b)	AMARILLO A CAFE

	-0.039(a) 0.386 -0.013(b)	-0.033(a) 0.854 -0.014(b)	-0.039(a) 1.692 0.013(b)	AMARILLO A CAFE
	-0.037(a) 0.384 -0.011(b)	-0.035(a) 0.856 -0.016(b)	-0.039(a) 1.692 0.013(b)	AMARILLO A CAFE
	-0.037(a) 0.384 -0.011(b)	-0.032(a) 0.853 -0.013(b)	-0.045(a) 1.698 -0.019(b)	AMARILLO A CAFE
	-0.038(a) 0.385 -0.012(b)	-0.033(a) 0.854 -0.014(b)	-0.043(a) 1.696 -0.017(b)	AMARILLO A CAFE
	-0.035(a) 0.382 -0.009(b)	-0.031(a) 0.852 -0.012(b)	-0.040(a) 1.693 -0.014(b)	AMARILLO A CAFE
	-0.041(a) 0.388 -0.015(b)	-0.034(a) 0.855 -0.013(b)	-0.042(a) 1.695 -0.016(b)	AMARILLO A CAFE

STD = STANDAR; (a)Juaristi, E.(23), (b)Miranda,, R. (24)

M = concentración molar y D = desviación



DISCUSSION

DISCUSIÓN

Debido a las características de desarrollo de este trabajo, esta sección se divide en tres partes, en las cuales se discuten por separado los temas referentes a: **1).**- Síntesis de los compuestos propuestos como reactivo indicador y su caracterización por medio de métodos espectroscópicos comunes. **2).**- Valoración de disoluciones alquil-litio mediante los compuestos de coordinación obtenidos para tal efecto, así como su comparación con dos reactivos de referencia^(23,24). **3).**- Estudio mediante el empleo de técnicas especializadas de espectrometría de masas con el objetivo de proponer un patrón de fragmentación congruente para las moléculas objetivo.

1).-SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.- La obtención de los compuestos a utilizar como entidades reactivo-indicador se llevó a cabo de acuerdo a la ruta de síntesis mostrada en el (**Esquema 37b**).

En consideración al tipo de aplicación dada en este trabajo a los compuestos en estudio, éstos se recrystalizaron en varias ocasiones para así obtener especies con alto grado de pureza, asimismo a los disolventes se les obtuvo anhidros y puros, para con ello evitar cualquier posible interferencia; por otro lado cabe mencionar que debido a que los compuestos se llegan a descomponer cuando éstos se encuentran en disolución o están expuestos al medio ambiente, todas las reacciones se realizaron en condiciones de atmósfera de nitrógeno.

Por otro lado, la reducción de algunas entidades carbonílicas (**Esquema 37a**), se realizó de acuerdo a un método común (sección experimental), y así obtener los alcoholes bencílicos correspondientes; cabe destacar, que tanto el proceso de reducción como de purificación de los productos son relativamente fáciles, y dado que a su vez la espectroscopia correspondiente es bastante sencilla, y muy conocida, nos tomamos la libertad de omitirla.

Sin embargo, en cuanto a la espectroscopia para los tricarbonil-(*n*^o-alcoholes bencílicos) de Cr(0), se discurrá a continuación haciendo especial énfasis en los aspectos más relevantes de las diferentes técnicas espectroscópicas para la justificación de las estructuras de los productos.

Espectrofotometría de absorción infrarroja.- El análisis de la correspondiente espectrofotometría de absorción en el infrarrojo de los compuestos sintetizados es congruente con la estructura de los mismos ya que en general muestran bandas de absorción características, en 3447.7-3257.5 cm⁻¹ estiramiento OH y 1977.7-1841.5 cm⁻¹ estiramiento asimétrico C=O^(59,60)

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear Protónica.- En general, las señales correspondientes a los protones aromáticos coordinados aparecen a campo bajo con desplazamientos químicos que se encuentran en un intervalo de 6.5-5.0 ppm, resaltando un corrimiento de casi 2 ppm hacia campo alto que sufren los hidrógenos aromáticos el es debido a la influencia del tricarbonilcromo; esto se corrobora^(59, 60) por correlación con el espectro correspondiente al tricarbonil-(*n*⁶ - α -fenil-fenil metanol) Cr(0)[10] en el cual los protones del anillo aromático sin coordinar se encuentran en la zona característica para éstos 6.8-7.2, mientras que los hidrógenos del anillo coordinado se encuentran a campo más alto en el intervalo indicado previamente.

A su vez, los desplazamientos que presentan los protones base de los OH para todos los productos objetivo, se encuentran en un intervalo de 5.4-4.5 ppm, mediante correlación los hidrógenos benílicos se manifiestan en el intervalo 4.5-4.2 ppm. En este sentido, no hay una influencia notoria por parte del tricarbonilcromo debido a que se observan desplazamientos prácticamente similares entre los compuestos no coordinados y los coordinados.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13.- En primera instancia, para todas las moléculas resalta la señal alrededor de 234 ppm asignada a los carbonos carbonílicos unidos al cromo^(59, 60), asimismo, los carbonos aromáticos coordinados, *ipso* a los diferentes sustituyentes se pueden ver en un intervalo de 148 ppm para el flúor hasta 115 ppm para el bromo. En cuanto a los carbonos *ipso* al metileno benílico, éstos se encuentran desplazados entre 120-102 ppm, mientras que los demás carbonos aromáticos se localizan en un intervalo de 96-77 ppm., resulta por demás evidente la influencia del tricarbonilcromo sobre estos carbonos debiéndose a que sus desplazamientos varían en 20 ppm aproximadamente con respecto a las moléculas sin coordinar, quedando así evidente el efecto del tricarbonilcromo.

A su vez, los carbonos asignados a los metilenos benílicos se encuentran desplazados aproximadamente entre 70 y 60 ppm, los carbonos metoxílicos suelen aparecer *ca* 56 ppm, así como los carbonos de metilo base de N (5) en 30 ppm las señales no se ven mayormente influenciadas por el tricarbonilcromo.

Finalmente, en general es obligado mencionar que todas las señales corresponden a los desplazamientos esperados para los productos sintetizados por lo que hay consistencia en las estructuras esperadas.

Espectrometría de Masas.- Los datos adquiridos por espectrometría de masas corroboran la presencia de las entidades preparadas, ya que, los iones moleculares (M^+) corresponden con los pesos moleculares (PM) de los compuestos estudiados. Por otro lado, se corroboraron los PM propuestos por medio de la técnica de Espectrometría de Masas de Alta Resolución(EMAR), la cual proporciona el análisis elemental de los diversos compuestos sintetizados: en este sentido es conveniente mencionar que al final y dentro de esta sección de discusión se abordará con más detalle todo lo relacionado a las diferentes técnicas de espectrometría de masas utilizadas: (EMIE), (EMIQ), (EMFAB), (EMIS), (EMAR) debido a que un segundo objetivo de la tesis es proponer un patrón de fragmentación característico para las moléculas estudiadas.

2).- VALORACIÓN DE DISOLUCIONES ALQUIL-LITIO.- Cabe mencionar que hasta la fecha todos los compuestos utilizados para esta finalidad son del tipo orgánico y el vire en el punto de equivalencia en la gran mayoría de ellos no es tan evidente. Así de manera particular en la valoración de las disoluciones organolitio se usaron como reactivos de referencia tanto al 4-bifenilmetanol reactivo propuesto por Juaristi⁽²²⁾, como a la *para*-toluensulfonilhidrazona de la benzofenona sugerido por Miranda⁽²³⁾, siendo éstos los reactivos más recientemente reportados. Es conveniente mencionar que el primero es vendido por Aldrich Chemical Co. como un reactivo específico en la cuantificación de disoluciones de alquillitios (*vide supra*).

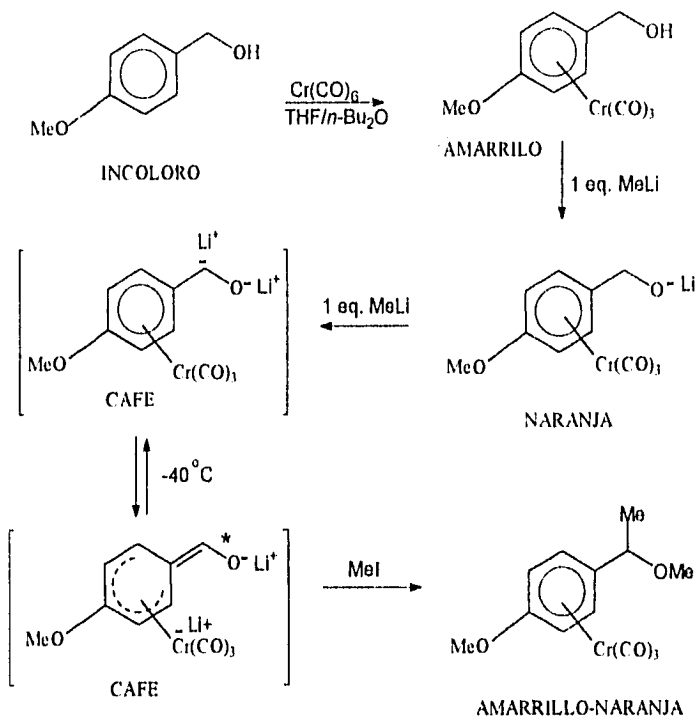
Todas las especies estudiadas proporcionan un vire en el segundo punto de equivalencia muy bien definido, sin embargo, para el primer punto de equivalencia se observa un cambio de coloración no tan evidente, éste va de un naranja hasta un rojo-naranja. Retomando, para la sustracción del segundo hidrógeno es por demás evidente el cambio de color, debiéndose a que la disolución toma una coloración café oscuro; al respecto los resultados son muy semejantes a los correlacionados por los métodos Juaristi y Miranda, éstos como ya se mencionó son los reactivos patrón.

En cuanto a la coloración que toma la disolución que se esta valorando se propone, que ésta es debida a la formación de un dianión, el cual es estabilizado con la ayuda del tricarbonilcromo(Esquema 1). En la formación de dicho dianión(2b), se propone, que primero reaccione el hidrógeno unido al oxígeno formándose así el monoanión(2a) el anterior da una coloración naranja para los primeros compuestos de la (Tabla 2), como lo son: *p,m,o*-metoxi y así como el N,N-dimetil, que serían los que poseen grupos electrodonadores y roja-naranja para los que están sustituidos

con halógenos y en cuanto a los difenilcarbinoles mono y dicoordinados la coloración roja se hace más intensa. La formación del monoanión requiere de un equivalente de la disolución de atqillitio y por lo tanto, al agregar un pequeño exceso del organolitio permite la formación del dianión, esta se forma por la abstracción de un hidrógeno benílico

La estructura de este dianión se corroboró al agregar a la disolución correspondiente una cantidad equivalente de MeI; al ir agregando éste gota a gota se observa la desaparición del color hasta llegar a una coloración amarillo-naranja casi del mismo tono de color que al inicio de la valoración. (Esquema 1). En la espectroscopia de RMN ¹H para **Tricarbonil(*n*⁶-*p*-metoxi-1-fenil-metil éter) de cromo (0)** [12].-, se observan los desplazamientos característicos para los protones aromáticos coordinados en los cuales se presentan las señales doble en 5.95 ppm (2H, Ar-Cr(CO)₃; 3,4), y doble en 5.55 ppm (2H, Ar-Cr(CO)₃; 2,6), siendo éste un sistema AA' BB' característico para un sistema aromático *para* sustituido; en seguida y hacia campos más bajos aparece una señal doble en 4.05 ppm integrando para un hidrógeno y se asigna al protón benílico, aquí cabe resaltar el hecho de que esta señal sustituye a la señal simple en 4.1 ppm que integra para 2H benílicos en el espectro para **Tricarbonil(*n*⁶-*para*-metoxi-alcohol benílico) de cromo (0)** [2] así como la desaparición de la señal triple ancha en 5.48 ppm la que fue asignada para el H del OH, mientras que aparece las siguientes señales: simple en 3.4 ppm la cual integra para 3H de un -OCH₃), y una doble en 2.1 ppm que integra para 3H y se asigna al metilo que sustituyó a uno de los hidrógenos benílicos.

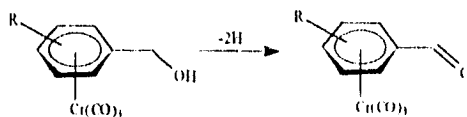
Asimismo, podemos mencionar que para el **Tricarbonil(*n*⁶- α -fenil-1-fenil-metil-eter) de cromo (0)** [13] aparecen señales doble y múltiple compleja de los hidrógenos aromáticos: sin coordinar en 7.5-7.2 ppm (5H- Ar), y coordinados al tricarbonil cromo, una señal múltiple compleja en 5.95-5.5 ppm (5H-Ar-Cr(CO)₃), con el mismo tipo de multiplicidad de el espectro referido al **Tricarbonil(*n*⁶- α -Fenil-alcohol benílico) de cromo (0)**[10], también destacan la desaparición de la señales; doble asignada para el hidrógeno de OH en 6.25 ppm y la señal doble en 5.37 ppm para el H-Benílico, al igual las señales simples que que integran para 3H las que aparecen en 3.0 ppm asignándose al grupo CH₃O, y en 1.8 ppm que pertenece al grupo CH₃ que sustituyó al hidrógeno benílico que no aparecen en el espectro de 10.



Esquema 1

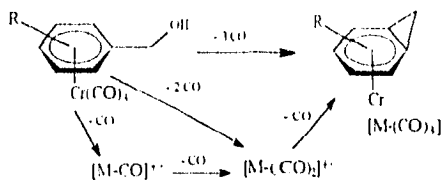
3).- **ESTUDIO POR ESPECTROMETRIA DE MASAS.**- El objetivo inicial del presente trabajo era la síntesis de los tricarbonil-*o*^l-alcoholes bencílicos de Cr(0), y la utilización de éstos como una nueva alternativa de reactivos indicadores para valorar disoluciones de alquil litio. Sin embargo, al llevar a cabo la revisión bibliográfica se detectó que estudios al respecto por espectrometría de masas eran prácticamente nulos; por lo anterior se procedió a realizar un análisis de fondo al respecto, empleando técnicas de actualidad en este campo (EMIE, EMHQ, EMFAB, LS-EM/EM, EMAR). Los resultados son la propuesta de un patrón de fragmentación con sólida validez para las moléculas objetivo, manifestándose en general características inducidas por la influencia del átomo de cromo.

En primera instancia, en las **Tablas 3-13** se muestra la selección de iones moleculares y de fragmentos para los compuestos (1-11), adquiridos por tres técnicas diferentes de ionización; como se puede observar la abundancia de los iones moleculares es considerablemente afectada por la naturaleza del procedimiento de ionización. Por otro lado, resulta también la pérdida de dos hidrógenos directamente del ión molecular $[M-H_2]^+$, siendo esta pérdida típica para todos los compuestos estudiados, proponiéndose al respecto la generación del aldehído bencílico respectivo, (**Esquema 41**), lo cual se corrobora por EMLS éste tipo de fragmentación es interesante, porque éstas no se observan para los alcoholes bencílicos sin coordinar.

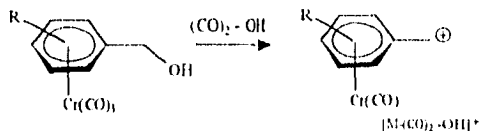


Esquema 41

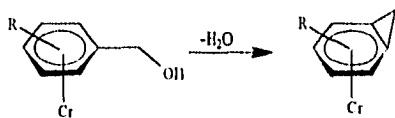
Adicionalmente, se observan en los tres métodos diferentes de ionización fragmentos específicos como: $[M-CO]^+$, $[M-CO_2]^+$, $[M-CO_3]^+$; éstos son producidos por diferentes rutas, y son característicos para los compuestos tricarbonilcromo; aquí resalta el hecho de que la pérdida de los tres carbonilos resulta el pico base (**pb**) o un pico de gran abundancia relativa para este tipo de compuestos cuando se usa EMIE (**Esquema 42**), al respecto estas rutas se validan por las técnicas de EMLS y EMAR



Resalta también la presencia de un fragmento común en las tres técnicas de ionización empleadas, pérdida de dos o tres unidades de carbonilo junto con un grupo **OH** generando las especies $[M-nCO-OH]^+$ (Esquema 43), debemos remarcar que en la técnica de EMIQ, el **pb** es la pérdida de OH directamente del ión molecular $[M-OH]^+$ en la mayoría de los casos estudiados.

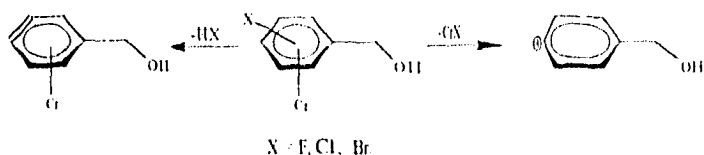


Asimismo, en relación con lo anterior se observa la pérdida de una molécula de H_2O , únicamente cuando el compuesto ha perdido los tres carbonilos, de esto resulta el fragmento $[M-3CO-H_2O]^+$ (Esquema 44)



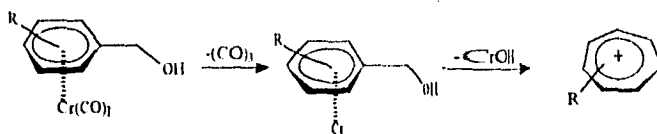
También en todos los casos suele detectarse a partir de $[M-CO_3]^+$ una serie de fragmentaciones muy interesantes, siendo de particular interés las pérdidas del haloácido (**HF**, **HCl**, **HBr**), en las cuales se sugiere generan el benceno correspondiente. Esto puede justificarse adecuadamente por la influencia directa del Cr, de acuerdo con lo que se mencionó antes dicha pérdida sólo se observa cuando la

molécula ha perdido sus tres carbonilos quedando únicamente el Cr coordinado al anillo (Esquema 45). De manera adicional se observa la pérdida de cromó-halógeno (CrF , CrCl , CrBr) generando de esta forma el fragmento m/z 107 que es común para todos los compuestos independientemente del halógeno sustituido (Esquema 45), cabe mencionar de manera relevante que no se pierde el halógeno como tal, siempre lo hace como ya se mencionó anteriormente. Lo que no sucede en la espectrometría de masas de los alcoholes benílicos sustituidos con algún halógeno ya que está únicamente observa la pérdida del halógeno solo, estas pérdidas y fragmentos fueron corroborados mediante las técnicas EIMS y EMAR respectivamente.



Esquema 45

Por otro lado, es interesante mencionar que también a partir de $[\text{M}-3\text{CO}]^+$ suele manifestarse la pérdida CrOH de manera común para todos los compuestos estudiados generando un tipo de ión tropylium, al respecto, mediante EMFAB, este tipo de fragmentación corresponde al pb en la generalidad de los tricarbonil- $(n^{\circ}$ -fenil metanoles) de $\text{Cr}(0)$ (Esquema 46). Es importante resaltar que este tipo de pérdida no ha sido reportada para las moléculas análogas sin coordinar y por consiguiente se validó por medio de EIMS y EMAR.



Esquema 46

Finalmente, es conveniente mencionar que el cromó no se pierde como átomo solamente, sino que lo hace como se describió anteriormente (ESQUEMA 45-46).



CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

- 1.- Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos **tricarbonil-(n⁶-fenil metanoles) de Cromo (0)**. Se optimizó el proceso de obtención de éstos.
- 2.- Se propone a los **tricarbonil-(n⁶- fenil metanoles) de Cromo (0)**, como una nueva alternativa de reactivo indicador para valorar disoluciones alquil-litio.
- 3.- Se propone un patrón de fragmentación para los **tricarbonil-(fenil metanoles) de Cromo (0)**, de acuerdo a los tres tipos de técnicas de espectrometría de masas **EMIE, EMIQ y EMFAB**; el cual fue validado mediante métodos de actualidad como lo son **EMILS y EMAR**.



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1) (a) Wardell, E., Zuckerman O., *Review Inorganic Reactions and Methods*, Vol 11 VCH, New York, (1988), 44-107.; (b) Grignard, R., *Reactions of Nonmetallic Substance*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, (1954), 107.
- 2) Shapiro, H., Heat, W.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, (1967), 5734.
- 3) Edward, D.E., Ho, P.T., *Can. J. Chem.* **55**, (1977), 371.
- 4) Bettioni, J.P., Capman, M.L., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969), 976
- 5) Ariens, J.P., Simonis A.M., *Molecular Pharmacology*, Academic Press: New York, **1**, (1964), 132.
- 6) Wakfield, B.J., *The Chemistry of Organolithium Compounds*, Pergamon-Press, Oxford, (1974), 72.
- 7) Brown, T.L., *Pure Appl. Chem.*, **23**, (1970), 458.
- 8) Gilman, H., Wilkinson P.D., Meyers C.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, (1923), 150.
- 9) Ziegler, K., Grosman F., Shaffer O., *Ann.* **473**, (1929), 150.
- 10) Gilman, H., Haubein A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, (1944), 1515.
- 11) Gilman, H., Gartledge F.K., *J. Organomet. Chem.*, **2**, (1964), 447.
- 12) Collins, P.F. Kamienski C.W., Esmay D.L., *Analytic. Chem.*, **33**, (1961), 468.
- 13) Eppley, R.L., Dixon J.A., *J. Organomet. Chem.*, **8**, (1967).
- 14) Watson, S.C., Eastman J.F., *J. Organomet. Chem.*, **9**, (1967), 165.
- 15) Kofron, W.G., Baclawski L.M., *J. Org. Chem.*, **41**, (1976), 1849.
- 16) Winkle, M.R., Lasinger J.H., Ronald R.C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1980), 87.
- 17) Lipton, M.F., Sorensen C.M., Sadler A.C., *J. Organomet. Chem.*, **186**, (1980), 55-58.

- 18) Shapiro, R.H., *Org. Reactions*, **23**, (1976), 98.
- 19) Shapiro, R.H., Lipton M.F., Kolonko K.J., *Tetrahedron Lett.*, (1975), 811.
- 20) Lipton, M.F., Shapiro R.H., *J. Org. Chem.*, **43**, (1978), 1409.
- 21) Bergbreiter, D.E., Pendergras E., *J. Org. Chem.*, **46**, (1981), 219.
- 22) Juaristi, R., Martinez R., Garcia R., *J. Org. Chem.*, **48**, (1983), 2603.
- 23) Miranda, R., Hernandez, A., Angeles E., Cabrera A., Salmon M., Joseph-Nathan P., *Analyst*, **1483**, (1990), 115.
- 24) Balas, L., Jhurry D., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **127**, (1990), 401.
- 25) Widdowson, D.A., *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, **326**, (1988), 595.
- 26) Holmes, J.D., Jones D.A., *J. Organomet. Chem.*, **4**, (1965), 324.
- 27) Davies, S.G., Bashiardes G., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A-326*, (1988), 619-631.
- 28) Top, S., Caro B., Jaouen G. *Tetrahedron Lett.*, (1978), 787.
- 29) Top, S., Jaouen G., *J. Org. Chem.*, **46**, (1981), 78.
- 30) Top, S., Jaouen G., Mcglinchey F., *J. Org. Commun.*, (1980), 1110.
- 31) Acampora, M., Cecon A., Farra M.D., *J. Chem. Soc., Perkins Trans. II*, (1977), 483.
- 32) Reetz, M.T., Sauerwald M., *Tetrahedron Lett.*, **24**, (1983), 2837.
- 33) Trahanovsky, R., Card R.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, (1972), 2897.
- 34) Cecon, A., *J. Organomet. Chem.*, **72**, (1974), 189.
- 35) Trahanovsky, R., and Card, R.J., *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, (1972), 2897.
- 36) Cecon, A., *J. Organomet. Chem.*, **72**, (1974), 189
- 37) Jaouen, G., Meyer A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975), 813.

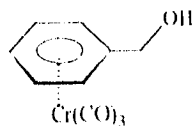
- 38) Nesmeyanov, A.N., Kolobova N.E., *Izd Akad. Nauk. Sr. Ser. Khim.*, (1969), 2665.
- 39) Boutonnet, J.C., Levisalles J., Rose-Munch F., *J. Organomet. Chem.*, **290**, (1985), 153.
- 40) Masters, N.F., Widdowson D.A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983), 955.
- 41) Fukui, M., Ikeda T., Oishi T., *Tetrahedron Lett.*, **23**, (1982), 1605.
- 42) Chavshow, M., Widdowson T., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, (1983), 3065.
- 43) Semmelhack, M.F., Clark G.R., Garcia J.L., *Tetrahedron*, **37**, (1981), 3957.
- 44) Semmelhack, M.F., Zask A., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, (1983), 2034.
- 45) Kündig, E.P., Desobry V., Simmons D.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, (1983), 6962.
- 46) Kündig, E.P., and Simmons D.P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983), 1320.
- 47) Semmelhack, M.F., Clark G.R., Garcia J.L., *Tetrahedron*, **37**, (1981), 3957.
- 48) Semmelhack, M.F., Clark G.R., Hall H.T., Farina R., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, (1979), 3535.
- 49) Boutonnet, J.C., Levisalles J., Normant J.M., Rose E., *J. Organomet. Chem.*, **255**, (1983), c21.
- 50) Semmelhack, M.F., Hall H.T., *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1974, 7092.
- 51) Gold, V. *Pure Appl. Chem.*, **51**, (1979), 1725.
- 52) Rose- Much, F., Rose E., Semra A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986), 1551.
- 53) Rose- Much, F., Rose E., Semra A., Jeannin Y., Robert F., *J. Organomet. Chem.* **353**, (1988), 53.
- 54) Rose- Much, F., Rose E., Semra A., Bois C., *J. Organomet. Chem.*, **363**, (1989), 103.
- 55) Rose- Much, F., Rose E., Semra A., *J. Organomet. Chem.*, **377**, (1989), c9.

- 56) Rose- Much, F., Rose E., Semra A., Knobler C., *J. Organomet. Chem.*, **363**, (1989), 297.
- 57) Rose- Much, F., Rose E., and Semra A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1986), 1108.
- 58) Boutonnet, J.C., Rose-Much F., Rose E., Semra A., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1987), 640.
- 59) Davies, G., Bromley L., Goodfellow C., *J. Chem. Soc. Perkin I*, (1986), 192.
- 60) Davies, G., Timothy J., Donohoe, J., *Pure & Appl. Chem.*, **64**, (1992), 379.

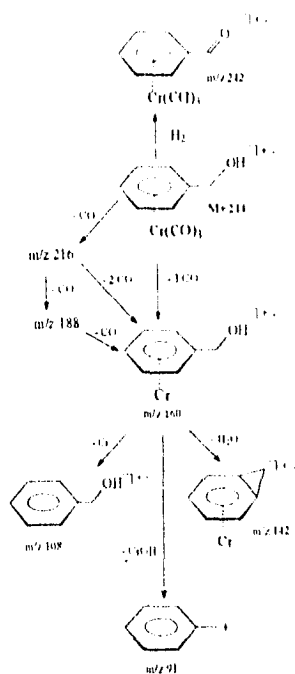
**APENDICE A
TABLAS
Y
PATRONES DE
FRAGMENTACION
DE
ESPECTROMETRIA
DE MASAS**

Tabla 3.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de 1 investigado por :

EMIF	EMIQ	EMFAB
m/z (% ar)	m/z (% ar)	m/z (% ar)
	245 (52)	
	[M+1] ⁺	
244 (37)	244 (100)	244 (98)
M ⁺⁺		
242 (3)	242 (14)	242 (10)
[M-H] ₂ ⁺⁺		
	228 (45)	
227 (2)	227 (100)	227 (14)
216 (2)	-	-
[M-CO] ⁺⁺		
188 (8)	188 (14)	188 (100)
[M-(CO) ₂] ⁺⁺		
161 (19)	161 (39)	161 (12)
160 (100)	160 (6)	160 (42.5)
[M-(CO) ₃] ⁺⁺		
143 (4)	143 (6)	143 (5)
142 (14)		142 (3)
[160-H ₂ O] ⁺⁺		
108 (3)	108 (3)	108 (6)
107 (3)	107 (11)	107 (23)
91 (55)	91 (32)	91 (87)



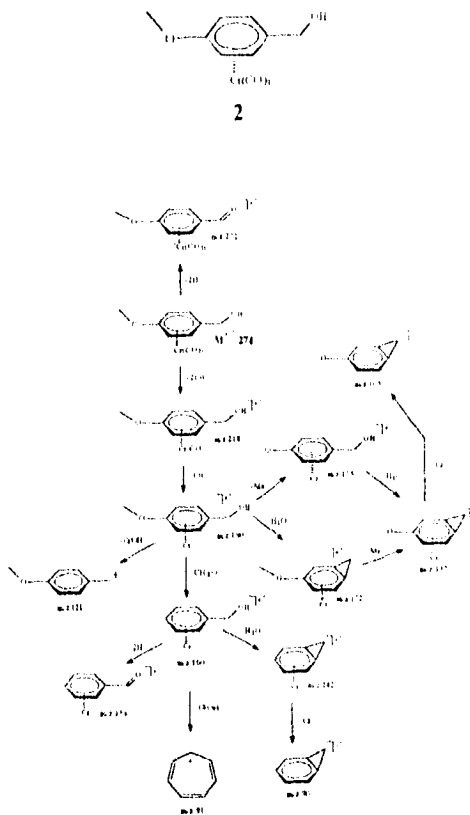
1



Patrón de Fragmentación del tricarbonyl (*n*^h-fenil metanol) de Cr(0). Ruta investigada y confirmada por EMLS, EMAR.

Tabla 4.- Selección de iones moleculares y iones fragmento de 2 investigado por :

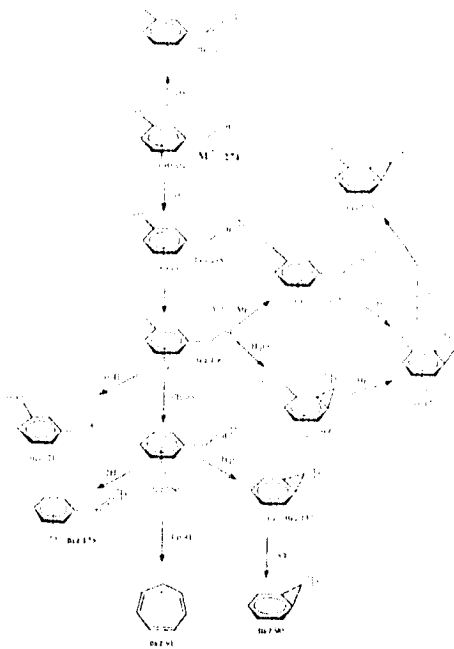
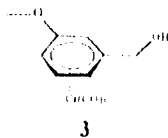
EMIE m/z (% ar)	EMIQ m/z (% ar)	EMFAB m/z (% ar)
	275(69)	
	[M+1]	
274 (38)	274 (75)	274 (82)
M ⁺ *		
272 (5)	272 (7)	272 (5)
[M-H ₂] ⁺ **		
257 (2)	257 (100)	257 (10)
[M-OH] ⁺		
218(14)	218(13)	218(65)
[M-(CO) ₂] ⁺ **		
		201 (5)
		[H-56-17] ⁺
191(12)	191 (28)	191(10)
190 (53)	190 (4)	190 (38)
[M-(CO)] ⁺ **		
175 (8)		175 (7)
	173(4)	
172(3)		172(5)
		[M-(CO) ₂ -H ₂ O] ⁺
160 (45)		160(3)
158(23)		158(5)
157 (24)	157 (2)	157(3)
		154 (76)
138 (5)	138 (15)	138 (45)
	137 (33)	137 (27)
		136 (55)
129 (7)		
121 (100)	121 (77)	121 (100)
105(3)	105(3)	105(7)
91(5)	91(2)	91(11)



Patrón de Fragmentación del tricarbnil (*n*⁶ *para*-metoxi-fenil metanol) de Cr(0). Ruta investigada y confirmada por EMLS, EMAR.

Tabla 5.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de 3 investigado por:

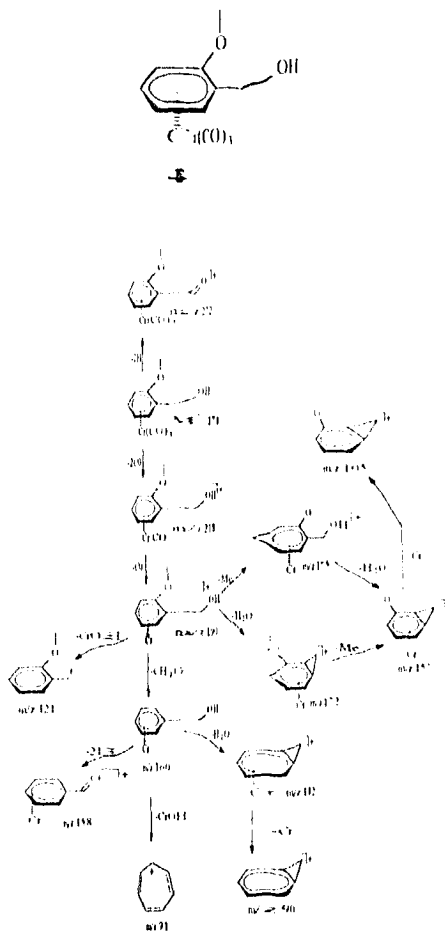
EMIE	EMIQ	EMFAB
m/z (% ar)	m/z (% ar)	m/z (% ar)
	275(100)	
	[M+H] ⁺	
274 (33)	274 (100)	274 (100)
M ⁺⁺		
	273(15)	
	[M-H] ⁺	
272 (3)	272 (15)	272 (6)
[M-H] ₂ ⁺⁺		
257 (3)	257 (38)	257 (6)
[M-OH] ⁺		
	229(14)	229(5)
	[M-CO-OH]	
218 (10)	218 (8)	218 (89)
[M-(CO) ₂] ⁺⁺		
	201(22) M-	201 (5)
	(CO) ₂ -H] ⁺	
191(20)	191(42)	191(13)
190 (100)	190(7)	190 (53)
[M-(CO) ₂] ⁺⁺		
175 (8)		175 (7)
173(3)	173(4)	173(4) [M-
		(CO) ₂ -OH] ⁺
172(10)		172(3)
160(10)		160(5)
158(10)		158(8)
157(10)	157 (5)	157(4)
		154 (40)
142(5)		142(4)
	139(20)	139(5)
138 (5)	138 (9)	138 (13)
	137 (33)	137 (24)
	136(3)	136 (34)
121 (19)	121 (68)	121 (62)
91(7)		91(13)
		90(15)



Patron de Fragmentación del tricarbonil (*n*^o meta-metoxi-fenil metanol) de Cr(0). Ruta investigada y confirmada por EMIS, EMAR.

Tabla 6.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de 4 investigado por :

EMIE m/z (% ar)	EMIQ m/z (% ar)	EMF-AB m/z (% ar)
	275 (20)	
	[M·H] ⁺	
274 (-17)	274 (62)	274 (-49)
M ⁺		
272 (3)	272 (7)	272 (5)
[M-H] ₂ ⁺		
	258(3.2)	258(5)
257(3)	257 (1.00)	257 (1.0)
[M-OH] ⁺		
	229(1.4)	229(5)
	[M-CO-OH]	
218 (200)	218 (1.2)	218 (81)
[M(CO) ₂] ⁺		
	201(3.8) [M-	201 (1.0)
	(CO)-OH] ⁺	
	191(4.2)	191(1.3)
190 (20)	190(3.9)	190 (5.7)
[M(CO) ₃] ⁺		
175 (23)	175(3)	175 (6)
		[M(CO) ₃ -CH ₃] ⁺
		172(3)
172(10)		160(5)
160(8)		157(7)
157(75)	157 (5)	151(2.5)
		154 (2.5)
142(5)		142(5)
138 (5)	138 (5)	138 (1.0)
	137 (1.9)	137(2.2)
		136 (3.4)
121 (15)	121 (3.9)	121 (1.00)
109(3)	109(9)	109(2.9)
107(2)	107(3)	107(3.4)
105(5)		105(4.9)
		95(4.9)
		93(5.8)
91(33)		91(7.3)



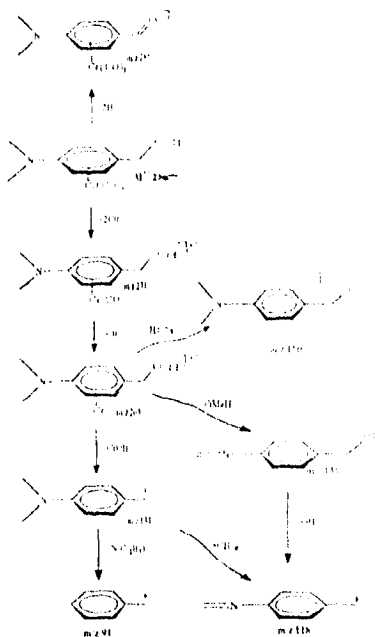
Esquema 4.- Patron de Fragmentación del tricarboxil (*o*-metoxi-fenil metanol) de Cr(0). Ruta investigada y confirmada por EMIS. EMAR.



5

Tabla 7.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de 5 investigado por:

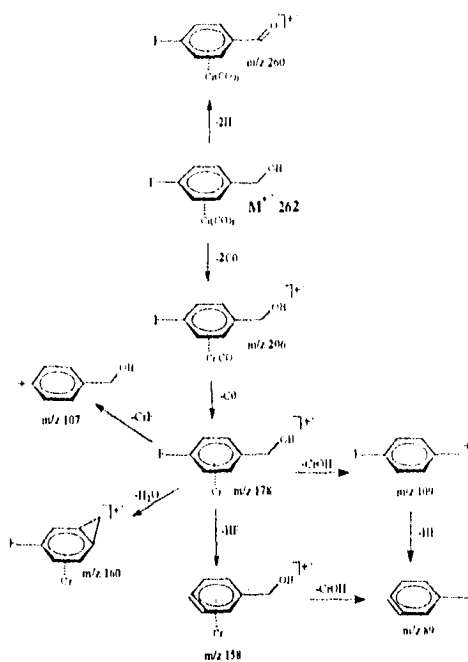
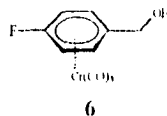
EMIE m/z (% ar)	EMIQ m/z (% ar)	EMFAB m/z (% ar)
	288() [M+1] ⁺	
287(15)M ⁺	287(40)	287(27)
285(3)	285(5)	285(3)
	270(44)	270(3)
	[M-OH] ⁺	
231(9)	231(5)	231(20)
	214(9) [M-(CO) ₂ -OH]	
204(3)	204(13)	204(3)
203(12)	203(4)	203(12)
	186(6) [M-(CO) ₂ -OH]	
	152(20)	152(5)
151(3)	151(20)	151(10)
150(3)	150(38)	150(13)
149(5)	149(4)	149(4)
134(100)	134(100)	134(100)
118(9)		118(5)
91(6)	91(9)	91(12)



Patrón de Fragmentación del tricarbonyl (*n*⁶ para-N,N-dimetil-fenil metanol) de Cr(0). Ruta investigada y confirmada por EMIS, EMAR.

Tabla 8.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de 6 investigado por :

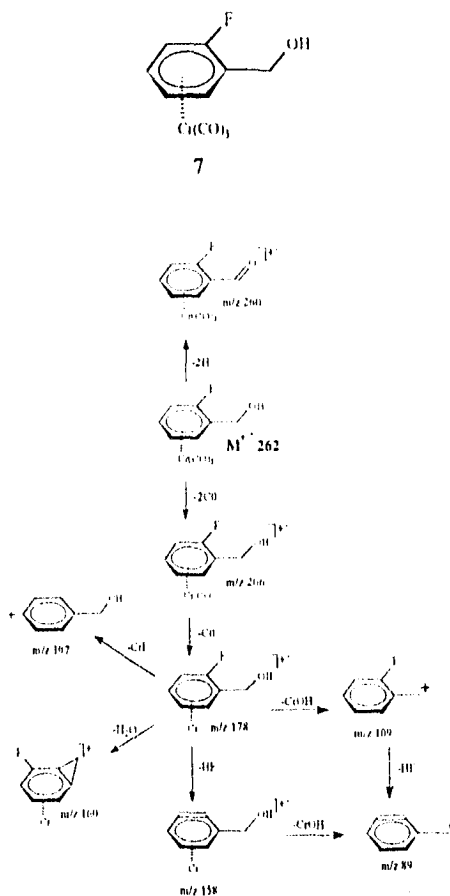
EMIE	EMIQ	EMFAB
m/z (% ar)	m/z (% ar)	m/z (% ar)
	263(40)	
	[M+] ⁺	
262 (57)	262(100)	262(84)
M ⁺		
260(4)	260(11)	260(6)
[M-H] ₂ ⁺		
	245(100)	245(13)
	[M-OH] ⁺	
	243(15)	
206(24)	206(20)	206(100)
[M-(CO) ₂] ⁺		
204(3)	204(3)	204(12)
	189(34)	189(12)
179(19)	179(50)	179(9)
178(85)	178(5)	178(35)
[M-(CO) ₃] ⁺		
158(100)		158(10)
[M-(CO) ₃ -HF] ⁺		
		154(83)
125(3)	125(14)	125(3)
109(32)	109(44)	109(44)
107(68)	107(4)	107(24)
89(33)	89(2)	89(21)



Esquema 5.- Patron de Fragmentación del tricarbonil (*n*⁶ para-fluor-fenil metanol) de Cr(0). Ruta investigada y confirmada por EMLS, EMAR.

Tabla 9.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de 7 investigado por :

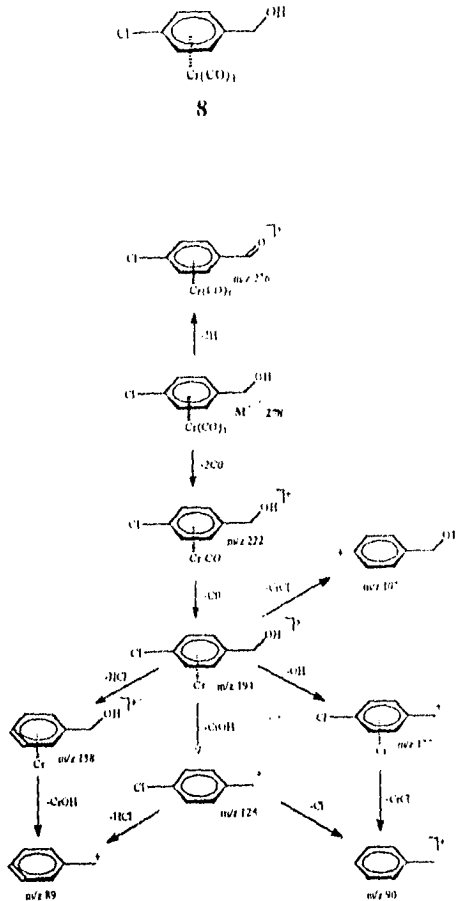
EMIE	EMIQ	EMFAB
m/z (% ar)	m/z (% ar)	m/z (% ar)
	263(10)	
	[M+1] ⁺	
262 (58)	262(44)	262(17)
M ⁺		
260(6)	260(7)	260(3)
[M-H ₂] ⁺		
	245(100)	245(7)
	[M-OH] ⁺	
	243(6)	243(3)
234(7)	234(8)	234(8)
[M-(CO)] ⁺		
206(22)	206(9)	206(27)
[M-(CO) ₂] ⁺		
204(4)	204(3)	204(6)
	189(17)	189(8)
179(21)	179(21)	179(3)
178(100)	178(7)	178(15)
[M-(CO) ₃] ⁺		
158(54)		158(7)
[M-(CO) ₃ -HF] ⁺		
125(3)	125(23)	125(14)
109(32)	109(82)	109(100)
107(10)	107(7)	107(14)
89(40)	89(3)	89(14)



Esquema 6.- Patrón de Fragmentación del tricarbonyl (*n*⁶ *ortho*-fluor-fenil metanol) de Cr(0). Ruta investigada y confirmada por EMLS, EMAR.

Tabla 10.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de 8 investigado por :

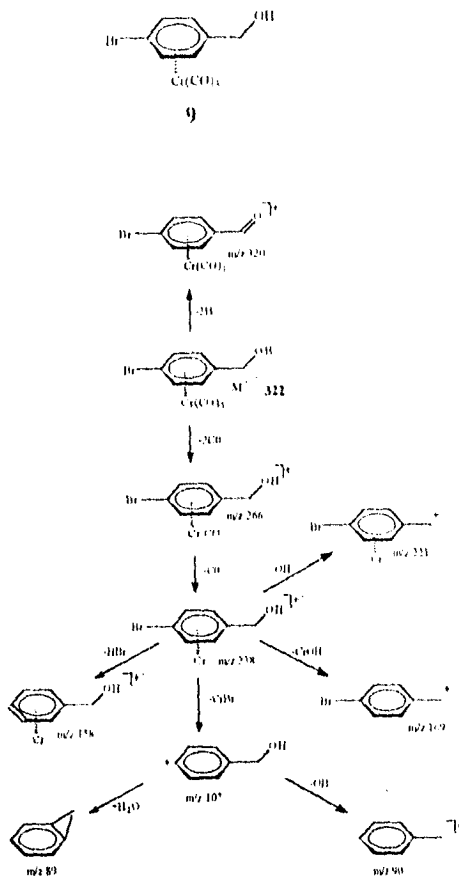
EMIE m/z (% ar)	EMIQ m/z (% ar)	EMFAB m/z (% ar)
280 (8)	280(27)	280(13)
[M+2] ⁺⁺	279(30)	
	[M+1] ⁺	
278(24)	278(70)	278(40)
M ⁺		
276(3)	276(2)	276(2)
[M-H ₂] ⁺		
	263(35)	263(3)
261(3)	261(100)	261(6)
[M-OH] ⁺		
	235(7)	
	233(18)	
	179(21)	
224(3)	224(12)	224(17)
[M+2(CO) ₂] ⁺⁺		
222(12)	222(32)	222(44)
[M-(CO) ₂] ⁺⁺		
	197(10)	
196(10)	196(7)	196(7)
195(5)	195(29)	195(3)
194(30)	194(18)	194(19)
[M-(CO) ₃] ⁺⁺		
158(29)		
[M-(CO) ₂ -HCl] ⁺⁺		
125(10)	125(40)	125(100)
[M-(CO)-CrOH] ⁺⁺		
107(100)	107(20)	107(25)
[M-(CO)-CrCl] ⁺⁺		
89(21)	89(3)	89(33)



Patron de Fragmentación del tricarbonyl (n^0 *para*-cloro-fenil metanol) de Cr(0). Ruta investigada y confirmada por EIMS, EMAR.

Tabla 11.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de **9** investigado por :

EMIE m/z (% ar)	EMIQ m/z (% ar)	EMFAB m/z (% ar)
324(28)	324(98) [M+2] ⁺⁺	324(18)
	323() [M+1] ⁺	
322(29) M ⁺⁺	322(100)	322(20)
320(4) [M-H] ₂ ⁺⁺	320(10)	320(3)
	307(82) [M+2-OH] ⁺	307(7)
	305(86)	305(3)
	279(17)	
	277(15)	
266(8) [M-(CO)] ₂ ⁺⁺	266(37)	266(22)
	244(55)	
241(10)	241(38)	241(3)
240(35)	240(20)	240(8)
239(10)	239(40)	239(3)
238(36) [M-(CO)] ₃ ⁺⁺	238(20)	238(10)
	223(25)	
	221(27)	
169(4)	169(54)	169(13)
159(6)	159(25)	159(6)
158(21) [M-(CO)] ₂ ⁺ HBr] ⁺⁺	158(3)	158(4)
107(10)	107(7)	107(14)
91(5)	91(29)	91(36)
90(34)	90(6)	90(8)
89(25)	89(6)	89(8)
	69(100)	



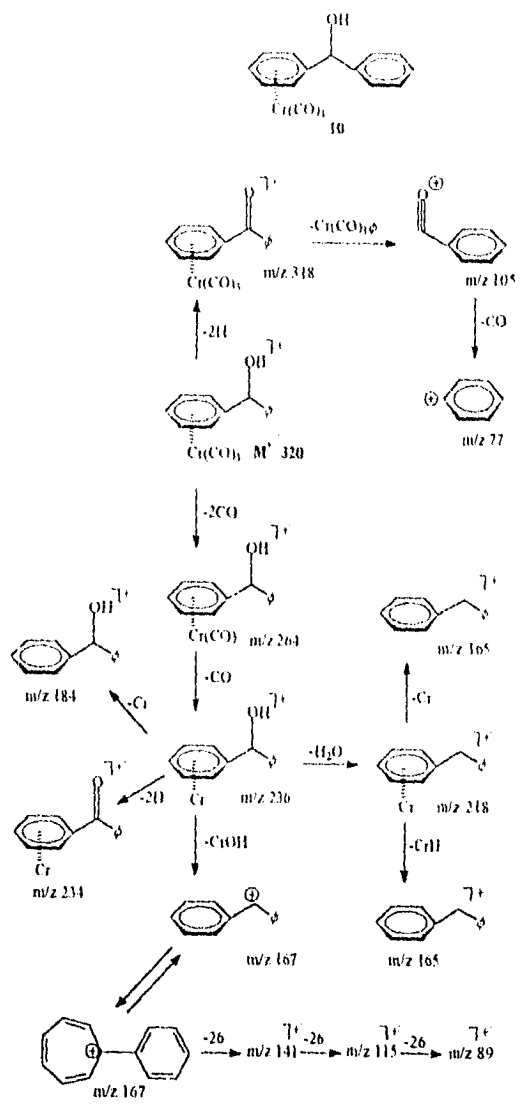
Patron de Fragmentación del tricarbonyl (*n*⁶ *para*-bromo-fenil metanol) de Cr(0). Ruta investigada y confirmada por EMLS, EMAR.

Tabla 12.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de 10 investigado por :

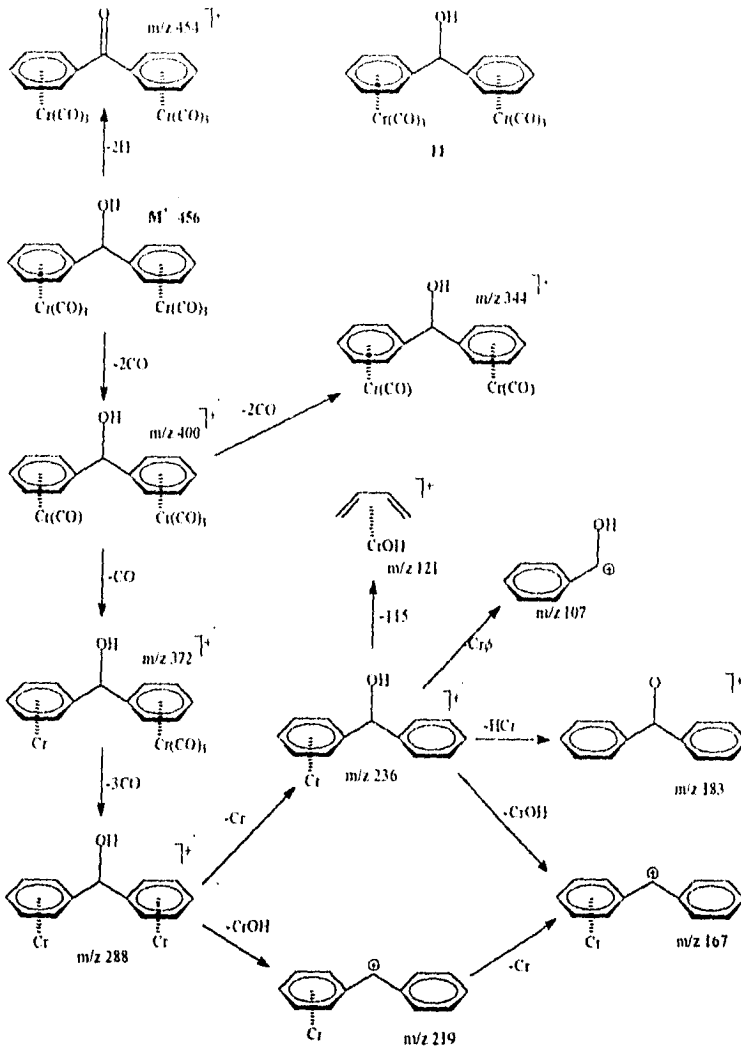
EMIE m/z (% ar)	EMIQ m/z (% ar)	EMFAB m/z (% ar)
	321() [M+1] ⁺	
320(32) M ⁺	320(100)	320(68)
318(3) [M-2H] ⁺	318(5)	318(4)
	303(100) [M-OH] ⁺	303(24)
264(13) [M-(CO) ₂] ⁺	264(6)	264(65)
	247(28) [M-(CO) ₂ -OH] ⁺	247(17)
237(27)	237(28)	237(27)
236(100) [M-(CO) ₃] ⁺	236(20)	236(99)
219(7) [M-(CO) ₂ -OH] ⁺	219(16)	219(25)
218(21) [M-(CO) ₂ -H ₂ O] ⁺		
184 (3)	183(13)	183(4)
167(88) [M-(CO) ₂ -CrOH] ⁺	167(69)	167(100)
166(15)		166(13)
165(39)		165(29)
152(22)		152(15)
		136(17)
		120(17)
115(4)		115(4)
	107(34)	107(8)
105(4)		105(8)

Tabla 13.-Selección de iones moleculares y iones fragmento de 11 investigado por :

EMIE m/z (% ar)	EMIQ m/z (% ar)	EMFAB m/z (% ar)
	457() [M+1] ⁺	
456(20) M ⁺	456(15)	456(11)
	455(18)	
454(3) [M-2] ⁺	454(3)	454(4)
	439(33) [M-OH] ⁺	439(3)
	411(5) [M-co-oh] ⁺	
400(3)	400(3)	
	372(12) [M-(CO) ₂] ⁺	372(18)
	355(16) [M-co ₂ -oh] ⁺	
344(6)	344(3)	
	320(2) [M-4CO] ⁺	320(4)
	319(23)	
	303(27)	307(26)
		289(12)
288(100)	288(5)	288(6)
286(17)	286(9)	
236(9)	236(15)	236(8)
	235(23)	
219(10)	219(22)	219(7)
	183(76)	
167(19)	167(100)	167(35)
165(10)	165(19)	165(10)
	154(3)	154(100)
	137(10)	137(54)
		136(68)
121(16)	121(4)	121(6)
120(6)	120(3)	120(19)
	107(91)	107(20)



Patrón de fragmentación de Tricarbonil-(n^6 - α -fenil-fenil metanol) de Cr(0).



Patrón de fragmentación de Tricarbonyl-(bis *n*⁶-Difenil metanol) de Cr(0).

APENDICE B

ESPECTROSCOPIA

EAIR

EMIE

RMN ¹H

RMN ¹³C

EMIQ

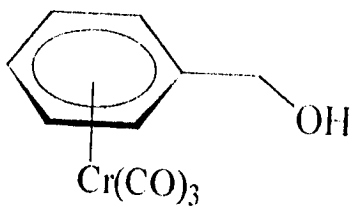
EMFAB

EMLS

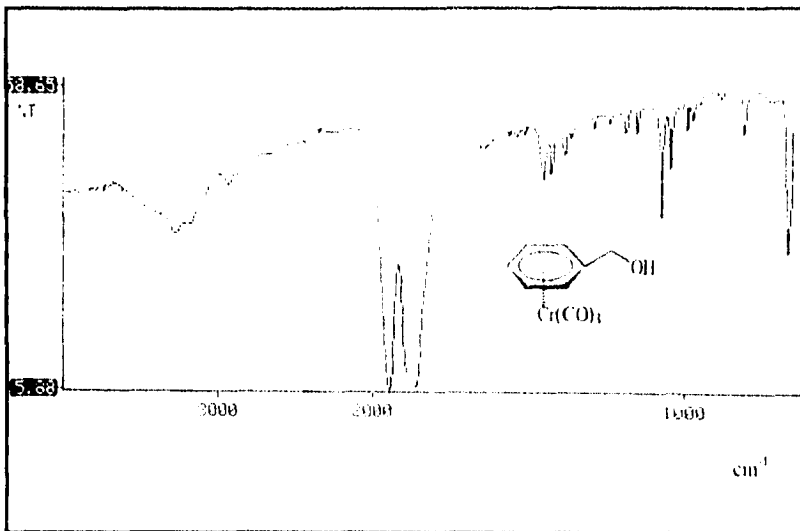
EMHR

**(PARA CADA COMPUESTO EN
BLOQUE)**

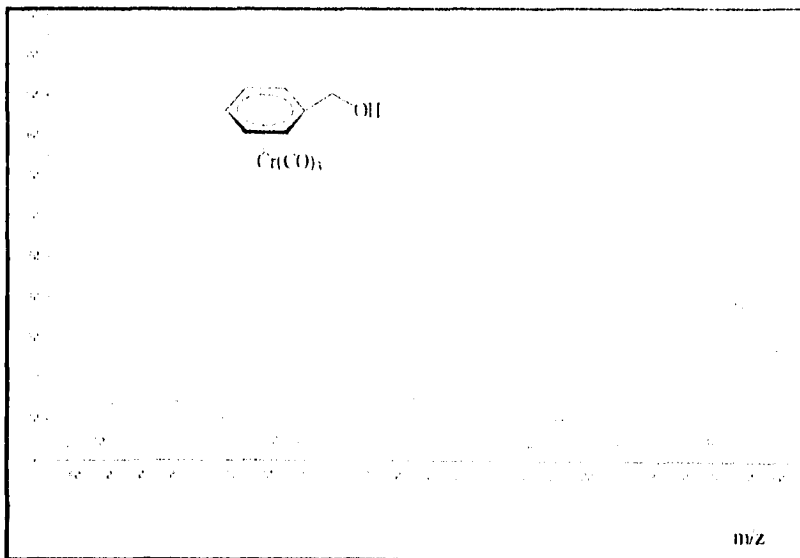
**Tricarbonil-
(n^o-fenil metanol) de
cromo (O)**



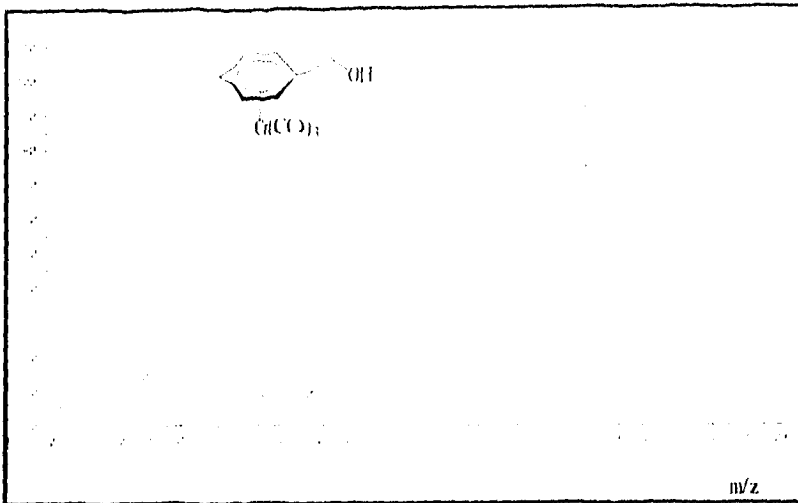
[1]



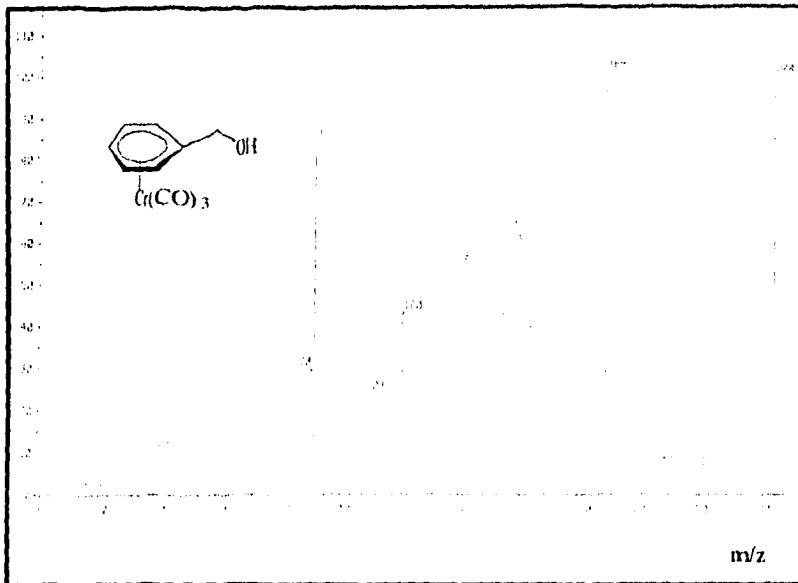
EAIR de Tricarbonil-(*p*-fenil metanol) de Cr (0) [1].



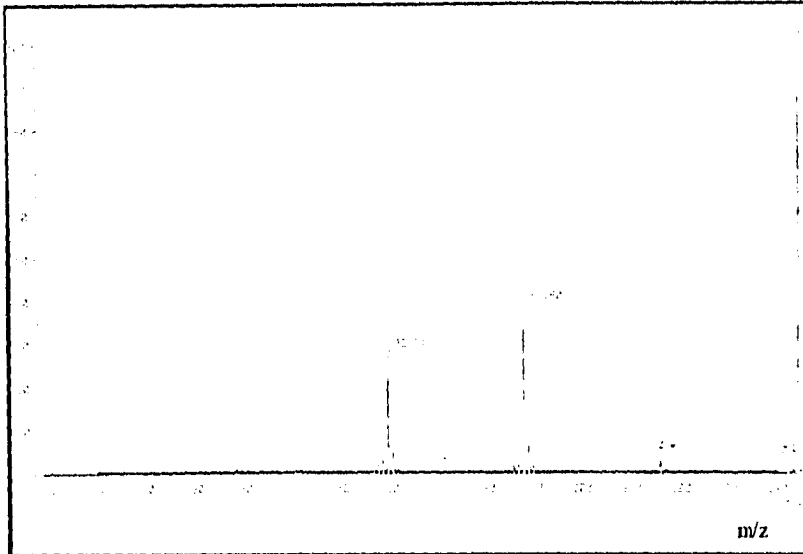
EMIE de Tricarbonil-(*p*-fenil metanol) de Cr (0) [1].



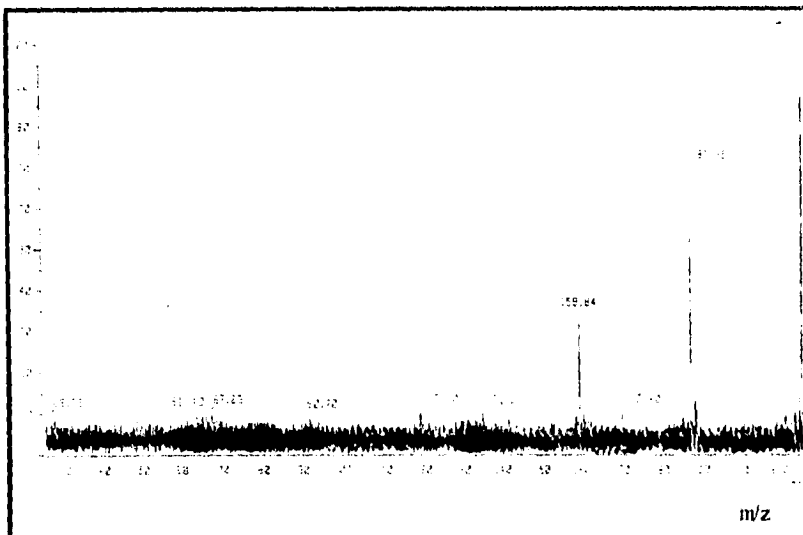
EMIQ de Tricarbonyl-(η^6 -fenil metanol) de Cr (0) [1].



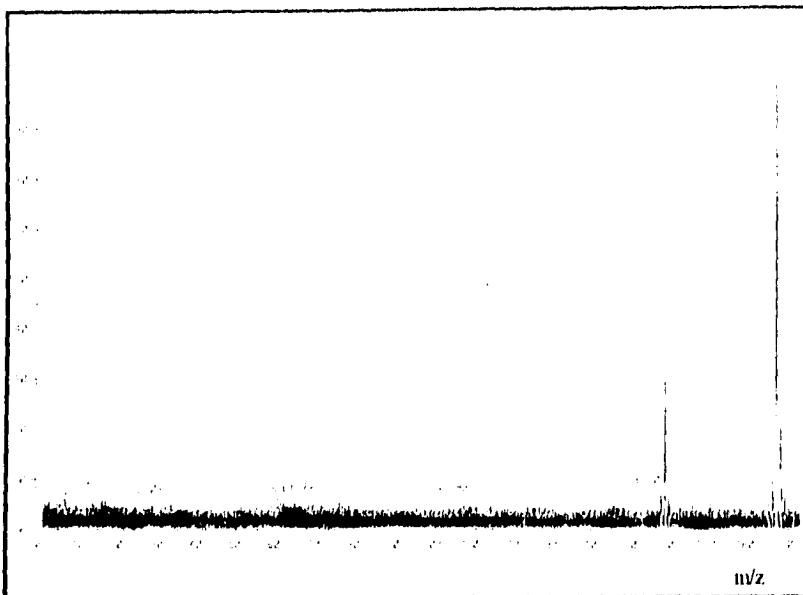
EMFAB de Tricarbonyl-(η^6 -fenil metanol) de Cr (0) [1].



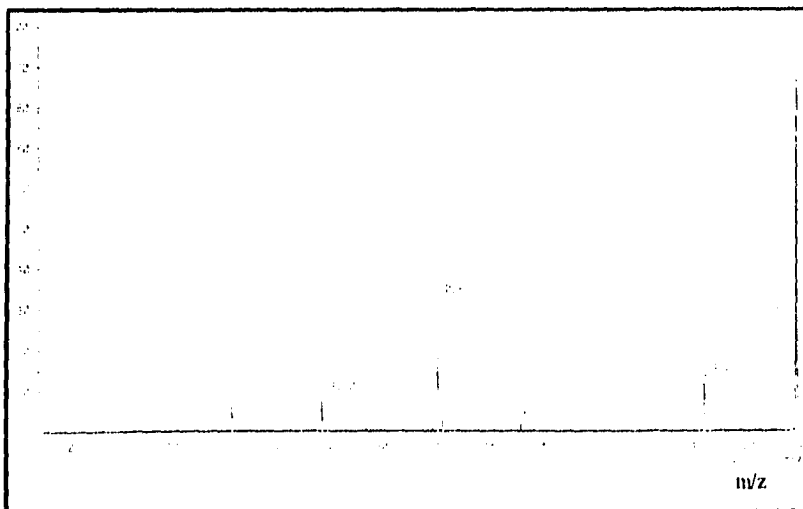
EMLS, m/z 244 de Tricarbonyl-(*n*⁶-fenil metanol) de Cr (0) [1].



EMLS, m/z 216 de Tricarbonyl-(*n*⁶-fenil metanol) de Cr (0) [1].



EMLS, m/z 187.86 de Tricarbonyl-(η^6 -fenil metanol) de Cr (0) [1].



EMLS, m/z 160.06 de Tricarbonyl-(η^6 -fenil metanol) de Cr (0) [1].

[Elemental Composition]

Data : FM160 Date : 23-Feb-96 17:59
 Sample: Dr-Rene-M
 Note : * *Alco (6)*
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+ HR
 RT : 0.00 min Scan#: 1
 Elements : C 14/0, 1H 15/0, O 8/0, Cr 2/1
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

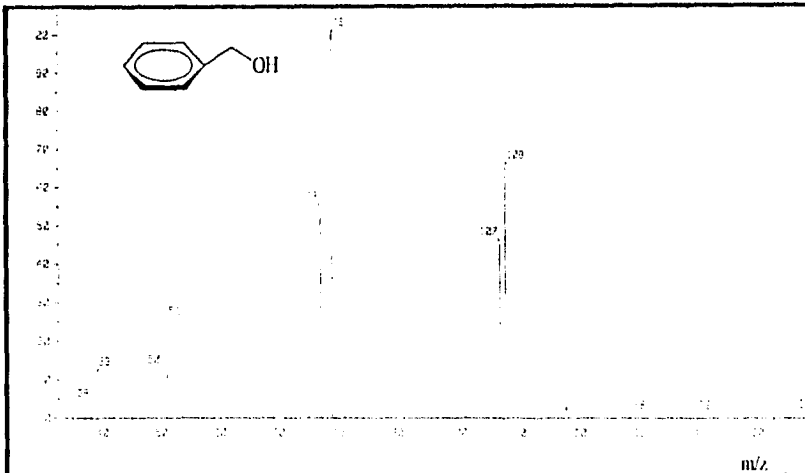
Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Error(ppm)	U.S.	C	1H	O	Cr
159.9984	38.7	159.9980	+2.3	4.5	7	8	1	1

[Elemental Composition]

Data : FM244 Date : 23-Feb-96 17:34
 Sample: Dr-Rene-M
 Note : * *Alco (6)*
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+ HR
 RT : 0.72 min Scan#: (2,3)
 Elements : C 14/0, 1H 15/0, O 8/0, Cr 2/0
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

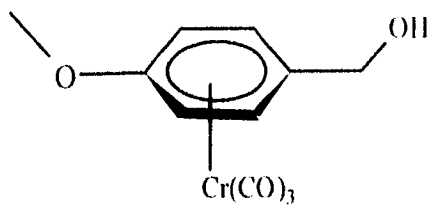
Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Error(ppm)	U.S.	C	1H	O	Cr
243.9826	100.0	243.9828	-0.9	7.5	10	8	4	1

EMAR (FAB), m/z 243.98 y 159.99 de Tricarbonil-(n⁶-fenil metanol) de Cr (0) [1].

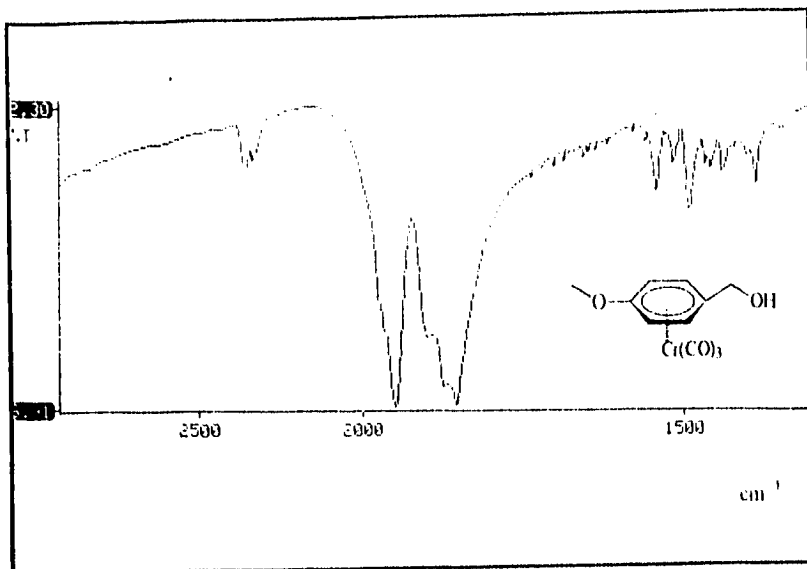


EMIE de fenil metanol.

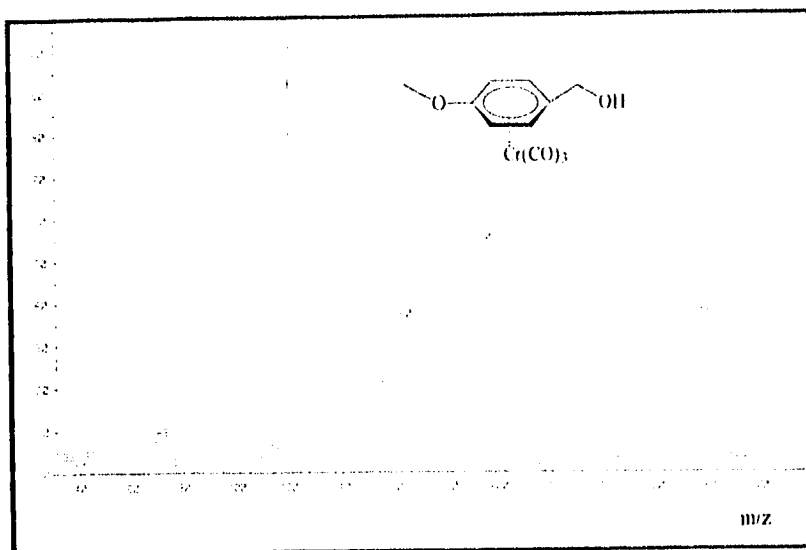
**Tricarbonil-
(*n*^o-*para*-metoxi-fenil
metanol) de cromo (O)**



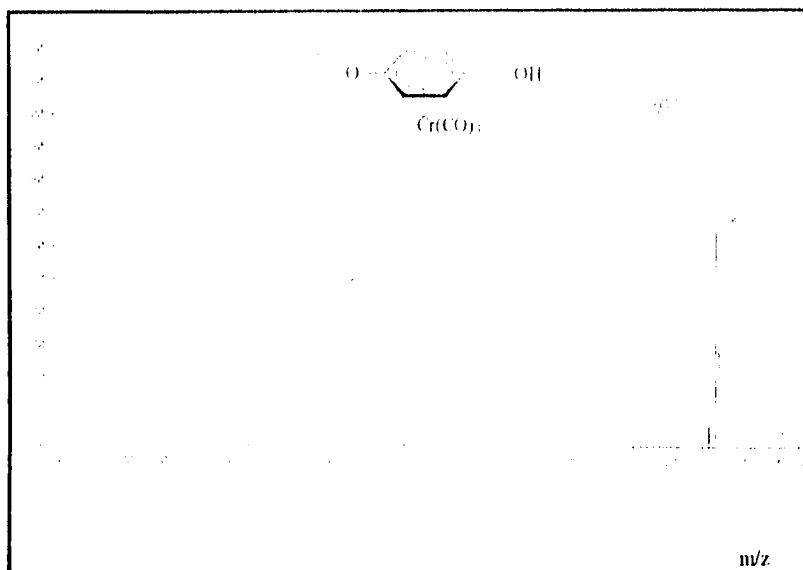
[2]



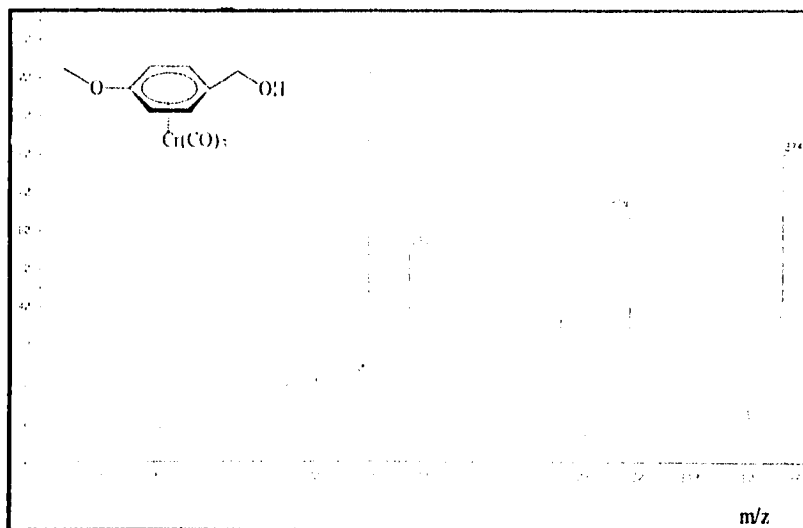
EAIR de Tricarbonyl-(*n*⁶-*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [2].



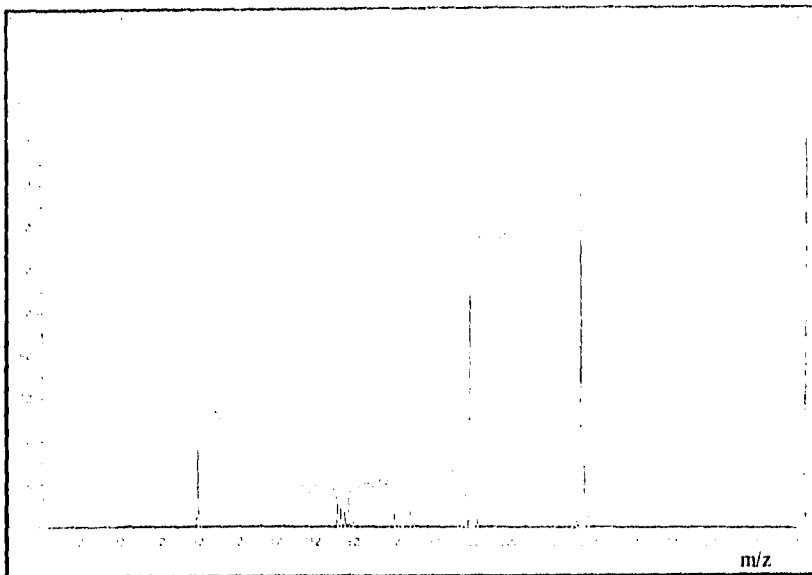
EMIE de Tricarbonyl-(*n*⁶-*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [2].



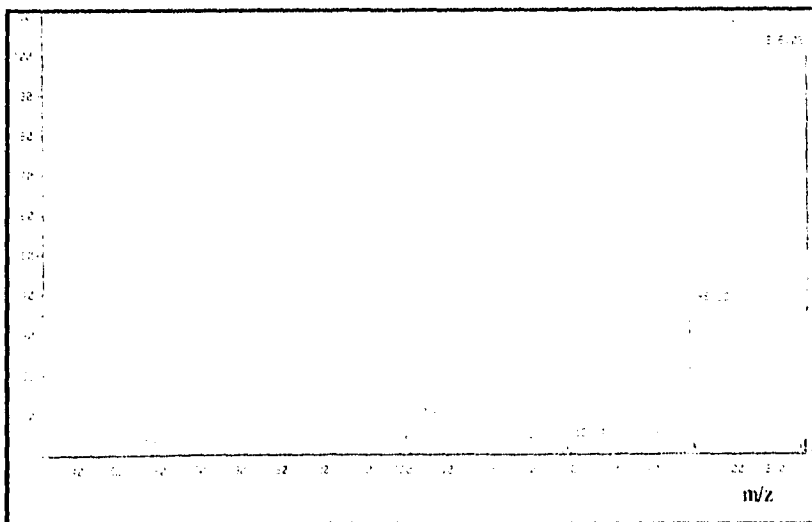
EMIQ de Tricarbonyl-(*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [2].



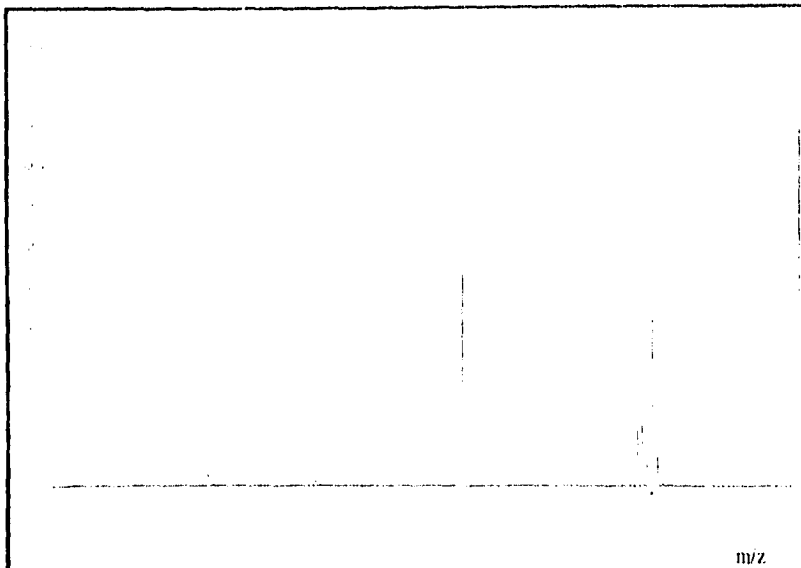
EMFAB de Tricarbonyl-(*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [2].



EMLS, m/z 274.27 de Tricarbonyl-(*n*⁶-*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [2].



EMLS, m/z 218.08 de Tricarbonyl-(*n*⁶-*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [2].



EMIS, m/z 190.02 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [2].

```

[ Elemental Composition ]
Data : PM274                               Date : 23-Feb-96 18:17
Sample: Dr-Rene-M.
Note : * p-Metoxi-fenil metanol
Inlet : Direct                               Ion Mode : FAB+
RT : 0.00 min                               Scan#: 1
Elements : C 15/0, 1H 12/0, O 8/0, Cr 2/0
Mass Tolerance : 10ppm, 5nmu if m/z < 500, 20nmu if m/z > 2000
Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

Observed m/z   Int%
273.9941      100.0
Estimated m/z  Error[ppm]  U.S.   C   1H   O   Cr
273.9933      +2.9         7.5   11  10   5   1

```

EMAR (FAB), m/z 273.99 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [2].

{ Elemental Composition }

Data : Pm190 Date : 23-Feb-96 18:59

Sample: Dr-Rene-M

Note : * r - M

Inlet : Direct Ion Mode : FAB+

RT : 2.59 min Scan# : 4

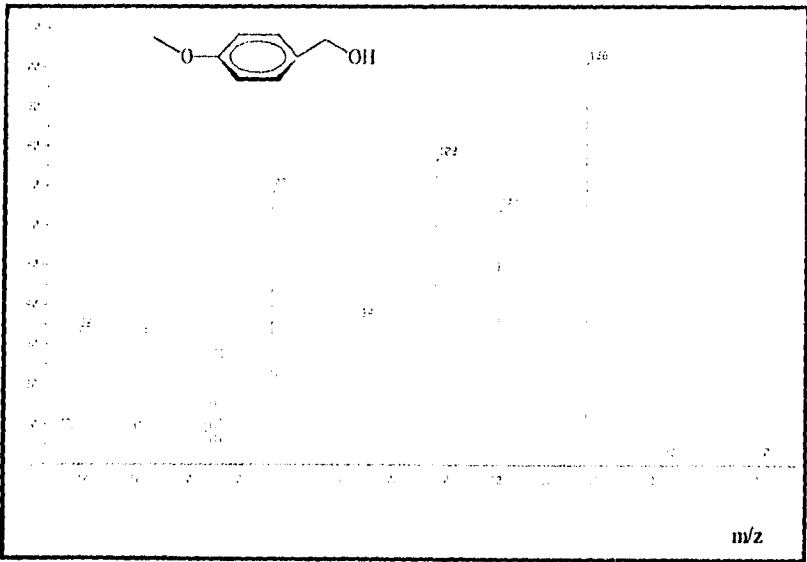
Elements : C 15/0, 1H 12/0, O 5/0, Cr 2/0

Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000

Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

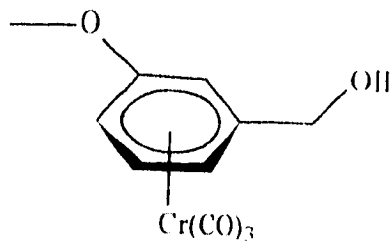
Observed m/z	Int%	Estimated m/z	Error(ppm)	U.S.	C	1H	O	Cr
190.0075	28.0	190.0086	-5.8	4.5	8	10	2	1

EMAR (FAB), m/z 190.00 de Tricarbonil-(*m*⁴-*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [2].

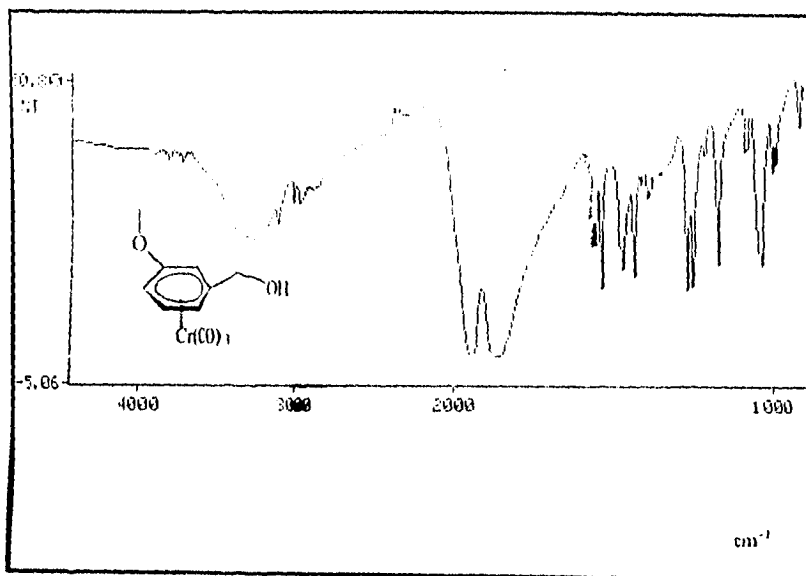


EMIE de *p*-metoxi fenil metanol

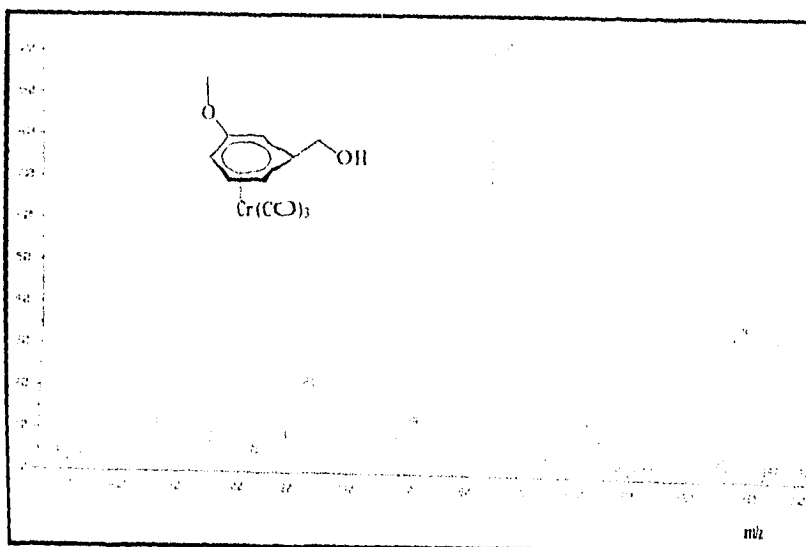
**Tricarbonil-
(*n*⁶-meta-metoxi-fenil
metanol) de cromo (0)**



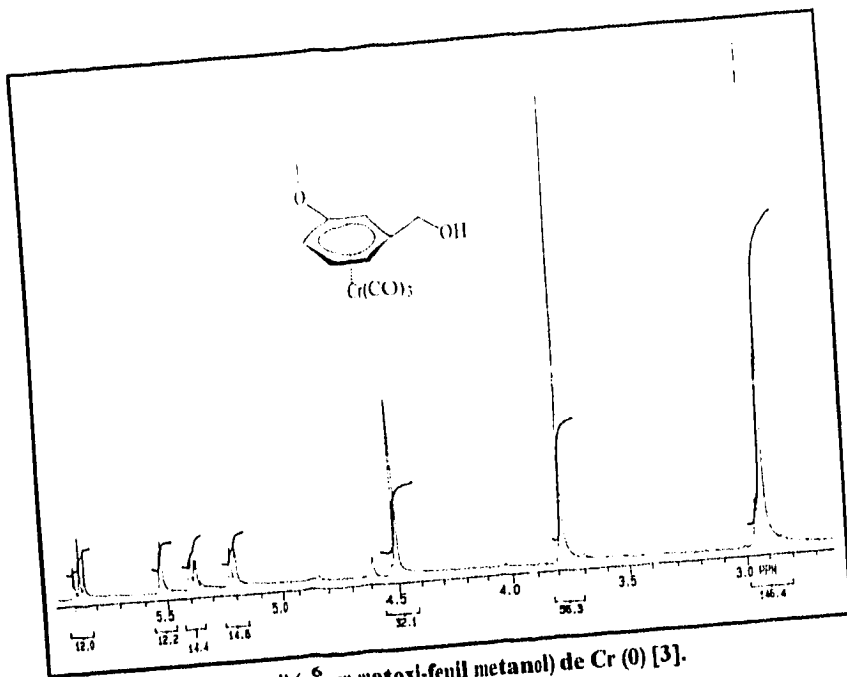
[3]



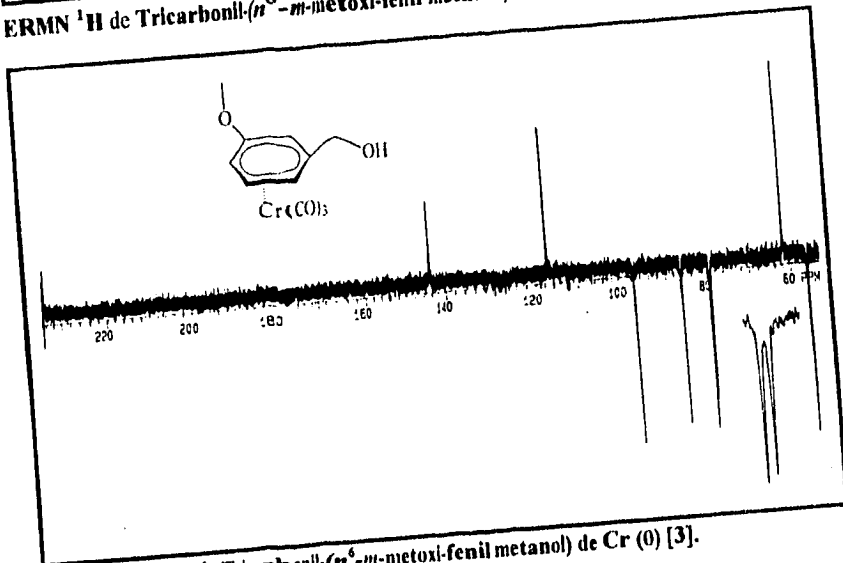
EAIR de Tricarbonil-(*p*-*m*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [3].



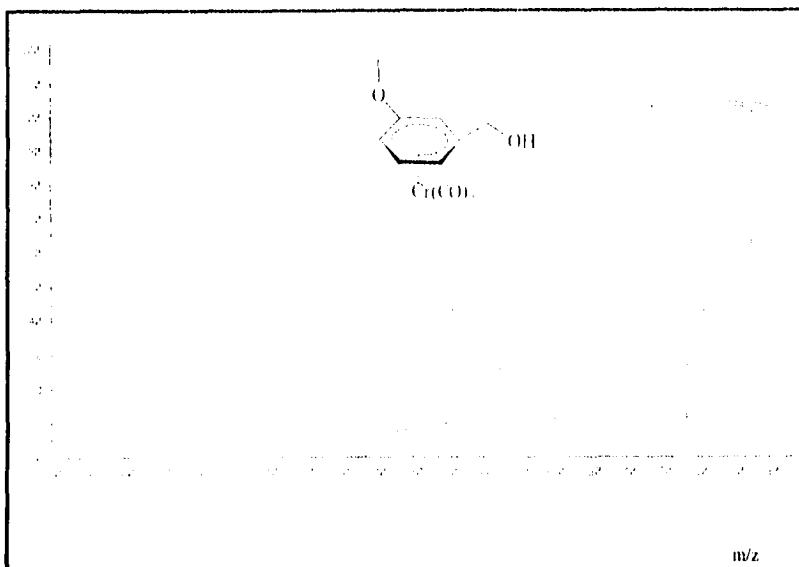
EMIE del Tricarbonil-(*p*-*m*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [3].



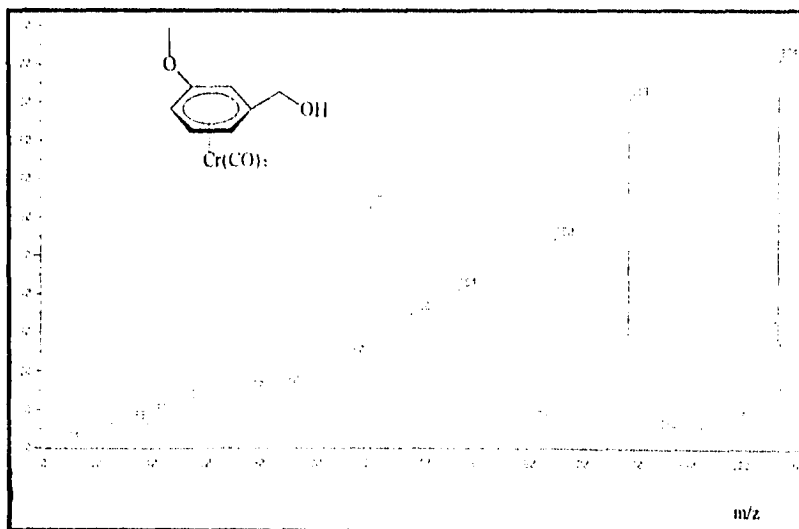
ERMN ^1H de Tricarbonyl-(η^6 -*m*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [3].



ERMN ^{13}C -APT de Tricarbonyl-(η^6 -*m*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [3].



EMIQ de Tricarbonil-(n^6 -*m*-metoxi-feuill metanol) de Cr (0) [3].



EMFAB de Tricarbonil-(n^6 -*m*-metoxi-feuill metanol) de Cr (0) [3].

[Elemental Composition]

Data : 274 Date : 08-Apr-96 12:46
Sample: m-MeO-274
Note : Dr-Rene-Miranda-R
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
RT : 2.65 min Scan#: (8,11)
Elements : C 12/8, H 10/4, O 6/3, Cr 1/0
Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 30.0

Observed m/z	Int%					
273.9930	100.0					
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H	O	Cr
273.9933	-1.1	7.5	11	10	5	1

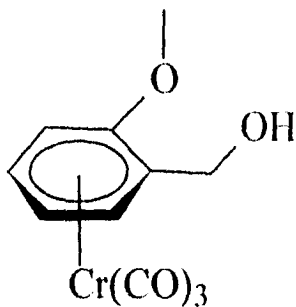
[Elemental Composition]

Data : 190 Date : 10-Apr-96 13:42
Sample: m-MeO-190
Note : Dr-Rene-Miranda-R
Inlet : Direct Ion Mode : EI+
RT : 1.40 min Scan#: (3,6)
Elements : C 12/6, H 10/4, O 5/1, Cr 1/0
Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 30.0

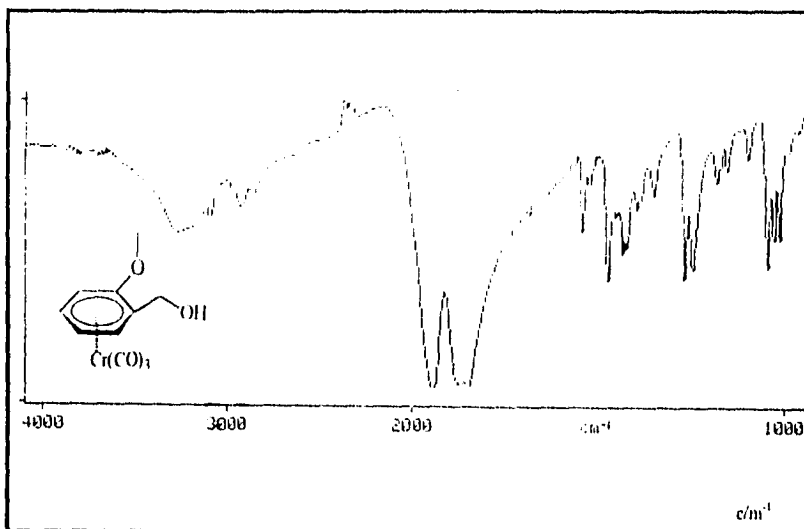
Observed m/z	Int%					
190.0077	100.0					
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H	O	Cr
190.0086	-4.5	4.5	8	10	2	1

EMAR (FAB), m/z 273.99 y 190.00 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [3].

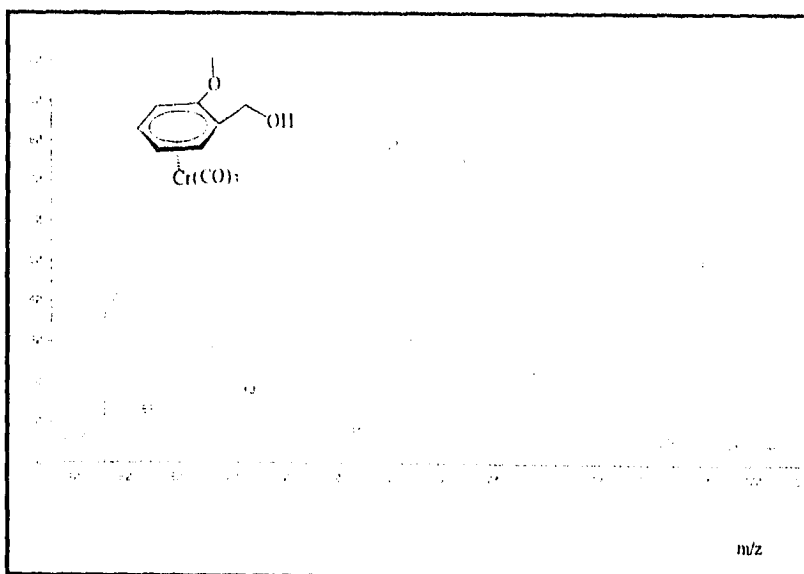
**Tricarbonil-
(n^o-orto-metoxi-fenil
metanol) de cromo (O)**



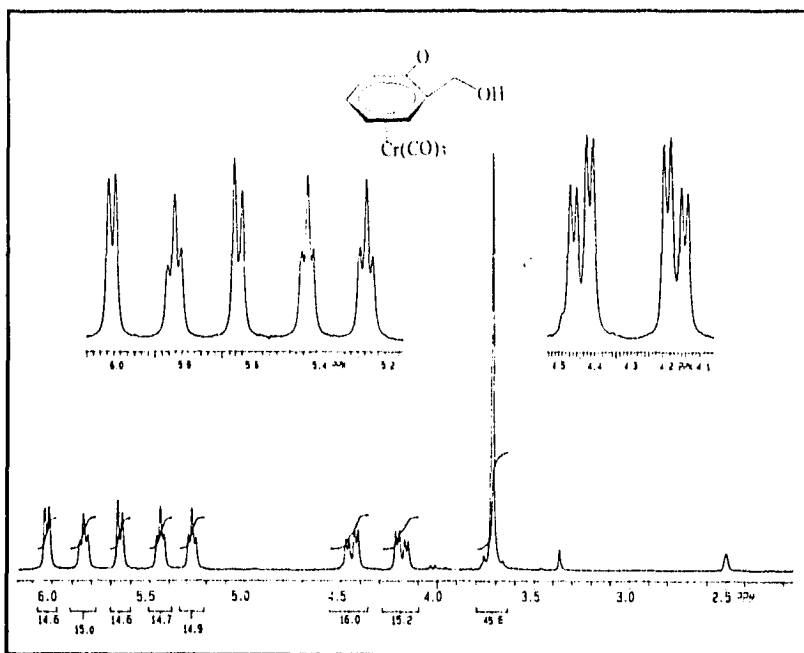
[4]



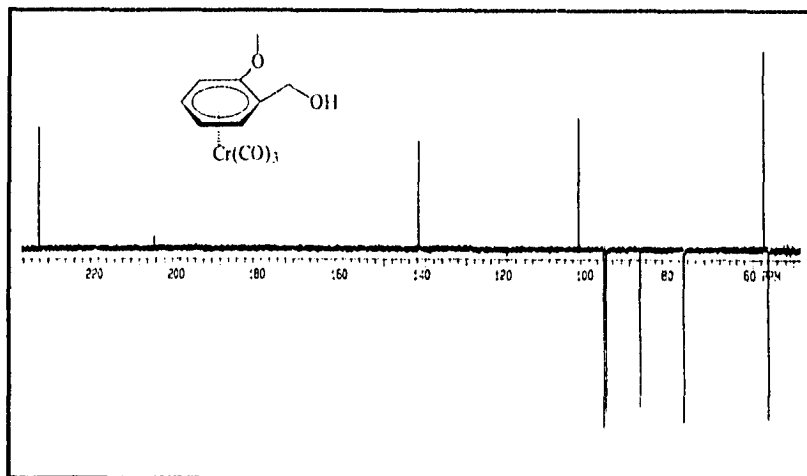
EAIR de Tricarbonil-(*o*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [4].



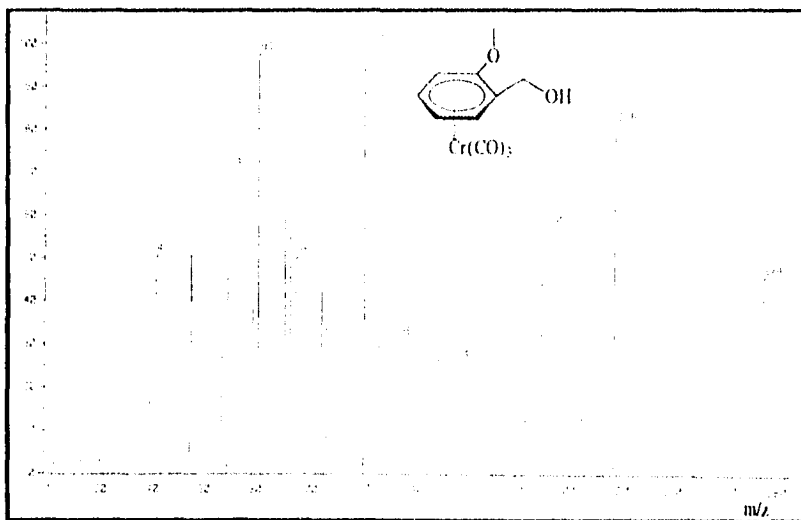
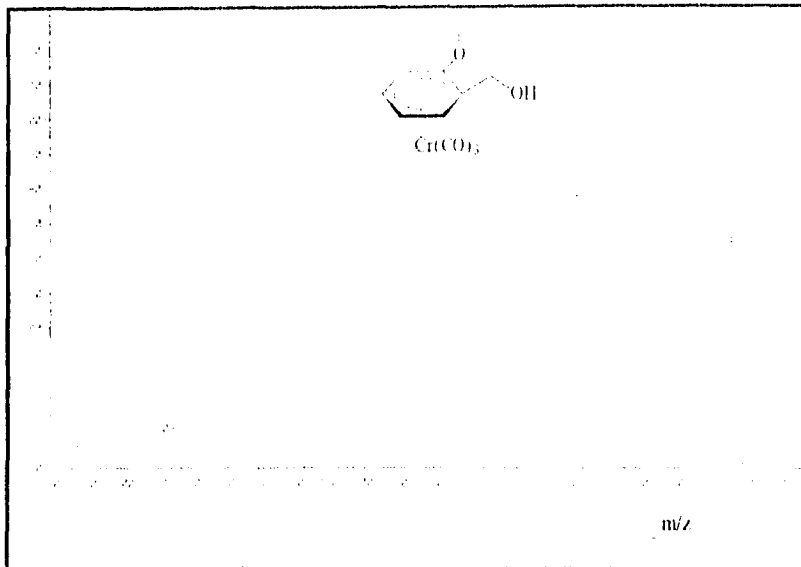
EMIE de Tricarbonil-(*o*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [4].

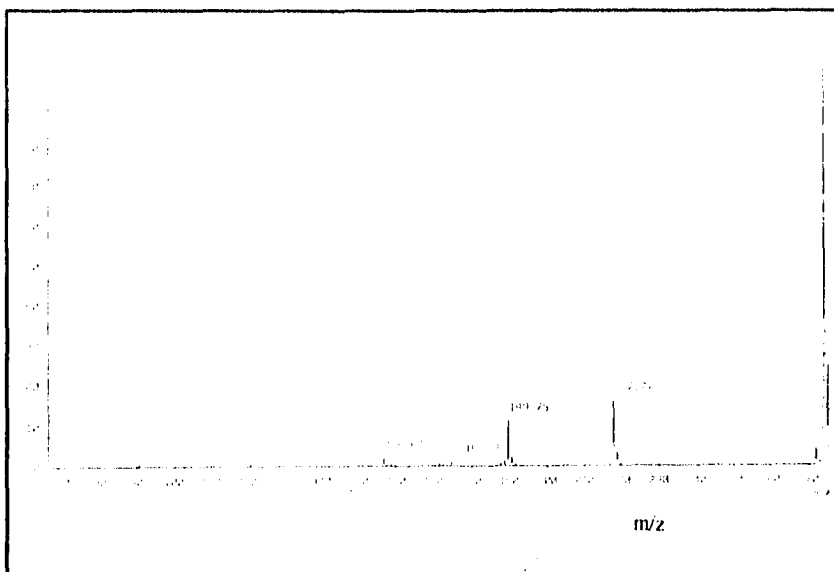


ERMN ^1H de Tricarbonyl-(n^6 -*o*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [4].

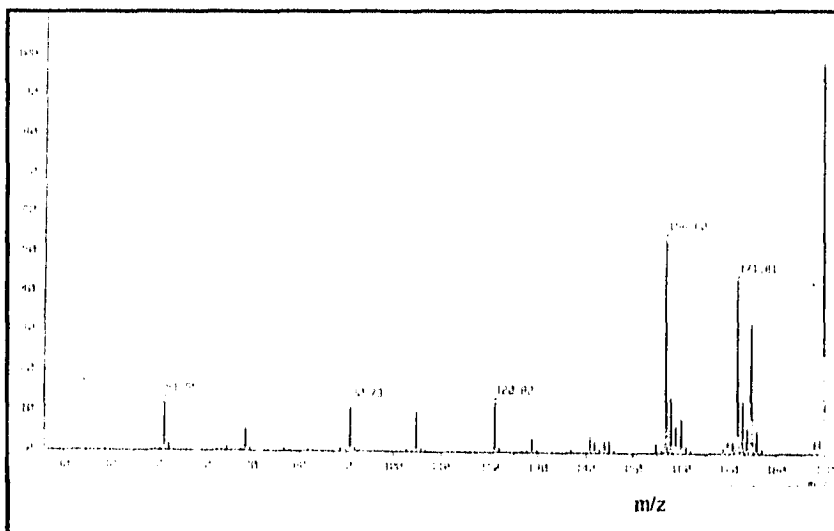


ERMN ^{13}C -APT de Tricarbonyl-(n^6 -*o*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [4].

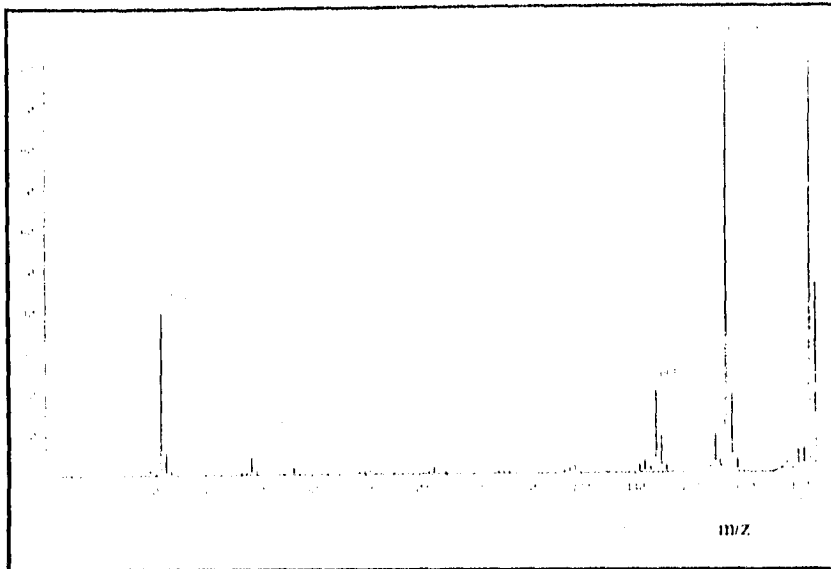




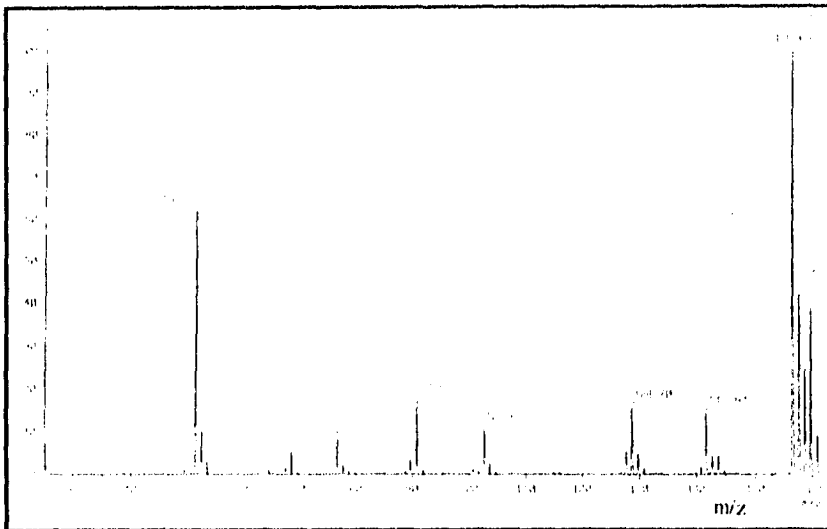
EMLS, m/z 273.82 de Tricarbonil-(*n*⁶-*o*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [4].



EMLS m/z 189.85 de Tricarbonil-(*n*⁶-*o*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [4].

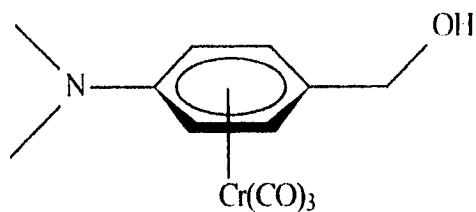


EMLS, m/z 171.84 de Tricarbonyl-(*n*⁶-*o*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [4].

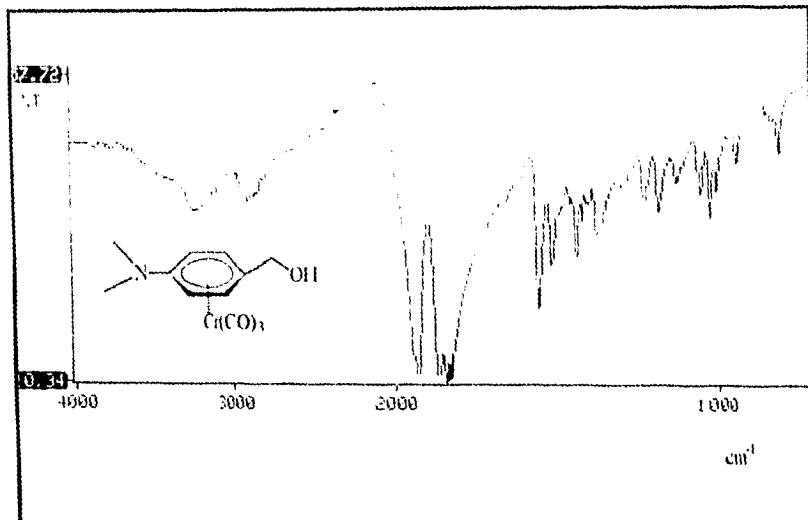


EMLS, m/z 156.65 de Tricarbonyl-(*n*⁶-*o*-metoxi-fenil metanol) de Cr (0) [4].

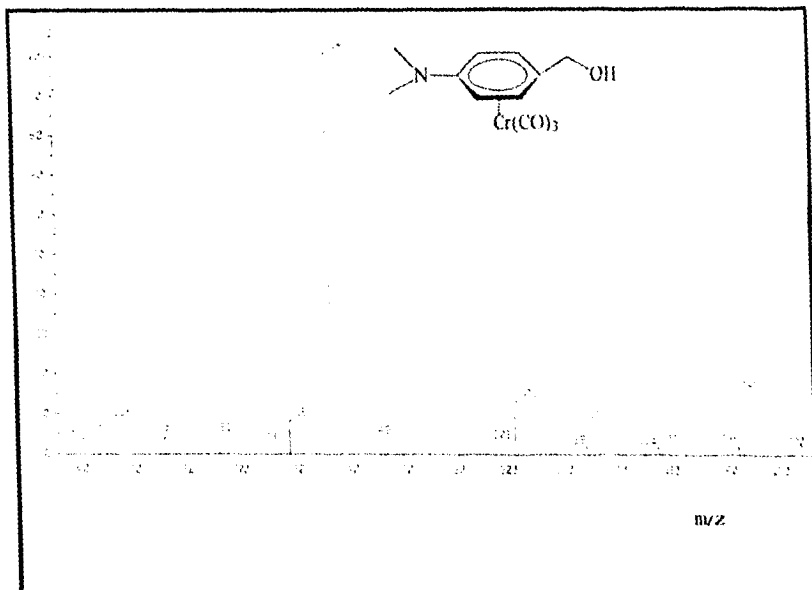
**Tricarbonil-(*n*^o-para-
N,N-dimetil-fenil
metanol) de cromo (0)**



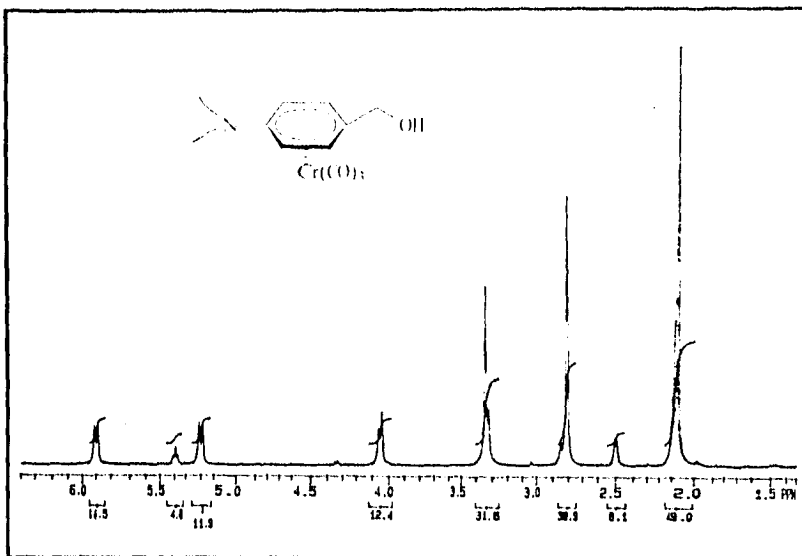
[5]



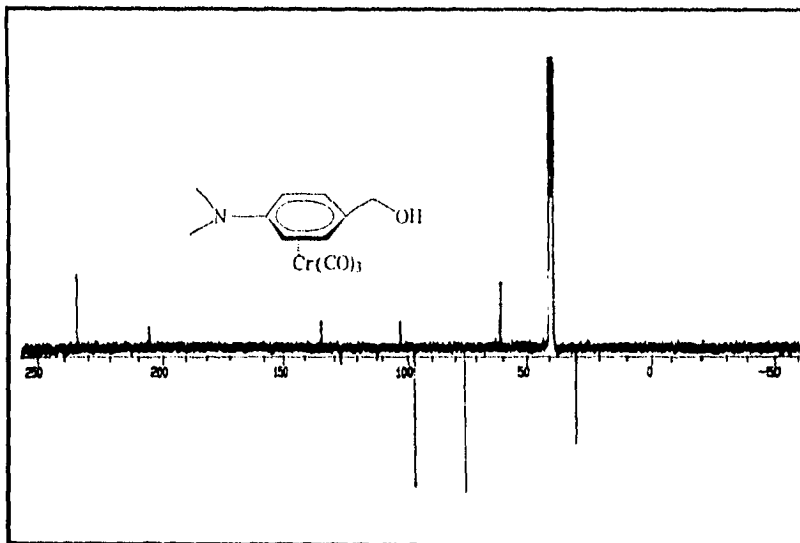
EAIR de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-N,N-diméthil-fenil metanol) de Cr (0) [5].



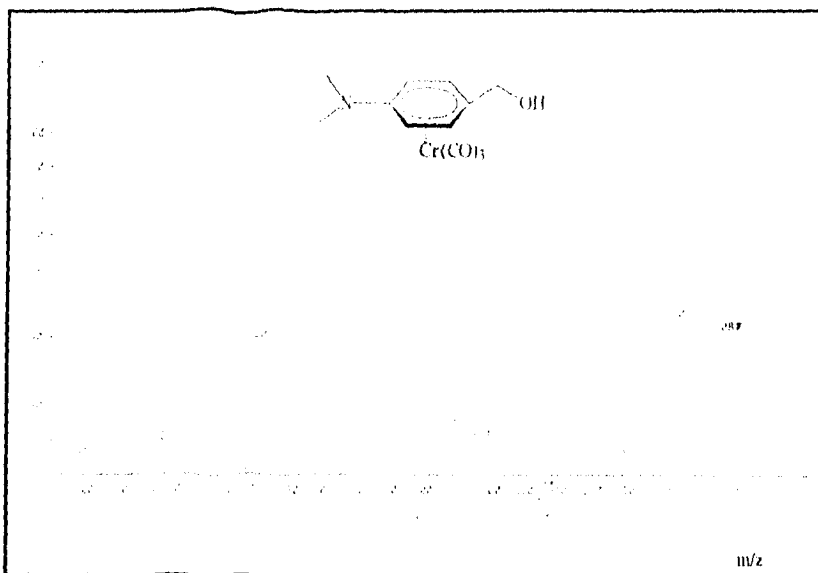
EMIE de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-N,N-diméthil-fenil metanol) de Cr (0) [5].



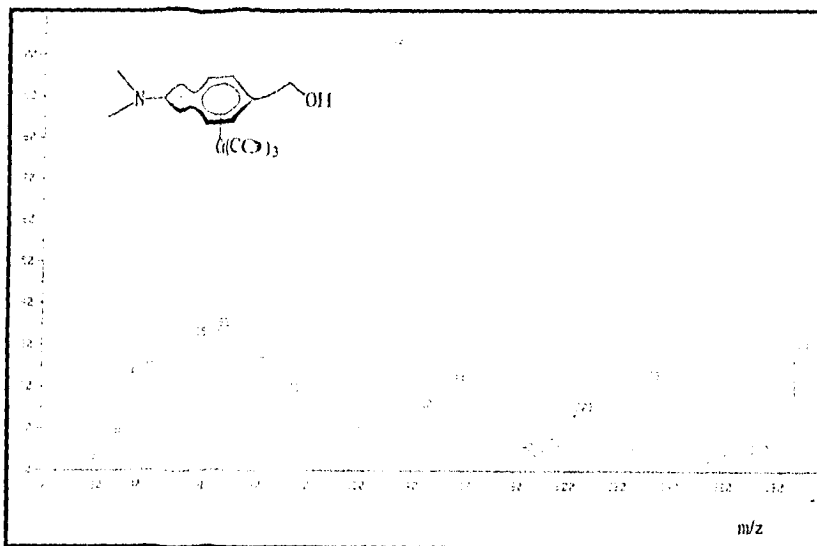
ERMN ^1H de Tricarbonyl-(n^6 -*p*-N,N-diméthil -fénil méthanol) de Cr (0) [5].



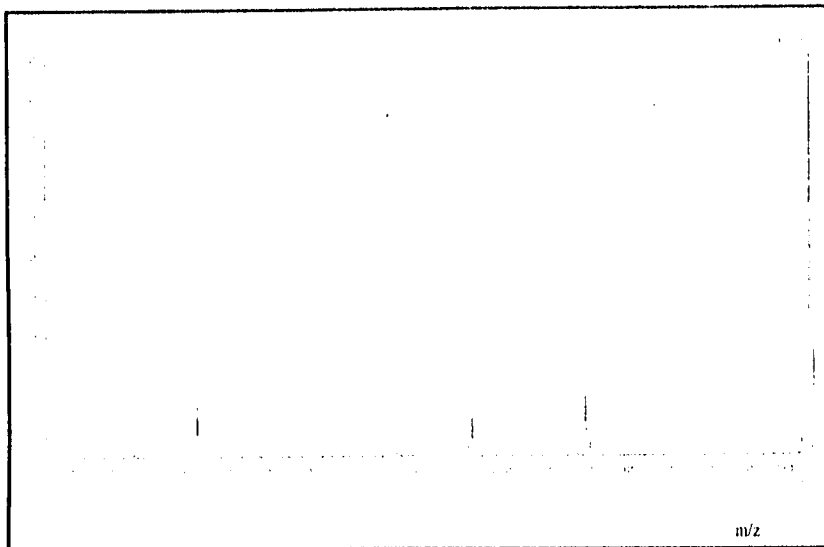
ERMN ^{13}C -APT de Tricarbonyl-(n^6 -*p*-N,N-diméthil -fénil méthanol) de Cr (0) [5].



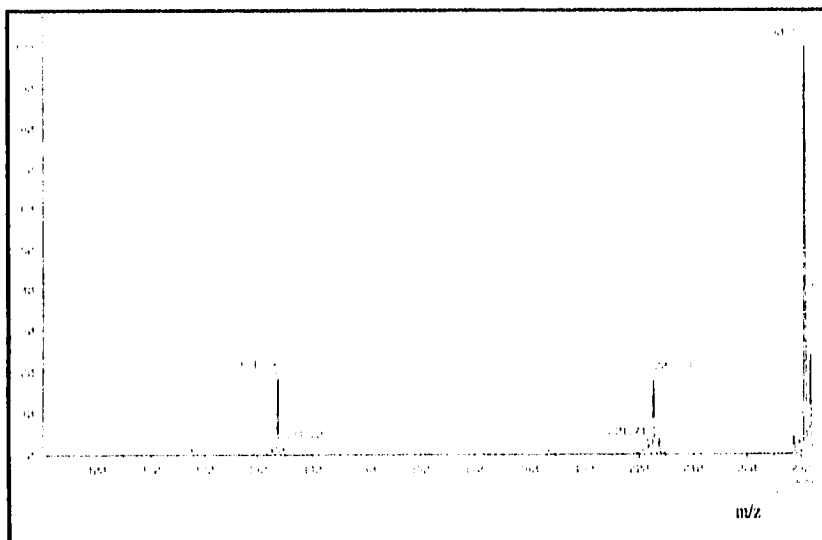
EMIQ de Tricarbonyl- η^1 -*p*-N,N-diméthyl-phenil metanol de Cr (0) [5].



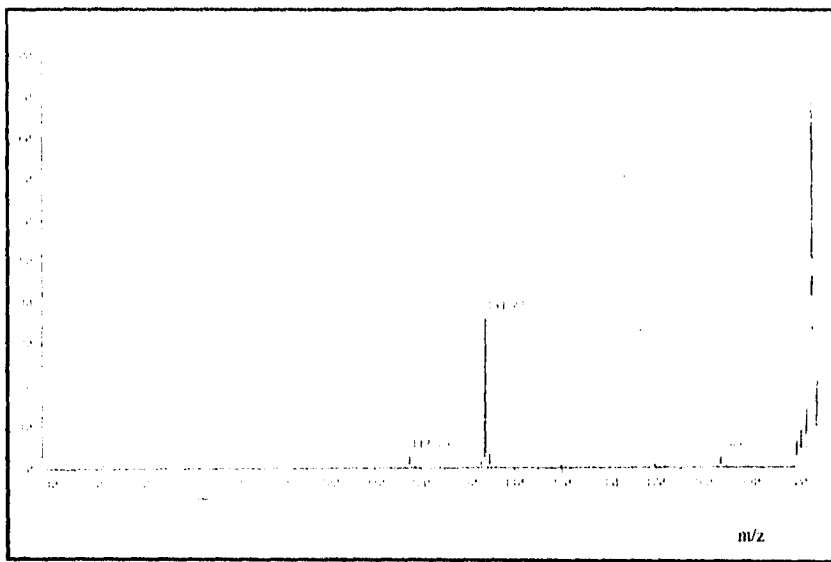
EMFAB de Tricarbonyl- η^1 -*p*-N,N-diméthyl-phenil metanol de Cr (0) [5].



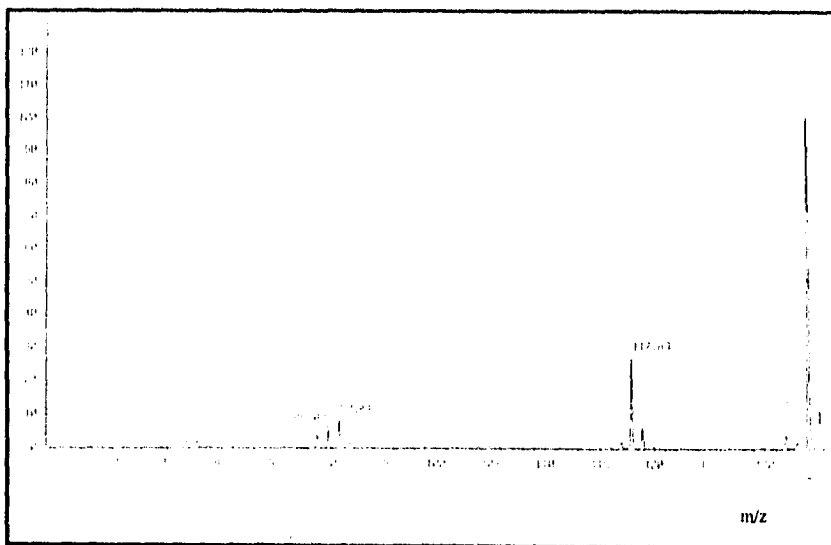
EMLS, m/z 286.68 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-N,N-dimetil -fenil metanol) de Cr (0) [5].



EMLS, m/z 230.76 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-N,N-dimetil -fenil metanol) de Cr (0) [5].



EMIS, m/z 202.79 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-N,N-dimetil -fenil metanol) de Cr (0) [5].



EMIS, m/z 133.93 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-N,N-dimetil -fenil metanol) de Cr (0) [5].

[Elemental Composition]

Data : pN Date : 23-Apr-96 18:34
 Sample: 287
 Note : Dr-Rene-Miranda-AX505
 Inlet : Direct Ion Mode : EI-
 RT : 1.40 min Scan#: (1,8)
 Elements : C 16/5, H 20/4, O 6/2, N 1/0, Cr 1/0
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

Observed m/z	Int%						
287.0232	100.0						
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H	O	N	Cr
287.0250	-6.2	7.5	12	13	4	1	1

[Elemental Composition]

Data : pN1 Date : 23-Apr-96 18:48
 Sample: 231
 Note : Dr-Rene-Miranda-AX505
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 1.32 min Scan#: (6,12)
 Elements : C 16/5, H 20/4, O 4/2, N 1/0, Cr 1/0
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

Observed m/z	Int%						
231.0365	100.0						
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H	O	N	Cr
231.0351	+5.8	5.5	10	13	2	1	1

EMAR (FAB), m/z 287.02 y 231.03 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-N,N-dimetil -fenil metanol) de Cr (0) [5].

[Elemental Composition]
 Date : 23-Apr-96 19:21
 Data : pN3
 Sample: 134
 Note : Dr-Rene-Miranda-AX505
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 2.79 min Scan#: (5,8)
 Elements : C 12/5, H 13/4, O 3/0, N 1/0, Cr 1/0
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

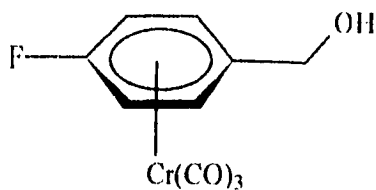
Observed m/z	Int%						
134.0953	100.0						
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H	O	N	Cr
134.0970	-12.6	4.5	9	12	-	1	-

[Elemental Composition]
 Date : 23-Apr-96 19:09
 Data : pN2
 Sample: 203
 Note : Dr-Rene-Miranda-AX505
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 1.89 min Scan#: (7,12)
 Elements : C 12/5, H 14/4, O 3/0, N 1/0, Cr 1/0
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

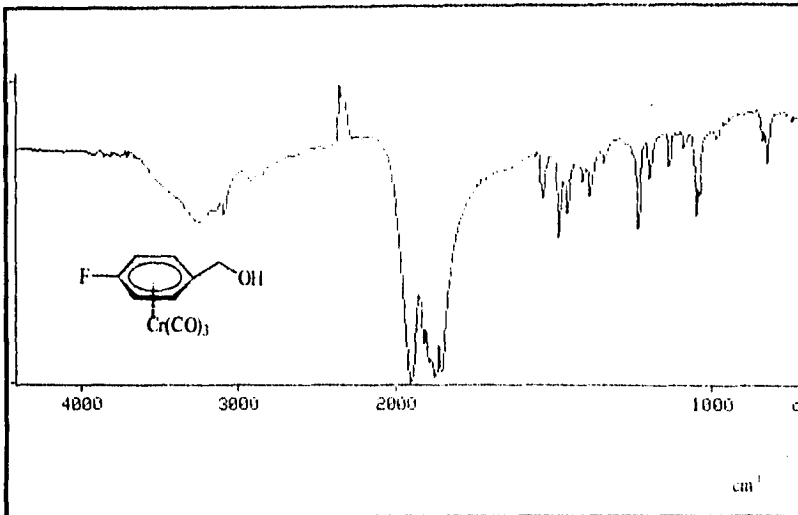
Observed m/z	Int%						
203.0392	100.0						
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H	O	N	Cr
203.0402	-4.9	4.5	9	13	1	1	1

EMAR (FAB), m/z 203.03 y 134.09 de Tricarbonil-(n⁶-p-N,N-dimetil -fenil metanol) de Cr (0) [5].

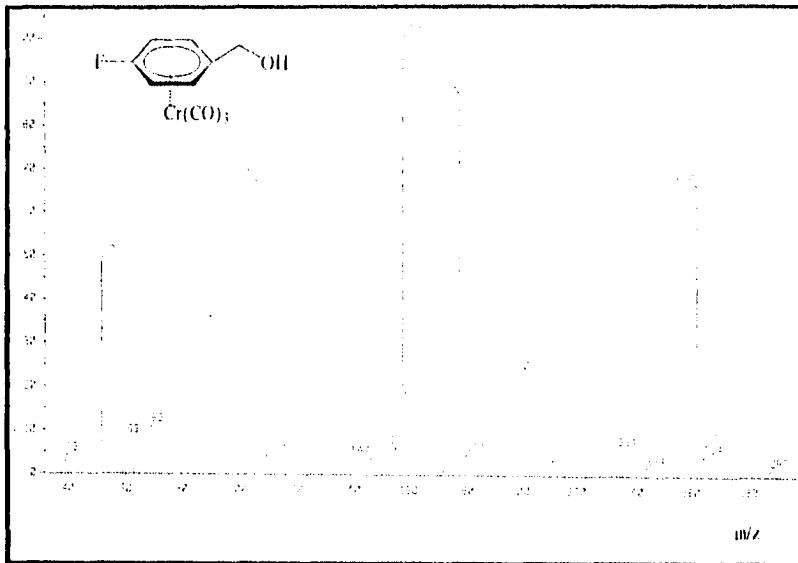
**Tricarbonil-
(n^o-para-fluor-fenil
metanol) de cromo (O)**



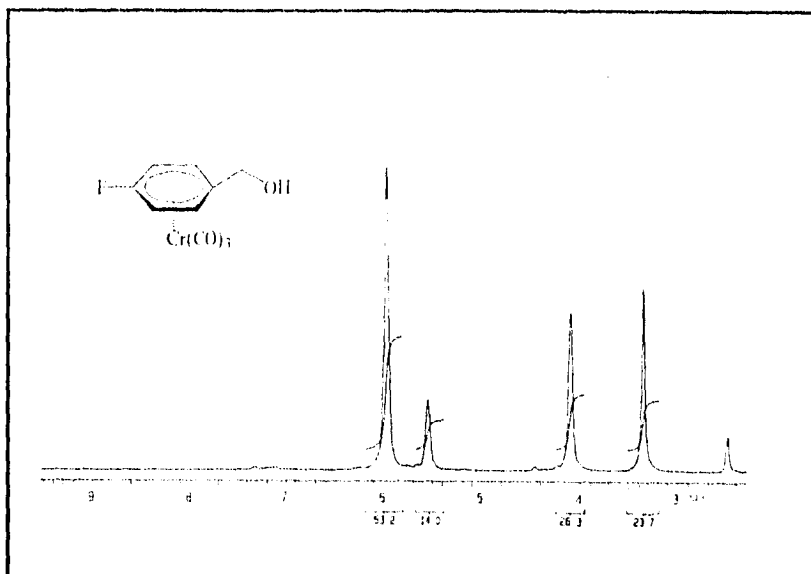
[6]



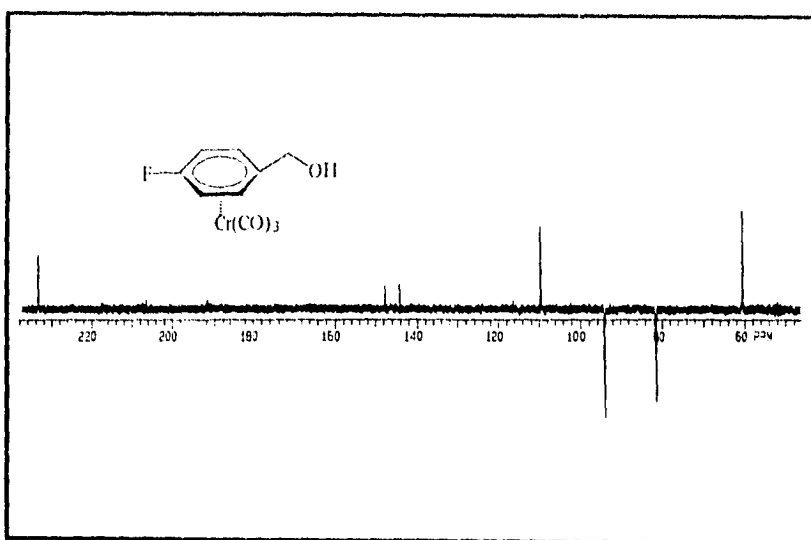
EAIR de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-Fluor-fenil metanol) de Cr (0) [6].



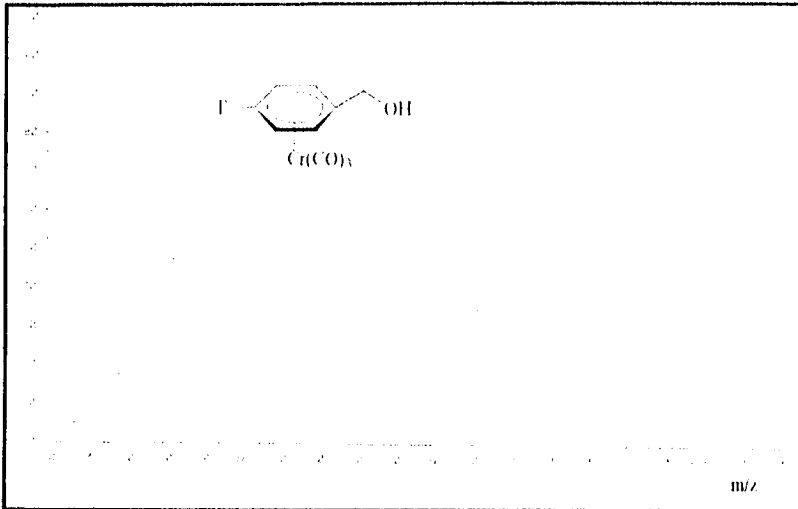
EMIE de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-fluor-fenil metanol) de Cr (0) [6].



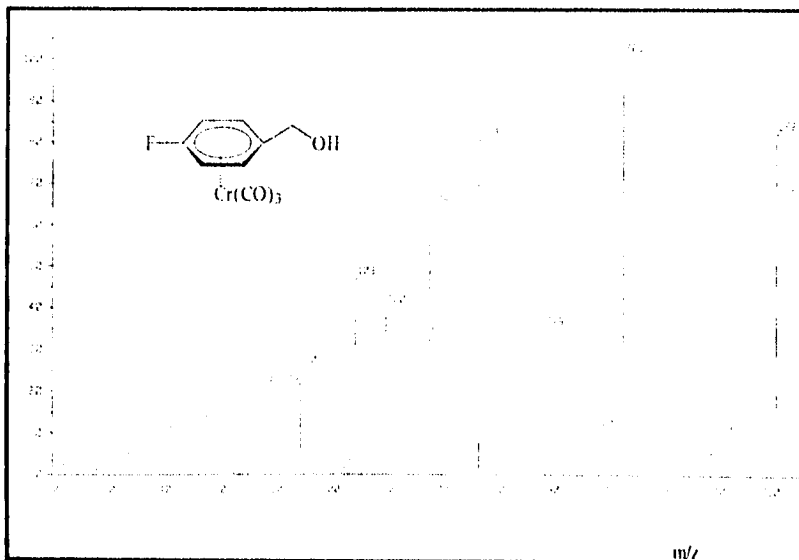
ERMN ^1H de Tricarbonil-(n^6 -*p*-fluor-phenil metanol) de Cr (0) [6].



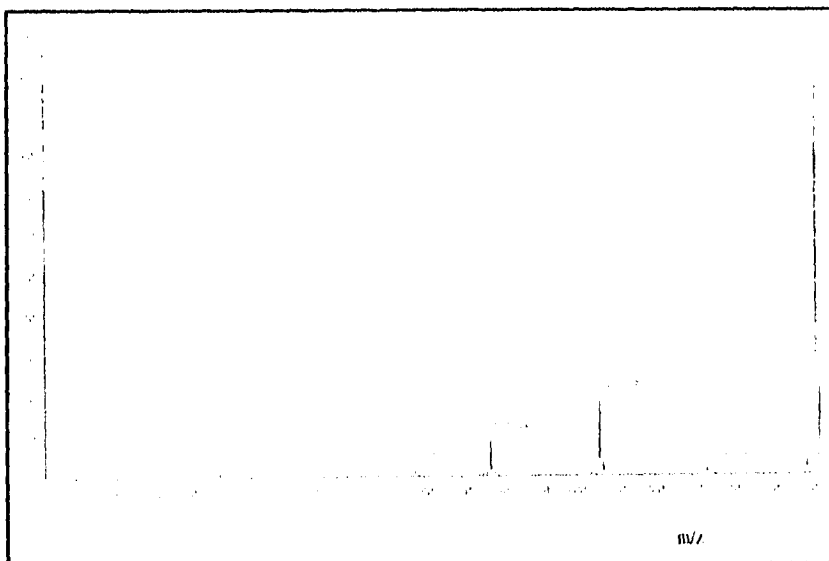
ERMN ^{13}C -APT de Tricarbonil-(n^6 -*p*-fluor-phenil metanol) de Cr (0) [6].



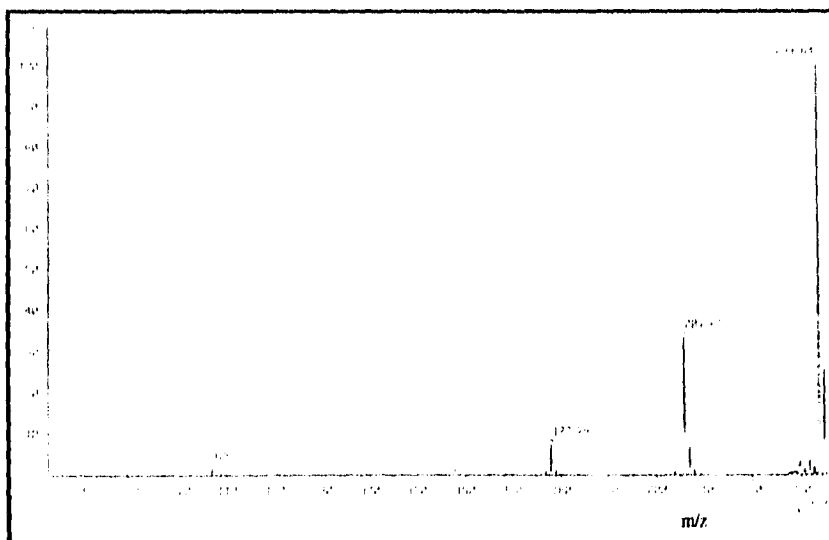
EMIQ de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-fluor -fenil metanol) de Cr (0) [6].



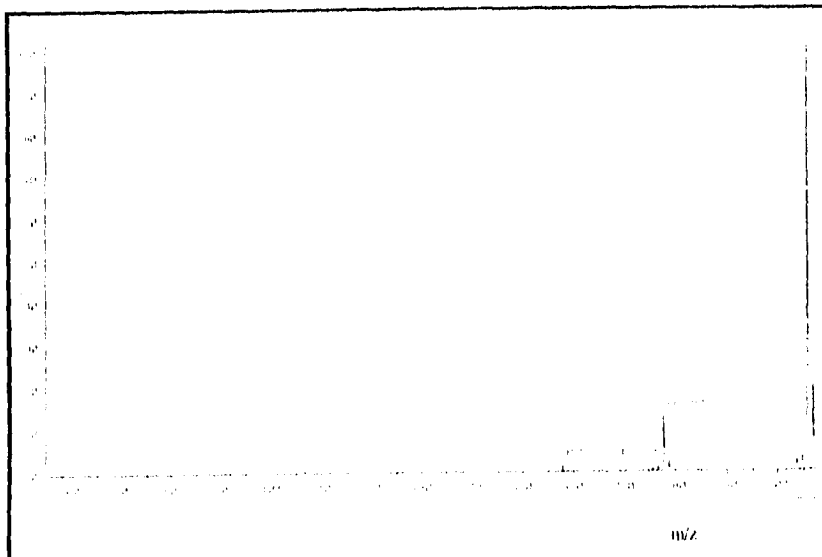
EMFAB de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-fluor -fenil metanol) de Cr (0) [6].



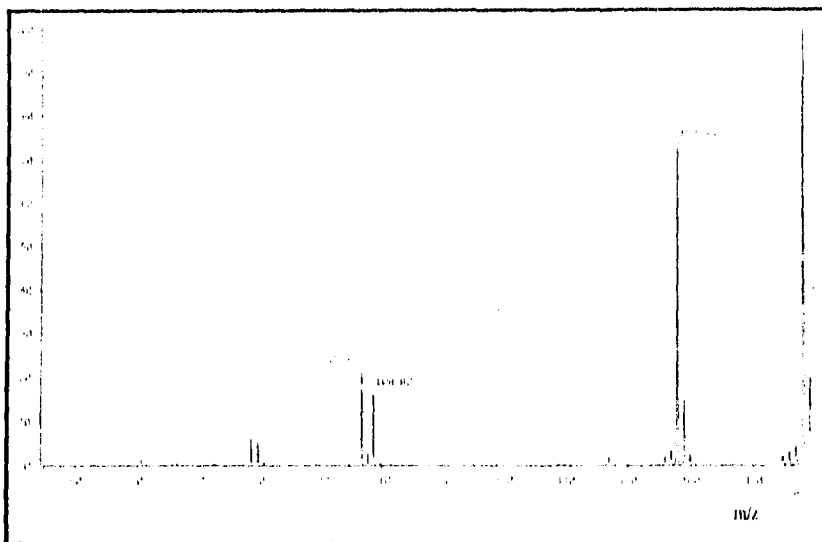
EMLS, m/z 261.83 de Tricarbonil-(n^6 -*p*-fluor -fenil metanol) de Cr (0) [6].



EMLS, m/z 233.83 205.85 de Tricarbonil-(n^6 -*p*-fluor -fenil metanol) de Cr (0) [6].



EMLS, m/z 205.85 de Tricarbonyl-(n^6 -*p*-fluor -fenil metanol) de Cr (0) [6].



EMLS, m/z 177.86 de Tricarbonyl-(n^6 -*p*-fluor -fenil metanol) de Cr (0) [6].

(Elemental Composition)
 Date : 08-Apr-96 10:17
 Sample: p-F-178
 Note : Dr-Rene-Miranda-F
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 0.50 min Scan#: (2,5)
 Elements : C 10/5, H 10/4, O 5/0, F 1/0, Cr 1/0
 Mass Tolerance : 10ppm, Smru if m/z < 500, 20ppm if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 30.0

Observed m/z	Int%	U.S.	C	H	O	F	Cr
177.9887	100.0						
Estimated m/z	Error(ppm)	U.S.	C	H	O	F	Cr
177.9886	+0.3	4.5	7	7	1	1	1

(Elemental Composition)
 Date : 08-Apr-96 10:20
 Sample: p-F-158
 Note : Dr-Rene-Miranda-R
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 1.03 min Scan#: (1,5)
 Elements : C 10/5, H 10/4, O 5/0, F 1/0, Cr 1/0
 Mass Tolerance : 10ppm, Smru if m/z < 500, 20ppm if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 30.0

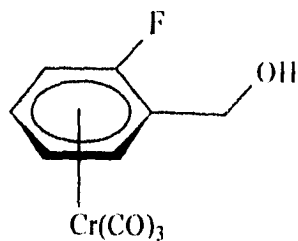
Observed m/z	Int%	U.S.	C	H	O	F	Cr
157.9830	100.0						
Estimated m/z	Error(ppm)	U.S.	C <td>H <td>O <td>F <td>Cr</td> </td></td></td>	H <td>O <td>F <td>Cr</td> </td></td>	O <td>F <td>Cr</td> </td>	F <td>Cr</td>	Cr
157.9824	+3.7	9.5	7	6	1	-	1

(Elemental Composition)
 Date : 08-Apr-96 18:24
 Sample: p-F-109
 Note : Dr-Rene-Miranda-R
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 1.65 min Scan#: (3,7)
 Elements : C 10/5, H 10/4, O 5/0, F 1/0, Cr 1/0
 Mass Tolerance : 10ppm, Smru if m/z < 500, 20ppm if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 30.0

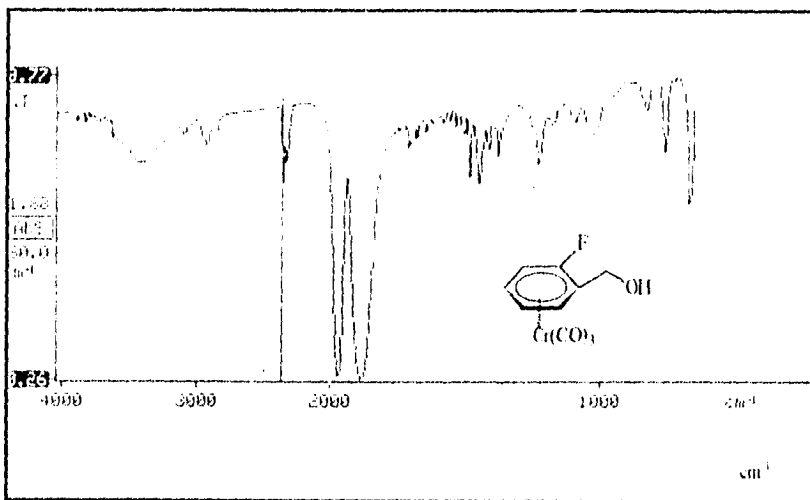
Observed m/z	Int%	U.S.	C	H	O	F	Cr
109.0457	58.6						
Estimated m/z	Error(ppm)	U.S.	C <td>H <td>O <td>F <td>Cr</td> </td></td></td>	H <td>O <td>F <td>Cr</td> </td></td>	O <td>F <td>Cr</td> </td>	F <td>Cr</td>	Cr
109.0454	+3.4	4.5	7	6	-	1	-

EMAR (FAB), m/z 177.98, 157.98 y 109.04 de Tricarbonil-(n⁶-p-fluor-fenil metanol) de Cr (0)[6].

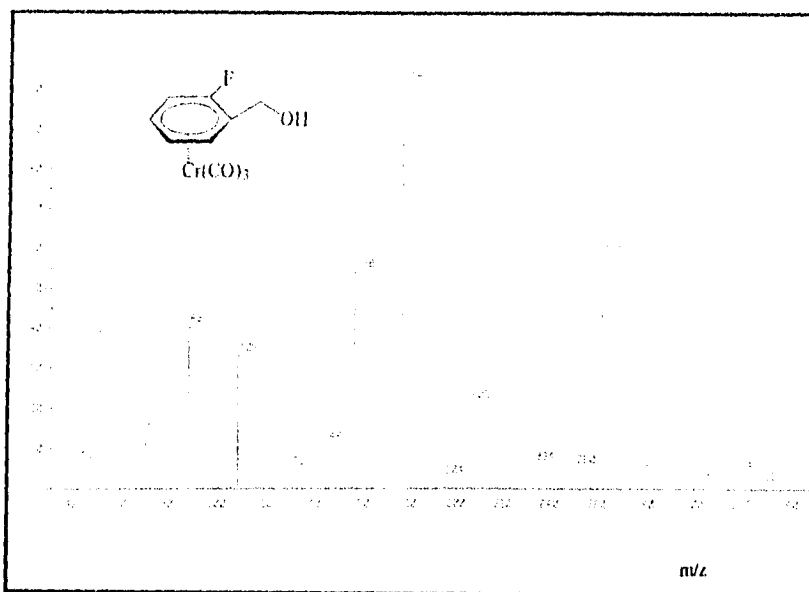
**Tricarbonil-
(*n*^o-orto-fluor-fenil
metanol) de cromo (O)**



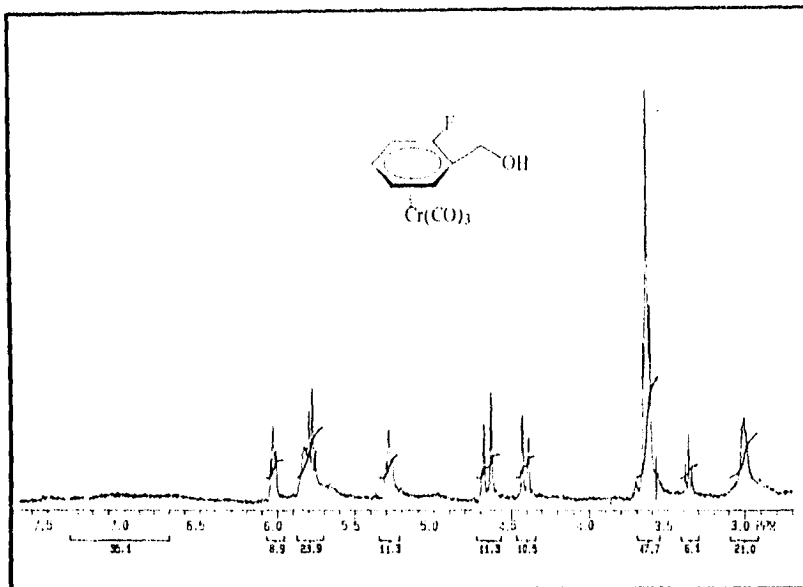
[7]



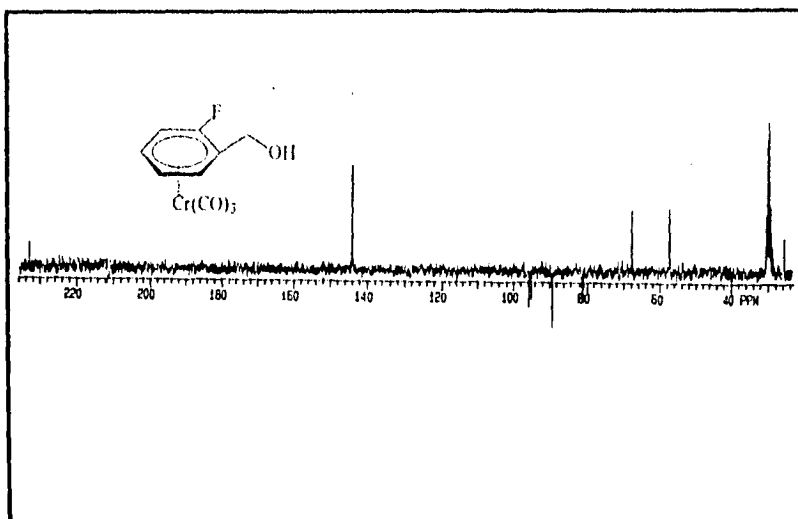
EAIR de Tricarbonil-(*o*-fluor-phenil metanol) de Cr (0) [7].



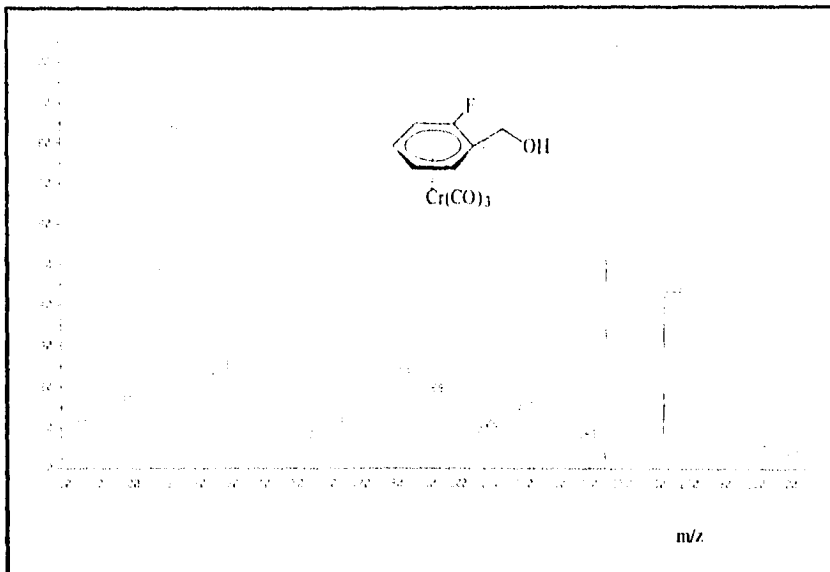
EMIE de Tricarbonil-(*o*-fluor-phenil metanol) de Cr (0) [7].



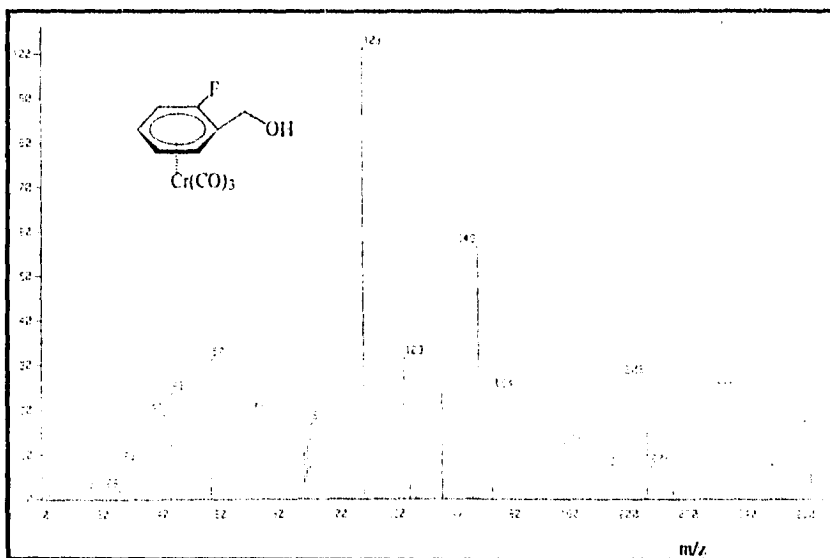
ERMN ^1H de Tricarbonil-(n^6 -*o*-fluor -fenil metanol) de Cr (0) [7].



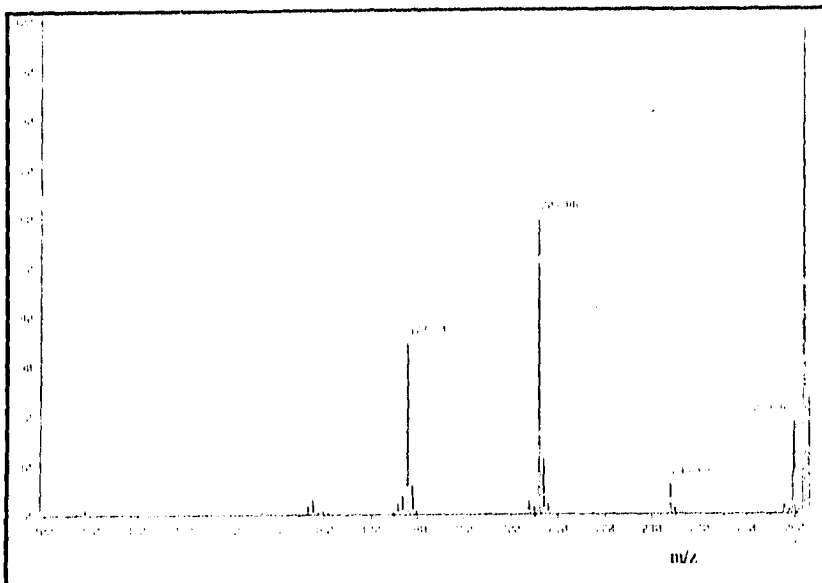
ERMN ^{13}C -APT del Tricarbonil-(n^6 -*o*-fluor -fenil metanol) de Cr (0) [7].



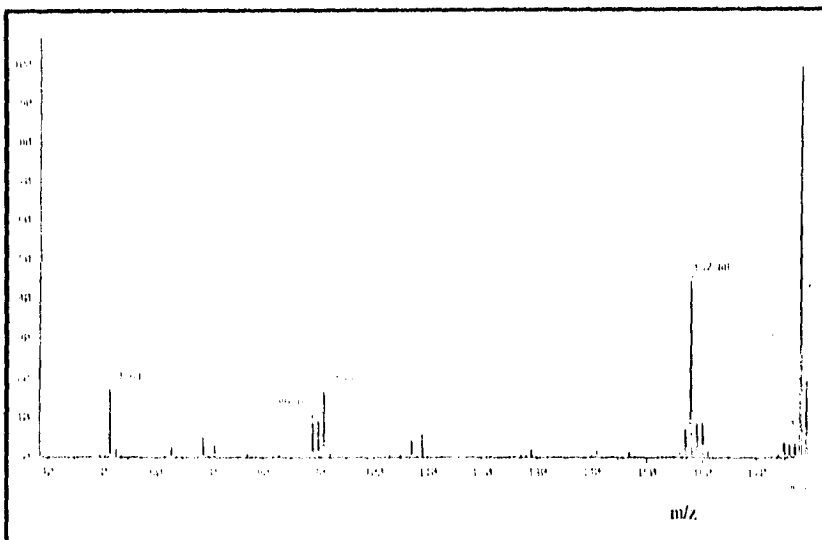
EMIQ de Tricarbonil-(*o*-fluor-*fenil* metanol) de Cr (0) [7].



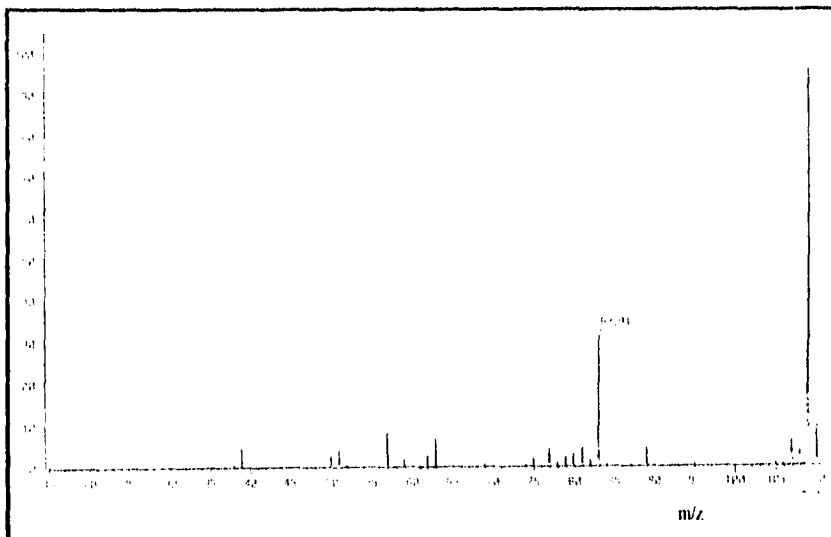
EMFAB de Tricarbonil-(*o*-fluor-*fenil* metanol) de Cr (0) [7].



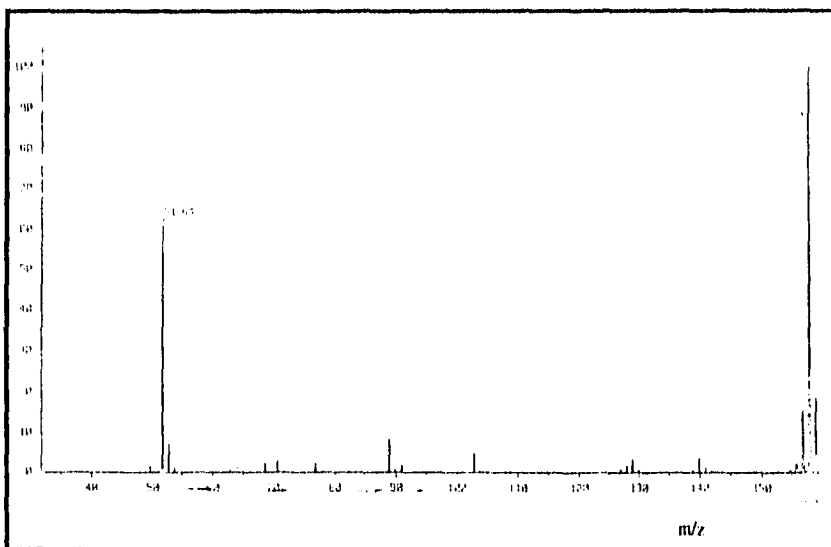
EMLS, m/z 261.92 de Tricarbon-(n^6 - *o*-fluor-fenil metanol) de Cr (0) [7].



EMLS, m/z 177.92 de Tricarbon-(n^6 - *o*-fluor-fenil metanol) de Cr (0) [7].

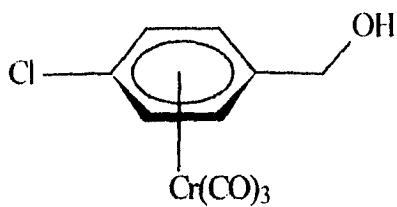


EMLS, m/z 157.90 de Tricarbonyl-(η^6 -o-fluor-phenil metanol) de Cr (0) [7].

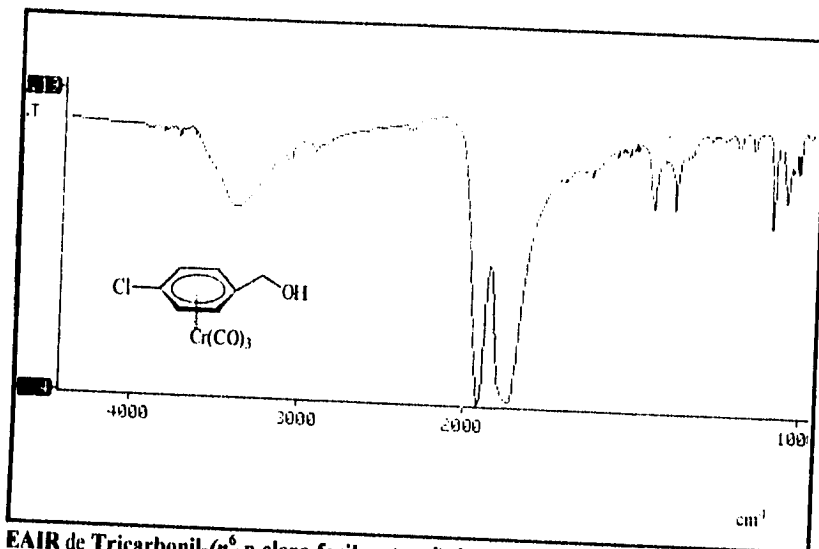


EMLS, m/z 108.97 de Tricarbonyl-(η^6 -o-fluor-phenil metanol) de Cr (0) [7].

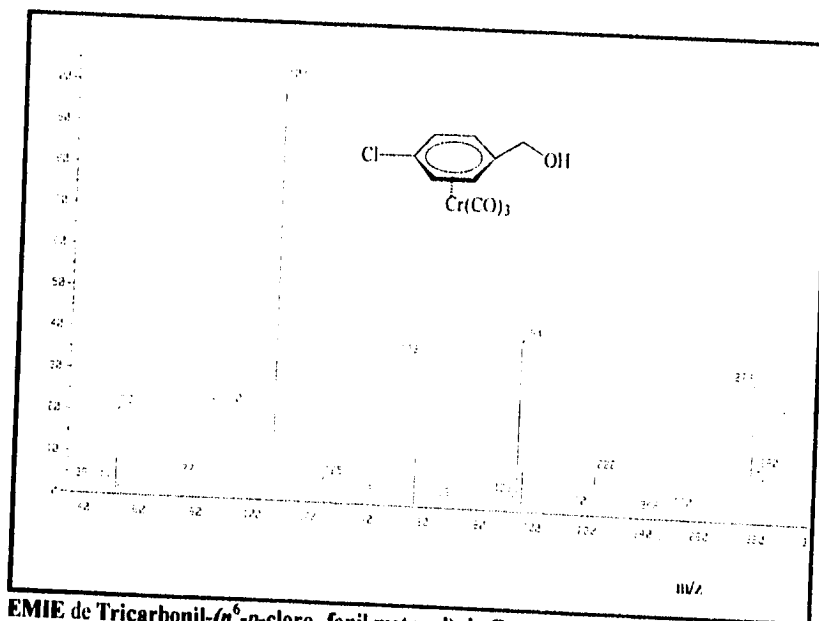
**Tricarbonil-
(n^o-para-cloro fenil
metanol) de cromo (O)**



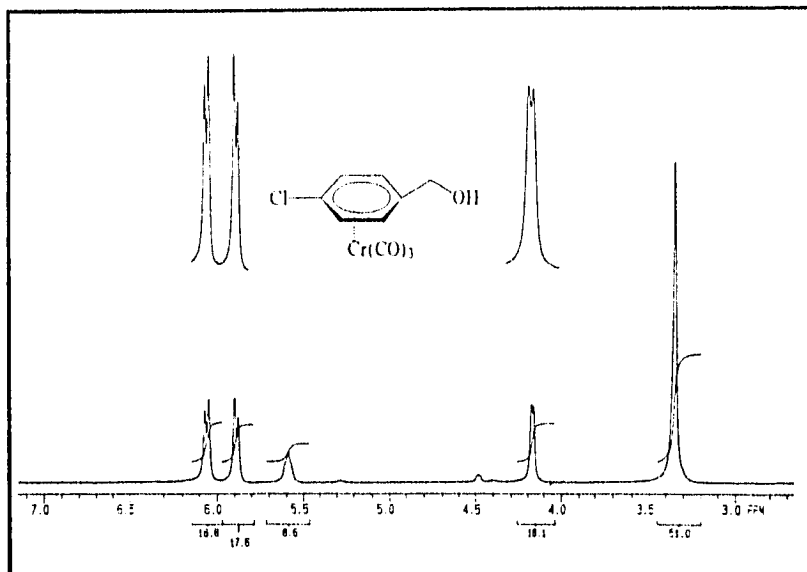
[8]



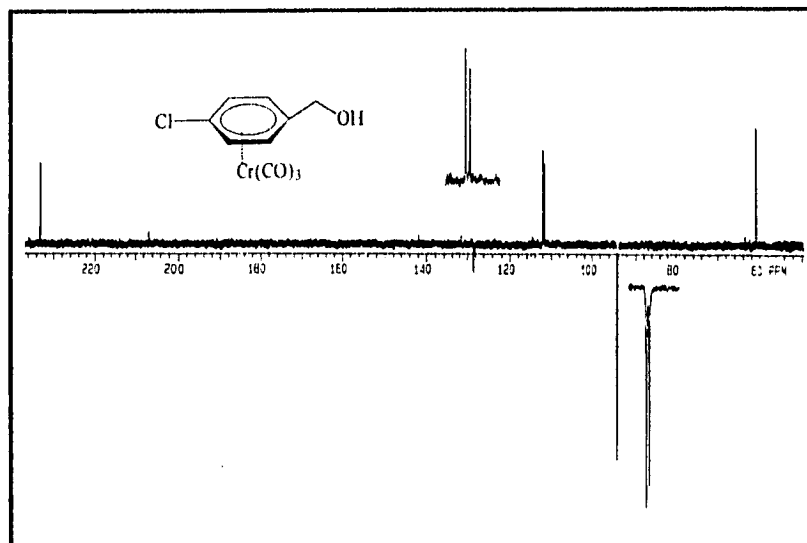
EAIR de Tricarbonyl-(*n*⁶-*p*-cloro-fenil metanol) de Cr (0) [8].



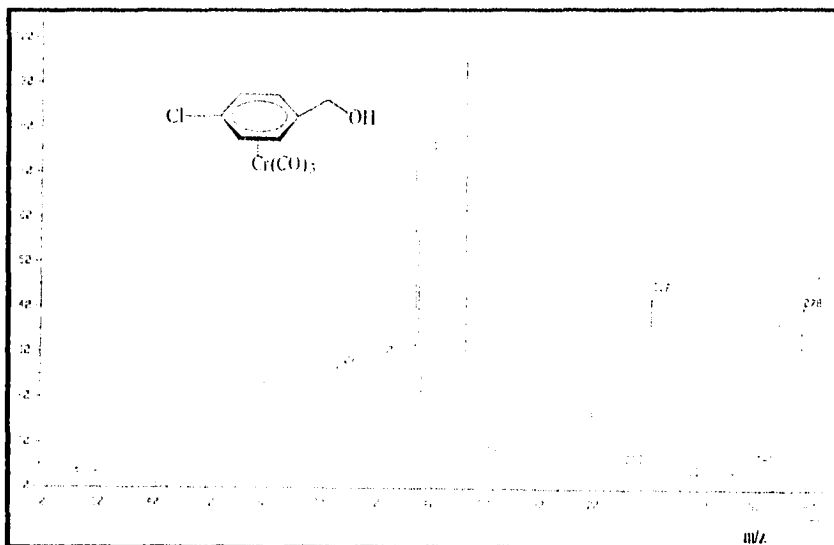
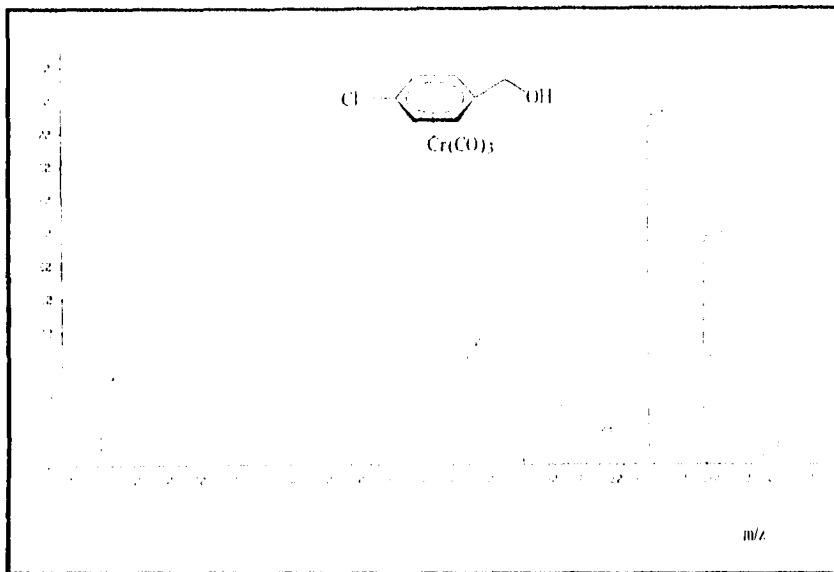
EMIE de Tricarbonyl-(*n*⁶-*p*-cloro-fenil metanol) de Cr (0) [8].

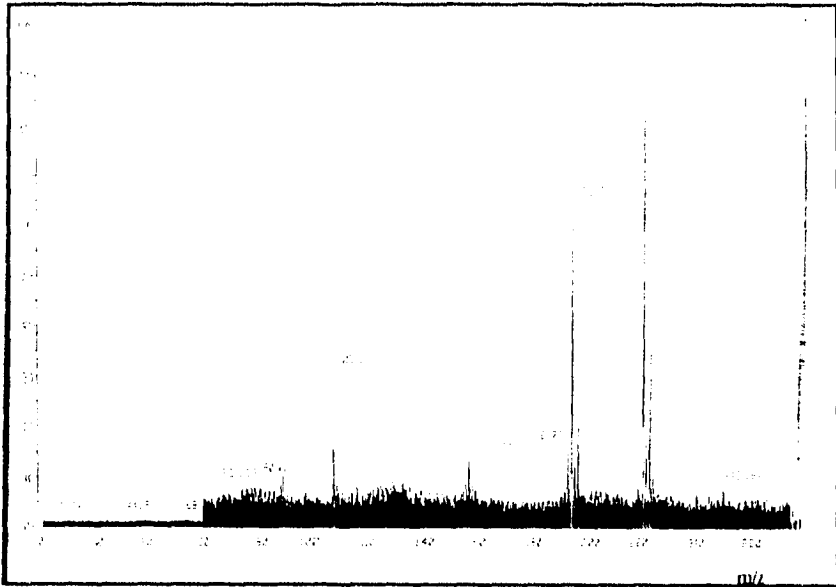


ERMN ^1H de Tricarbonil-(n^6 -*p*-cloro -fenil metanol) de Cr (0) [8].

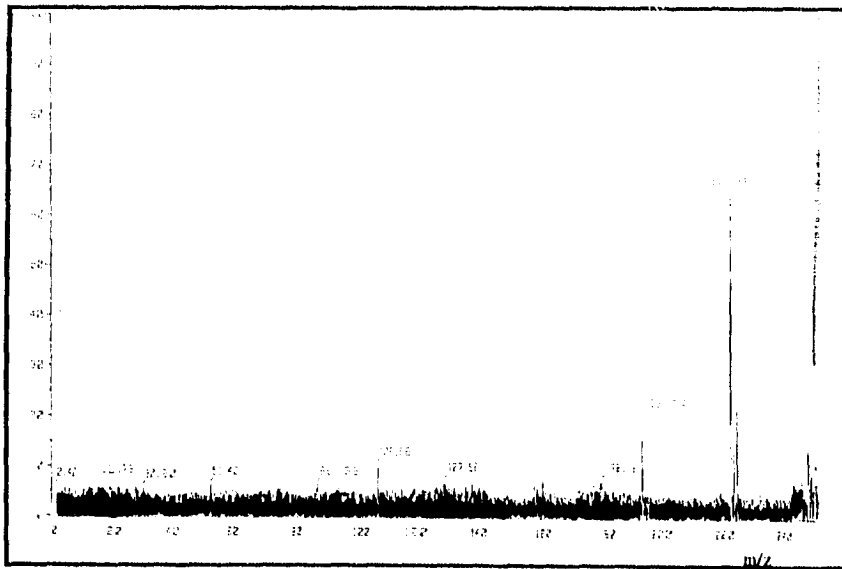


ERMN ^{13}C -APT de Tricarbonil-(n^6 -*p*-cloro -fenil metanol) de Cr (0) [8].

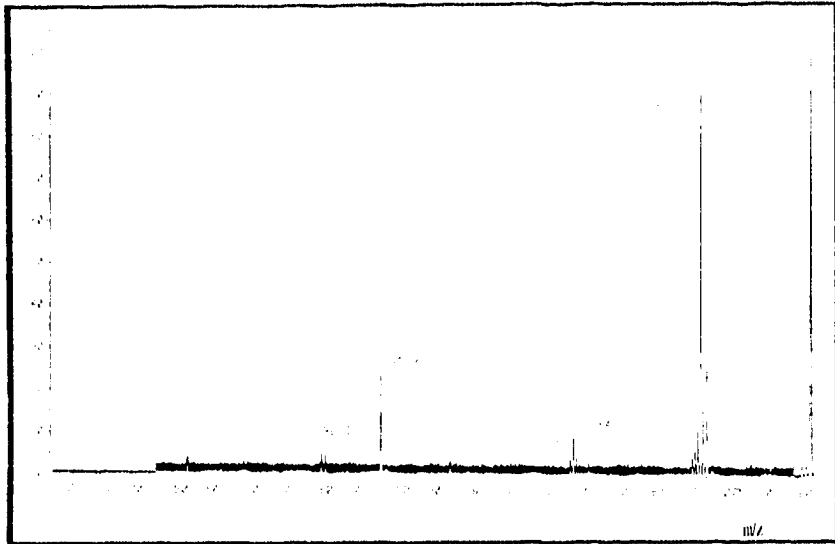




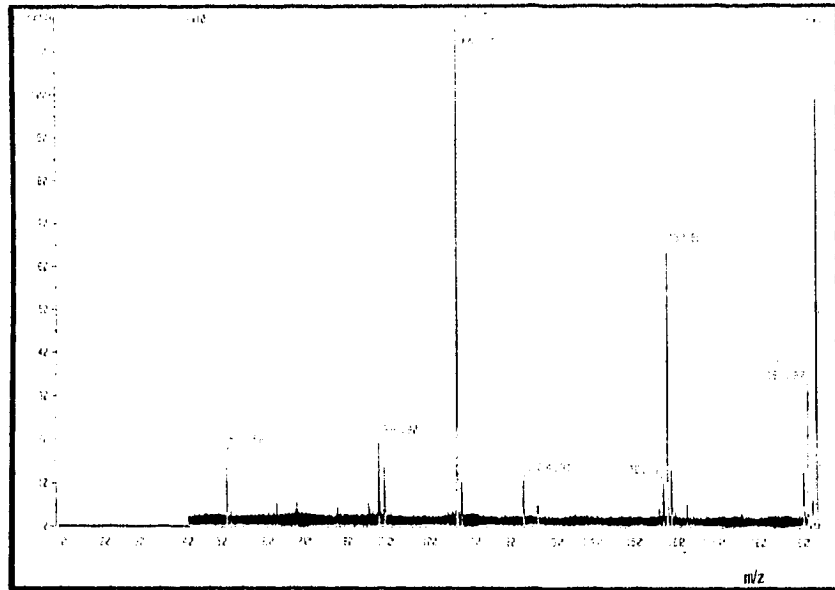
EMIS, m/z 277.97 de Tricarbonyl-(*n*⁴-*p*-cloro-fenil metanol) de Cr (0) [8].



EMIS m/z 250.07 de Tricarbonyl-(*n*⁴-*p*-cloro-fenil metanol) de Cr (0) [8].



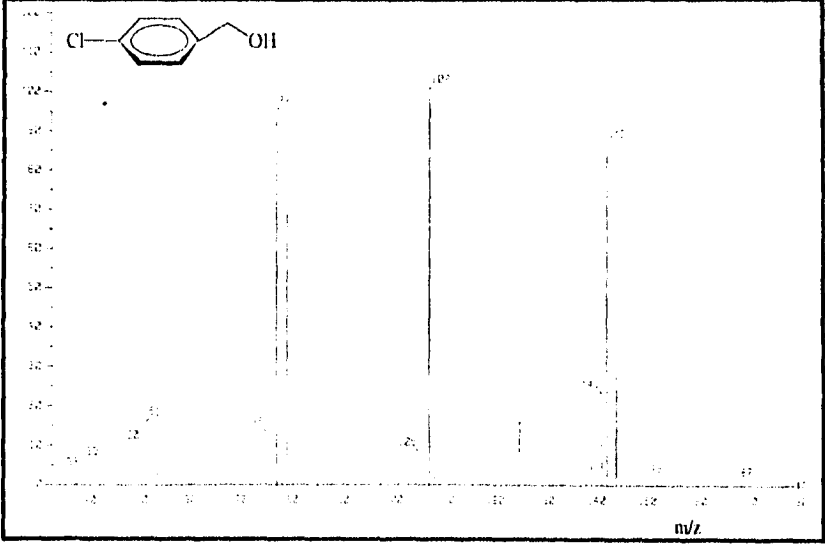
EMIS, m/z 222.73 de Tricarbonyl-(*n*^o-*p*-cloro-*fenil* metanol) de Cr (0) [8].



EMIS m/z 144.22 de Tricarbonyl-(*n*^o-*p*-cloro-*fenil* metanol) de Cr (0) [8].

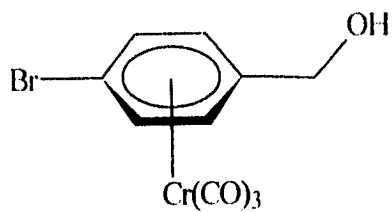
[Elemental Composition]											
Data :	PM278									Date :	23-Feb-96 19:17
Sample:	Dr-Rene-M										
Note :	* p-Cl										
Inlet :	Direct									Ion Mode :	FAB+
RT :	0.32 min									Scan#:	(1,2)
Elements :	C 15/9, 1H 12/0, O 5/0, Cl 2/0(35Cl 2/0, 37Cl 2/0), Cr 2/0										
Mass Tolerance :	10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000										
Unsaturat. (U.S.) :	-0.5 - 10.0										
Observed m/z	Int%										
277.9427	28.5										
Estimated m/z	Error(ppm)	U.S.	C	1H	O	35Cl	37Cl	Cr			
277.9438	-3.8	7.5	10	7	4	1	-	1			
[Elemental Composition]											
Data :	PM278									Date :	23-Feb-96 19:17
Sample:	Dr-Rene-M										
Note :	* p-Cl										
Inlet :	Direct									Ion Mode :	FAB+
RT :	0.32 min									Scan#:	(1,2)
Elements :	C 15/0, 1H 12/5, O 5/0, Cl 2/0(35Cl 2/0, 37Cl 2/0), Cr 2/0										
Mass Tolerance :	10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000										
Unsaturat. (U.S.) :	2.0 - 10.0										
Observed m/z	Int%										
221.9541	100.0										
Estimated m/z	Error(ppm)	U.S.	C	1H	O	35Cl	37Cl	Cr			
221.9540	+0.7	5.5	8	7	2	1	-	1			

EMAR (FAB), m/z 277.94 y 221.95 del Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-cloro-fenil metanol) de Cr (0) [8].

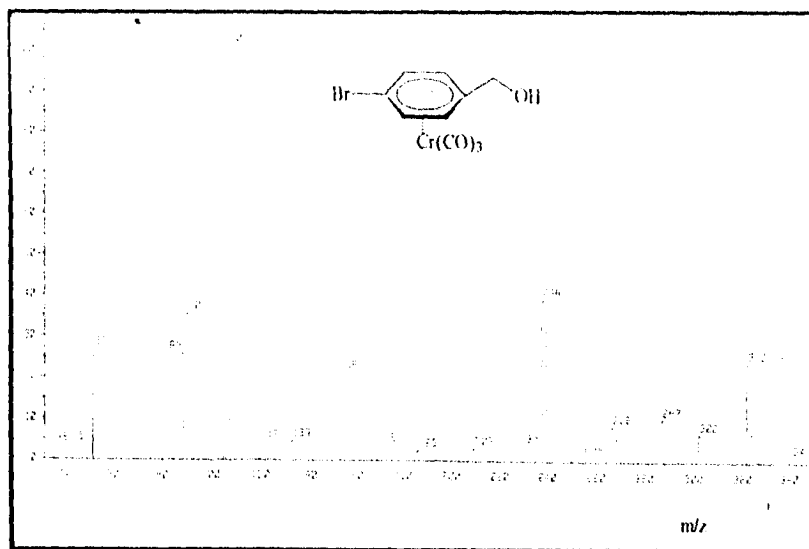
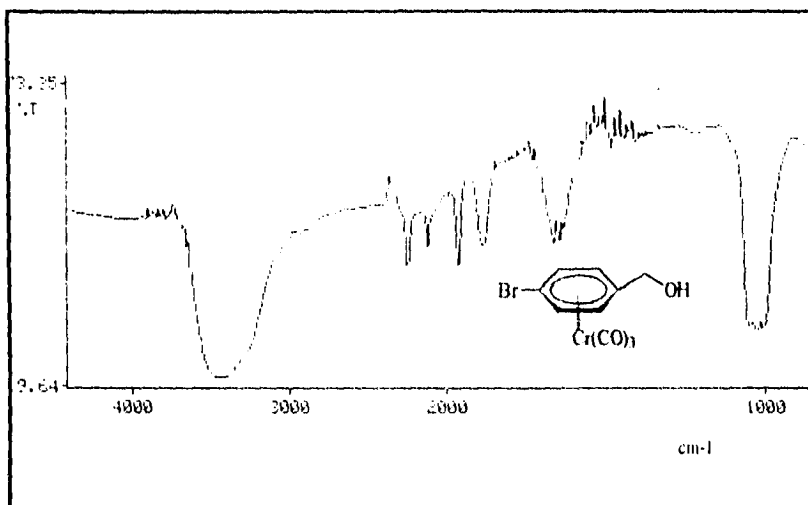


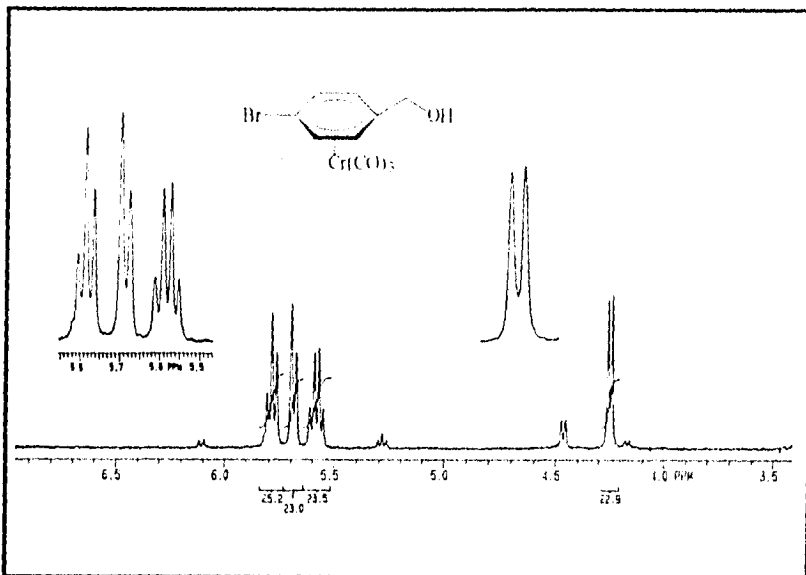
EMIE de *p*-cloro fenil metanol.

**Tricarbonil-
(n^o-para-bromo fenil
metanol) de cromo (0)**

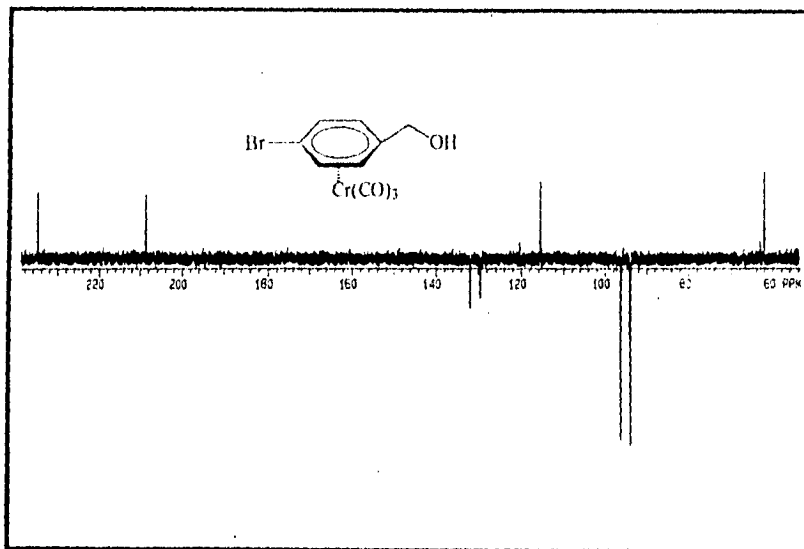


[9]

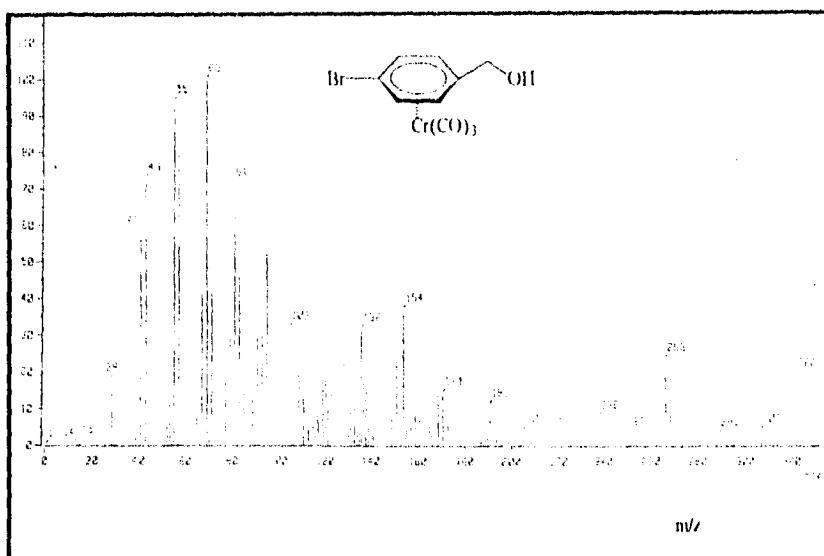
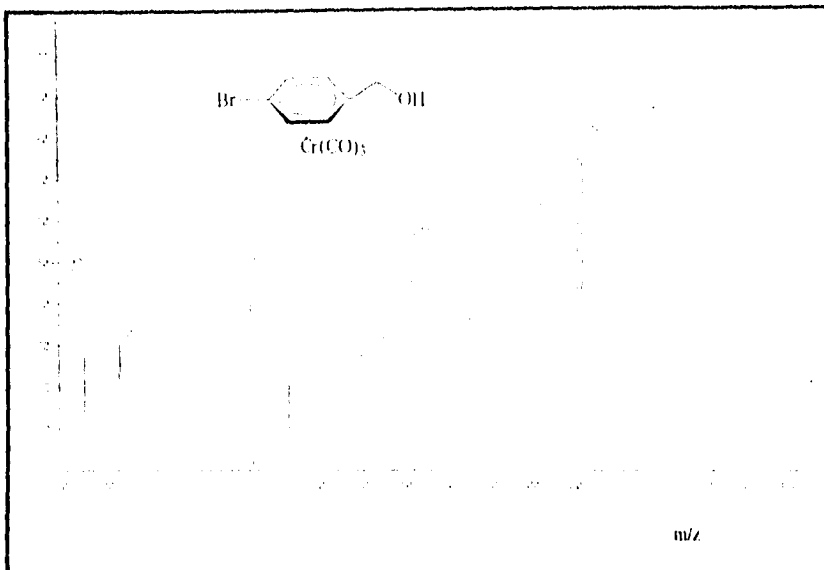


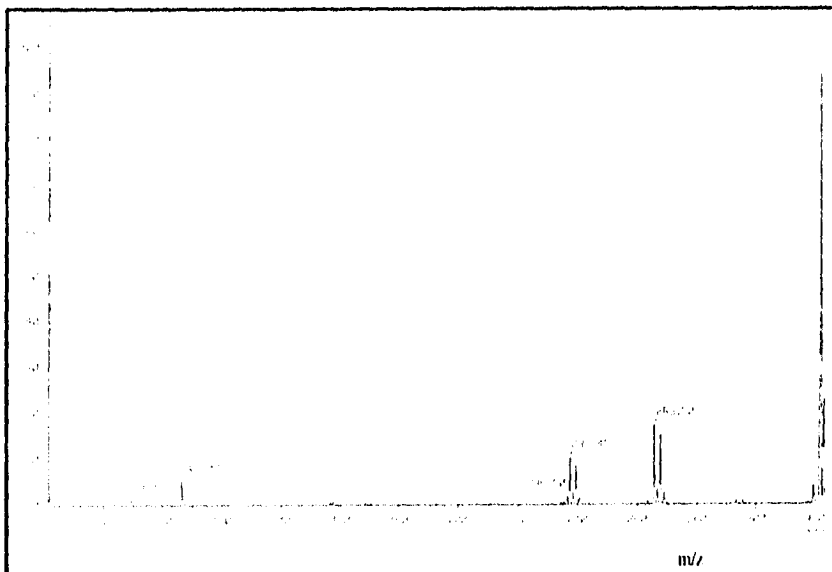


ERMN ^1H de Tricarbonyl-(η^6 -*p*-bromo-fenil metanol) de Cr (0) [9].

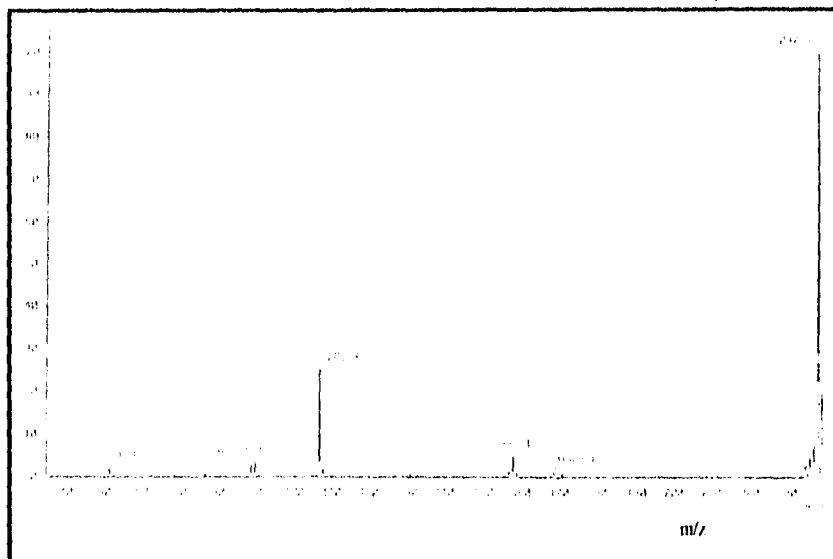


ERMN ^{13}C -APT de Tricarbonyl-(η^6 -*p*-bromo-fenil metanol) de Cr (0) [9].

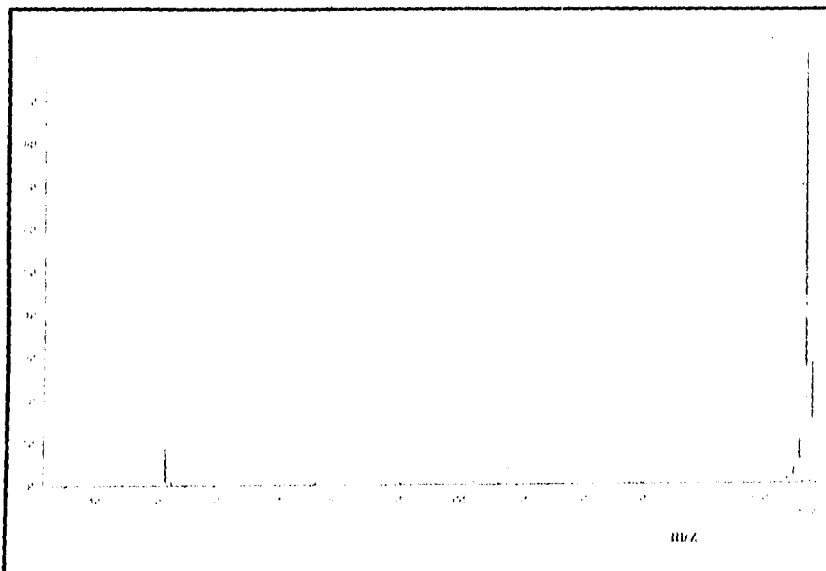




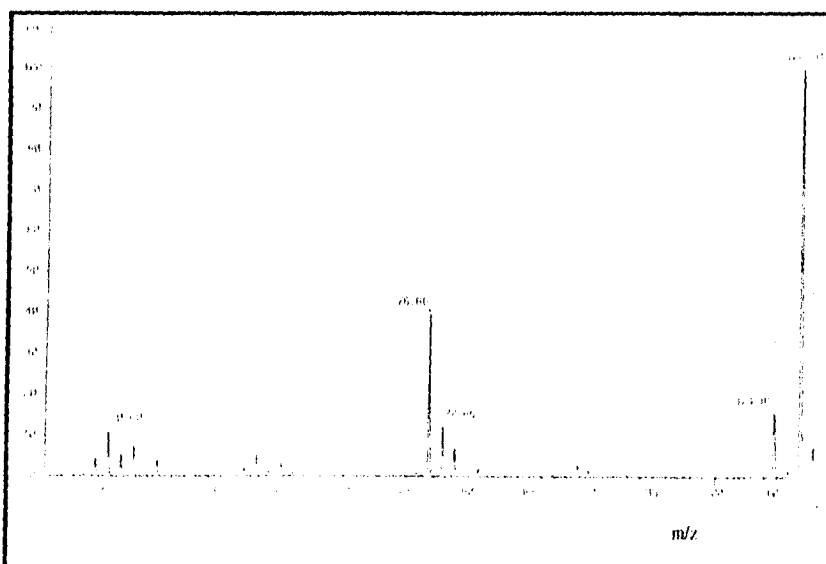
EMLS, m/z 321.54 de Tricarbonyl-(n^6 - *p*-bromo-fenil metanol) de Cr (0) [9].



EMLS, m/z 237.62 de Tricarbonyl-(n^6 - *p*-bromo-fenil metanol) de Cr (0) [9].



EMLS, m/z 157.78 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-bromo-fenil metanol) de Cr (0) [9].



EMLS, m/z 106.90 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-bromo-fenil metanol) de Cr (0) [9].

[Elemental Composition]

Data : pBr Date : 23-Apr-96 09:46
 Sample: 322
 Note : Dr-Rene-Miranda-AX505
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+ Cr 1/0
 RT : 1.28 min Scan#: (1,10)
 Elements : C 18/6, H 20/5, O 5/2, N 1/0, Br 1/0(79Br 1/0, 81Br 1/0),
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

Observed m/z	Int%								Cr
321.8928	100.0								1
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H	O	N	79Br	81Br	
321.8933	-1.4	7.5	10	7	4	-	1	-	

[Elemental Composition]

Data : pBr1 Date : 23-Apr-96 17:40
 Sample: 238
 Note : Dr-Rene-Miranda-AX505
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+ M/L
 RT : 1.08 min Scan#: (2,9)
 Elements : C 18/6, H 20/5, O 4/0, Br 1/0(79Br 1/0, 81Br 1/0), Cr 1/0
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

Observed m/z	Int%								
237.9089	100.0								
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H	O	79Br	81Br	Cr	
237.9085	+1.4	4.5	7	7	1	1	-	1	

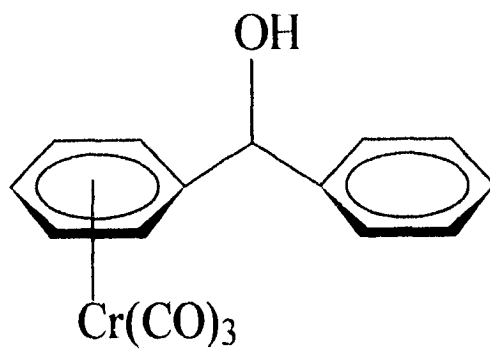
[Elemental Composition]

Data : pBr2 Date : 23-Apr-96 18:03
 Sample: 107
 Note : Dr-Rene-Miranda-AX505
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+
 RT : 1.00 min Scan#: (1,6)
 Elements : C 12/5, H 15/4, O 4/0, Br 1/0(79Br 1/0, 81Br 1/0), Cr 1/0
 Mass Tolerance : 10ppm, 5mmu if m/z < 500, 20mmu if m/z > 2000
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 10.0

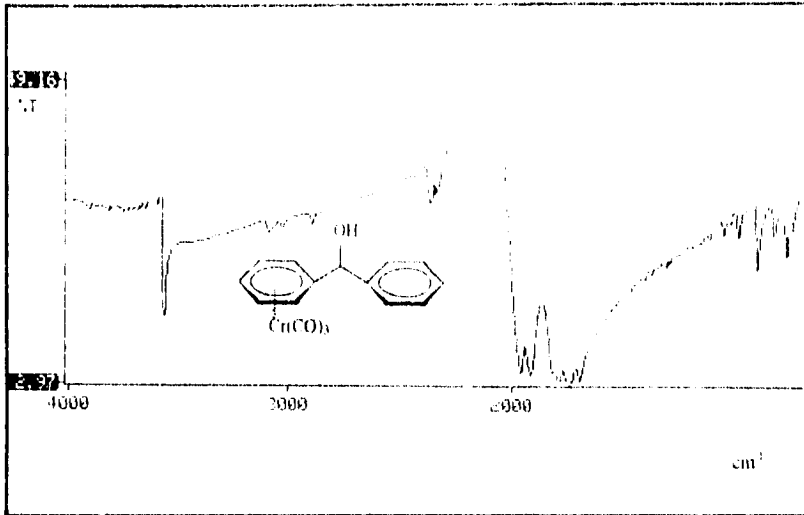
Observed m/z	Int%							
107.0494	100.0							
Estimated m/z	Error [ppm]	U.S.	C	H	O	79Br	81Br	Cr
107.0497	-3.0	4.5	7	7	1	-	-	-

EMAR (FAB), m/z 321.89, 237.9 y 107.04 de Tricarbonil-(*n*⁶-*p*-bromo-fenil metanol) de Cr (0) [9].

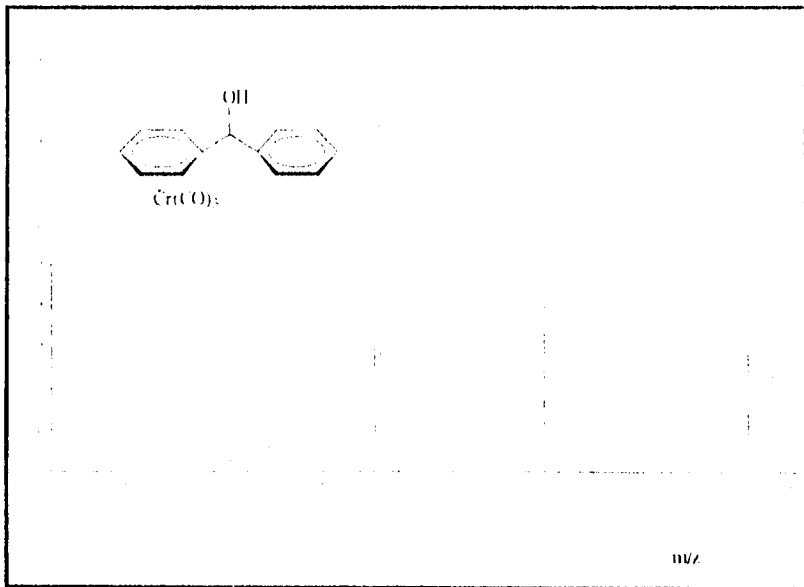
**Tricarbonil-
(n^6 - α -fenil fenil
metanol) de cromo (0)**



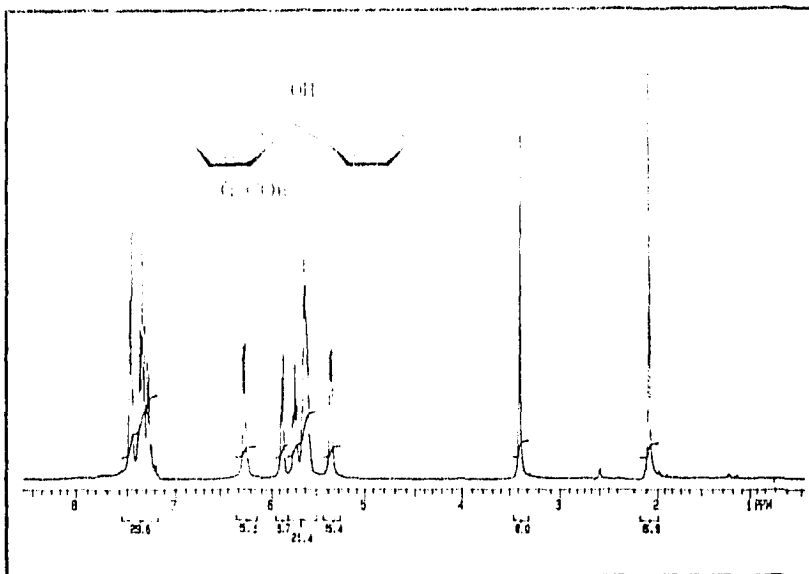
[10]



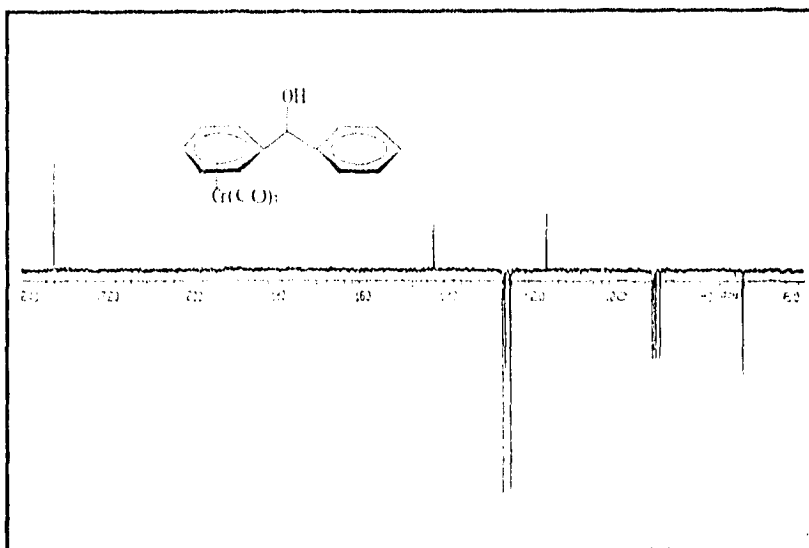
EAIR de Tricarbonyl-(η^6 - α -fenil-fenil metanol) de Cr (0) [10].



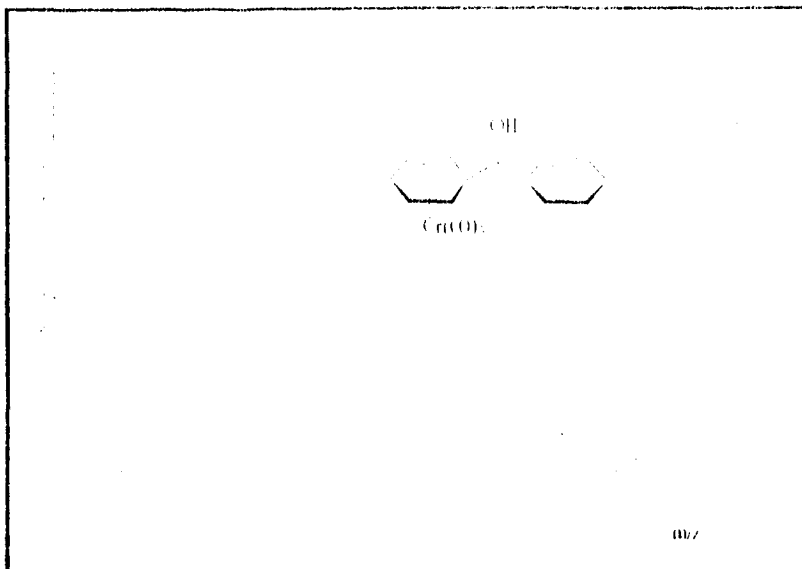
EMIE de Tricarbonyl-(η^6 - α -fenil-fenil metanol) de Cr (0) [10].



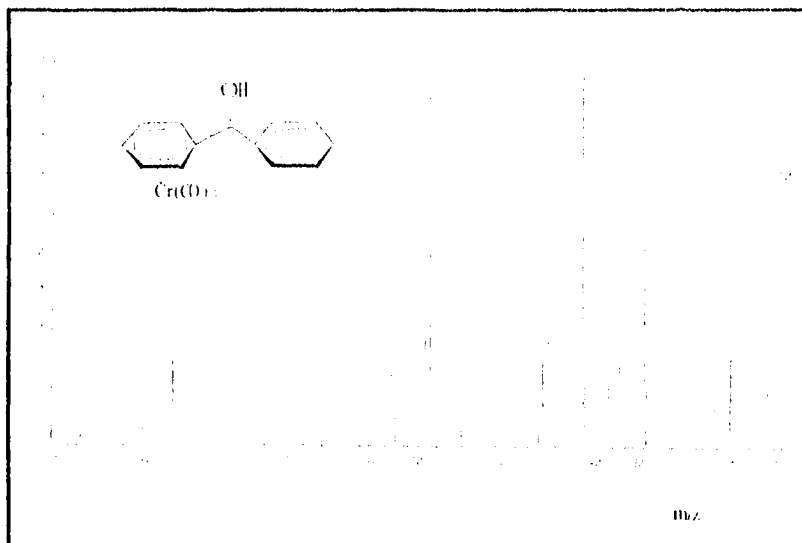
ERMN ¹H de Tricarbonyl-(*n*⁶-α-fenil-fenil metanol) de Cr (0) [10].



ERMN ¹³C -APT de Tricarbonyl-(*n*⁶-α-fenil-fenil metanol) de Cr (0) [10].

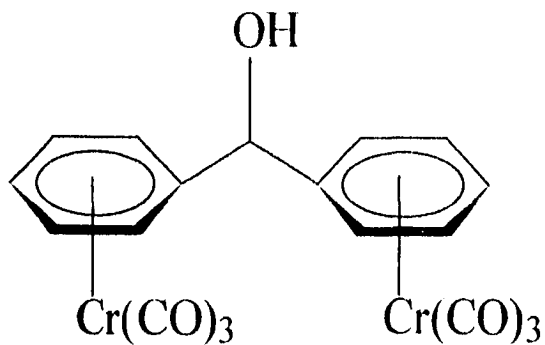


EMIQ de Tricarbonyl-(n^6 - α -fenil-fenil metanol) de Cr (0) [10].

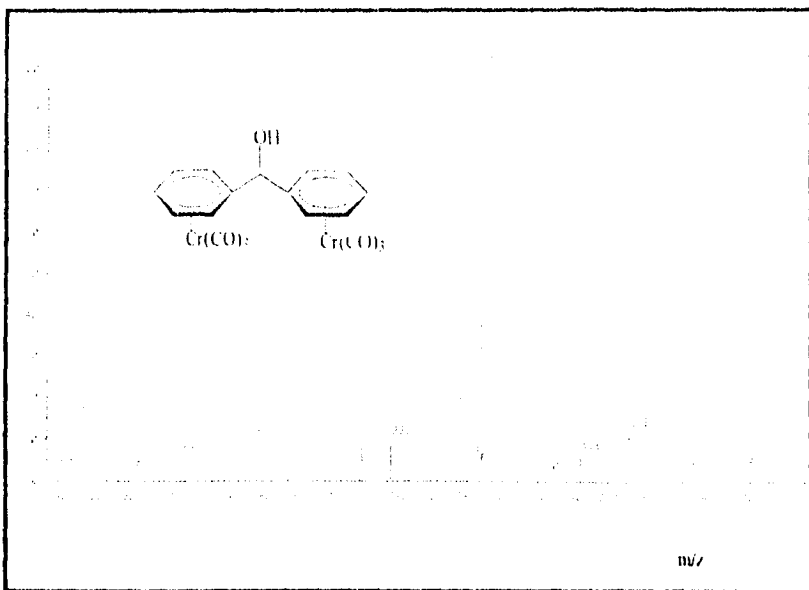
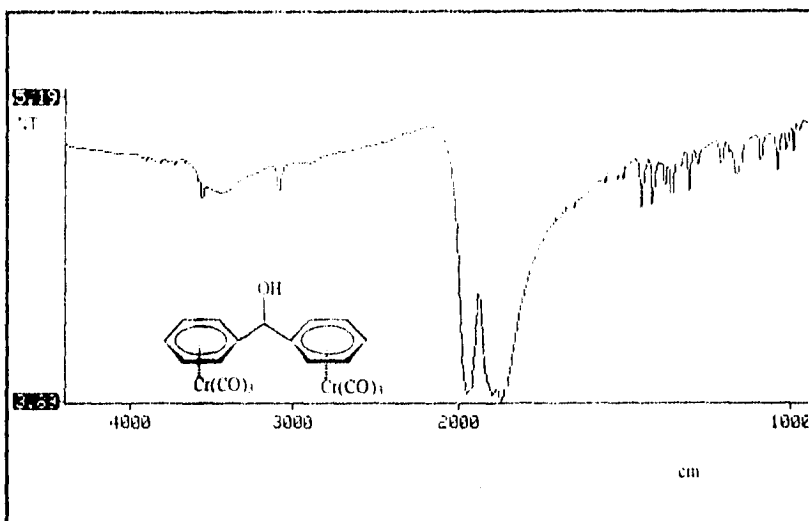


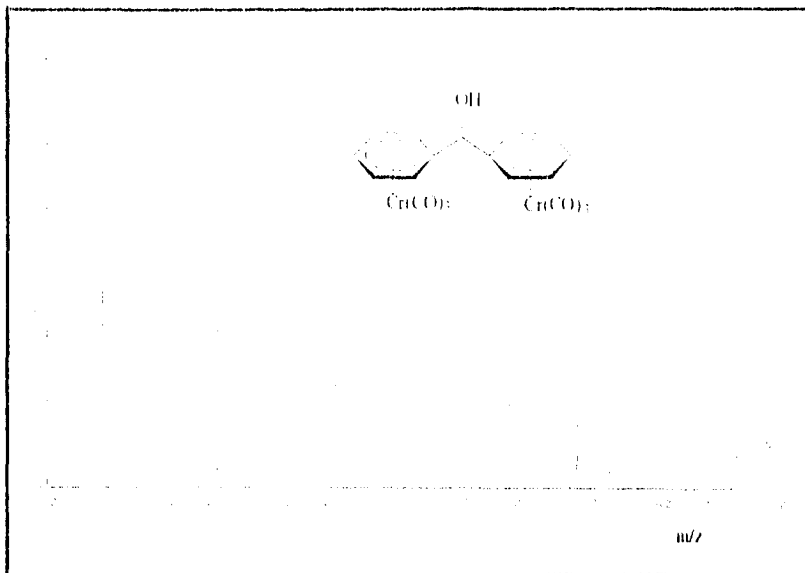
EMFAB de Tricarbonyl-(n^6 - α -fenil-fenil metanol) de Cr (0) [10].

**Tricarbonil-
(bis n^o-Difenilmetanol)
de cromo (O)**

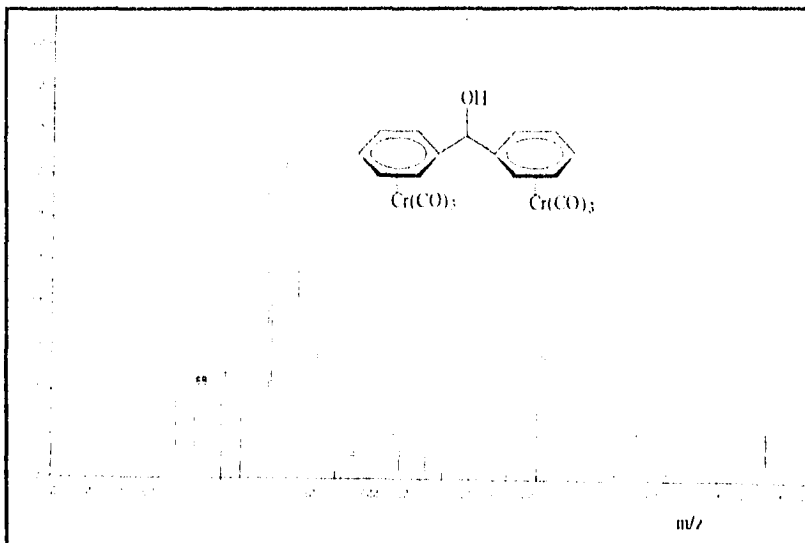


[11]



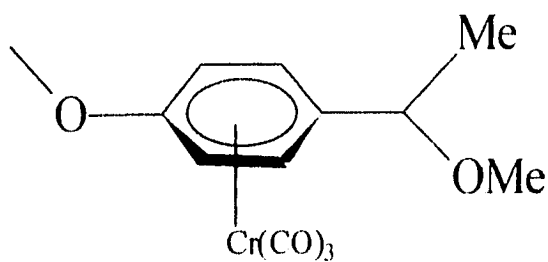


EMIQ de Tricarbonyl-(bis n^6 -Difenilmetanol) de Cr (0) [11].



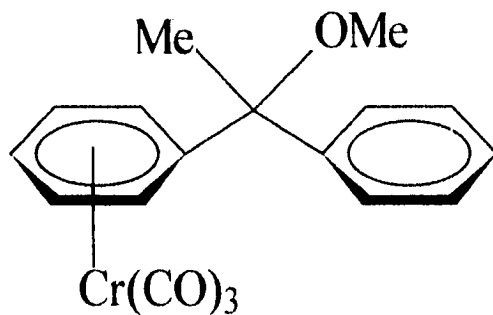
EMFAB de Tricarbonyl-(bis n^6 -Difenilmetanol) de Cr (0) [11].

**Tricarbonil-
(*n*⁶-*p*-metoxi-1-fenetil-
metil éter) de cromo (0)**



[12]

**Tricarbonil-
(*n*⁶- α -fenil-1-fenetil-metil-
éter) de cromo (0)**



[13]



APENDICE C
ABREVIACIONES

ABREVIACIONES

ν	Absorción (cm^{-1}).
δ	desplazamiento.
AcOEt	Acetato de Etilo
ar	abundancia relativa
c	señal compleja.
cc	Cromatografía en Columna.
cef	Cromatografía en Capa Fina.
CIMS	Chemistry Ionization Mass Spectrometry.
$\text{Cr}(\text{CO})_3$	Tricarbonil Cromo.
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	Hexacarbonil Cromo.
D	Desviación.
d	señal doble
da	señal doble ancha.
dd	señal doble de doble
DMSO-D ₆	Dimetilsulfóxido Hexadeterado
dt	señal doble de triple.
EAIR	Espectrofotometría de Absorción en el Infrarrojo.
EIMS	Electron Impact Mass Spectrometry.
EMAR	Espectrometría de Masas de Alta Resolución.
EMBRA	Espectrometría de Masas por Bombardeo Rápido de Átomos.
EMIL	Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico.
EMIQ	Espectrometría de Masas por Ionización Química.
Et_2O	Éter Etilico.
FABMS	Fast Atom Bombardem Mass Spectrometry.
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry.
LSMS	Linked Scan Mass Spectrometry.
M	Concentración Molar.
m	señal múltiple.
M^+	ión molecular
m/z	relación masa/carga.
mc	señal múltiple compleja.
pb	picobase.
PM	Peso Molecular.
ppm	partes por millón.
q	señal cuádruple.
R-Li	Alquil Litio.

R-X	Haloenucleo de Alquilo
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13.
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear Protónica.
s	señal simple.
sa	señal simple ancha
STD.	Estándar Juarista-Martínez
STD.	Estándar Miranda-Hernández
t	señal triple.
T.A.	Temperatura Ambiente.
ta	señal triple ancha.
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
TMS	Tetrametilsilano