

132



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO POR RMN MULTINUCLEAR DE
NUEVOS ORGANOSILANOS**

293700

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
ALICIA MENDOZA RAMIREZ



MEXICO, D. F.



2001.

EXAMEN PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE Prof. José María García Saiz

VOCAL Prof. Armando Cabrera Ortíz

SECRETARIO Profa. Elizabeth Gómez Pérez

1er. SUPLENTE Prof. Cecilio Álvarez Toledano

2o. SUPLENTE Prof. José Manuel Méndez Stivalet

La presente Tesis se desarrolló en el Laboratorio de Inorgánica IV del Instituto de Química con financiamiento otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.



Dra. Elizabeth Gómez Pérez

Asesor



Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Supervisor técnico



Alicia Mendoza Ramírez

Sustentante

DEDICATORIAS

A MI MAMA Y HERMANO: EMILIA Y CARLOS

Que gracias a su cariño y a ese espíritu de lucha de ser cada día alguien mejor, hicieron que fuera posible la culminación de ésta carrera.

A MIS ABUELITOS: CATALINA Y GUILLERMO

Por sus cuidados y por compartir muchos años de su vida conmigo.

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por brindarme la oportunidad de concluir mis estudios de licenciatura y ser mi amigo en mis momentos de soledad.

A MI FAMILIA

Ya que con su ejemplo, apoyo moral y económico, logré alcanzar una de mis metas. Gracias mamá, carlos, abuelitos y a la familia Ramírez Ramos.

A SERGIO MATEOS

Por sus sabios consejos y tantos momentos de felicidad.

A LOS DEL LAB. DE INORGÁNICA IV

Que hicieron posible la elaboración y conclusión de mi trabajo de tesis. Especialmente al Dr. Cecilio, Dra. Elizabeth, Eugenia, Gloria, Fernando.

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS

En contribuir con sus conocimientos y amistad a la culminación de esta etapa (Eva, Lic. Mariana, Omar, Héctor, Edgar, Elia, Laura).

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA

Por el apoyo económico otorgado a este proyecto.

CONTENIDO

Introducción	1
Antecedentes	3
Objetivos	12
Resultados y Discusión: Parte I	13
Resultados y Discusión: Parte II	20
Resultados y Discusión: Parte III	30
Perspectivas	36
Conclusiones	37
Parte experimental	38
Bibliografía	44

INTRODUCCIÓN

El silicio y el carbono son miembros del grupo IV en la tabla periódica, el carbono es la base de la vida vegetal y animal, y es el principal elemento de la química orgánica. El silicio domina en el mundo de las rocas los compuestos de silicio tales como la sílice y los silicatos forman parte de la mayoría de las rocas de la corteza terrestre. Después del oxígeno el silicio es el elemento más abundante en la litósfera.¹

En relación al carbono el silicio tiene menor tendencia a formar compuestos con número de coordinación menor de cuatro tales como los silenos y las silanonas.² Sin embargo, su capacidad para incrementar su esfera de coordinación es mayor. En los últimos años el interés en los compuestos de silicio ha crecido considerablemente.

A los primeros compuestos pentacoordinados estudiados inicialmente por Frye³ y subsecuentemente por Voronkov⁴ se les denominó silatranos, algunos de los cuales presentan actividad biológica importante. Estos compuestos se caracterizan por tener un enlace de coordinación N-Si, se obtienen por reacción de trietanolamina y el correspondiente organosilano y forman parte del grupo de organosilanos tricíclicos.

El grupo de Corriu ha estudiado los sistemas bicíclicos y monocíclicos; en los cuales la geometría del ligante es determinante ya que ésta debe ser

diseñada para imponer coordinación intramolecular o dar la oportunidad de que exista una interacción donador-aceptor. El grado de coordinación depende de las distancias átomo donador-silicio obtenida de datos cristalográficos. La RMN de ^{29}Si es una herramienta que se ha explotado recientemente para el estudio del enlace de coordinación N-Si de este tipo de compuestos.

En la literatura se encuentran descritos siloxanos que contienen oxígeno como átomo donador, los primeros ejemplos citados en la literatura son lactamas que forman anillos de cinco o seis miembros por coordinación con el átomo de silicio.⁵⁻⁷ Recientemente se ha encontrado que el oxígeno de las sulfonas⁸ se coordina al átomo de silicio dependiendo de los efectos estéricos existentes en los ligantes. También se han obtenido varios complejos con coordinación azufre-silicio,⁹ todos ellos estudiados por difracción de rayos-X.

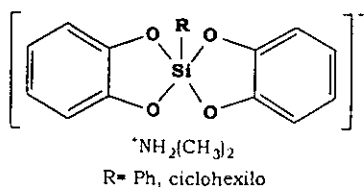
Estudios recientes han establecido que los macrociclos de silicio ofrecen muchas perspectivas como atrapadores de iones metálicos debido a su alta solubilidad, propiedad que en general no poseen otros compuestos macrocíclicos.

ANTECEDENTES

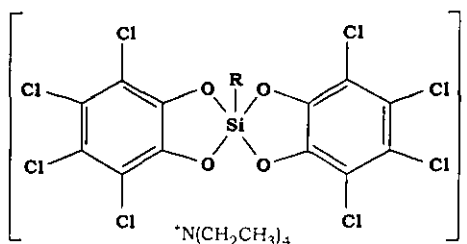
Los complejos pentacoordinados de silicio se han clasificado para su estudio en aniónicos, neutros y catiónicos y se preparan de acuerdo a los siguientes métodos generales.

- 1) Por adición de un anión a un organosilano para dar un complejo aniónico pentacoordinado.
- 2) Por coordinación inter o intramolecular obteniéndose un complejo pentacoordinado neutro o catiónico dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes.
- 3) Por sustitución de un organosilano trifuncional: utilizando un ligante bidentado para dar complejos pentacoordinados o trietanolamina que origina la formación de silatranos.

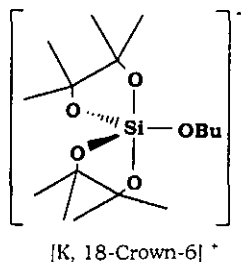
Los compuestos aniónicos en estructuras pentacoordinadas de silicatos bicíclicos han sido estudiados por Holmes¹⁰ y ha demostrado que las estructuras en estado sólido forman geometrías de bipirámide trigonal, pirámide de base cuadrada o rectangular. Se ha observado que cuando los dos anillos de cinco miembros contienen átomos iguales directamente unidos al átomo central, se favorece la geometría de bipirámide rectangular o de base cuadrada, como los compuestos **1**^{11a} y **2**.^{11b} Sin embargo, los derivados espiro bispinacolato **3** y **4** presentan estructuras de bipirámide trigonal (BPT).¹²



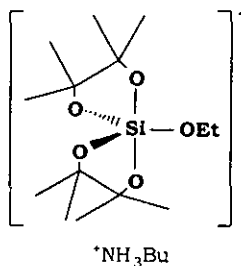
1



2



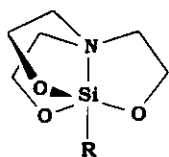
3



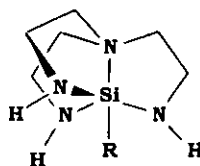
4

Dentro de los complejos neutros se encuentran los derivados monocíclicos, bicíclicos y tricíclicos. Los complejos neutros pueden formarse de moléculas de silicio tetravalentes por coordinación con átomos donadores de los grupos 15 y 16. Los primeros sistemas intramoleculares coordinados que se estudiaron fueron los silatranos **5**, descritos por Frye³ y subsecuentemente por Voronkov⁴; quienes han estudiado su estructura, métodos de preparación y su actividad biológica. Los estudios estructurales han mostrado que la distancia N-Si generalmente se encuentra en el intervalo de 2.0-2.4 Å, dependiendo del carácter electrónico del sustituyente en el silicio. Los grupos más electronegativos conducen a distancias N-Si más cortas,

sin embargo en algunos casos el flúor forma enlaces más largos que el Cl. En estos compuestos la geometría del átomo de silicio pasa de tetraédrico a BPT, con el átomo de nitrógeno y el grupo R ocupando las posiciones axiales. Más recientemente¹³ se sintetizaron los triazasilatranos **6**, un estudio sistemático de estos compuestos por RMN multinuclear se publicó en 1987.¹⁴ Los datos de difracción de rayos-X de este tipo de compuestos¹⁵ son muy similares a los silatranos.



5



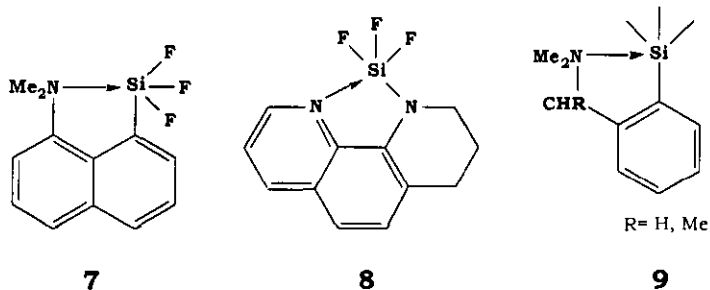
6

R= F, Cl, H, Ph, PhO, EtO, etc.

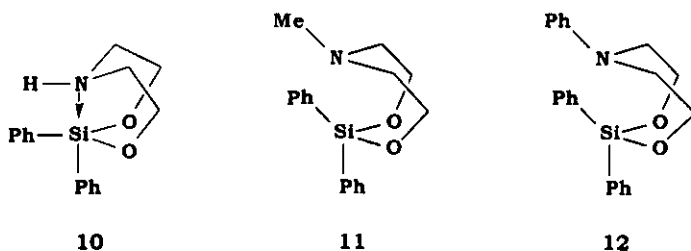
Aun cuando los silatranos son de los compuestos pentacoordinados más investigados, en la actualidad existe interés en su estudio utilizando aminas quirales¹⁶ con geometría C_3 .

Dentro de los sistemas monocíclicos se encuentran las estructuras **7**¹⁷ y **8**¹⁸ que mantienen al silicio y al nitrógeno muy cerca debido a la rigidez del sistema aromático, mientras que en **9**,¹⁹ el silicio y el átomo donador deben estar situados a una distancia razonable, donde el grado de interacción (coordinación) depende más de la conformación y

del efecto de los sustituyentes unidos al átomo de silicio (lo cual se ha demostrado por difracción de rayos-X).

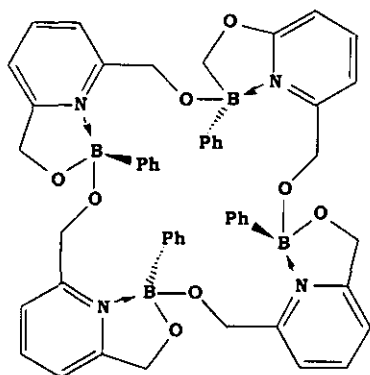


Como se había mencionado anteriormente para inducir la formación de organosilanos bicíclicos se utilizan ligantes tridentados compuestos **10**²⁰, **11** y **12**,²¹ en los cuales los factores estéricos y electrónicos son determinantes en la interacción nitrógeno-silicio.

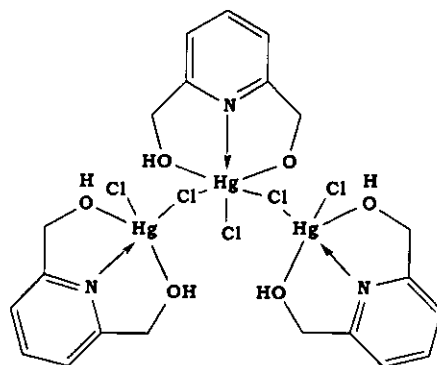


Uno de los ligantes tridentados más interesantes es la 2,6-dimetanol piridina que puede dar origen a la formación de moléculas de tipo monomérico, dimérico y trimérico dependiendo del átomo que se utilice. El oligoboronato macrocíclico **13** se obtuvo por reacción de 2,6-

dimetanol piridina con ácido fenilborónico.²² La difracción de rayos-X mostró que el átomo de boro se encuentra coordinado al nitrógeno y que forma un anillo de cinco miembros con uno de los oxígenos del ligante.



13

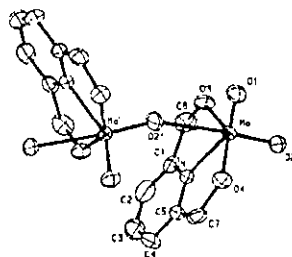
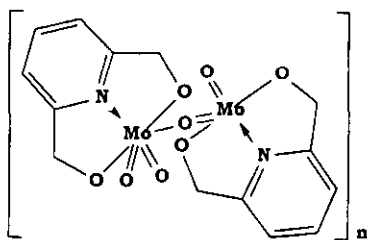


14

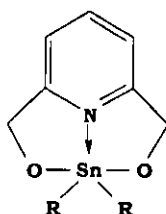
Un estudio posterior mostró que la 2,6-dimetanol piridina también reacciona con cloruro de mercurio (II) para dar una molécula trimérica **14**²³ que contiene puentes de cloro. En este caso la difracción de rayos-X mostró que la geometría alrededor del átomo de mercurio central es un octaedro distorsionado, mientras que los átomos metálicos laterales presentan una geometría de pirámide cuadrada distorsionada.

El mismo ligante con $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ da un polimero lineal en donde los átomos de molibdeno se encuentran puenteados por un átomo de oxígeno como se muestra en la estructura **15**.²⁴ Por otro lado la

reacción con diferentes óxidos de estaño (R_2SnO) forma estructuras monoméricas **16**,²⁵ la RMN de ^{119}Sn mostró desplazamientos químicos en -105.5, -186.4, -237.2 y -120 ppm para **16a-16d** respectivamente, que corresponden a un enlace de coordinación N-Sn.



15

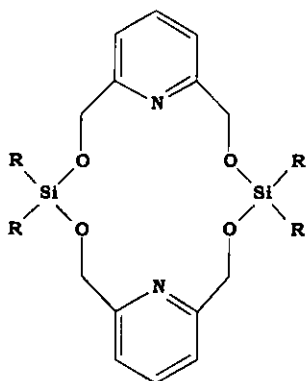


R= a)Et, b)Ph, c)t-Bu, d)n-Bu

16

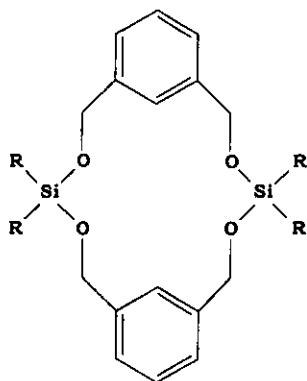
Más recientemente Holmes²⁶ describió que la reacción de 2,6-dimetanol piridina con dimetil diclorosilano conduce a la formación de un compuesto dimérico **17a** con un desplazamiento en RMN de ^{29}Si en -8.5 ppm. En un estudio posterior Grignon-Dubois²⁷ describió que la reacción con el mismo ligante y el alcohol *para*-hidroximetilbencílico con diclorosilanos conduce a la formación de dímeros sin embargo el desplazamiento químico de ^{29}Si para el compuesto **17b** difiere por 8.1

ppm. En este trabajo también se estableció que la coordinación nitrógeno-silicio no está presente para los compuestos **17** ya que presentan desplazamientos químicos muy similares a las estructuras de tipo ciclofano **18a** y **18b**.



a) R= Me ^{29}Si δ : -0.7
 b) R= Ph ^{29}Si δ : -30.2

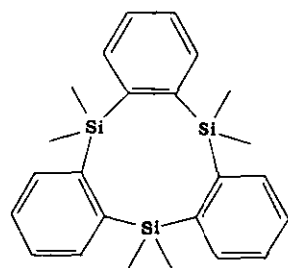
17



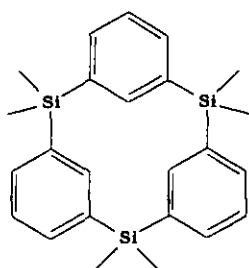
a) R= Me ^{29}Si δ : -1.4
 b) R= Ph ^{29}Si δ : -30.8

18

Dentro de los compuestos macrocíclicos se encuentran los [1.1.1] ciclofanos los cuales son difíciles de preparar debido a la tensión interna del anillo, es quizá ésta la razón por la cual el primer trisila[1.1.1]ortociclofano **19** con puentes de silicio,²⁸ se describió en 1984 y no fue sino hasta 1999 cuando se publicó la síntesis y estructura de los primeros trisila[1.1.1] **20** y tetrasila[1.1.1.1] **21** metaciclofanos²⁹ conocidos también como trisilacalix[3]areno y tetrasilacalix[4]areno.

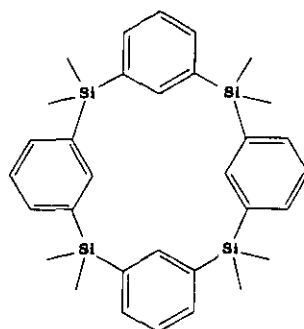


19



^{29}Si δ : -8.28

20

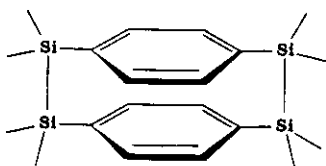


^{29}Si δ : -7.25

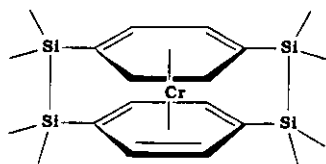
21

A pesar de que el silicio presenta muchas ventajas para el diseño de nuevos macrociclos, los primeros [5.5]piridilciclofanos **17a** y **17b** (cadenas laterales largas) aparecieron en 1998.²⁷ En particular los silaciclofanos pueden servir como sitios de coordinación adicional y a diferencia de otras especies macrocíclicas ofrecen mejores perspectivas en cuanto a solubilidad.

Las primeras investigaciones sobre paraciclofanos, se realizaron con el interés de estudiar sus propiedades físicas y químicas basadas en interacciones a través del espacio entre los sistemas π separados. Sakurai³⁰ describió el [2.2]paraciclofano **22** enlazado por dos unidades de Si_2Me_4 , así como su análisis por difracción de rayos-X, más tarde se describió que en la cavidad del [2.2]paraciclofano **23** era posible introducir un átomo de cromo.³¹

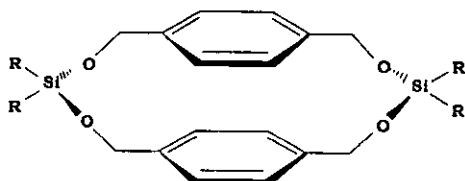


22



23

En estudios posteriores se obtuvo el 1,3,10,12-tetraoxo-2,11-(difeníl y dimetilsililen)[5.5]paraciclofano **24a y 24b** por reacción del alcohol *para*-hidroximetilbencílico con diclorodifenilsilano y bisdimetilaminodimetilsilano [8] que se estudiaron por RMN multinuclear y difracción de rayos-X.³²



a) R= Ph δ : -30.67
 b) R= Me δ : -2.30

24

OBJETIVOS

En el presente trabajo se pretende alcanzar los siguientes objetivos:

1. Hacer reaccionar con metanol en medio ácido los ácidos isoftálico, tereftálico y 2,6-dimetildicarboxilato de piridina con el propósito de obtener los correspondientes ésteres.
2. Sintetizar alcoholes terciarios utilizando el correspondiente reactivo de Grignard y los ésteres obtenidos anteriormente.
3. Caracterizar los ligantes obtenidos. Utilizando las técnicas de espectrometría de masas y RMN ^1H y ^{13}C .
4. Con los ligantes bi- y tridentados obtenidos se pretende obtener organosilanos por reacción con bis(dimetilamino)dimetilsilano.
5. Caracterizar los organosilanos por RMN ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , y de obtenerse cristales adecuados por difracción de rayos X.

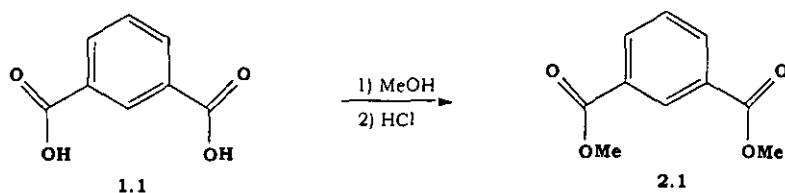
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: PARTE I

2.1, 2.2 Y 2.3.

Se ha descrito que un ácido dicarboxílico se convierte directamente a un éster al calentarlo con un alcohol en presencia de ácido mineral, en este caso ácido clorhídrico.³³ Con ésta metodología se sintetizaron los ésteres **2.1**, **2.2** y **2.3**.

Isoftalato de dimetilo (**2.1**)

Para la obtención de isoftalato de dimetilo (**2.1**) se hizo reaccionar ácido isoftálico con metanol en presencia de ácido clorhídrico a reflujo (Esquema 1). De la reacción se obtuvo un sólido blanco, pf 64-67 °C.



Esquema 1

El espectro de RMN de ¹H de **2.1** (Figura 1) muestra una señal simple en 3.95 ppm que corresponde al metoxilo (H-5), en 7.53 ppm una señal triple para el H-4, en la región aromática se observan dos señales dobles en 8.21 y 8.25 ppm del H-3, una señal múltiple en 8.69 ppm para el H-6.

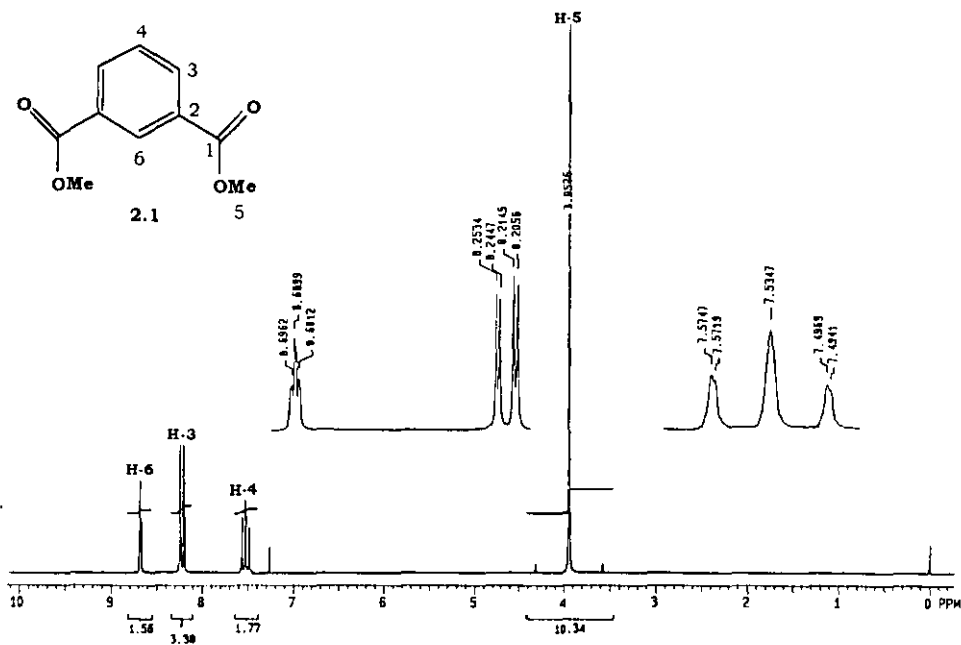


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 para el compuesto **2.1**
a 200 MHz.

El espectro de RMN ^{13}C (Figura 2) muestra una señal en 52.3 ppm para el carbono C-5 y en 166.2 ppm para el carbono del carbonilo. Para la asignación de la región aromática se realizó un experimento bidimensional HETCOR (Figura 3) donde se observa que la señal en 128.6 ppm correlaciona con la señal triple del H-4 por lo que se asignó al C-4, y las otras dos señales que aparecen en 130.7 y 133.8 ppm correlacionan con la señal doble de dobles y con la señal múltiple correspondientes a los H-6 y H-3, por lo que se asignó al C-6 y C-3, respectivamente; finalmente la señal que aparece en 130.6 ppm se asignó al C-2.

En el espectro de masas se observó el ión molecular $m/z=194$ correspondiente a **2.1**.

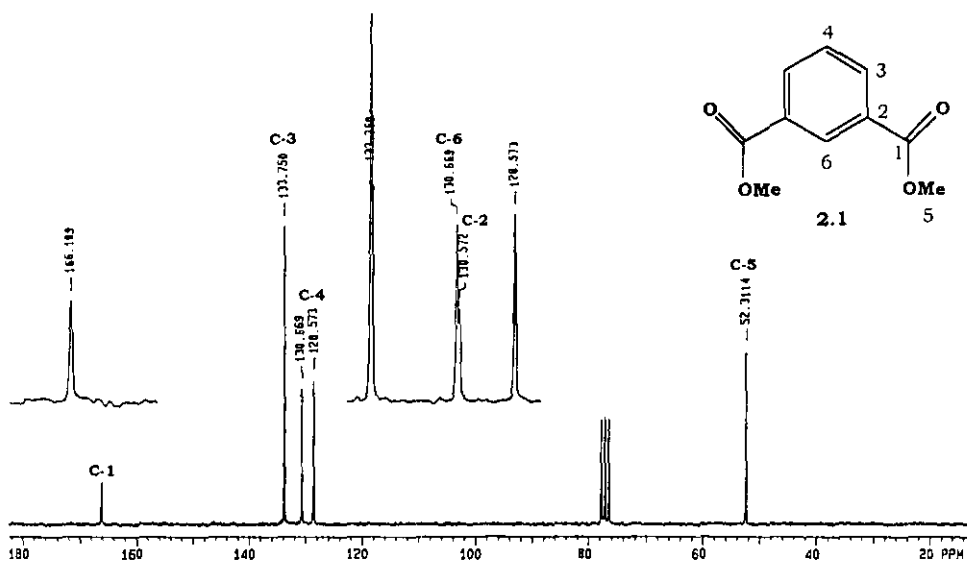


Figura 2. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para el compuesto **2.1** a 50.3 MHz.

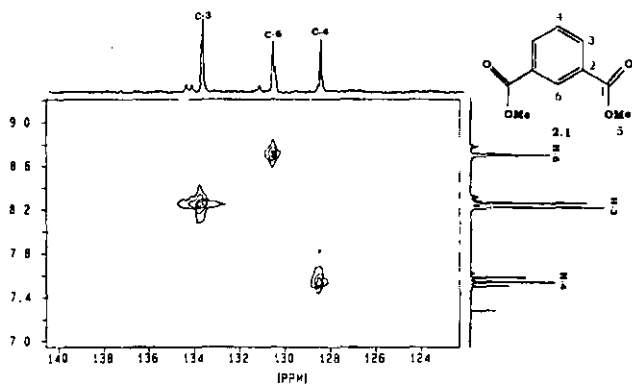
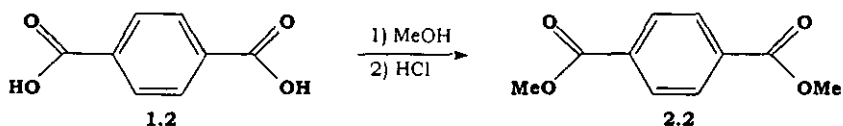


Figura 3. Región aromática del espectro de RMN de correlación heteronuclear HETCOR en CDCl_3 para el compuesto **2.1**.

Tereftalato de dimetilo (**2.2**)

La síntesis de **2.2** se realizó con la metodología de **2.1** (Esquema 2) y de la reacción se obtuvo un sólido blanco; pf 136-141 °C.



Esquema 2

El espectro de RMN de ^1H de **2.2** (Figura 4) a diferencia de **2.1** muestra señales para un cuarto de la molécula, la señal simple que aparece en 3.95 ppm corresponde al metoxilo, mientras que la señal simple en 8.10 ppm se asignó al H-3.

En el espectro de RMN ^{13}C (Figura 5) se observó una señal en 52.4 ppm para el carbono del metoxilo, en la región aromática se observan dos señales en 129.5 y 133.9 ppm que se asignaron a C-3 y C-2 respectivamente, mientras que la señal en 166.2 ppm corresponde al carbono del carbonilo.

En el espectro de masas se observó el ión molecular $m/z=194$, que confirma la estructura del compuesto **2.2**.

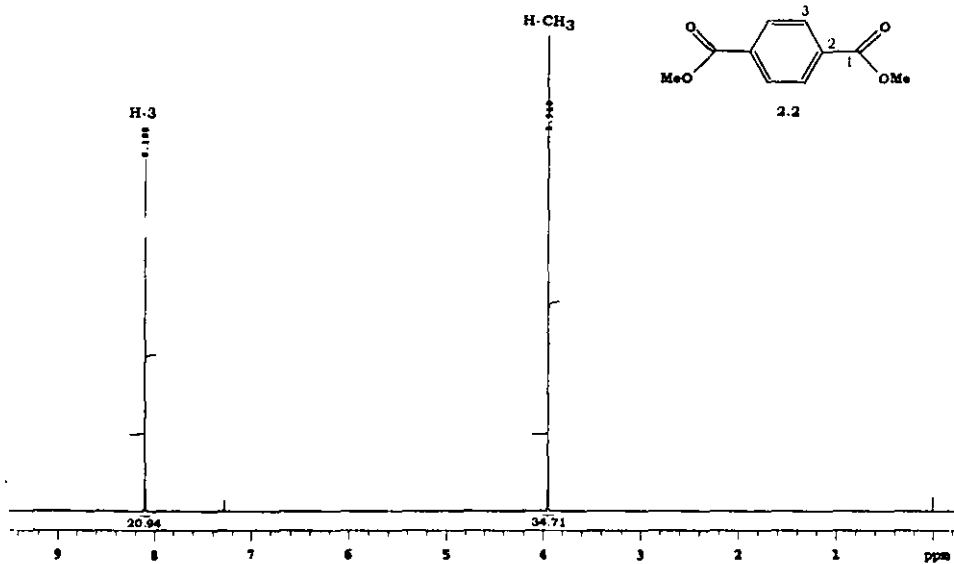


Figura 4. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 para **2.2** a 300 MHz.

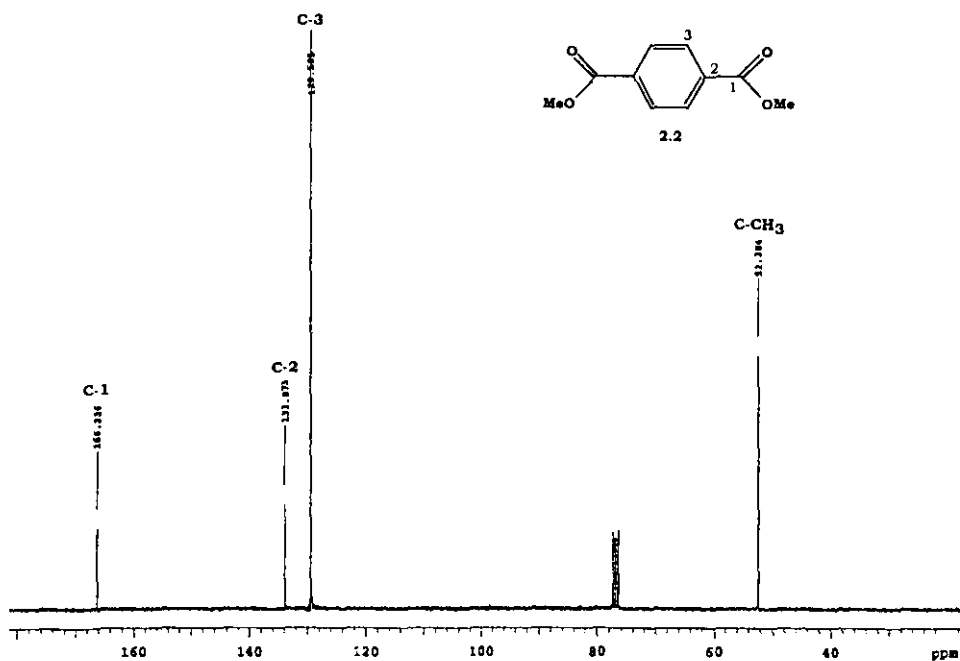
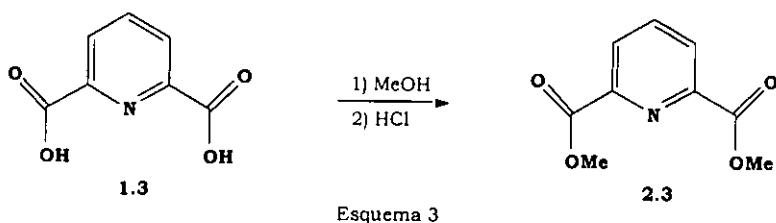


Figura 5. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para **2.2** a 75.5 MHz.

2,6-dimetildicarboxilato de piridina (**2.3**)

Para la síntesis del 2,6-dimetilcarboxilato de piridina **2.3** se siguió la metodología de **2.1** (Esquema 3). Se obtuvo un sólido blanco; pf 120-125 °C.



El espectro de RMN de ^1H de **2.3** (Figura 6) mostró una señal simple en 4.04 ppm que corresponde a los hidrógenos de los metilos, en la región aromática se observa una señal doble de dobles en 8.03 y 8.07 para el H-4, una señal doble en 8.33 ppm del H-3, mientras que en el espectro de RMN ^{13}C (Figura 7) la señal del carbono del metoxilo en 53.2 ppm, en la región aromática se observan señales en 128.0, 138.3 y 148.1 ppm para los carbonos C-3, C-4 y C-2 respectivamente y en 165.0 ppm la señal del carbonilo C-1.

La espectroscopía de masas mostró el pico $m/z=195$, correspondiente al peso molecular del compuesto **2.3**.

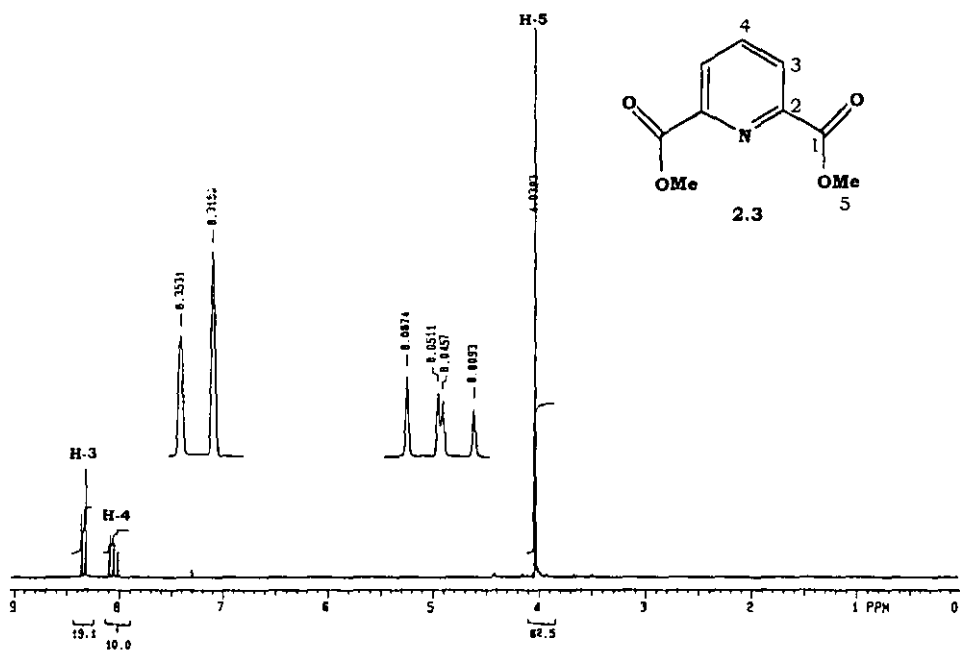


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 para el compuesto **2.3** a 200 MHz.

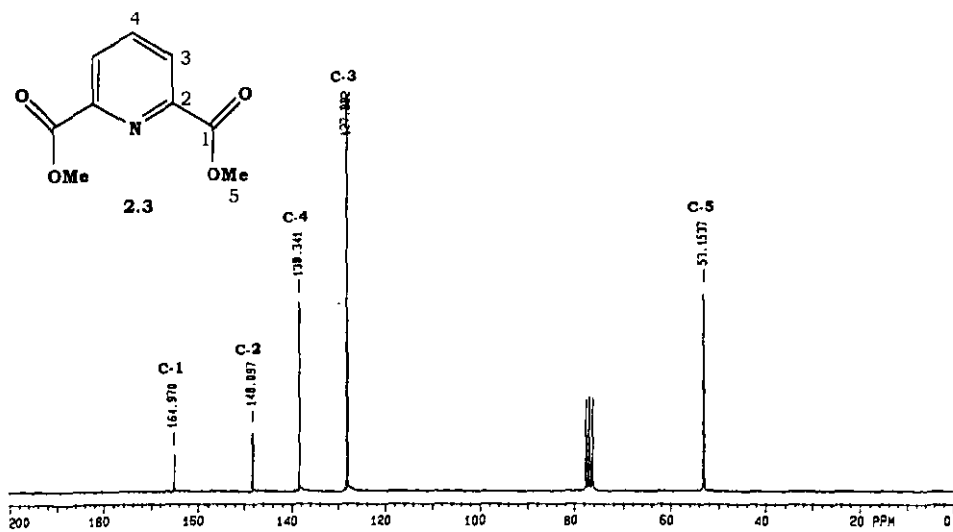


Figura 7. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para **2.3** a 50 MHz.

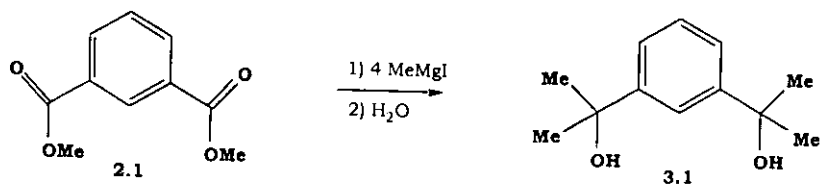
RESULTADOS Y DISCUSIÓN: PARTE II

3.1, 3.2 Y 3.3

La reacción de ésteres dicarboxílicos con reactivos de Grignard es un método para preparar alcoholes terciarios. El tipo de alcohol que resulta de una síntesis de Grignard depende del compuesto carbonílico empleado; por ejemplo, el formaldehído, HCHO, da alcoholes primarios; otros aldehídos, RCHO, dan alcoholes secundarios, y las cetonas, R₂CO, dan alcoholes terciarios y el carbono carbonílico es el que finalmente contiene el grupo -OH.³³ En el caso de los ésteres se genera inmediatamente una cetona que posteriormente es atacada nuevamente por otra unidad del reactivo de grignard para producir finalmente un alcohol terciario.

Síntesis y caracterización de *meta*-Bis(1-hidroxi-1-metiletil) benceno (3.1).

El compuesto **3.1** se obtuvo del correspondiente reactivo de grignard como se muestra en el Esquema 4. El diol **3.1** se purificó por cromatografía en columna obteniéndose un sólido blanco; pf 138-141 °C.



Esquema 4

El espectro de RMN de ^1H de **3.1** (Figura 8) muestra una señal simple en 1.59 ppm para los H-5 del metilo, en la región aromática se observa en 7.25-7.39 ppm una señal múltiple para el H-4 y H-3, una señal múltiple en 7.68 ppm para el H-6.

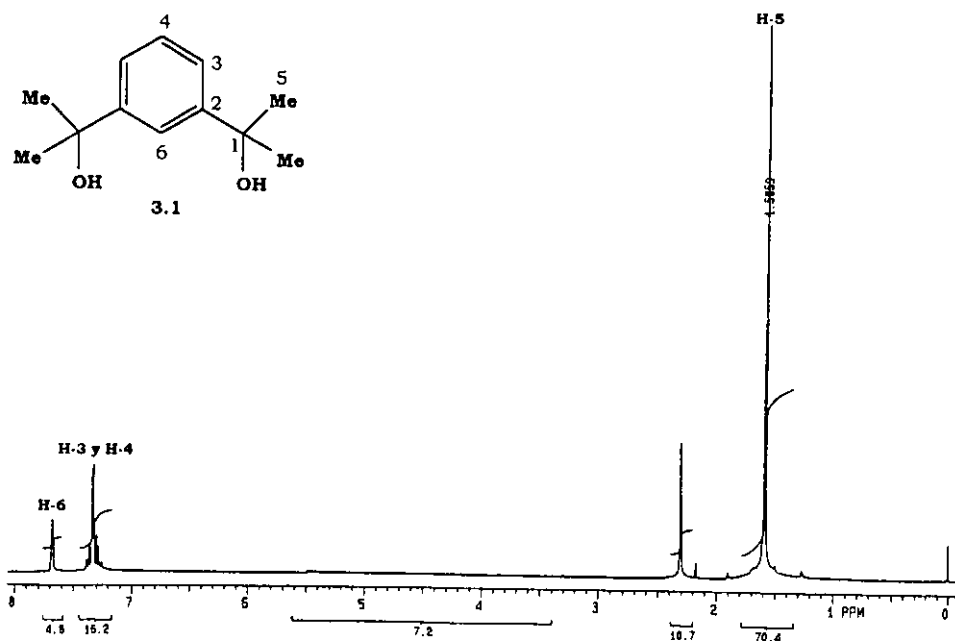


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 para el compuesto **3.1**
a 200 MHz.

El espectro de RMN ^{13}C (Figura 9) muestra una señal en 31.3 ppm para el carbono C-5, la señal base del alcohol se encuentra en 71.4 ppm C-1, en la región aromática se observan señales en 120.2, 122.1, 127.0 y 149.0 ppm para los carbonos C-4, C-3, C-2 y C-6 respectivamente.

La espectroscopia de masas mostró el ión molecular $m/z=194$, que corresponde al peso molecular del compuesto **3.1**.

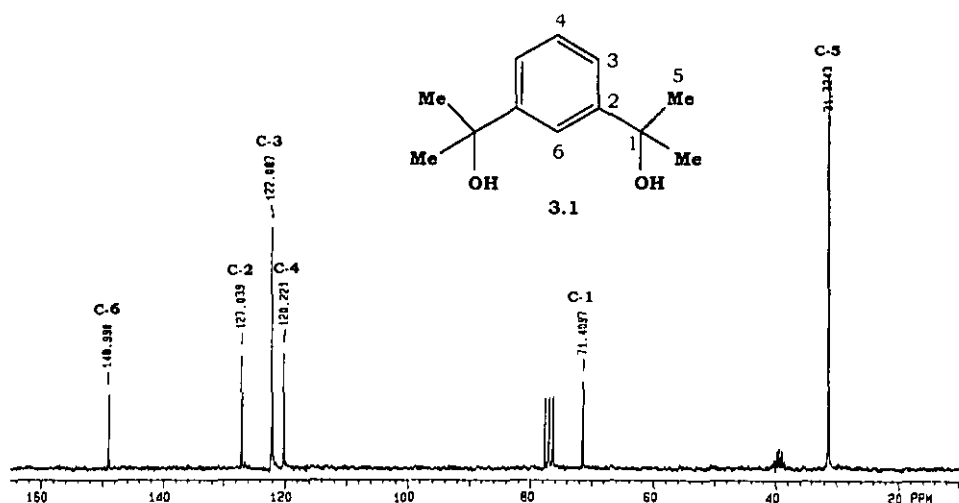


Figura 9. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para el compuesto **3.1**
a 50.3 MHz.

Para el compuesto **3.1** se obtuvieron cristales adecuados de acetona para su análisis por difracción de rayos-X; los datos cristalográficos así como las distancias y ángulos selectos se encuentran resumidos en las

Tablas 1 y 2. La Figura 10 muestra la perspectiva molecular del compuesto **3.1**. En el estado sólido la molécula tiene un eje de simetría C_2 y la mitad de la molécula se genera por simetría.

Tabla 1. Datos cristalográficos para **3.1**.

fórmula	$C_{12}H_{18}O_2$
PM ($g\text{mol}^{-1}$)	194.26
tamaño del cristal (mm)	0.60 x 0.40 x 0.12
color	incoloro
sistema cristalino	monoclínico
grupo espacial	$P2/c$
a (Å)	5.735 (1)
b (Å)	10.508 (1)
c (Å)	9.061 (1)
α (deg)	90
β (deg)	93.49
γ (deg)	90
V (Å ³)	545.03 (12)
D_{calc} (Mg/cm^3)	1.184
no. de reflex. colect.	981
no. reflex. ind.	890
no. de parámetros	106
R^a	0.0440
R_w^b	0.0967
GOOF	1.058

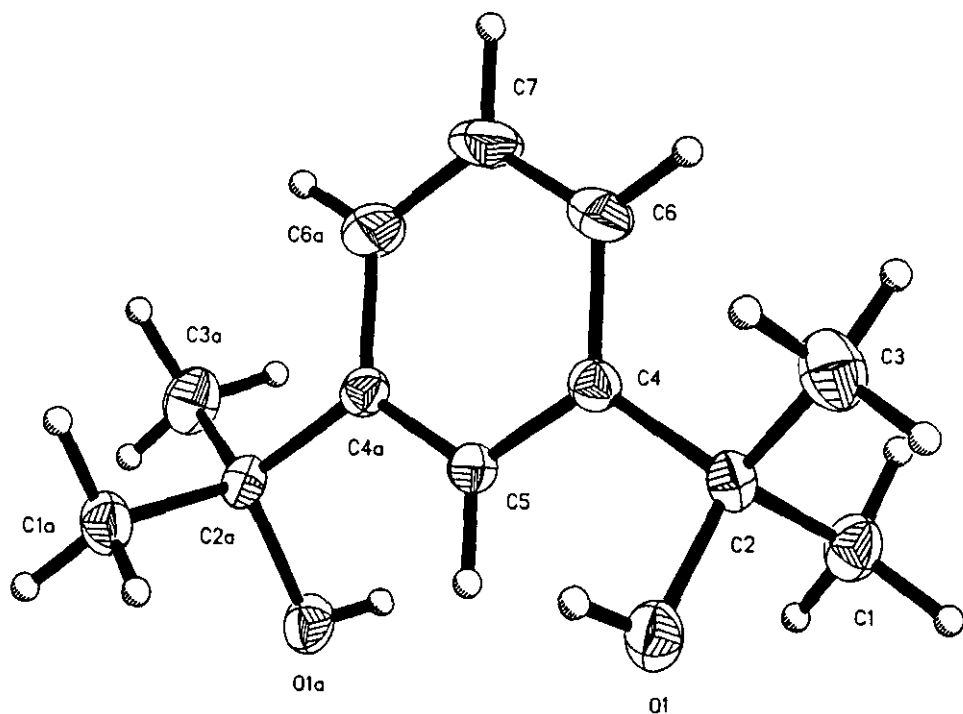


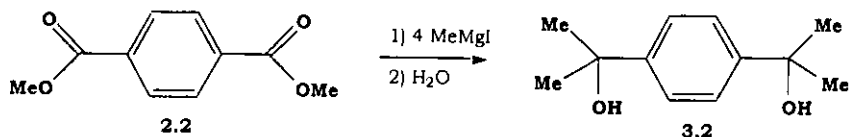
Figura 10. Estructura de rayos-X del compuesto **3.1**.

Tabla 2. Longitudes de enlace y ángulos selectos para **3.1**.

Longitudes (Å)		Ángulos (°)	
O(1)-C(2)	1.442(3)	O(1)-C(2)-C(4)	108.40(16)
C(2)-C(4)	1.521(3)	O(1)-C(2)-C(1)	106.61(19)
C(4)-C(5)	1.388(3)	C(4)-C(2)-C(1)	109.05(19)
C(6)-C(7)	1.375(3)	C(5)-C(4)-C(2)	120.9(2)
C(1)-C(2)	1.529(3)	O(1)-C(2)-C(3)	109.0(2)
C(2)-C(3)	1.519(4)	C(3)-C(2)-C(4)	113.7(2)
C(4)-C(6)	1.397(3)	C(3)-C(2)-C(1)	109.8(2)
		C(5)-C(4)-C(6)	117.7(2)
		C(6)-C(4)-C(2)	121.4(2)
		C(7)-C(6)-C(4)	120.2(3)

Síntesis y caracterización de *para*-Bis(1-hidroxi-1-metiletil) benceno (**3.2**).

Se sintetizó **3.2** utilizando la metodología de **3.1** (Esquema 6), obteniéndose un sólido blanco; pf 143-145 °C.



Esquema 5

El espectro de RMN de ¹H de **3.2** (Figura 11) muestra una señal simple en 1.58 ppm que corresponde a los metilos, otra señal simple en 7.45 ppm para el H-3.

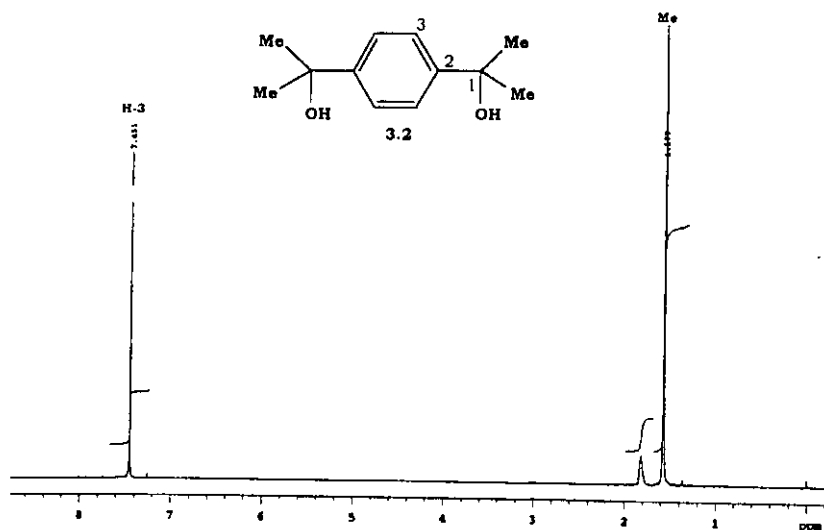


Figura 11. Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ para **3.2** a 299.9 MHz.

La RMN de ^{13}C (Figura 12) mostró una señal en 31.7 ppm para los carbonos de los metilos, mientras que la señal base del alcohol C-1 se encuentra en 72.4 ppm.

En la espectrometría de masas se observó el ión molecular $m/z=194$ para el compuesto **3.2**.

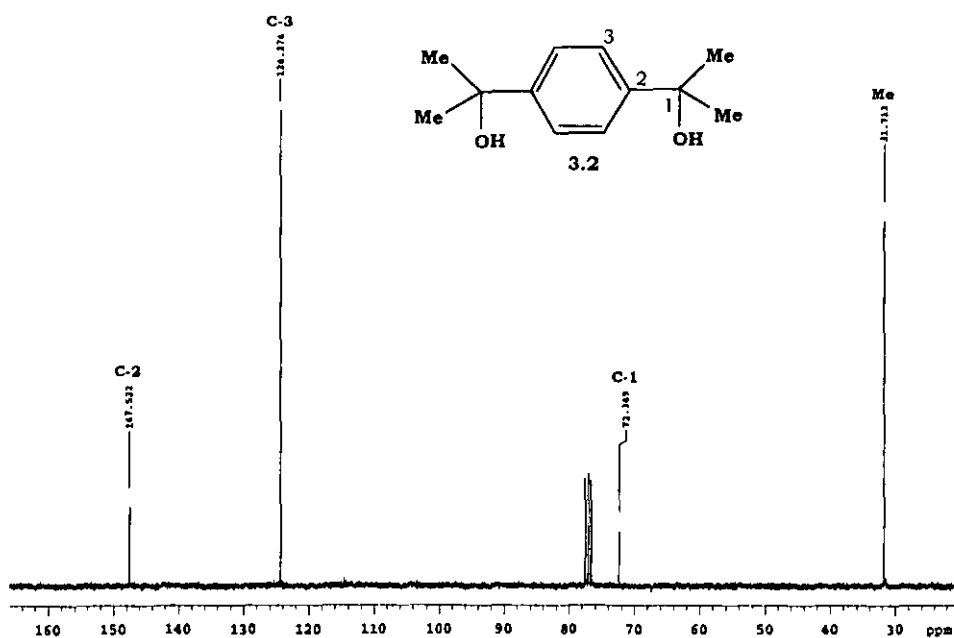
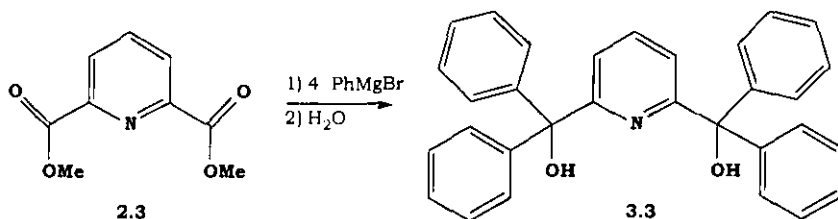


Figura 12. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para el compuesto **3.2**

a 75.4 MHz.

Síntesis y caracterización de 2,6-Bis(difenilhidroximetil) piridina (**3.3**).

El compuesto **3.3** se sintetizó de la misma manera que **3.1**, y su purificación se realizó por cristalización en acetona; pf 124-128 °C.



Esquema 6

El espectro de RMN de ¹H de **2.3** (Figura 13) mostró una señal múltiple en la región de 7.23-7.30 ppm correspondiente a los fenilos base del alcohol y en el espectro de el espectro de RMN ¹³C (Figura 14) la señal base del alcohol aparece en 81.4 ppm para el carbono C-1, en la región aromática se observan señales en 121.6, 127.5, 128.0, 128.2, 137.1, 145.9 y 162.5 ppm para los carbonos C-3, C-8, C-6, C-7, C-4, C-5 y C-2.

La espectroscopía de masas mostró el ión molecular m/z=444, que corresponde al peso molecular del compuesto **3.3**.

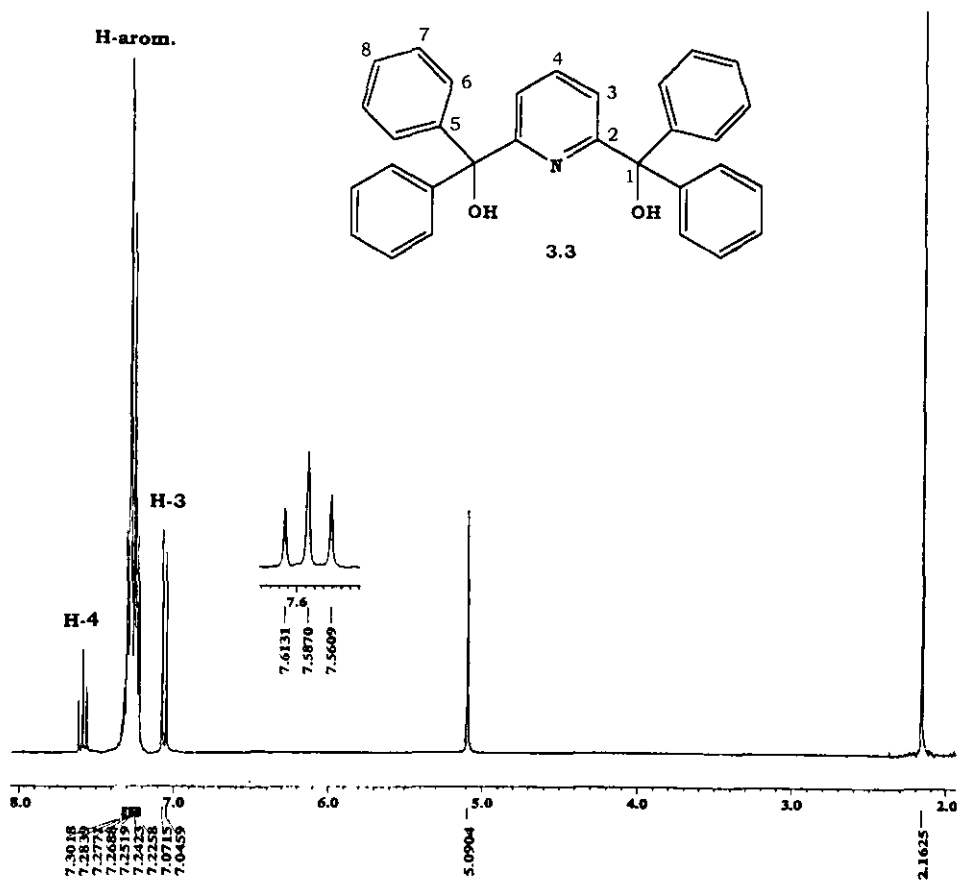


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 para el compuesto **3.3**
a 300.5 MHz.

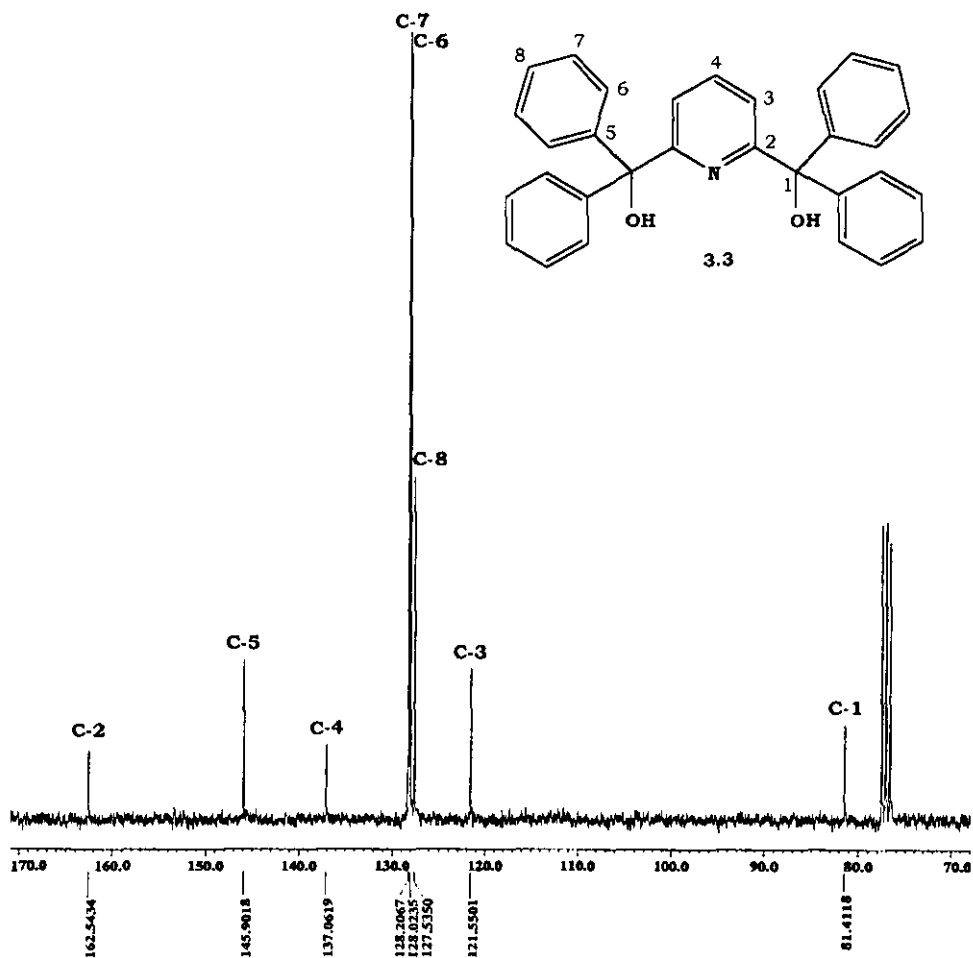


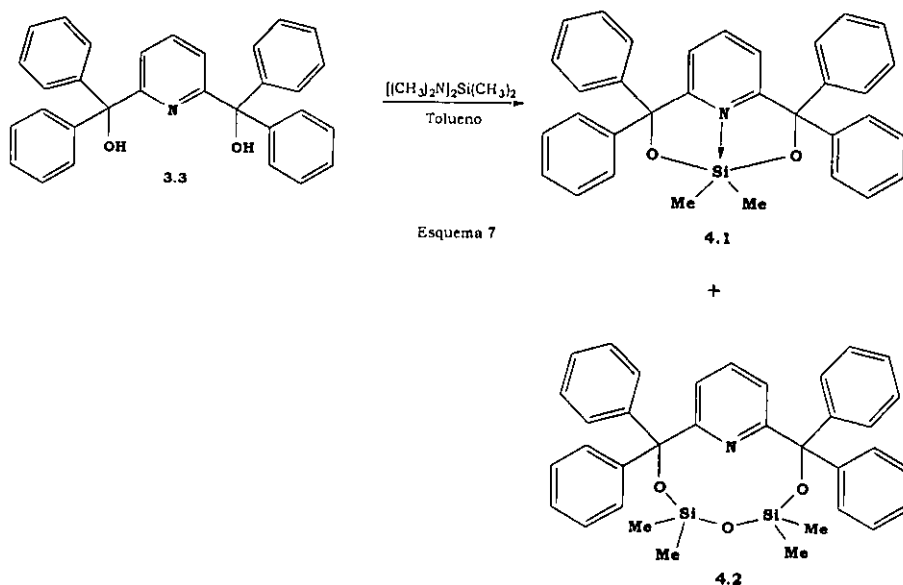
Figura 14. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para el compuesto **3.3** a 75.6 MHz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN: PARTE III

4.1 y 4.2

Síntesis y caracterización de 2,6-bis(1,1-difenilmetoxi)piridildimetilsilano (**4.1**) y 1,3-[2',6'-bis(1,1-difenilmetoxi)]-1,3-bis(dimetil)ciclodisiloxano (**4.2**).

La reacción de bis(dimetilamino)dimetilsilano con el ligante **3.3** en tolueno, condujo a la formación del 2,6-bis(1,1-difenilmetoxi)piridildimetilsilano (**4.1**), así como del 1,3-[2',6'-bis(1,1-difenilmetoxi)]-1,3-bis(dimetil)ciclodisiloxano (**4.2**) (Esquema 7).



El espectro de RMN de ^1H mostró dos señales diferentes para los metilos, en una relación 67% de **4.1** y 33% de **4.2** respectivamente, mientras que en la RMN de ^{29}Si se observaron los desplazamientos -57.5 y -5.7 ppm, el primero se asignó al compuesto **4.1** ya que corresponde a silicio pentacoordinado, mientras que el segundo pertenece al disiloxano **4.2** en el cual la coordinación N-Si puede descartarse debido a la diferencia en desplazamiento químico.

La asignación del espectro de RMN de ^1H (Figura 16) se realizó en base a los valores obtenidos de la integración del mismo, las señales simples que aparecen en -0.10 y -0.14 ppm se asignaron a los $\text{CH}_3\text{-Si}$ y $\text{CH}_3'\text{-Si}$, las señales dobles en 6.91 y 7.50 ppm corresponden a los H-3' y H-3, en tanto que las señales triples 7.57 y 7.93 ppm pertenecen a los hidrógenos H-4' y H-4. Las diferencias observadas en desplazamiento químico entre **4.1** y **4.2** se deben a la presencia del enlace de coordinación N-Si. Un comportamiento similar se obtuvo del análisis comparativo de los desplazamientos químicos del ligante **3.3** con el correspondiente siloxano **4.1**, las señales doble de H-3 y triple para H-4 de **4.1** muestran un desplazamiento a mayor frecuencia ($\Delta\delta = 0.44$ y 0.34) con respecto a **3.3**.

La formación de **4.2** se puede explicar debido a la presencia de trazas de agua en el medio de reacción como se ha observado para otros siloxanos que se encuentran descritos en la literatura.³⁴

Y para explicar su formación se propone que una molécula de H₂O ataca nucleofílicamente al compuesto dimerico (Figura 15) que se cree que es el compuesto cinético para formar **4.2**. El origen del agua en el seno de la reacción puede atribuirse a la acetona de cristalización del ligante **3.3**.

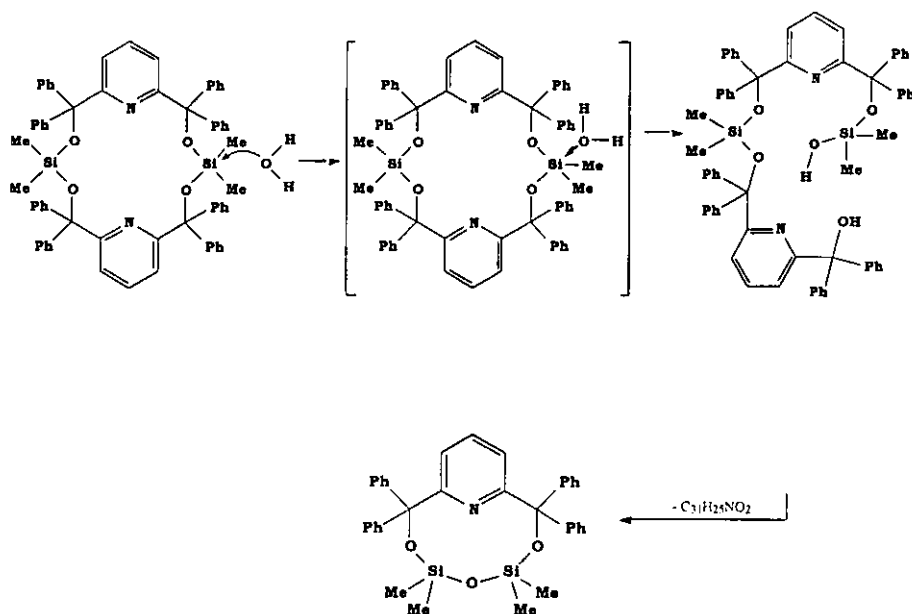


Figura 15.

El espectro de RMN ^{13}C para **4.1** (Figura 17) mostró señales en 0.5 y 4.1 ppm para el $\text{CH}_3\text{-Si}$ y $\text{CH}_3\text{-Si}$, mientras que los carbonos base del oxígeno se observaron en 81.4 y 81.5 ppm para el C-1 y C-1'.

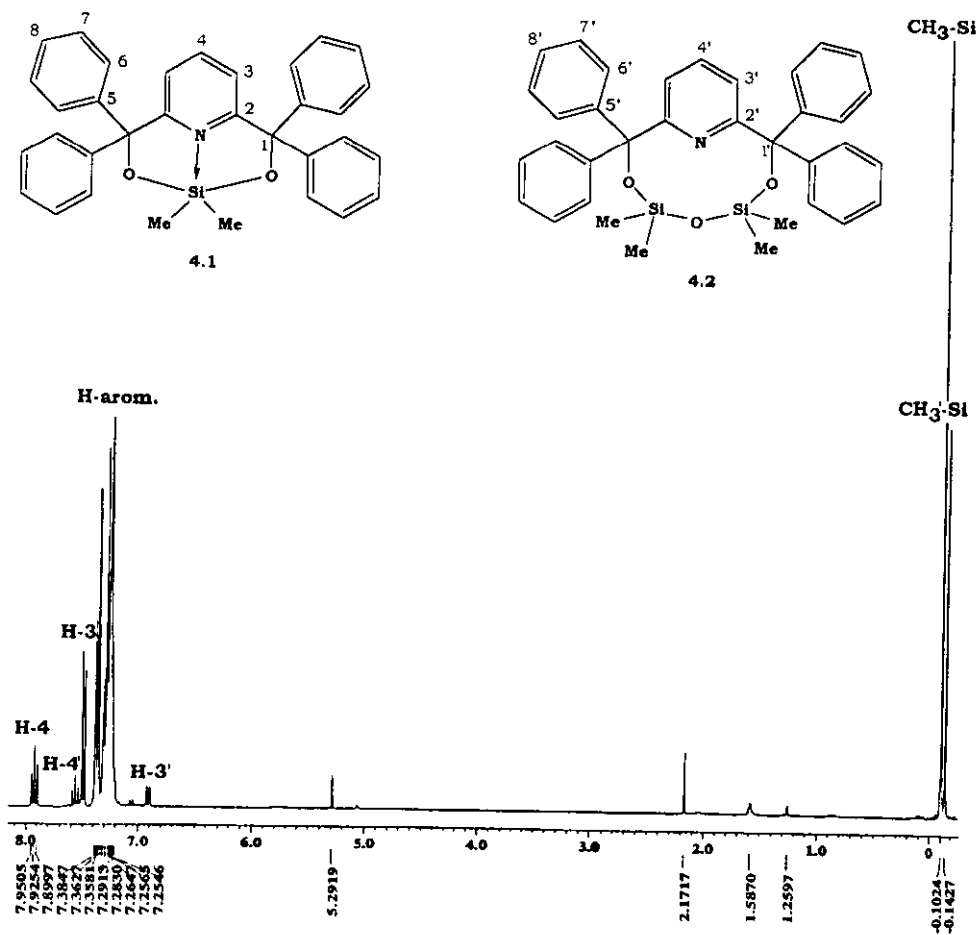


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 para el compuesto **4.1** y **4.2** a 300.5 MHz.

La espectrometría de masas mostró el ion molecular $m/z=500$ para el compuesto **4.1** y el ion $m/z=543$ para **4.2** que corresponde al peso molecular con pérdida de dos metilos.

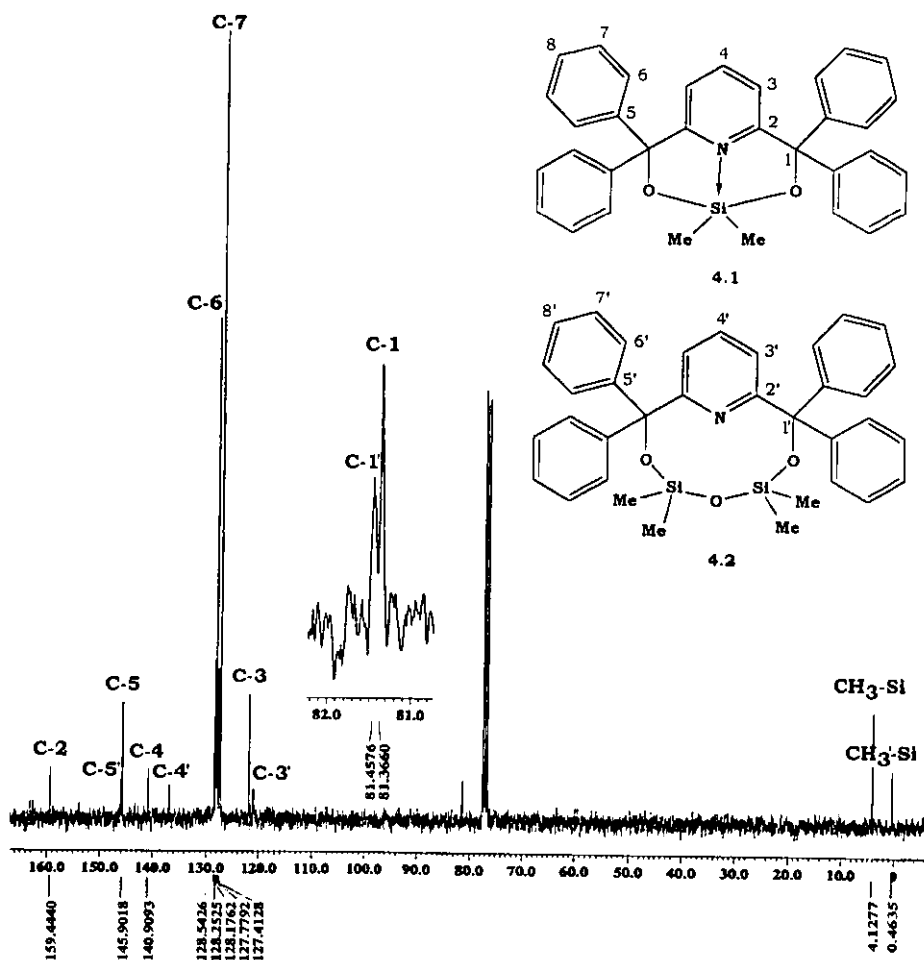


Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 para el compuesto **4.1** y **4.2**.

Una comparación en los desplazamientos químicos de RMN de ^{29}Si (Figura 18) para los compuestos **4.1** y **4.2** muestra que hay una diferencia de aproximadamente 50 ppm entre el compuesto **4.1** y **4.2** lo cual demuestra que para el caso de **4.1** hay un enlace de coordinación en tanto que el desplazamiento para **4.2** corresponde a un compuesto de silicio tetracoordinado.

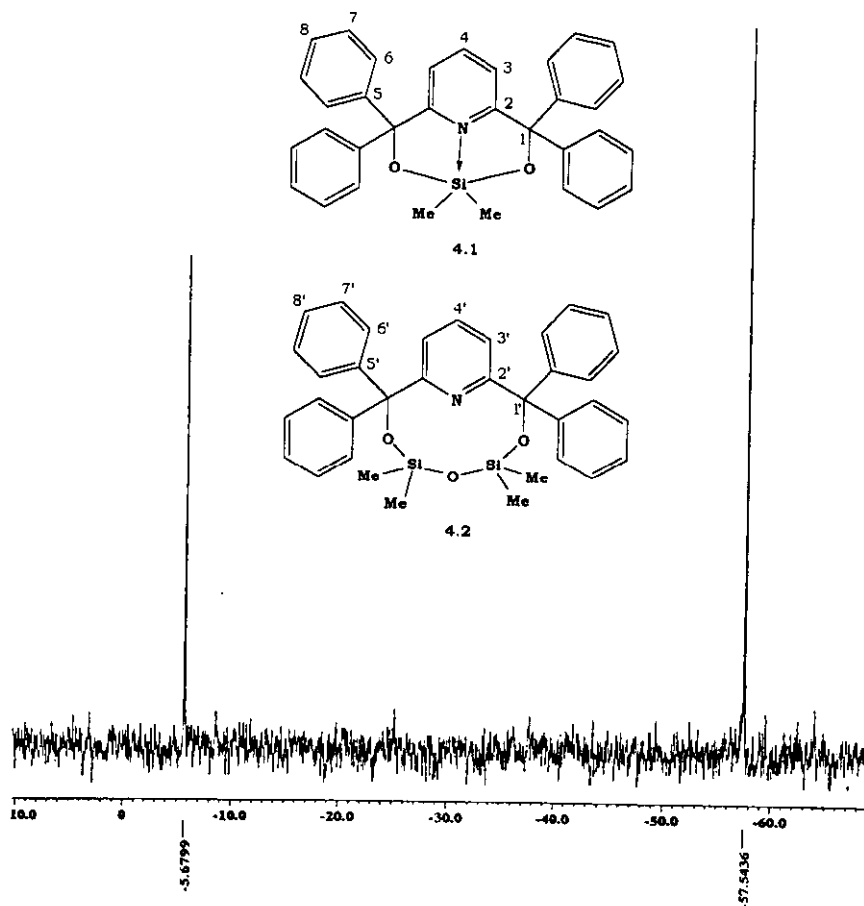
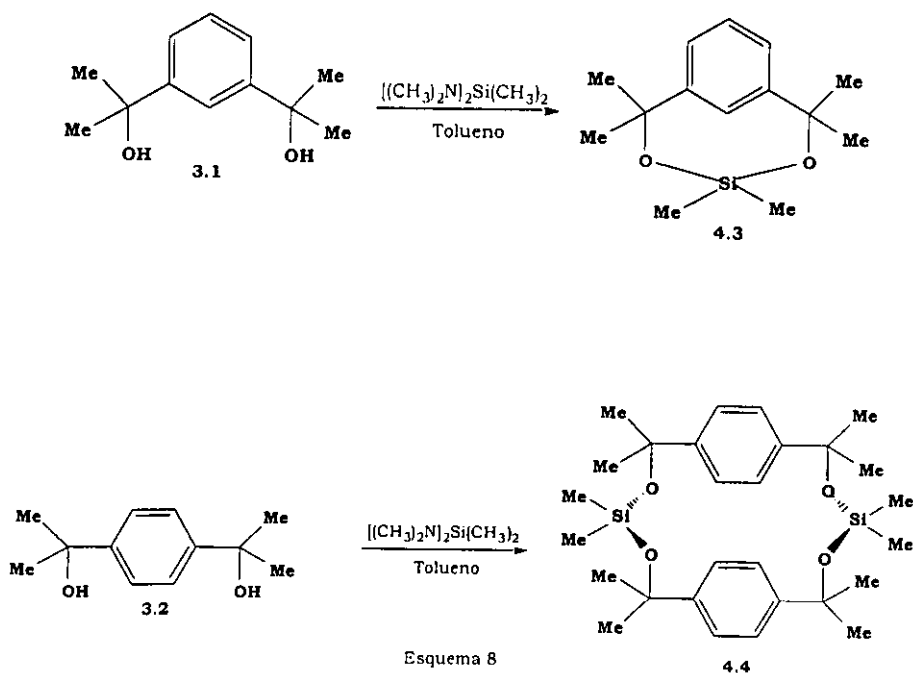


Figura 18. Espectro de RMN de ^{29}Si en CDCl_3 para los compuestos **4.1** y **4.2** a 59.7 MHz.

PERSPECTIVAS

Con respecto a los ligantes **3.1** y **3.2** de acuerdo a los datos que se encuentran en la literatura se podría esperar que al hacer reaccionar **3.1** y **3.2** (Esquema 8) con bis(dimetilamino)dimetilsilano se obtenga en el primer caso un compuesto monomérico³⁵ ya que se ha argumentado que el efecto estérico en las posiciones α de la piridina favorecen la formación de este tipo de compuestos. En tanto que en el segundo caso se esperaría la formación de un compuesto dimérico³² debido a la estructura del ligante **3.2**.



Esquema 8

CONCLUSIONES

En este trabajo se sintetizaron 8 compuestos; de los cuales 3 son ésteres: isoftalato de dimetilo (**2.1**), tereftalato de dimetilo (**2.2**) y 2,6-dimetilcarboxilato de piridina (**2.3**), que se caracterizaron completamente por RMN de ^1H , ^{13}C y EM; otros 3 que son nuevos ligantes bi- y tridentados, que se caracterizaron por RMN de ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , EM.

A un ligante se le realizó el estudio por difracción de rayos-X. Para el ligante **3.1** se estableció su estructura por difracción de rayos-X. En donde se observó que en estado sólido tiene un eje de simetría C_2 y la mitad de la molécula se genera por simetría. El compuesto **3.2** es altamente simétrico ya que sólo se observan señales para un cuarto de la molécula en RMN.

Se sintetizaron dos siloxanos: 2,6-bis(1,1-difenilmetoxi)piridildimetilsilano (**4.1**) y 1,3-[2',6'-bis(1,1-difenilmetoxi)]-1,3-bis(dimetil)ciclodisiloxano (**4.2**) productos de la reacción de 2,6-bis(difenilhidroximetil)piridina con bis(dimetilamino)dimetilsilano, los cuales mostraron señales en ^{29}Si en -57.5 y -5.7 ppm, respectivamente. Para el compuesto **4.1** se propone que presente un enlace de coordinación N-Si, debido al desplazamiento químico que muestra en RMN de ^{29}Si .

PARTE EXPERIMENTAL

Los espectros de RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si y bidimensionales de correlación heteronuclear (HETCOR), se determinaron en espectrómetros Varian modelos Gemini+ 200, Unity+ 300, VX-R+ 300 y Jeol Eclipse+ 300, a 200 y 300 MHz para ^1H , 75 y 50 MHz para ^{13}C , utilizando cloroformo deuterado (CDCl_3) como disolvente. Los espectros de ^{29}Si se obtuvieron utilizando la secuencia de pulsos INEPT³⁶ con $J=9.0$ Hz. Las unidades de los desplazamientos químicos se encuentran expresados en partes por millón (ppm), tomando como referencia al tetrametilsilano (TMS); las constantes de acoplamiento (J) en Hertz (Hz). Los puntos de fusión se midieron en un aparato para punto de fusión MEL-TEMP II digital, en tubos capilares abiertos y los valores no están corregidos. Los espectros de masas (EM) se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL modelo JMS-AX505HA, empleando la técnica de ionización por impacto electrónico operando a un voltaje de 70 eV, los valores entre paréntesis indican la intensidad relativa al 100% del pico base y los datos están expresados en unidades de masa/carga (m/z).

Síntesis de isoftalato de dimetilo (2.1)

5.00 g (30.10 mmol) de ácido isoftálico se colocaron en un matraz, los cuales se disolvieron en 200 mL de metanol, y se adicionó 1 mL de ácido clorhídrico; la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 8 h y posteriormente, el disolvente se evaporó bajo presión reducida obteniéndose 5.74 g (98 %) de un sólido blanco que se extrajo con cloruro de metileno (3X30 mL) para eliminar el HCl residual; pf 64-67 °C; RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ: 3.95 (6H, s, H-5), 7.53 (1H, t, J=7.8 Hz, H-4), 8.21 y 8.25 (2H, dd, J=7.8 y J=1.7 Hz, H-3), 8.69 (1H, s, H-6); RMN ¹³C (50.3 MHz, CDCl₃) δ: 52.3 (C-5), 128.6 (C-4), 130.6 (C-2), 130.7 (C-6), 133.8 (C-3), 166.2 (C-1); EM [m/z, %]: 195 [M⁺+1, (6.76)], 194 [M⁺, (88.38)], 163 (100.00), 149 (5.92), 135 (50.57), 120 (12.50), 103 (13.64), 92 (3.73), 76 (14.64), 50 (7.14), 18 (5.14), 15(2.75).

Síntesis de tereftalato de dimetilo (2.2)

Se colocaron en un matraz 5.00 g (30.10 mmol) de ácido tereftálico los cuáles se disolvieron en 200 mL de metanol, y se adicionó 1 mL de ácido clorhídrico; la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 8 h. Posteriormente, al matraz se le colocó en un baño de agua fría, observándose un precipitado blanco el cual se filtró para dar 5.47 g (94 %) de un sólido blanco; pf 136-141 °C; RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃) δ:

3.95 (3H, s, CH₃), 8.10 (1H, s, H-3); RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ: 52.4 (CH₃), 129.5 (C-3), 133.9 (C-2), 166.2 (C-1); EM [m/z, %]: 195 [M⁺¹, (4.72)], 194 [M⁺, (36.8)], 179 (3.80), 163 (100.00), 135 (22.50), 120 (5.70), 103 (11.00), 76 (7.22), 50 (4.93), 28 (1.27), 15 (1.62).

Síntesis del 2,6-dimetildicarboxilato de piridina (**2.3**)

En un matraz se colocaron 6.00 g (35.90 mmol) de ácido 2,6-dicarboxilpiridina los cuales se disolvieron en 300 mL de metanol, y se adicionó ácido clorhídrico; la mezcla de reacción se mantuvo en agitación a temperatura ambiente, después de 8 h se obtuvo un precipitado el cual se filtró para dar 7.01 g (89 %) de un sólido blanco; pf 120-125 °C; RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ: 4.04 (6H, s, H-5), 8.03 y 8.07 (1H, dd, J=8.3, 7.3 Hz, H-4), 8.33 (2H, d, J=7.6 Hz, H-3); RMN ¹³C (50 MHz, CDCl₃) δ: 53.2 (C-5), 128.0 (C-3), 138.3 (C-4), 148.1 (C-2), 165.0 (C-1); EM [m/z, %]: 196 [M⁺¹, (3.47)], 195 [M⁺, (4.86)], 165 (34.65), 137 (100.00), 105 (84.29), 92 (10.21), 77 (20.64), 59 (18.55), 28 (15.21), 18 (12.39), 15(10.20).

Síntesis de *meta*-Bis-(1-hidroxi-1-metiletil) benceno (**3.1**)

A una solución del reactivo de Grignard formado a partir de 3.80 g (61.79 mmol) de yodometano y 1.50 g (61.79 mmol) de magnesio en éter etílico, se adicionaron lentamente 3.00 g (15.45 mmol) de isoftalato de dimetilo, manteniéndose en agitación durante 16 h, a la mezcla de reacción se le adicionaron 10 mL de agua y se filtró sobre celita, el producto se pasó sobre Na₂SO₄, el disolvente se evaporó bajo presión reducida, el aceite obtenido se purificó en columna utilizando hexano/acetato de etilo como eluyente (82:18), obteniéndose 1.66 g (55 %) de un sólido blanco; pf 101-119 °C; RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ: 1.59 (12H, s, H-5), 7.25-7.39 (3H, m, H-4 y H-3), 7.68 (1H, s, H-6); RMN ¹³C (50.30 MHz, CDCl₃) δ: 31.3 (C-5), 71.4 (C-1), 120.2 (C-4), 122.1 (C-3), 127.0 (C-6), 149.0 (C-2); EM [m/z, %]: 195 [M⁺⁺¹, (1.19)], 194 [M⁺, (2.53)], 179 (100.00), 161 (27.94), 158 (4.81), 133 (5.80), 119 (18.96), 91 (8.09), 82 (11.11), 59 (27.63), 43 (41.22), 28 (6.98), 18 (4.56).

Síntesis de *para*-Bis-(1-hidroxi-1-metiletil) benceno (**3.2**)

Se colocaron en un matraz de 2 bocas 1.50 g (61.80 mmol) de magnesio y 3.80 mL (61.80 mmol) de yodometano en éter etílico, se adicionaron lentamente 3.00 g (15.45 mmol) de tereftalato de dimetilo en 30 ml de

éter manteniéndose en agitación durante 18 h, a la mezcla de reacción se le adicionaron 10 mL de agua y se filtró sobre celita, el producto se pasó sobre Na₂SO₄, el disolvente se evaporó bajo presión reducida, el aceite obtenido se purificó en columna utilizando hexano/acetato de etilo como eluyente (88:12), obteniéndose 1.77 g (39 %) de un sólido blanco, pf 143-145 °C; RMN ¹H (299.88 MHz, CDCl₃) δ: 1.58 (6H, s, CH₃), 7.45 (1H, s, H-3); RMN ¹³C (75.41 Mhz, CDCl₃) δ: 31.7 (CH₃), 72.35 (C-1), 124.3 (C-3), 147.5 (C-2); EM [m/z, %]: 195 [M⁺+1, (1.19)], 194 [M⁺, (9.97)], 179 (100.00), 161 (8.81), 133 (3.06), 119 (22.56), 105 (2.56), 91 (7.06), 82 (6.25), 59 (18.00), 43 (34.25), 31 (1.19), 15 (0.56).

Síntesis del 2,6-Bis(difenilhidroximetil)piridina (**3.3**)

En un matraz de 2 bocas se colocaron 1.20 g (40.98 mmol) de magnesio y 4.32 mL (40.98 mmol) de bromobenceno en THF; a la mezcla de reacción se le adicionó una solución de 2.00 g (10.25 mmol) de 2,6-dimetilcarboxilato de piridina, manteniéndose a reflujo durante 12 h. Posteriormente se adicionaron 10.00 mL de agua y se filtró sobre celita; el producto de reacción se secó sobre Na₂SO₄, el disolvente se evaporó bajo presión reducida, el aceite amarillo obtenido se purificó por cristalización en acetona, obteniéndose 2.87 g (63 %) de cristales transparentes; pf 124-128 °C; RMN ¹H (300.53 MHz, CDCl₃) δ: 7.06 (2H, d, J=7.7 Hz, H-3), 7.23-7.30 (20H, m, arom), 7.59 (1H, t, J=7.8 Hz,

H-4); RMN ^{13}C (75.58 MHz, CDCl_3) δ : 81.4 (C-1), 121.6 (C-3), 127.5 (C-8), 128.0 (C-6), 128.2 (C-7), 137.1 (C-4), 145.9 (C-5), 162.5 (C-2); EM [m/z, %]: 444 [M^{+1} , (14.65)], 443 [M^+ , (42.31)], 425 (18.50), 407 (6.07), 348 (20.91), 243 (15.71), 167 (5.00), 105 (12.99), 71 (8.36), 59 (53.71), 43 (100.00), 15 (7.64).

Síntesis del 2,6-Bis(1,1-difenilmetoxi)piridildimetilsilano (**4.1**)

A una solución de 0.50 g (1.13 mmol) de 2,6-Bis[1,1-difenil(hidroxi)metil]piridina (**3.3**) en tolueno, se adicionaron 0.16 g (1.13 mmol) de bis(dimetilamino)dimetilsilano, manteniéndose a reflujo durante 36 h. El disolvente se evaporó bajo presión reducida obteniéndose 0.40 g (71 %) de un sólido ligeramente amarillo que cristalizó en cloruro de metileno; pf 245-248 °C; RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) δ : -0.10 (6H, s, $\text{CH}_3\text{-Si}$), 7.24-7.39 (20H, m, H-arom.), 7.50 (2H, d, $J=7.7$ MHz, H-3), 7.93 (1H, t, $J=7.7$ MHz, H-4); RMN ^{13}C (50 MHz, CDCl_3) δ : 4.1 ($\text{CH}_3\text{-Si}$), 81.4 (C-1), 122.0 (C-3), 127.4 (C-7), 128.2 (C-6), 140.9 (C-4), 145.8 (C-5), 159.3 (C-2); RMN ^{29}Si (59.71 MHz, CDCl_3) δ : -5.7 y -57.5; EM [m/z, %]: 500 (0.07), 485 [M^{+1} , (39.93)], 484 [M^+ , (100.00)], 408 (6.46), 330 (3.47), 317 (2.08), 302 (1.84), 242 (4.03), 203 (2.64), 105 (1.25), 77 (1.04), 44 (0.56).

BIBLIOGRAFIA

1. Stephan Pawlenko, *Organosilicon Chemistry*, Ed. Walter de Gruyter, Berlin New York, 1, (1986).
2. D. A. Armitage, R. J. P. Corriu, T. C. Kendrick, B. Parbhoo, T. D. Tilley, J. W. White, J. C. Young, *The Silicon-Heteroatom Bond*, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 2, (1991).
3. C. L. Frye, G. E. Vogel y J. A. Hall, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 996 (1961).
4. M. G. Voronkov, V. M. D'yakov y V. K. Kirpichenko, *J. Organomet. Chem.*, **233**, 1 (1982).
5. A. A. Macharashvili, V. E. Shklover y Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 683, 1988.
6. A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, T. Y. I. Yu Baukov, E. P. Kramarova y G. I. Oleneva, *J. Organomet. Chem.*, **327**, 167, 1987.
7. A. A. Macharashvili, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, M. G. Voronkov, B. A. Govstevsky, I. D. Kalikhman, O. B. Bannikova y V. A. Pestunovich, *J. Organomet. Chem.*, **356**, 23, 1988.
8. A. Chandrasekaran, R. O. Day y R. R. Holmes, *Organometallics*, **15**, 3189, 1996.
9. L. Ramil-Marcelo, A. Mercado, A. Chandrasekaran, R. O. Day y R. R. Holmes, *Organometallics*, **18**, 906, 1999.
10. a) R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar, J. J. Harland y J. M. Holmes, *Inorg. Chem.*, **24**, 2016 (1985); b) S. E. Johnson, J. A. Deiters, R. O. Day y R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3250 (1989); c) R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar y J. M. Holmes, *Inorg. Chem.*, **24**, 2009 (1985); d) K. C. K. Swamy, C. Sreelatha, R. O. Day, J. Holmes y R. R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **30**, 3126 (1991).

11. K. C. K. Swamy, V. Chandrasekhar, J. J. Harland, J. M. Holmes, R. O. Day y R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2341 (1990), b) R. R. Holmes, R. O. Day, J. J. Harland, A. C. Sau y J. M. Holmes, *Organometallics*, **3**, 341 (1984).
12. R. R. Holmes, R. O. Day, V. Chandrasekhar y J. M. Holmes, *Inorg. Chem.*, **24**, 2009 (1985).
16. D. Gudat y J. G. Verkade, *Organometallics*, **8**, 2772 (1989).
13. E. Lukevicks, G. Zelchans, I. I. Solomennikova, E. E. Liepins, I. Jankovska y I. Mazeika, *Zh. Obshch. Khim.*, **47**, 109 (1977). Ver *Chem Abstr.*, 86, 171536j (1977).
14. E. Kupce. E. Liepnis, A. Lapsina, G. Zelchans y E. J. Lukevicks, *J. Organomet. Chem.*, **333**, 1, (1987).
15. D. Gudat y J. V. Verkade, *Organometallics*, **8**, 2772 (1989).
16. J. S. Shawn, J. W. Ziller y D. L. Van Vranken, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 5811 (1999).
17. R. J. Corriu, M. Mazhar, M. Poirier y G. Royo, *J. Organomet. Chem.*, **306**, C5 (1986).
18. G. Klebe, K. Hensen y G. Fuess, *Chem Ber.*, **116**, 3125 (1983).
19. G. Van Koten, J. T. B. H. Jastrzebski, J. G. Noltes, W. M. G. F. Pontenagl, J. Kroon y A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5021 (1978).
20. J. J. Daly y F. Sanz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2051 (1974).
21. A. Kemme, J. Bleidelis, I. Urtane, G. Zelchan y E. Lukevis, *J. Organomet. Chem.*, **202**, 115 (1980).
22. H. Höpfl, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.*, **547**, 71 (1997).
23. H. Höpfl, N. Farfán, *Heteroatom. Chem.*, **9**, 377 (1998).
24. J.M. Berg, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, **22**, 1768 (1983).
25. M. Gielen, M. Bouâlam, M. Biemans, B. Mahieu, R. Willem, *Heterocycles*, **34**, 549 (1992).
26. T.K. Prakasha, A. Chandrasekaran, R.O. Day, R.R. Holmes, *Inorg. Chem.*, **35** (1996) 4342.

27. B. Rezzonico, M. Grignon-Dubois, M. Laguerre, J.M. Léger, *Organometallics*, **17**, 2656 (1998).
28. H. Sakurai, Y. Eriyama, A. Hosomi, Y. Nakadaira y C. Kabuto, *Chem. Lett.*, 595 (1984).
29. M. Yoshida, M. Goto y F. Nakanishi, *Organometallics*, **18**, 1465 (1999).
30. H. Sakurai, S. Hoshi, A. Kamiya, A. Hosomi y C. Kabuto, *Chem. Lett.*, 1781 (1986).
31. C. Elschenbroich y J. Hurley, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 684 (1988).
32. E. Gómez, N. Farfán, *Heteroatom Chem.*, **10**, 351 (1999).
33. R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Química Orgánica*, Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, **5 ed.**, pags. 643 y 826 (1990).
34. a) R. Holmes, *Chem. Rev.*, **96**, 917 (1996), b) R. Holmes, *Chem. Rev.*, **90**, 17 (1990), c) S. E. Johnson, J. A. Deiters, R. O. Day y R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3250 (1989).
35. E. Gómez, V. Santes, V. L. y N. Farfán, *Journal of Organometallic Chemistry*, **622**, 54, 2001.
36. T. A. Blinka, B. J. Helmer y R. West, *Adv. Organomet. Chem.*, **23**, 193 (1984).