



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"Síntesis de w-aminoalquilominoferrocenilcarbenos
de Fischer de cromo, tungsteno y molibdeno"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

BLANCA ESTELA AGÜELLO VELASCO



MEXICO, D.F.
EXÁMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

AÑO 2005

m. 346258



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. ANA ADELA SÁNCHEZ MENDOZA
Vocal Dr. JUVENTINO GARCÍA ALEJANDRE
Secretario Dr. JOSÉ GUADALUPE LÓPEZ CORTÉS
1er. Suplente Dr. DAVID MORALES MORALES
2º. Suplente Prof. ROSA ISELA DEL VILLAR MORALES

Sitio en donde se desarrolló el tema

Laboratorio de Química Inorgánica 4, Instituto de Química, UNAM.

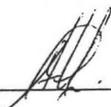
Nombre completo y firma del asesor del tema

Dr. José Guadalupe López Cortés



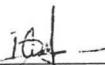
Nombre completo y firma del supervisor técnico

Dr. Cecilio Álvarez Toledano



Nombre completo y firma del sustentante

Blanca Estela Argüello Velasco



AGRADECIMIENTOS

A mis padres

Lino Argüello y Teresa Velasco

Porque sus sacrificios y dedicación hacen posible que llegue hasta este día

A mis hermanas

Olga y Ana

Por el simple hecho de existir

A mi mejor amiga

Ángela

Gracias por brindarme tu amistad durante todos estos años.

Al asesor de la presente tesis

Dr. José Guadalupe López Cortés

Por el tiempo brindado para la realización de este trabajo

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Por permitir que formara parte de su equipo de trabajo

A mis compañeros de clase

Violeta, Viviana, Alejandro R., Ricardo, Diego

A mis compañeros del laboratorio

Olga, Luis, Pablo, Jesica, Ulises, Jesús, Armando, Eugenia, Dra Carmen, Iván, Fernando

ABREVIATURAS

FcCr	Etoxiferrocenilcarbena de cromo
FcMo	Etoxiferrocenilcarbena de molibdeno
FcW	Etoxiferrocenilcarbena de tungsteno
FcCrDAPA	(3-Dimetilaminopropil)aminoferrocenilcarbena de cromo (0)
FcMoDAPA	(3-Dimetilaminopropil)aminoferrocenilcarbena de molibdeno
(0)	
FcWDAPA	(3-Dimetilaminopropil)aminoferrocenilcarbena de tungsteno
(0)	
FcCrProD	1,3-Diaminopropilaminoferrocenilcarbena de cromo (0)
FcMoProD	1,3-Diaminopropilaminoferrocenilcarbena de molibdeno (0)
FcWProD	1,3-Diaminopropilaminoferrocenilcarbena de tungsteno (0)
Fc	Ferroceno
Cp	Anillo ciclopentadienilo
Cp sust	Anillo ciclopentadienilo sustituido
C ipso	Carbono ipso del anillo ciclopentadienilo sustituido
H_a, H_b, H_c, etc.	Proton a, b, c, etc., en la estructura
C_a, C_b, C_c, etc.	Carbono a, b, c, etc., en la estructura

ÍNDICE

“ Síntesis de ω -aminoalquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer de cromo, tungsteno y molibdeno”

Introducción.	1
Hipótesis y Objetivos	3

CAPÍTULO PRIMERO

ANTECEDENTES

1.1	Desarrollo Histórico y definición	4
1.2	Clasificación de los Ligantes	5
1.3	Regla de los 18 electrones	6
1.4	Ferroceno	7
1.5	Litiación del ferroceno	7
1.6	Carbonilos metálicos del grupo VI	8
1.7	Carbenos	10
1.8	Enlace M=C en complejos carbénicos	12
1.9	Síntesis de carbenos de Fischer	12
1.10	Reacciones de etoxicarbenos con diaminas	14

CAPÍTULO SEGUNDO

PARTE EXPERIMENTAL

2.1	Reactivos, métodos y caracterización	18
2.2	Síntesis de etoxiferrocenilcarbenos	
2.2.1	Síntesis de FcCr	18
2.2.2	Síntesis de FcW	19
2.2.3	Síntesis de FcMo	19
2.3	Formación de ω -aminoalquilaminoferrocenilcarbenos	
2.3.1	Síntesis de FcCrDAPA	21
2.3.2	Síntesis de FcWDAPA	22
2.3.3	Síntesis de FcMoDAPA	23
2.3.4	Síntesis de FcCrProD	23
2.3.5	Síntesis de FcWProD	24
2.3.6	Síntesis de FcMoProD	25

CAPÍTULO TERCERO

RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1	Resultados para FcM	26
3.2	Resultados para FcMDAPA	31
3.3	Resultados para FcMProD	42
3.4	Conclusiones	50
3.5	Bibliografía	51
	Anexo espectroscópico	53

INTRODUCCIÓN

La Química Organometálica, es una rama de la Química con gran presencia en nuestros días. Los estudios que esta rama realiza se basan en el comportamiento que presentan los metales de transición frente a diferentes compuestos orgánicos. El ferroceno es tal vez uno de los compuestos organometálicos más utilizados en síntesis y nos permite realizar diversas reacciones gracias a su estabilidad, bajo costo, disponibilidad, etc. Una de las reacciones más importante que sufre este compuesto es la metalación, ya que nos permite preparar un gran número de derivados.

En el presente trabajo se estudió la reactividad de los diferentes carbonilos metálicos de la familia del cromo frente al ferrocenil-litio y de esta forma se obtuvieron los etoxiferrocenilcarbenos de Fischer. Esta clase de compuestos se han estudiado en trabajos previos dado que pueden presentar diferentes propiedades físicas y químicas. De la gran variedad de reacciones que presentan los carbenos de Fischer, ha sido ampliamente estudiado el intercambio del grupo alcóxido por una amina y en este trabajo se hace uso de esta reacción para preparar los ω -aminoalquilaminoferrocenilcarbenos de Fischer. Estos complejos al tener distintos grupos funcionales en su estructura, pueden ser usados para generar nuevos compuestos útiles en diferentes áreas como la síntesis, la catálisis ó compuestos con actividad biológica.

Así en el primer capítulo se hace una breve descripción sobre los inicios de la Química Organometálica, con el fin de introducir al lector en este tema y se abordará de forma general cuál ha sido el proceso de su conformación, los acontecimientos que contribuyeron a ello, el descubrimiento del ferroceno y los carbenos, así como sus propiedades y la importancia de los compuestos organometálicos.

En el segundo capítulo se trata todo lo referente a la parte experimental para la síntesis de los etoxiferrocenilcarbenos y los ω -aminoalquilaminoferrocenilcarbenos de cromo, molibdeno y tungsteno, las condiciones de reacción empleadas, los reactivos

utilizados, la purificación de todos los compuestos y finalmente se discutirá además la caracterización realizada a los nueve compuestos y se muestran los resultados obtenidos de la interpretación de los espectros de IR, Espectrometría de Masas, Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono.

En el tercer capítulo se encuentran los resultados obtenidos. Primero se muestran los resultados de los etoxiferrocenilcarbenos (FcCr, FcMo, FcW) sus propiedades físicas, así como una comparación del rendimiento obtenido con los tres metales empleados y a continuación se aborda la síntesis y estudio de los compuestos que contienen la 3-dimetilaminopropilamina (FcCrDAPA, FcMoDAPA, FcWDAPA), así como una comparación del rendimiento entre los tres compuestos. Finalmente se tienen los compuestos con el fragmento 1,3-diaminopropano (FcCrProD, FcMoProD, FcWProD) y una comparación del rendimiento obtenido.

Por último en el Anexo 1 se presentan los espectros de IR, Espectrometría de Masas, RMN¹H y ¹³C obtenidos para cada compuesto sintetizado.

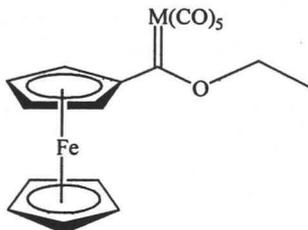
HIPÓTESIS y OBJETIVOS

Hipótesis

Si los carbenos de Fischer sufren la reacción de sustitución nucleofílica del grupo alcóxido cuando son tratados con compuestos orgánicos como las aminas, entonces se podrá estudiar dicha reacción en los ferrocenilcarbenos de Fischer usando como nucleófilos dos diferentes diaminopropanos.

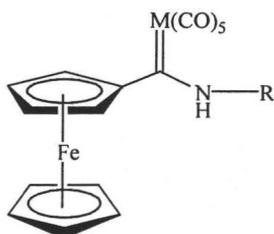
Objetivos

1. Sintetizar los etoxiferrocenilcarbenos de Cr, W y Mo a partir de ferroceno y los correspondientes carbonilos metálicos.



M = Cr, Mo, W

2. Llevar a cabo un estudio de la reacción de intercambio del grupo etoxilo del etoxiferrocenilcarbena por dos diferentes diaminopropanos, comparando el tiempo y rendimiento de la reacción así como el disolvente utilizado.



R = 3-Dimetilaminopropilamina y
1,3-Diaminopropano

3. Caracterizar los compuestos obtenidos por diferentes técnicas espectroscópicas (IR, EM, RMN¹H y RMN¹³C)

CAPITULO PRIMERO ANTECEDENTES

La química de los compuestos organometálicos se considera como un puente entre la química orgánica y la química inorgánica. Desde el punto de vista práctico, en procesos industriales se emplean catalizadores homogéneos basados en compuestos organometálicos. Estos compuestos son utilizados en la producción de fármacos, agroquímicos, saborizantes, fragancias, semiconductores, precursores cerámicos, etc. La aplicación de los carbenos para la síntesis de productos naturales es muy prometedora ya que se usan en la síntesis de vitaminas K y E, péptidos, antibióticos¹ y sin duda seguirá creciendo día con día.

1.1 Desarrollo Histórico y definición

La Química Organometálica es muy importante en la actualidad dado que los complejos organometálicos de los metales de transición tienen propiedades químicas que los hacen viables para ser utilizados en diversas áreas. La historia de la química Organometálica, puede ser descrita como un descubrimiento inesperado. Siendo así que uno de los primeros compuestos organometálicos fue preparado por W. C. Zeise en 1827, mediante la reacción de etanol con una mezcla de PtCl_2 y PtCl_4 en presencia de KCl . El análisis de este compuesto reveló que en su estructura, el etileno está unido al platino a través del doble enlace como se muestra en la figura 1.

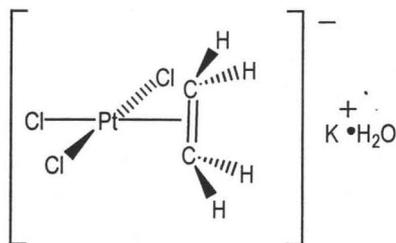


Figura 1. Sal de Zeise

El enlace químico entre el átomo de platino y el doble enlace del etileno, es conocido como enlace π , el cual juega un papel importante en la formación de compuestos organometálicos.² Sin embargo, tuvieron que pasar más de cien años para que el estudio de los compuestos organometálicos se llevara a cabo por diferentes investigadores.

Durante la segunda mitad del siglo pasado, el cambio más ejemplar se dio en 1951, cuando Miller³ y colaboradores descubrieron al ferroceno (Figura 2), calentando polvo de hierro con dicitoclopentadieno. Simultáneamente Pauson y Kealy⁴ lo obtuvieron al intentar preparar el fulveno a partir de bromuro de ciclopentadienilmagnesio con cloruro férrico. Posteriormente, Wilkinson y Fischer realizan estudios de difracción de Rayos- X al ferroceno para determinar su estructura,⁵ en la cual proponen que los dos anillos ciclopentadienilo están unidos simétricamente al átomo de hierro (estructura tipo sándwich). Gracias a este valioso descubrimiento es como se acuña el concepto de Química Organometálica que es "la síntesis y estudio de compuestos orgánicos que contienen enlaces directos metal-carbono".⁶



Figura 2. Estructura del Ferroceno

1.2 Clasificación de los Ligantes

Los metales de transición forman una gran variedad de complejos con entidades orgánicas y se clasifican de acuerdo a ellos. Lo primero es clasificar al ligante orgánico de acuerdo al número de átomos de carbono con el cual el metal está directamente enlazado. El prefijo *hapto*, fue propuesto por Cotton para designar el número de átomos de carbono enlazados a un metal y denota una escritura apropiada y empleada por la IUPAC. Así, el ferroceno es formalmente llamado bis(η^5 -ciclopentadienil)hierro(II), donde η^5 es llamado

pentahapto. Aunque el prefijo hapto fue definido originalmente por la nomenclatura IUPAC como el número de insaturaciones que contiene un ligante, hoy se emplea para designar el número de enlaces carbono-metal.

Una alternativa para clasificar los ligantes, es especificar el número de electrones con el que contribuyen para la formación del enlace con el metal, dicha clasificación se encuentra resumida en la tabla 1.⁷ En esta convención conocida como covalente el grupo alquilo como ligante se considera que forma un enlace σ metal-carbono, ya que el grupo alquilo y el metal contribuyen con un electrón cada uno y los carbenos contribuyen con dos electrones.

Tabla 1. Clasificación de los ligantes de acuerdo al número de electrones que contribuyen en la formación del enlace con metales de transición

Contribución de electrones	Ligante
1	H, grupos alquilo, arilo, acilo, η^1 -alilo
2	Olefinas, CO, bases de Lewis, PR_3 , carbenos($:CR_2$)
3	η^3 -alilo, NO(lineal), carbinos
4	Dienos
5	η^5 -Ciclopentadienilos
6	Trienos
7	Cicloheptatrienos

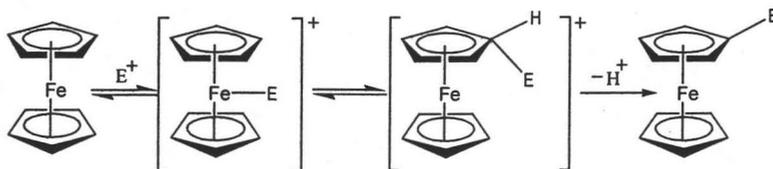
1.3 Regla de los 18 electrones

La regla de los 18 electrones representa la base para discutir la estructura y enlace de los complejos organometálicos⁸ y está basada en la teoría de enlace valencia, los complejos organometálicos son termodinámicamente estables ya que están formados por los electrones *d* del metal más los electrones del ligante, que deben dar un total de 18, de esta manera, el metal llega a la configuración electrónica del gas noble siguiente.⁹

1.4 Ferroceno

Como ya se mencionó anteriormente, el ferroceno fue uno de los primeros compuestos organometálicos sintetizados, este es un sólido cristalino de color naranja, con un punto de fusión de 174°C. La química del ferroceno ha sido estudiada, pudiendo sintetizarse una gran variedad de derivados ferrocénicos¹² los cuales son muy utilizados en ciencia de materiales y en síntesis orgánica principalmente.¹³

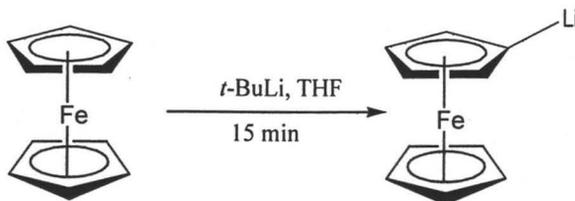
El ferroceno sufre reacciones de sustitución electrofílica, similares a los compuestos aromáticos, aunque el mecanismo es un poco diferente, primero el reactivo electrofílico se adiciona al metal y después se transfiere a uno de los ciclopentadienilos, seguido de una desprotonación y aromatización para dar finalmente el ferroceno sustituido, como se muestra en el esquema 1.¹⁴



Esquema 1. Sustitución del Ferroceno

1.5 Litiación del ferroceno

La metalación del ferroceno permite obtener derivados que no se obtienen con facilidad por sustitución electrofílica directa. La monolitiación directa del ferroceno, usando exceso de *n*-BuLi en dietil éter, procede con solo un 25% de rendimiento. Para obtener el ferrocenil-litio en mayor rendimiento se implementaron dos métodos diferentes para su preparación: el primero, vía metal-halógeno, utilizando bromoferroceno y *n*-BuLi;¹⁵ la otra metodología es el uso de ferroceno y *t*-BuLi conocido como monolitiación directa del ferroceno (Esquema 2). Este procedimiento fue desarrollado por Kagan y colaboradores en 1995.¹⁶



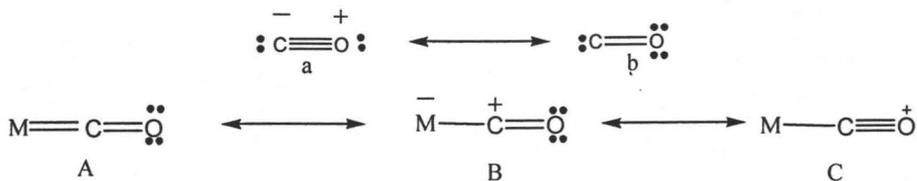
Esquema 2. Monolitaci3n del Ferroceno

El ferrocenil-litio as3 obtenido experimenta reacciones con una gran variedad de electr3filos, generando ferrocenos monosustitu3dos. Este es el m3todo empleado en esta tesis para obtener los etoxiferrocenilcarbenos de Fischer, como se ver3 mas adelante.

1.6 Carbonilos met3licos del grupo VI

Los carbonilos met3licos son ampliamente conocidos como material de s3ntesis en la obtenci3n de complejos met3licos tipo c3mulo.¹⁷ El carbonilo como ligante en los complejos organomet3licos en algunos casos ayuda a estabilizar las mol3culas.

El mon3xido de carbono tiene un par de electrones σ de antienlace que le confiere estabilidad a la mol3cula de CO mediante las formas resonantes a y b de la figura 7. El carbonilo met3lico como ligante, recibe del metal densidad electr3nica que le confiere estabilidad a la mol3cula (Esquema 3) y en la que el enlace M-CO se estabiliza mediante los h3bridos de resonancia A, B y C.



Esquema 3. Formas resonantes del CO y M-CO

Si se explica en términos de orbitales moleculares se lleva a cabo la formación de un enlace σ por traslape de un orbital d del metal con el orbital del carbono (Figura 3). El flujo de electrones del CO al metal puede conducir a aumentar la carga electrónica sobre el metal, el cual trata de reducir la carga empujando los electrones hacia el ligando. El orbital d del metal tiene una simetría apropiada para traslaparse con un orbital π^* de antienlace del ligante CO, como se muestra en la figura b y forma un enlace π .

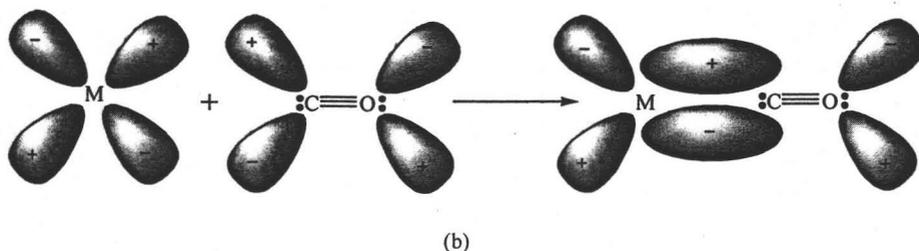
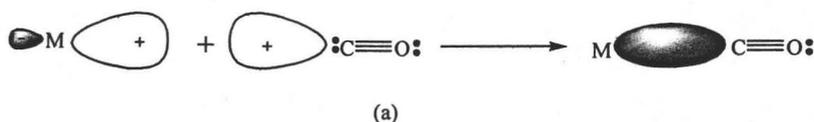


Figura 3 . Formación de enlace M-CO

Por formación del enlace la densidad electrónica acumulada sobre el metal por donación σ por parte del par electrónico puede reducirse por retrodonación, al orbital π^* vacío del ligante CO. En la donación del carbono al metal el CO llega a ser electropositivo y susceptible de recibir electrones del metal.

Los tres carbonilos metálicos del tipo $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ó W) del grupo VI son blancos, estables, cristalinos, es por esta razón que los hexacarbonilos metálicos del grupo VI son muy utilizados como intermediarios de reacción en la obtención de compuestos organometálicos de cromo, molibdeno y tungsteno.¹⁸ Una de las ventajas de su uso es que se puede determinar su estructura por métodos espectroscópicos, especialmente en el

espectro de infrarrojo, en donde se observa la frecuencia de vibración del enlace C-O en la región del infrarrojo como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Modo de enlace del grupo carbonilo (CO) y ν (cm^{-1}) en el espectro de IR

	Libre	Terminal	μ_2 -CO	μ_3 -CO
ν (cm^{-1})	2143	1850-2120	1750-1850	1620-1730

1.7 Carbenos

Desde el punto de vista orgánico, los carbenos están clasificados junto con los carbaniones, carbocationes y radicales (Figura 4) como intermediarios fundamentales en las reacciones de los compuestos de carbono. Un carbeno es una molécula neutra que contiene un carbono con sólo seis electrones en su capa de valencia. Por ello es altamente reactivo, y puede generarse sólo como un intermediario de reacción, no como una sustancia aislable. Debido a que sólo contienen seis electrones de valencia, los carbenos son deficientes en electrones y se comportan como electrófilos, por lo que reaccionan con dobles enlaces carbono-carbono, nucleófilos, etc., en un solo paso sin intermediarios.²⁰

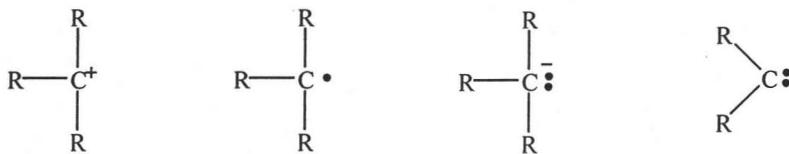


Figura 4. Carbocación, radical, carbanión y carbeno

Por otro lado el átomo de carbono está hibridado sp^2 y su geometría es trigonal. Un par no compartido de electrones ocupa los orbitales híbridos sp^2 y hay un orbital p vacío que se extiende arriba y abajo del plano de los tres átomos (Figura 5).²¹ Dependiendo como se encuentren estos electrones se tienen dos especies: si los electrones tienen el mismo

espín se encuentra en un estado singulete y si tienen espín contrario se encuentran en un estado triplete.

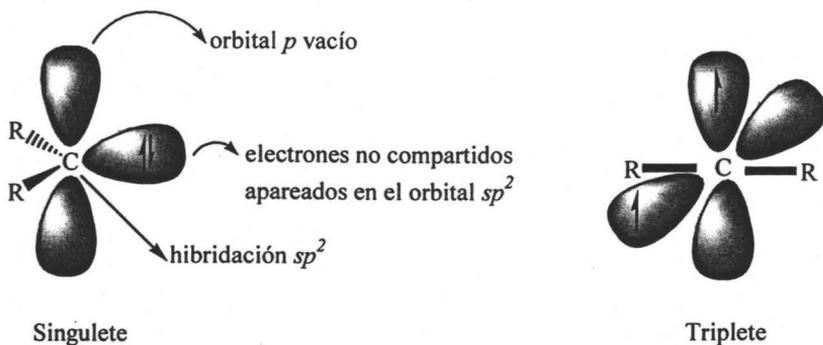


Figura 5. Estructura del carbeno

En general hay dos tipos de carbenos: Fischer y Schrock. Los carbenos de Fischer contienen como característica principal heteroátomos en su estructura, mientras que los carbenos de Schrock no (Figura 6). En la tabla 3 se resumen las propiedades más importantes para estos carbenos.

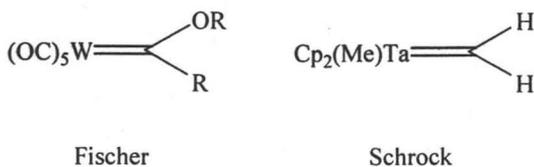


Figura 6

Tabla 3 . Diferencias entre los carbenos

Propiedad	Fischer	Schrock
Naturaleza del carbono carbénico	Electrofilico	Nucleofilico
Grupo R	π -donadores (OR)	Alquilo, H
Metal	Mo(0)	Ta(V)
Ligantes	π -aceptores (CO)	Cl, Cp

1.8 Enlace M=C en complejos carbénicos

Los carbenos son especies químicas que pueden ser estabilizadas mediante la formación de complejos con metales de transición. Desde que Fischer²² y colaboradores sintetizaron y caracterizaron el primer complejo carbénico con metales de transición, este tipo de compuestos han adquirido una enorme importancia.²³ Se ha definido a un complejo carbénico del tipo $L_nM=CR_2$, como aquel que contiene un doble enlace metal-carbono ($M=C$).²⁴ El carbeno, como ligante ó fragmento, contiene solo un par de electrones y puede ser considerado como isoelectrónico al monóxido de carbono, el enlace entre el metal de transición y el carbono terminal del carbeno, es similar al carbonilo metálico.

Estos complejos carbénicos fueron preparados por Fischer y colaboradores y son llamados la mayoría de las veces complejos tipo Fischer. Los carbenos de Fischer del tipo $L_nM=CR_2$ (Figura 7), tienen las siguientes características: contienen metales de transición en bajo estado de oxidación, ligantes π -aceptores, y sustituyentes π -donadores como lo son el OMe y $-NMe$,²⁵ quizá la característica principal es que el carbono carbénico es electrofílico.

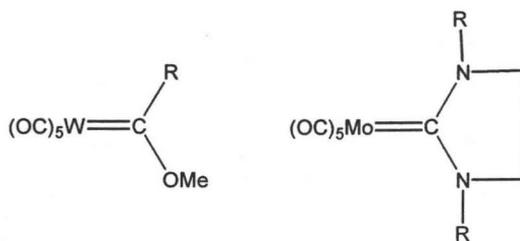
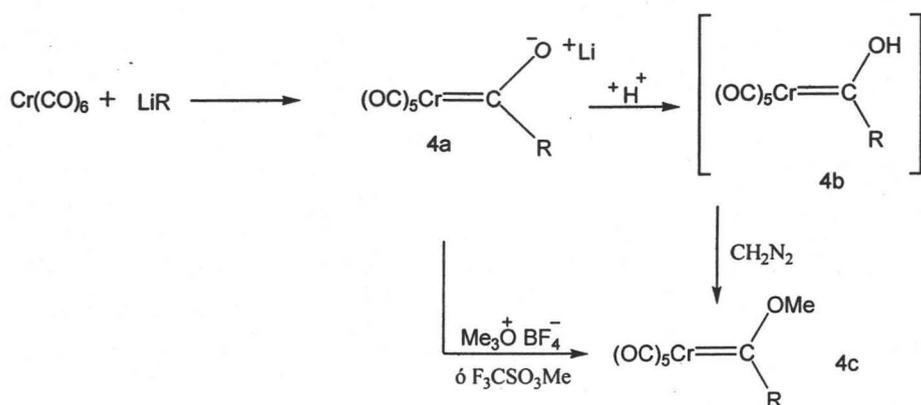


Figura 7. Carbenos tipo Fischer

1.9 Síntesis de Carbenos de Fischer

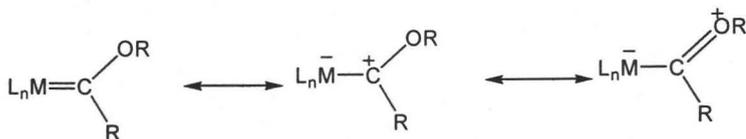
Los complejos carbénicos que contienen oxígeno como heteroátomo pueden ser preparados convenientemente a partir de carbonilos metálicos y reactivos nucleofílicos siguiendo el método de síntesis utilizado por Fischer. La reacción se lleva a cabo mediante un ataque externo de un carbanión nucleofílico como puede ser RLi ($R= Me, Et, Ph, etc.$) a

el átomo de carbono de un carbonilo coordinado para dar un complejo aniónico **4a**, que es convertido a un complejo carbénico por medio de un ataque electrofílico al átomo de oxígeno, como se muestra en el esquema 4.²⁶ El complejo del hidroxycarbeno **4b** obtenido por acidificación de **4a** es inestable, pero puede ser convertido a metoxycarbeno por tratamiento con diazometano. El metoxycarbeno **4c**, también puede ser obtenido directamente tratando la especie **4a** con tetrafluoroborato de trimetiloxonio ó trifluorometansulfonato de metilo.



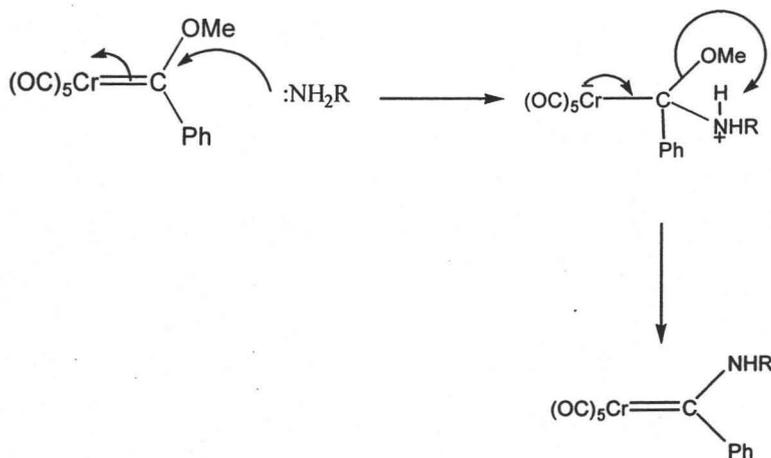
Esquema 4. Síntesis de carbenos de Fischer

Se propone que el carbene de Fischer es estable debido a que presenta las siguientes estructuras resonantes²⁷ como se muestra en el esquema 5, lo que permite explicar porque el átomo de carbono del carbene presenta carácter electrofílico y reacciona con una variedad de compuestos nucleófilos²⁸ como las aminas,²⁹ tioles y compuestos alquil-litiados.^{30,31,32}



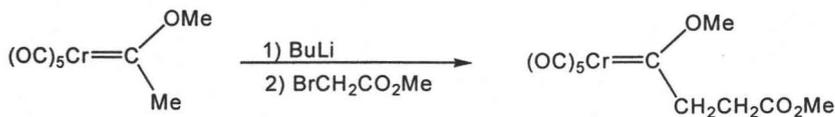
Esquema 5. Estructuras resonantes del carbene de Fischer

En el esquema 6 se muestra como es que se lleva a cabo el ataque nucleofílico de la amina al carbeno.



Esquema 6. Ataque nucleofílico al carbeno por la amina

Los átomos de hidrógeno en posición α al carbono carbénico son ácidos. De esta forma el tratamiento del carbeno con una base fuerte por ejemplo un alquil-litio, seguido de una reacción con electrófilos resulta en la obtención de derivados carbénicos funcionalizados; es decir, grupos que se pueden manipular para obtener otros. Un ejemplo de esto es la adición de un éster orgánico (Esquema 7).

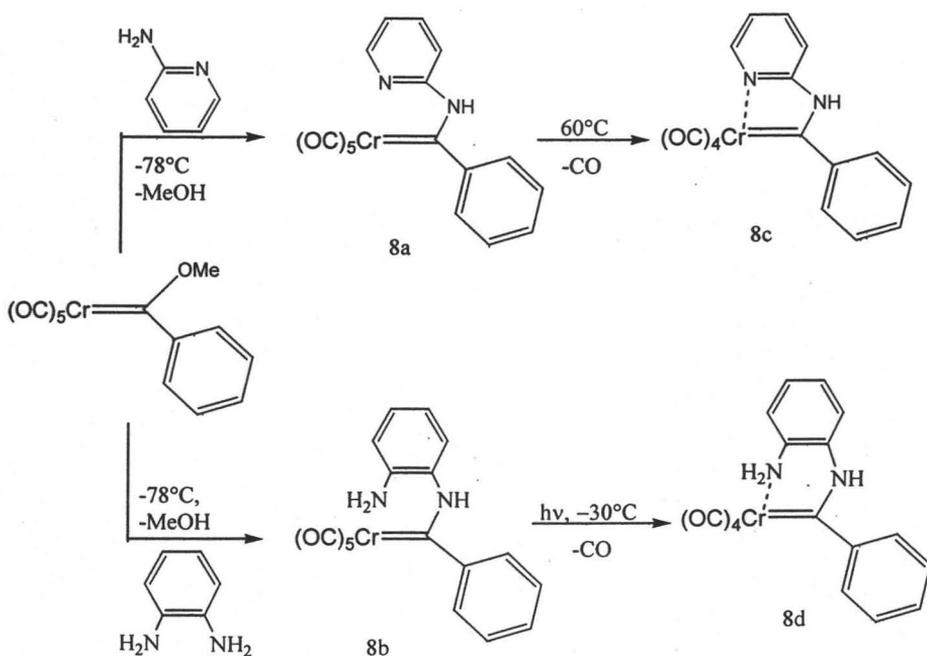


Esquema 7. Funcionalización de un carbeno

1.10 Reacciones de etoxicarbenos con Diaminas.

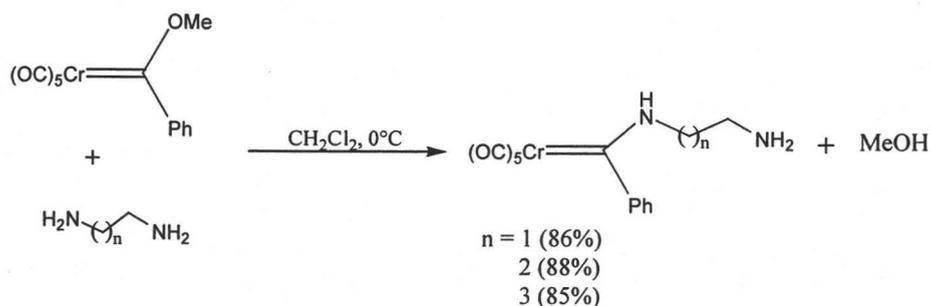
En 1992 K. H. Dötz y sus colaboradores,³³ iniciaron estudios de la reacción de alcoxycarbenos con diaminas para dar los complejos aminocarbénicos del esquema 8 (a y

b). Posteriormente realizaron la coordinación de la amina por intercambio de un grupo CO. Para realizar ésto, el complejo **8a** fue calentado a 60°C en THF por una hora obteniéndose el complejo **8c**. Por otro lado para coordinar el grupo amino del complejo **8b** fue necesaria una reacción fotoquímica a -30°C en éter aislándose el complejo **8d**. En ambos casos se logró la coordinación del átomo de nitrógeno con el centro metálico.



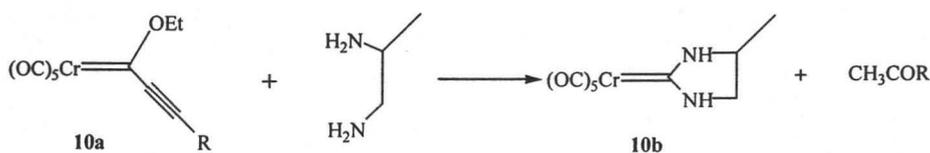
Esquema 8. Reacción de alcoxycarbenos con diaminas

En 1995 M. A. Sierra y colaboradores³⁴ realizaron de igual manera un estudio de la reactividad del alcoxifenilcarbeno de cromo con diaminas (Esquema 9), para dar el correspondiente diaminocarbeno casi instantáneamente empleando diclorometano como disolvente a 0°C con buenos rendimientos.



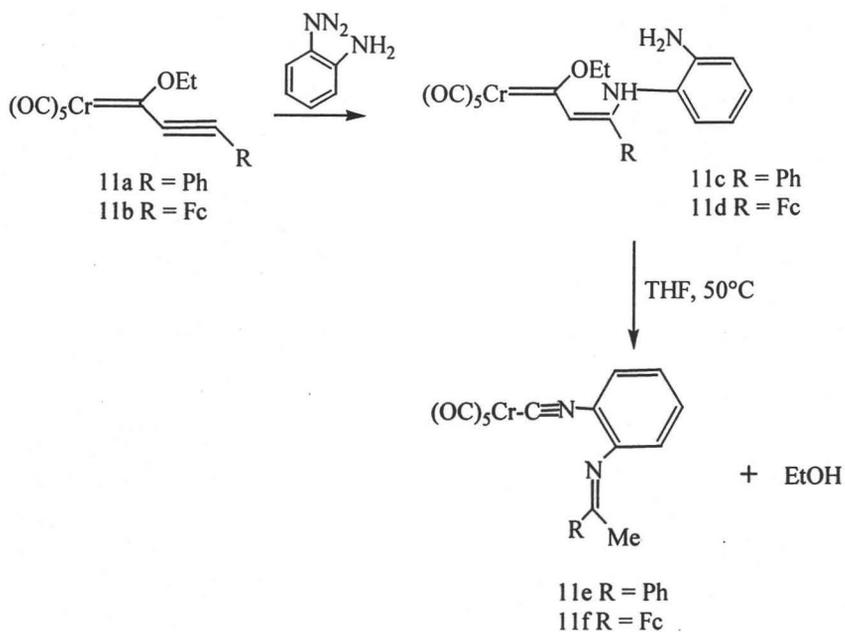
Esquema 9. Reacción del carbeno con diamina alifáticas

El trabajo más reciente es también del grupo de M. A. Sierra y colaboradores,³⁵ e involucra el estudio de la reactividad del 1,2-diaminopropano con carbenos α , β insaturados, obteniéndose un diaminocarbeno cíclico en bajo rendimiento (12%), por adición tipo Michael y posterior ciclación vía una sustitución intramolecular del grupo etoxilo (Esquema 10).



Esquema 10. Formación de un ciclo

Cuando se hace reaccionar el compuesto **11a, b** con el 1,2-diaminobenceno se obtiene el complejo **11c, d** en buenos rendimientos. Estos compuestos pueden ser transformados mediante calentamiento en isocianocarbenos de Fischer **11e, f**,³⁶ obteniéndose los mejores resultados cuando el grupo R es ferroceno (Esquema 11).



Esquema 11. Obtención de isocianocarbenos

Con base en estos antecedentes y como se mencionó previamente el presente trabajo tiene como objetivo la obtención de nuevos compuestos carbénicos que contengan tanto al ferroceno como diaminas en su estructura, para ello se utilizaran carbonilos metálicos del grupo VI y dos diferentes aminas, la 3-dimetilaminopropilamina y el 1,3-diaminopropano.

CAPITULO SEGUNDO
PARTE EXPERIMENTAL

2. 1 Reactivos, métodos y caracterización.

Los espectros de RMN¹H y RMN¹³C fueron registrados en un espectrómetro JEOL 300, usando CDCl₃ como disolvente y TMS como referencia interna. Los espectros de IR fueron realizados en un espectrómetro Perkin-Elmer 283 B ó 1420. Los espectros de masas FAB⁺ fueron obtenidos en un espectrómetro de masas JEOL JMS SX 102a operado con un voltaje de 10 kV. Los puntos de fusión fueron medidos usando el aparato Mel-Temp II y no están corregidos. Todos los reactivos [(Ferroceno (PM 186), hexacarbonilos de cromo (PM 219.9), tungsteno (PM 351.91) y molibdeno (PM 264), *t*-BuLi,(1.7 M) Et₃OBF₄(PM 189.8), THF, éter, CH₂Cl₂, 3-dimetilaminopropilamina (PM 102.18), 1,3-diaminopropano (propilendiamina) (PM 74.13), hexano, acetato de etilo, Na₂SO₄ anhidro, gel de sílice (Merck, malla 70-230) y alúmina)] fueron obtenidos de proveedores comerciales y utilizados sin tratamiento alguno. El THF y éter fueron secados utilizando sodio metálico y benzofenona como indicador bajo atmósfera de nitrógeno. Todas las síntesis se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno y en condiciones anhidras.

Para la purificación de los compuestos se utilizaron columnas cromatográficas y de percolación, empleando como fases estacionarias gel de sílice (malla 70-230) y alúmina usando como eluyentes hexano y diferentes mezclas de hexano-acetato de etilo.

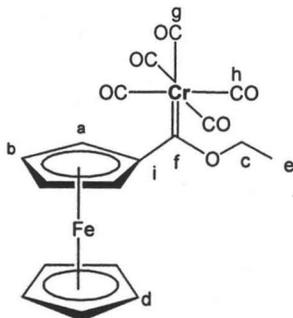
2.2 Síntesis de etoxiferrocenilcarbenos

2.2.1. Síntesis de etoxiferrocenilcarbeno de cromo. (FcCr)

En un matraz se adicionan 2 g de ferroceno(10.75 mmol) en THF anhidro, a esta disolución se agregan lentamente 6.2 mL de *t*-BuLi (1.7 M) este paso se realiza a 0° y en agitación constante para formar el ferrocenil-litio. En otro matraz se pesan 1.1820 g (5.37 mmol) de hexacarbonilo de cromo y se adiciona THF, a esta suspensión se le adiciona el

anion ferrocenil-litio formado anteriormente y se deja reaccionar durante tres horas a temperatura ambiente.

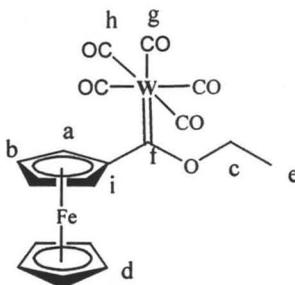
Pasado este tiempo, se evapora el disolvente, se agregan 1.52 g (8 mmol) de Et_3OBF_4 en hielo. El ferroceniletotoxicarbena de cromo se extrae con CH_2Cl_2 , se lava con NaHCO_3 y se seca con Na_2SO_4 anhidro, se evapora el disolvente obteniéndose un sólido color vino.



Sólido cristalino de color vino oscuro (69%). Fórmula molecular $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrFeO}_6$, P.M. 434.15 g/mol, p.f.129-130°C. RMN^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm) 1.6 (s, 3H, H_e); 4.22 (s, 5H, H_d); 4.77 (s, 2H, H_a ó H_b); 5.0 (s, 4H, H_a ó H_b y H_c). RMN^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm) 15.5 (C_e); 70.6 (C_d); 72.3 y 74.5 (C_a y C_b); 75.5 (C_c); 93.6 (C_i); 217.3 (C_g), 223 (C_h); 329.7 (C_f). IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 2052.9, 1955, 1905 (M-CO); 1373 (CH_3); 1257 (R-O-Et). EM-FAB⁺ (m/z): 434 (M^+); 378($\text{M}^+ - 2\text{CO}$); 322($\text{M}^+ - 4\text{CO}$).

2.2.2. Síntesis de etoxiferrocenilcarbena de tungsteno. (FcW)

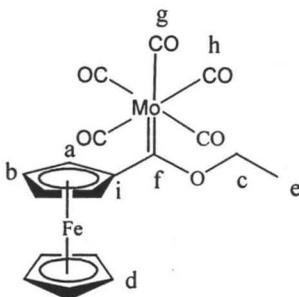
Se sigue el mismo procedimiento que para FcCr empleando las siguientes cantidades 2 g de ferroceno (10.75 mmol), 6.2 mL de t-BuLi (1.7 M), 1.89 g (5.37 mmol) de hexacarbonilo de tungsteno, 1.02 g (5.37 mmol) de Et_3OBF_4 .



Sólido cristalino de color negro (72%). Fórmula molecular $C_{18}H_{14}FeO_6W$; P.M. 566.01 g/mol; p.f. 158°C. RMN^1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 1.58 (s, 3H, H_e); 4.25 (s, 5H, H_d); 4.83-4.88 (m, 4H, H_a ó H_b y H_c). $RMN^{13}C$ (75 MHz, $CDCl_3$, ppm) 15.4 (C_e); 70.8 (C_d); 73.3 (C_a ó C_b), 75 (C_a ó C_b); 78.1 (C_c); 95.2 (C_i); 198 (C_h), 202.5 (C_g); 304.3 (C_f). IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 2060.75, 1900.20 (M-CO); 1372 (CH_3); 1259 (R-O-Et). EM-FAB⁺ (m/z) 565 (M^+); 510 [$M^+ - 2CO + 1$]; 482 [$M^+ - 3CO + 1$], 425 ($M^+ - 5CO$).

2.2.3. Síntesis de etoxiferrocenilcarbeno de molibdeno (*FcMo*)

Se sigue el mismo procedimiento que FcCr utilizando las siguientes cantidades, 2 g de ferroceno (10.75 mmol), 6.2 mL de t-BuLi, 1.42 g (5.37 mmol) de hexacarbonilo de molibdeno, 1.52 g (8 mmol) de Et_3OBF_4



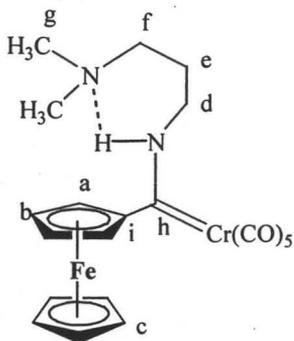
Sólido cristalino de color negro (65%); fórmula mínima $C_{18}H_{14}FeMoO_6$; P.M. 478.10 g/mol; p.f.: 133-135°C. RMN^1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 1.58 (s, 3H, H_e); 4.24 (s, 5H, H_d del Cp); 4.81 (s, 2H, H_a ó H_b del Cp sust); 4.98 (m, 4H, H_a ó H_b del Cp sust y H_c del CH_2O). $RMN^{13}C$ (75 MHz, $CDCl_3$, ppm) 15.4 (C_e); 70.6 (C_d del Cp); 72.8 (C_a ó C_b del Cp)

sust), 74.9 (C_a ó C_b del Cp sust); 77.1 (C_c); 93.3 (C_{ipso}); 206 (C_h), 212.8 (C_g); 319.8 (C_f). IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 2063.14, 1981.60, 1917.2 (M-CO). EM-FAB⁺ (m/z) 480 [(M⁺)+2]; 424 [(M⁺-2CO)+2]; 394(M⁺-4CO); 281 (FeMo).

2.3. Formación de ω -aminoalquilaminoferrocenilcarbenos

2.3.1. Reacción del etoxiferrocenilcarbeno de cromo con 3-dimetilaminopropilamina. (FcCrDAPA)

En un matraz se disuelve ferroceniletoxicarbena de cromo 300 mg (0.69 mmol) en éter anhidro y se adiciona la 3-dimetilaminopropilamina (0.1 mL, 0.0812 g, 0.79 mmol), se deja reaccionar por una hora. Al término de este tiempo, se concentra obteniéndose cristales de color rojo.

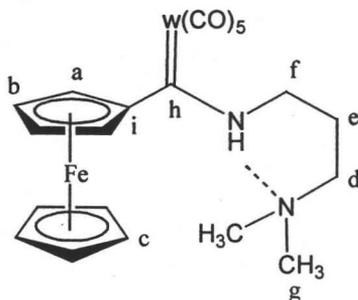


Sólido cristalino de color rojo (53%); fórmula mínima $C_{21}H_{22}CrFeN_2O_5$; P.M. 490.25 g/mol; p.f. 107.9-108.8°C. RMN¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm) 1.93 (m, 2H, H_e); 2.4 (s, 6H, H_g de los 2CH₃); 2.64 (m, 2H, H_f del CH₂-N(CH₃)₂); 4.13 (m, 2H, H_d del CH₂-NH); 4.19 (s, 5H, H_c); 4.52 (m, 2H, H_a ó H_b del Cp_{sust}); 4.69 (s, 2H, H_a ó H_b del Cp_{sust}); 10.75 (s, 1H, NH). RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm) 25.5 (C_c); 45.9 (C_g); 55.1 (C_f del CH₂-N(CH₃)₂); 59.9 (C_d del CH₂NH); 69.8 (C_e); 71.9 (C_a ó C_b), 74.1 (C_a ó C_b); 92.1 (C_{ipso}); 218.6 y 223.4 (M-CO); 264.2 (C -Cr). IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 3147 (NH); 2046.8, 1901 (M-

CO); 1536 (NH). EM-FAB⁺ (*m/z*) 490 (M⁺); 434 (M⁺ - 2CO); 406 (M⁺ - 3CO); 378 (M⁺ - 4CO); 350 (M⁺ - 5CO).

2.3.2. Reacción del etoxiferrocenilcarbena de tungsteno con 3-dimetilaminopropilamina (*FcWDAPA*).

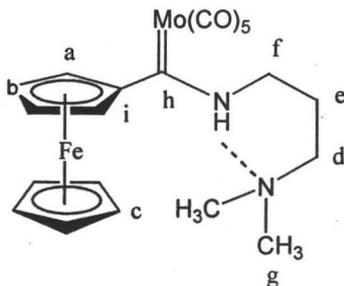
Se sigue el mismo procedimiento que FcCrDAPA empleando las siguientes cantidades 300 mg, (0.69mmol) de FcW, 0.1 mL (0.0812 g, 0.79 mmol) diamina. Se obtienen cristales de color rojo.



Sólido cristalino de color rojo (69%); fórmula mínima C₂₁H₂₂FeN₂O₅W; P.M. 622.11 g/mol; p.f. 112.1-113.3°C. RMN¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm) 1.89 (s, 2H, H_e); 2.4 (s, 6H, H_g); 2.62 (s, 2H, H_d del CH₂-N(CH₃)₂); 3.98 (s, 2H, H_f del CH₂-NH); 4.18 (s, 5H, H_c); 4.55 (s, 2H, H_a ó H_b del Cp_{sust}); 4.70 (s, 2H, H_a ó H_b del Cp_{sust}); 10.82 (s, 1H, NH). RMN¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm) 25.2 (C_e); 45.8 (2C_g); 60 (C_f); 57.8 (C_d); 70 (C_c); 70.9 (C_a ó C_b), 71.9 (C_a ó C_b); 92 (C_{ipso}); 199.3 y 203 (M-CO); 244.9 (C-Cr). IR ν_{max} (KBr)/cm⁻¹ 3136 (NH); 2055.3, 1898.2 (M-CO); 1379.12 (CH₃). EM-IE (*m/z*) 622 (M⁺); 566 (M⁺ - 2CO); 538 (M⁺ - 3CO); 510 (M⁺ - 4CO); 482 (M⁺ - 5CO), 299 [M⁺ - W(CO)₅]; 58 [(CH₃)₂NH₂].

2.3.3. Reacción del etoxiferrocenilcarbeno de molibdeno con 3-dimetilaminopropilamina. (*FcMoDAPA*)

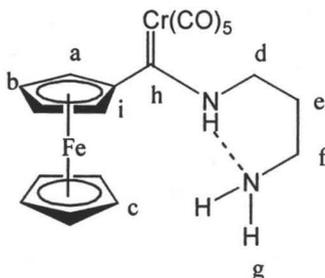
Se sigue el mismo procedimiento que *FcCrDAPA*, empleando las siguientes cantidades *FcMo* 300mg (0.69mmol) y 0.1mL (0.0812 g, 0.79 mmol) de diamina. Se obtienen cristales de color rojo.



Sólido cristalino de color rojo (77%); fórmula mínima $C_{21}H_{22}FeMoN_2O_5$; P.M. 534.2 g/mol; p.f. 90.8-91.3°C. RMN^1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 1.89 (s, 2H, H_e); 2.39 (s, 6H, H_g); 2.61 (s, 2H, H_d); 4.01 (s, 2H, H_f); 4.18 (s, 5H, H_c); 4.52 (m, 2H, H_a ó H_b C_{psust}); 4.68 (s, 2H, H_a ó H_b del C_{psust}); 10.75 (s, 1H, NH). $RMN^{13}C$ (75 MHz, $CDCl_3$, ppm) 25.4 (C_e); 45.8 (C_g); 56.8 (C_f); 59.9 (C_d); 69.8 (C_c); 70.4 (C_a ó C_b); 71.8 (C_a ó C_b); 91 (C_{ipso}); 207.5 y 213.5 (M-CO); 256 (C-Cr). IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 3380 (NH); 1965, 1917, 1898 (M-CO); 1555 (NH). EM-FAB⁺ (m/z) 534 (M^+); 506 (M^+-CO); 478 (M^+-2CO); 450 (M^+-3CO); 422 (M^+-4CO); 394 (M^+-5CO); 299 ($M^+-Mo(CO)_5$); 58 [$(CH_3)_2NCH_2^+$].

2.3.4 Reacción del etoxiferrocenilcarbeno de cromo con 1,3-diaminopropano. (*FcCrProd*)

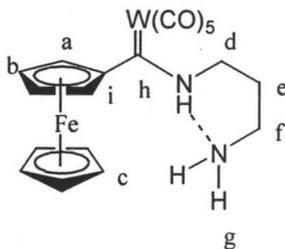
Se disuelve 300 mg (0.69 mmol) de *FcCr* en THF, se adiciona la diamina 0.1 mL (0.088 g, 1.2 mmol). Se obtiene un sólido de color naranja, se purifica en una columna cromatográfica empleando alúmina como fase estacionaria, y como eluyente hexano y mezclas de hexano- acetato de etilo.



Sólido de color naranja (83%); fórmula mínima $C_{19}H_{18}CrFeN_2O_5$; P.M. 462.21 g/mol; p.f. 137.9-138.5°C. RMN^1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 1.92 (s, 2H, H_e); 3.1 (s, 2H, H_f); 4.17 (s, 8H, C_c , y H_d); 4.47 (s, 2H, H_a ó H_b del Cp_{sust}); 4.71 (s, 2H, H_a ó H_b del Cp_{sust}); 10.79 (s, 1H, NH). $RMN^{13}C$ (75 MHz, $CDCl_3$, ppm) 30.9 (C_e); 41.8 (C_f); 54.4 (C_d); 69.8 (C_c); 69.9 (C_a ó C_b), 71 (C_a ó C_b); 93.6 (C_{ipso}); 218.5 y 223.7 (M-CO); 265.1 ($C-Cr$). IR ν_{max} (sol- $CHCl_3$)/ cm^{-1} 2050.93, 1968.19, 1923 (M-CO); 1543 (NH). EM-FAB⁺ (m/z) 462 (M^+); 378 (M^+-3CO); 322 (M^+-5CO).

2,3.5 Reacción del etoxiferrocenilcarbeno de tungsteno con 1,3-diaminopropano. (FcWProD)

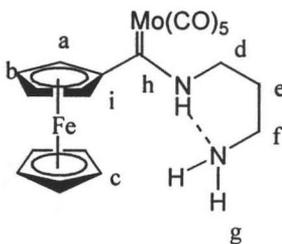
Se sigue el mismo procedimiento que FcCrProD empleando las siguientes cantidades 300 mg (0.69 mmol) de FcW, 0.1 mL, (0.088 g, 1.2 mmol) de la diamina. Se purifica empleando una columna cromatográfica como fase estacionaria alúmina y hexano como eluyente.



Sólido de color naranja (85%); fórmula mínima $C_{19}H_{18}FeN_2O_5W$; P.M. 594.06 g/mol; p.f. 127.9-128.2°C. RMN^1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 2.99 (t, 2H, H_e); 3.45 (s, 2H, H_f); 4.18 (s, 7H, H_c y H_d); 4.52 (s, 2H, H_a ó H_b); 4.80 (s, 2H, H_a ó H_b); 10.57 (s, 1H, NH). $RMN^{13}C$ (75 MHz, $CDCl_3$, ppm) 40.5 (C_e); 51.4 (C_f); 57.2 (C_d); 70 (C_c); 71.1 (C_a ó C_b), 71.4 (C_a ó C_b); 92.2 (C_{ipso}); 199.2 y 203.2 (M-CO); 244.4 ($C-W$). IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 3389.41 (NH_2); 3141.43 (NH); 2058.5, 1937.88, 1889.24 (M-CO); 1566 (NH); 1430.5 (NR_3). EM-FAB⁺ (m/z) 594 (M^+); 510 ($M^+ - 3CO$); 482 ($M^+ - 4CO$); 454 ($M^+ - 5CO$); 271 [$M^+ - W(CO)_5$].

2.3.6 Reacción del etoxiferrocenilcarbeno de molibdeno con 1,3-diaminopropano. (FcMoProD)

Se sigue el procedimiento que FcCrProD empleando las siguientes cantidades 300 mg (0.69mmol) de FcMo, 0.1 mL (0.088 g, 1.2 mmol) de la diamina, se obtiene un sólido de color naranja, el cual se purifica en una columna cromatográfica empleando como fase estacionaria alúmina y como eluyentes hexano y mezclas de hexano-acetato de etilo.



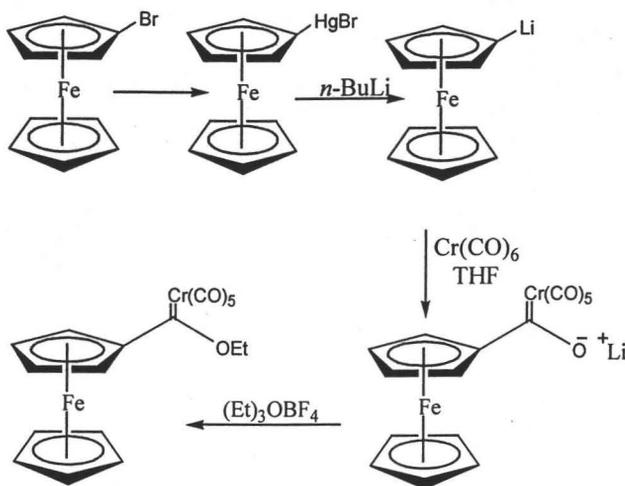
Sólido de color naranja(79%); fórmula mínima $C_{19}H_{18}FeMoN_2O_5$; P.M. 506.15 g/mol; p.f. 106.5-107.9°C. RMN^1H (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 1.9 (t, 2H, H_e); 3.11 (t, 2H, H_f); 4.17 (s, 7H, H_c , H_d); 4.5 (s, 2H, H_a ó H_b); 4.73 (s, 2H, H_a ó H_b); 10.73 (s, 1H, NH). $RMN^{13}C$ (75 MHz, $CDCl_3$, ppm) 30.8 (C_e); 41.9 (C_f); 56.2 (C_d); 69.8 (C_c); 70.6 (C_a ó C_b), 71.5 (C_a ó C_b); 92 (C_{ipso}); 207.4 y 213.6 (M-CO); 256.7 ($C-Mo$). IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} 3392.74 (NH_2); 3144 (NH); 1974, 1947.9, 1894.12 (M-CO); 1568 (NH_2). EM-FAB⁺ (m/z) 506 (M^+); 422 ($M^+ - 3CO$); 366 ($M^+ - 5CO$); 271 [$M^+ - Mo(CO)_5$].

CAPITULO TERCERO

RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Resultados para los etoxiferrocenilcarbenos de cromo, tungsteno y molibdeno

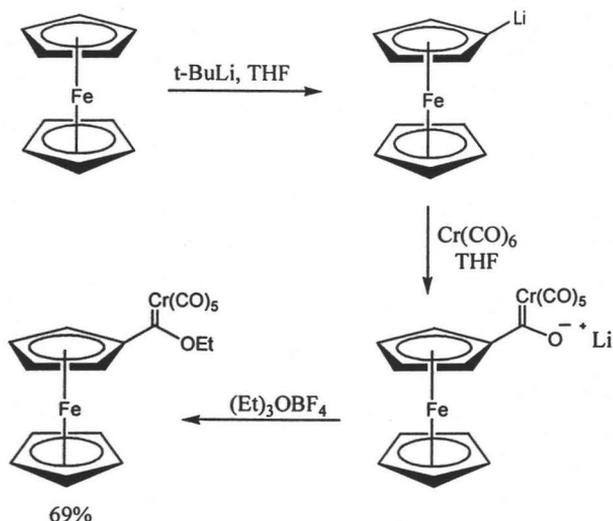
En la literatura se describe la preparación del etoxiferrocenilcarbeno de Fischer mediante la síntesis de ferrocenil-litio a partir de bromuro de ferrocenilmercurio el cual se prepara usando como materia prima bromoferroceno (Esquema 12). Si bien el rendimiento en la última etapa de la reacción es cercano a 50%, si se considera las cuatro etapas previas de síntesis, el rendimiento global es cercano al 20%. Otra desventaja de este método es que la materia prima tiene un alto costo.



Esquema 12. Síntesis de ferroceniletoxicarbano de cromo

Debido a las desventajas encontradas buscamos una ruta alternativa de síntesis para obtener los etoxiferrocenilcarbenos. Como primera etapa se llevó a cabo la síntesis del ferrocenil-litio, a partir del ferroceno y terbutil-litio, esta reacción se llevó a cabo bajo atmósfera inerte y agitación constante, utilizando la técnica propuesta por Kagan para obtener el ferrocenil-litio, lo que estudiamos fue variar la temperatura obteniendo los mejores resultados para la formación de la sal a una temperatura de 0°C . La sal formada se

adiciona al hexacarbonilo de cromo, se mantiene la agitación de la mezcla y posteriormente se alquila con tetrafluoroborato de trietiloxonio (Esquema 13).



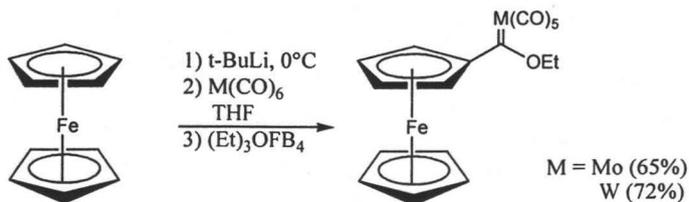
Esquema 13. Síntesis de ferroceniletoxicarbena de cromo

Una vez obtenido el carbeno se lleva a cabo la purificación del mismo utilizando una columna cromatográfica empleando gel de sílice (malla 70-230) usando como eluyente hexano, obteniéndose el ferroceniletoxicarbena de cromo como un sólido cristalino de color vino.

El FcCr se caracterizó empleando las técnicas espectroscópicas comunes. En el espectro de masas (Espectro 2, Pág. 54) el ión molecular aparece en $434 m/z$ y se observan pérdidas sucesivas de 28 unidades correspondientes a los carbonilos metálicos, el pico base en $322 m/z$ corresponde a la pérdida de 4 carbonilos metálicos. En el espectro de IR (Espectro 1, Pág. 54) las bandas que se consideran importantes son las de los carbonilos metálicos y aparecen en 2052 cm^{-1} , 1955.2 y 1905 cm^{-1} ; finalmente la banda intensa en 1257 cm^{-1} correspondiente al grupo éter.

En el espectro de RMN¹H (Espectro 3, Pág. 55), se observa un singulete en 5 ppm que integra para cuatro hidrógenos que corresponden a 2 protones (Ha ó Hb) del ciclopentadienilo sustituido y a los protones del CH₂ base de oxígeno, en 4.7 ppm se aprecia otra señal simple debido a los protones restantes del Cp sustituido, en 4.2 ppm otra señal debida a los protones (Hd) del Cp sin sustituir y en 1.6 ppm a los protones del metilo. En el espectro de RMN¹³C (Espectro 4, Pág. 55), se tienen las siguientes señales en 329 ppm el carbono carbénico (C=M), en 223 y 217 ppm los carbonilos metálicos (M-CO), así mismo en 93 ppm está el carbono ipso del anillo Cp sustituido, para el Cp sustituido se observan dos señales en 74 y 72 ppm, el Cp sin sustituir se encuentra en 70 ppm, en 75.5 ppm el carbono base de oxígeno y en 15.5 ppm el carbono del metilo.

Una vez realizada la caracterización y habiendo encontrado las condiciones óptimas para llevar a cabo la formación del compuesto FeCr se prosiguió a la síntesis de los carbenos de molibdeno y tungsteno (Esquema 14) para obtener la serie de carbenos del grupo VI.



Esquema 14. Síntesis de los carbenos del grupo VI

Ambos complejos fueron purificados y caracterizados de igual manera que el carbene de cromo. A continuación en la figura 8 se muestran las estructuras de los compuestos etoxiferrocenilcarbenos de cromo, tungsteno y molibdeno obtenidos y se resume en la tabla 4 algunas propiedades físicas obtenidas para cada uno de ellos.

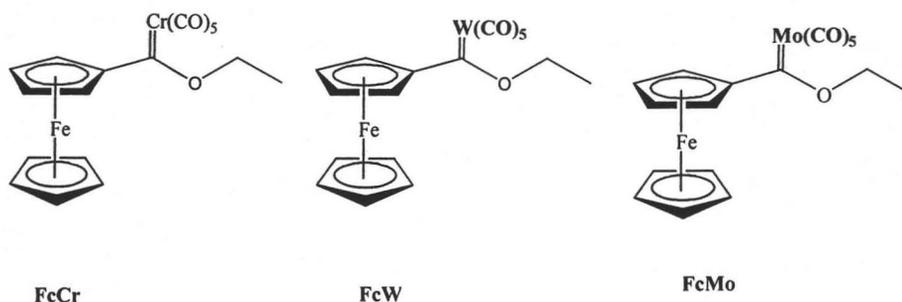


Figura 8. Etoxiferrocenilcarbemos

Tabla 4. Propiedades físicas de los etoxiferrocenilcarbemos de cromo, tungsteno y molibdeno.

compuestos	Color	Estado fisico	Rendimiento %	p.f. °C
FcCr	Vino	Sólido	69	129-130
FcW	Negro	Sólido	72	131-133
FcMo	Negro	Sólido	65	133-135

El FcCr es un sólido cristalino de color vino oscuro, en cambio el FcW y FcMo son sólidos cristalinos de color negro. Otro aspecto importante a considerar es el rendimiento obtenido para cada uno de ellos y en este caso se tiene un mayor rendimiento para FcW (72%) y un menor rendimiento para FcMo (65%), esto quizá es debido a que el etoxiferrocenilcarbemo de molibdeno es muy reactivo y durante la purificación comienza a descomponerse, haciendo que su rendimiento disminuya.

La caracterización realizada para FcMo y FcW nos muestran los siguientes datos. En espectrometría de masas (Espectros 7 Pág. 57 y 11 Pág.59; respectivamente) se encuentra el ión molecular en 480 *m/z* para FcMo y 566 *m/z* para FcW en ambos casos se observan pérdidas sucesivas de 28 unidades correspondientes a los carbonilos metálicos. En los espectros de IR para cada uno de los compuestos (Espectros 6 Pág. 56 y 10 Pág. 58, respectivamente) se observan tres bandas correspondientes a las vibraciones de los carbonilos metálicos, que de acuerdo a la literatura son las esperadas para los carbonilos metálicos.

En los espectros de RMN¹H para FcMo y FcW (Espectros 8 Pág. 57 y 12 Pág. 59; respectivamente) nos muestran desplazamientos semejantes, aunque existen unas ligeras diferencias en la señal que corresponde a los protones del Cp sustituido observándose un ligero aumento en el desplazamiento conforme se desciende en el grupo (Cr, 4.77 ppm, Mo, 4.81 ppm, W, 4.88 ppm), el fenómeno contrario se observa en la señal que corresponde al metileno base de oxígeno observándose una ligera disminución en el desplazamiento conforme desciende el grupo (Cr, 5.0, Mo, 4.98, W, 4.83), todos los datos espectroscópicos antes mencionados se resumen en la tabla 5.

Tabla 5. Desplazamientos químicos de ¹H (ppm TMS) para los etoxiferrocenilcarbenos

Compuesto Señal H	FcCr	FcMo	FcW
H ^s _d del Cp	4.22	4.24	4.25
H _a ó H _b del Cp _{sust}	4.77	4.81	4.88
H _a ó H _b del Cp _{sust}	5.0	4.98	4.98
H _c del CH ₂ -O	5.0	4.98	4.83
H ^s _e CH ₃	1.6	1.58	1.58

En los espectros de RMN¹³C para FcMo y FcW (espectros 9 Pág. 58 y 13 Pág. 60; respectivamente) para los etoxiferrocenilcarbenos se observa que las señales de los carbonos carbénicos y de los carbonilos metálicos se desplazan hacia campo alto de acuerdo al grupo (Tabla 6), la otra señal que se modifica ligeramente es la que corresponde al metileno base de oxígeno, todas las demás señales aparecen en desplazamientos similares como se muestra en la tabla 7.

Tabla 6. Desplazamiento químico en ^{13}C para los diferentes etoxiferrocenilcarbenos

Compuesto	$\underline{\text{C}} = \text{M}$ (ppm)	$\text{M} = \underline{\text{C}}\text{O}$ (ppm)	C ipso (ppm)
FcCr	329	223 y 217	93
FcMo	319	212 y 206	93
FcW	304	202 y 198	95

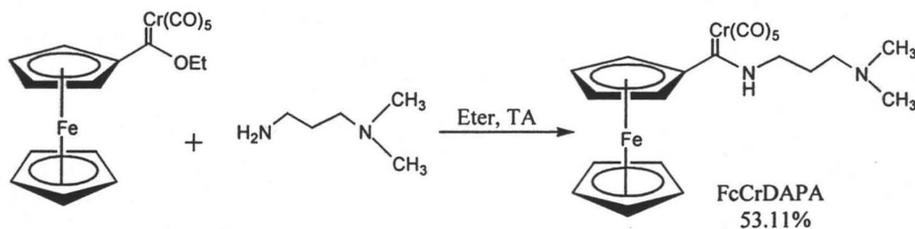
Tabla 7 Desplazamientos químicos ^{13}C (ppm TMS) para los etoxiferrocenilcarbenos

Compuesto	FcCr	FcMo	FcW
Señal C			
C=M	329.7	319.8	304.3
CO-M	217.3	206	198
	223	212.8	202.5
C _i ipso	93.6	93.3	95.2
C ^s _d del Cp	70.6	70.6	70.8
C _a ó C _b	72.3	72.8	73.3
Cp _{sust}			
C _a ó C _b del	74.5	74.9	75
Cp _{sust}			
CH ₂ -O	75.5	77.1	78.1
CH ₃	15.5	15.4	15.4

3.2 Resultados para los diaminocarbenos FcMDAPA

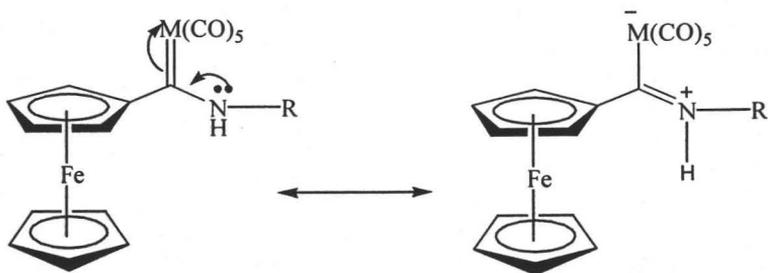
Una vez sintetizado, purificado y caracterizado el etoxiferrocenilcarbeno de cromo, se procedió a estudiar la reacción de intercambio del grupo etoxilo por la 3-Dimetilaminopropilamina. Después de realizar varias pruebas en diferentes disolventes y

temperaturas, las mejores condiciones de reacción encontradas son éter como disolvente, agitación constante, condiciones anhidras y temperatura ambiente (Esquema 15).



Esquema 15. Síntesis de 3-Dimetilaminopropilaminoferrocenilcarbena de cromo

De la reacción se obtiene un sólido cristalino de color rojo, presenta un rendimiento del 53% y un punto de fusión 107.9-108.8°C. El FcCrDAPA fue caracterizado por las técnicas conocidas; en el espectro de masas (Espectro 16 Pág. 61) se observa el ion molecular en 490 m/z y el pico base en 350 m/z que corresponde a la pérdida de los cinco carbonilos metálicos. En el espectro de IR (Espectro 15, Pág. 61) aparecen las bandas correspondientes a la vibración N-H de la amina en 3147 cm^{-1} , mientras que en 2046 cm^{-1} y 1901 cm^{-1} se observan las vibraciones de los carbonilos metálicos. En el espectro de resonancia protónica (Espectro 17, Pág. 62) se observa que se modifican las señales ligeramente comparando con el carbena de partida (Tabla 8). En este caso la señal que corresponde a los protones del Cp se desplaza a 4.19 ppm, las señales correspondientes a Cp sustituido aparecen en 4.52 ppm y 4.69 ppm. Los protones del metileno que están unidos al NH se encuentran desplazados a campo bajo (4.13 ppm) con respecto a los protones del metileno que están unidos al NR_2 debido probablemente a que el átomo de nitrógeno dona densidad electrónica al carbena y este efecto lo resienten dichos protones (Esquema 16), por último en 1.93 ppm aparece la señal correspondiente al metileno restante.



Esquema 16. Formas resonantes del diaminoferrocenilcarbena

Tabla 8. Desplazamientos químicos de ^1H (ppm, TMS) para los compuestos FcCr y FcCrDAPA

Compuesto	FcCr	FcCrDAPA
Señal H		
Cp	4.22	4.19
Ha ó Hb	4.77	4.52
Cp sust		
Ha ó Hb	5.0	4.69
Cp sust		
$\text{CH}_2\text{-O}$	5.0	---
CH_3	1.6	---
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$		2.4
$\text{C-CH}_2\text{-C}$	---	1.93
$\text{CH}_2\text{-NH}$	---	4.13
$\text{CH}_2\text{-NR}_2$	---	2.64
NH	---	10.75

En el espectro de RMN¹³C (Espectro 18, Pág. 62) para este compuesto, se observa que el carbono carbénico se desplaza a campo alto en 264.2 ppm, a diferencia del grupo etoxilo del compuesto FcCr que aparece a 329.7 ppm, esto debido a que el átomo de nitrógeno es mejor donador de densidad electrónica que el átomo de oxígeno. Otra señal que se modifica es la del carbono ipso que aparece en 92.1 ppm. Las señales restantes corresponden a la cadena de la propilendiamina, apareciendo en 59.9 ppm la señal del metileno unido al NH, en 55.1 ppm la señal del metileno unido al NR₂ y en 25.5 ppm la señal correspondiente al metileno central (Tabla 9).

Tabla 9. Desplazamientos químicos de ¹³C (ppm, TMS) para FcCr y FcCrDAPA

Compuesto Señal C	FcCr	FcCrDAPA
C=M	329.7	264.2
CO-M	217.3 223	218.6 223.4
C ipso	93.6	92.1
Cp	70.6	69.8
C _a ó C _b Cp sust	72.3	71.9
C _a ó C _b Cp sust	74.5	74.1
<u>CH</u> ₂ -O	75.5	---
<u>CH</u> ₃ N(<u>CH</u> ₃) ₂	15.5	--- 45.9
C- <u>CH</u> ₂ -C	---	25.5
<u>CH</u> ₂ -NH	---	59.9
<u>CH</u> ₂ -NR ₂	---	55.1

Para **FcCrDAPA** se obtuvieron cristales adecuados para su estudio por difracción de Rayos-X de monocristal confirmándose la estructura del compuesto (Figura 9).

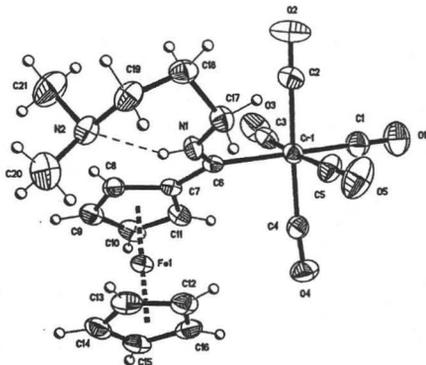


Figura 9. Estructura de Rayos-X para FcCrDAPA

En la proyección tipo ORTEP del compuesto se observa la unidad del ferroceno en donde los anillos ciclopentadienilos se encuentran eclipsados, el átomo de Cr1 presenta una geometría octaédrica, se ve el efecto de donación del átomo de N1 al átomo C6 por que se acorta el enlace y aumenta el enlace del C6-Cr1; la cadena alifática de la amina presenta un arreglo estructural que favorece la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre el átomo N1 y el átomo N2, como se aprecia en la figura 10.

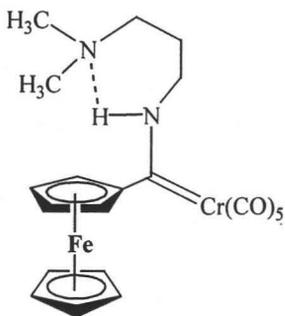


Figura 10. Estructura de FcCrDAPA

En la tabla 10 se muestran los datos cristalográficos más importantes para FcCrDAPA y en la tabla 11 los ángulos y distancias de enlace más importantes para este compuesto.

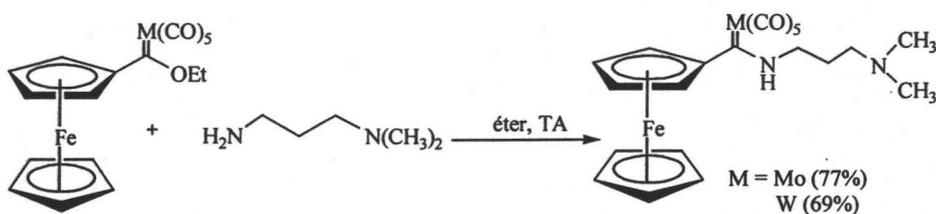
Tabla 10. Datos cristalográficos para FcCrDAPA.

Compuesto	FcCrDAPA
Fórmula	C ₂₁ H ₂₂ CrFeN ₂ O ₅
Peso molecular (g mol ⁻¹)	490.26
Tamaño cristal (mm)	0.244x0.204x0.082
Color	Rojo
Sistema cristalino	Triclinico
Grupo espacial	P-1
Dimensiones de la celda unitaria	
a (Å)	9.831(1)
b (Å)	10.548 (1)
c (Å)	12.284 (1)
α (°)	78.996 (1)
β (°)	79.270 (1)
γ (°)	63.141 (1)
V(Å ³)	1108.2(2)
Z	2
D _{calc} (mg m ⁻³)	1.469
No reflexiones recogidas	21769
No reflexiones independientes (R _{int})	7881 (0.0527)
Método de corrección absorción	Análítico: face-indexed
Máximos y mínimos	0.9154 y 0.7538
Datos / parámetros	7881 / 277
Índice final R [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0590, wR2= 0.0760
Índices R (todos los datos)	R1=0.1314, wR2=0.0878

Tabla 11. Distancias y ángulos de enlace selectos para FcCrDAPA.

Distancias de enlace (Å)					
Cr(1)-C(1)	1.838(3)	O(4)-C(4)	1.145(3)	C(7)-C(8)	1.430(3)
Cr(1)-C(2)	1.874(3)	O(5)-C(5)	1.137(3)	C(7)-C(11)	1.431(3)
Cr(1)-C(4)	1.891(3)	N(1)-C(6)	1.308(3)	C(6)-C(7)	1.488(3)
Cr(1)-C(5)	1.892(3)	N(1)-C(17)	1.459(3)	O(2)-C(2)	1.136(3)
Cr(1)-C(3)	1.894(3)	N(2)-C(20)	1.452(3)	O(3)-C(3)	1.132(3)
Cr(1)-C(6)	2.128(2)	N(2)-C(21)	1.455(3)		
O(1)-C(6)	1.148(3)	N(2)-C(19)	1.461(3)		
Ángulos de enlace (°)					
C(1)-Cr(1)-C(2)	89.71(13)	C(6)-N(1)-C(17)	130(2)	N(1)-C(17)-C(18)	112.2(2)
C(2)-Cr(1)-C(4)	177.54(12)	C(20)-N(2)-C(21)	109(2)	C(1)-Cr(1)-C(6)	176.41(11)
C(1)-Cr(1)-C(5)	87.74(13)	C(20)-N(2)-C(19)	110.3(2)	N(2)-C(19)-C(18)	114.3(2)
C(2)-Cr(1)-C(5)	92.31(12)	C(21)-N(2)-C(19)	110.8(2)	C(19)-C(18)-C(17)	114.6(2)
C(4)-Cr(1)-C(5)	85.59(12)	O(1)-C(1)-Cr(1)	178.7(3)	C(2)-Cr(1)-C(6)	90.58(10)
C(1)-Cr(1)-C(3)	86.19(12)	O(3)-C(3)-Cr(1)	147.6(2)	C(4)-Cr(1)-C(6)	90.89(10)
C(2)-Cr(1)-C(3)	87.02(12)	N(1)-C(6)-C(7)	111.5(2)	C(3)-Cr(1)-C(6)	90.25(10)
C(4)-Cr(1)-C(3)	94.94(11)	N(1)-C(6)-Cr(1)	125.24(1)	C(5)-Cr(1)-C(6)	95.82(10)
C(7)-C(6)-Cr(1)	123.21(16)	C(5)-Cr(1)-C(3)	173.9(12)		

Una vez que fue realizada la caracterización del complejo FcCrDAPA y habiendo encontrado las condiciones de reacción óptimas para llevar a cabo su preparación, se prosiguió a completar la síntesis de la serie de los diaminocarbenos del grupo VI (Esquema 17). Los compuestos FcCrDAPA, FcWDAPA y FcMoDAPA son sólidos cristalinos de color rojo y considerando el rendimiento obtenido para cada uno de ellos, en este caso se tiene un mayor rendimiento para FcMoDAPA (77%) y un menor rendimiento para FcCrDAPA (53%), finalmente se tiene el FcWDAPA (69%)



Esquema 17. Síntesis de los diaminocarbenos de Mo y W

En la figura 11 y tabla 12 se muestran las estructuras y resultados obtenidos para los compuestos, respectivamente.

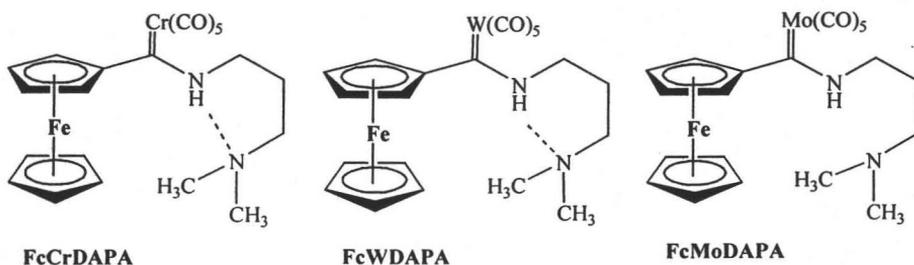


Figura 11 .Compuestos (3-Dimetilaminopropil)aminoferrocenilcarbena de cromo(0), tungsteno(0) y molibdeno(0)

Tabla 12. Compuestos que contienen la amina 3-dimetilaminopropilamina.

Compuestos	Color	Estado físico	Rendimiento %	p.f. °C
FcCrDAPA	Rojo	Sólido	53.11	107.9-108.8

FcWDAPA	Rojo	Sólido	69.62	112-113.3
FcMoDAPA	Rojo	Sólido	77.83	90.8-91.3

La caracterización realizada para estos tres compuestos, nos muestra los siguientes datos. En espectrometría de masas para **FcCrDAPA** (Espectro 16, Pág. 61) el ión molecular aparece en 490 m/z y pérdidas sucesivas de 28 m/z correspondientes a los carbonilos metálicos, dando un pico base en 350 m/z correspondiente a la pérdida de 5 carbonilos metálicos, para **FcWDAPA** (Espectro 26, Pág. 65) se observa el ión molecular en 622 m/z , pérdidas sucesivas de 28 m/z correspondiente a los carbonilos metálicos, finalmente para **FcMoDAPA** (Espectro 21, Pág. 64) en 534 m/z , se tiene el ión molecular así como las pérdidas sucesivas de 28 m/z correspondientes a los carbonilos metálicos y para estos dos complejos el pico base corresponde al fragmento $[(CH_3)_2NH_2^+]$. En el espectro de IR las bandas más importantes son las de los carbonilos metálicos y aparecen tres bandas en un intervalo de 2050 cm^{-1} a 1859 cm^{-1} , las bandas para la amina secundaria aparecen en 3147 cm^{-1} y 1536 cm^{-1} y para la amina terciaria bandas entre 1245 cm^{-1} a 1065 cm^{-1} .

En el espectro de RMN¹H para los tres complejos (Espectros 17, 22, 27, Pág. 62, 64 y 67 respectivamente) en general se observa que las señales correspondientes al Cp sustituido se desplazan ligeramente a campo alto de acuerdo al grupo (Tabla 13).

Tabla 13. Desplazamientos químicos de ^1H (ppm, TMS) para los compuestos

Compuesto Señal H	FcCr	FcMo	FcW	FcCrDAPA	FcMoDAPA	FcWDAPA
Cp	4.22	4.24	4.25	4.19	4.18	4.18
Ha ó Hb Cp sust	4.77	4.81	4.88	4.52	4.52	4.55
Ha ó Hb Cp sust	5.0	4.98	4.98	4.69	4.55	4.70
$\text{CH}_2\text{-O}$	5.0	4.98	4.83	---	---	---
CH_3 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1.6	1.58	1.58	---	---	---
C- CH_2 -C	---	---	---	1.93	1.89	1.89
$\text{CH}_2\text{-NH}$	---	---	---	4.13	4.01	3.98
$\text{CH}_2\text{-NR}_2$	---	---	---	2.64	2.61	2.62
NH	---	---	---	10.75	10.75	10.82

En los espectros de RMN^{13}C (Espectros 18, 23, 28; Pág. 62, 65 y 67 respectivamente) se observa que las señales correspondientes al carbono carbénico se desplazan a campo alto de acuerdo al grupo, por el contrario el grupo de señales para los carbonilos metálicos se desplazan a campo bajo conforme se desciende en el grupo (Tabla 14).

Tabla 14. Desplazamientos químicos ^{13}C (ppm, TMS) para los compuestos

Compuesto Señal C	FcCr	FcMo	FcW	FcCrDAPA	FcMoDAPA	FcWDAPA
$\underline{\text{C}}=\text{M}$	329.7	319.8	304.3	264.2	256	244.9
$\underline{\text{CO}}-\text{M}$	217.3	206	198	218.6	207.5	199.3
	223	212.8	202.5	223.4	213.5	203
C ipso	93.6	93.3	95.2	92.1	91	92
Cp	70.6	70.6	70.8	69.8	69.8	70
Ca ó Cb Cp sust	72.3	72.8	73.3	71.9	70.4	70.9
Ca ó Cb Cp sust	74.5	74.9	75	74.1	71.8	71.9
$\underline{\text{CH}}_2-\text{O}$	75.5	77.1	78.1	---	---	---
$\underline{\text{CH}}_3$	15.5	15.4	15.4	---	---	---
$\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$				45.9	45.8	45.8
$\text{C}-\underline{\text{CH}}_2-\text{C}$	---	---	---	25.5	24.4	25.2
$\underline{\text{CH}}_2-\text{NH}$	---	---	---	59.9	56.8	60
$\underline{\text{CH}}_2-\text{NR}_2$	---	---	---	55.1	59.9	57.8

De igual manera, se obtuvieron cristales adecuados para efectuar el estudio por difracción de Rayos-X de monocristal de FcWDAPA (Figura 12), con lo cual se confirmó su estructura. Nuevamente se observa que en la unidad del ferroceno los anillos ciclopentadienilos se encuentran eclipsados, la geometría alrededor del átomo de Cr es octaédrica. Asimismo, se puede observar que la estructura del compuesto presenta un puente de hidrógeno intramolecular entre el átomo de nitrógeno 1 con el átomo de

nitrógeno 2. En la tabla 15 se presentan los datos cristalográficos más importantes y en la tabla 16 las distancias y ángulos de enlace más representativos del compuesto.

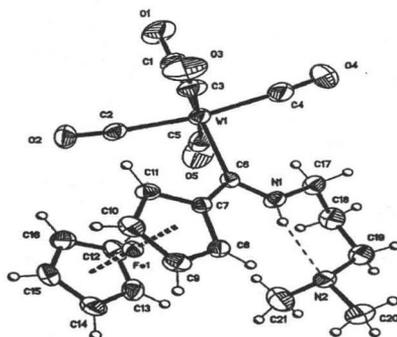


Figura 12. Estructura de Rayos-X para FcWDAPA.

Tabla 15. Datos cristalográficos para FcWDAPA.

Compuesto	FcWDAPA
Fórmula	C ₂₁ H ₂₂ FeN ₂ O ₅ W
Peso molecular (g mol ⁻¹)	622.11
Tamaño cristal (mm)	0.310x0.192x0.152
Color	Rojo
Sistema cristalino	monoclinico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unitaria	
a (Å)	11.003(1)
b (Å)	11.874 (1)
c (Å)	17.150 (1)
α (°)	90 (1)
β (°)	95.396 (1)
γ (°)	90 (1)
V(Å ³)	2230.7(3)
Z	4
D _{calc} (mg m ⁻³)	1.852
No reflexiones recogidas	30313
No reflexiones independientes (R _{int})	8066 (0.0646)
Método de corrección absorción	Análítico: face-indexed
Máximos y mínimos	0.4485 y 0.2301
Datos / parámetros	8066 / 277
Índice final R [I>2σ(1)]	R1=0.0438, wR2= 0.0520
Índices R (todos los datos)	R1=0.0947, wR2=0.0592

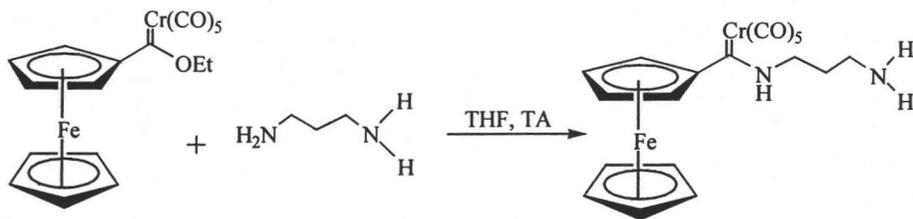
Tabla 16. Distancias y ángulos de enlace para FcWDAPA

Distancias de enlace (Å)					
W(1)-C(1)	1.986(5)	O(4)-C(4)	1.136(5)	C(7)-C(8)	1.448(5)
W(1)-C(2)	2.027(5)	O(5)-C(5)	1.144(5)	C(17)-C(18)	1.510(5)
W(1)-C(3)	2.031(5)	N(1)-C(6)	1.314(5)	C(19)-C(18)	1.515(5)
W(1)-C(5)	2.032(6)	N(1)-C(17)	1.449(5)	C(7)-C(11)	1.434(5)
W(1)-C(4)	2.048(5)	N(2)-C(20)	1.473(5)	C(6)-C(7)	1.481(5)
W(1)-C(6)	2.262(4)	N(2)-C(21)	1.467(5)	O(2)-C(2)	1.139(4)
O(1)-C(1)	1.153(5)	N(2)-C(19)	1.454(5)	O(3)-C(3)	1.142(5)
Ángulos de enlace (°)					
C(1)-W(1)-C(2)	84.90(17)	C(6)-N(1)-C(17)	128.6(4)		
C(1)-W(1)-C(4)	87.28(19)	C(21)-N(2)-C(20)	108.2(3)		
C(2)-W(1)-C(4)	171.82(17)	C(19)-N(2)-C(20)	109(3)		
C(1)-W(1)-C(5)	90.77(19)	C(19)-N(2)-C(21)	110.9(3)		
C(2)-W(1)-C(5)	92.31(12)	O(1)-C(1)-W(1)	179.7(5)		
C(4)-W(1)-C(5)	86.22(18)	O(3)-C(3)-W(1)	175.3(4)		
C(1)-W(1)-C(3)	87.04(18)	N(1)-C(6)-C(7)	111.1(3)		
C(2)-W(1)-C(3)	89.95(18)	N(1)-C(6)-W(1)	124.8(3)		
C(3)-W(1)-C(4)	87.3(2)	C(7)-C(6)-W(1)	124.1(3)		
C(5)-W(1)-C(3)	175.74(19)	N(1)-C(17)-C(18)	112.7(3)		
C(1)-W(1)-C(6)	179.78(18)	C(17)-C(18)-C(19)	116.9(3)		
C(2)-W(1)-C(6)	95.17(14)	N(2)-C(19)-C(18)	112.6(3)		
C(4)-W(1)-C(6)	92.65(16)	C(3)-W(1)-C(6)	90.74(14)		
C(5)-W(1)-C(6)	89.45(15)				

Los cristales obtenidos para FcMoDAPA no fueron apropiados, por lo que no fue posible obtener la estructura de Rayos-X del mismo. Se piensa que este compuesto también presenta un puente de hidrógeno intramolecular entre el átomo de nitrógeno 1 y el átomo de nitrógeno 2, ya que el desplazamiento de este protón es muy similar en resonancia magnética nuclear.

3.3 Resultados para los diaminocarbenos FcMProD

Una vez que se realizó un análisis adecuado de los FcMDAPA, se procedió a estudiar la reactividad de los carbenos con el 1,3-Diaminopropano. Después de realizar diferentes estudios para encontrar las condiciones adecuadas del medio y temperatura para esta reacción, se llevó a cabo la síntesis del diaminoferrocenilcarbeno de cromo como se muestra en el esquema 18 en THF y temperatura ambiente.



Esquema 18. Síntesis de 1,3-Diaminopropilaminoferrocenilcarbeno de cromo

Este compuesto reacciona por una hora y se purifica empleando una columna cromatográfica usando gel de sílice (malla 70-230) y eluyente hexano y mezcla hexano/acetato. Este compuesto se caracterizó con las técnicas espectroscópicas más comunes. En el espectro de masas (Espectro 31, Pág. 69) se observa el ión molecular en 462 m/z y pérdidas sucesivas de 28 unidades correspondientes a los carbonilos metálicos, dando un pico base en 322 m/z que corresponde al fragmento $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$. En el espectro de IR (Espectro 30, Pág. 68) las bandas más importantes son las de los carbonilos metálicos y aparecen en 2050 cm^{-1} , 1968 cm^{-1} y 1923 cm^{-1} y la banda para la amina secundaria (NH) en este caso no se ve por 3000 cm^{-1} , si no que se observa una vibración en 1543 cm^{-1} la cual se le atribuye a la amina.

En el espectro de resonancia protónica (Espectro 32, Pág. 69) se observa que la señal correspondiente al Cp sustituido del FcCrProD se desplaza ligeramente a 4.47 ppm en comparación con FcCrDAPA que se observa en 4.52 ppm, finalmente el metileno unido al NH_2 del FcCrProD aparece en 3.1 ppm y se observa un desplazamiento a campo bajo en comparación con FcCrDAPA que aparece en 2.64 ppm, las demás señales aparecen en desplazamiento muy similares comparados con FcCrDAPA (Tabla 17).

Tabla 17. Desplazamientos químicos ^1H (ppm TMS) para los compuestos

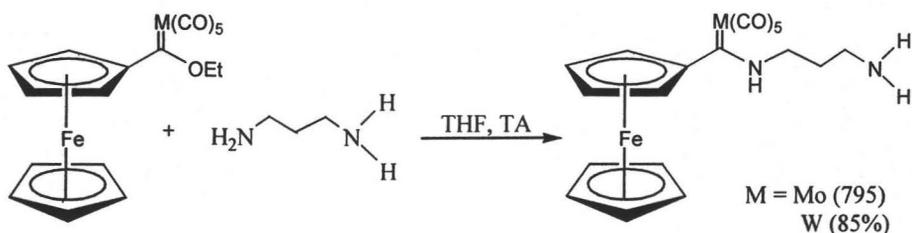
Compuesto Señal H	FcCr	FcCrDAPA	FcCrProD
Cp	4.22	4.19	4.17
Ha ó Hb Cp sust	4.77	4.52	4.47
Ha ó Hb Cp sust	5.0	4.69	4.71
$\text{CH}_2\text{-O}$	5.0	---	---
CH_3 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1.6	---	---
C- CH_2 -C	---	1.93	1.92
$\text{CH}_2\text{-NH}$	---	4.13	4.17
$\text{CH}_2\text{-NR}_2$	---	2.64	3.1
NH	---	10.75	10.79

En el espectro de RMN^{13}C (Espectro 33, Pág. 70) las señales correspondientes a l carbono ipso y al metileno central de la cadena se desplazan a campo bajo y las señales debidas al metileno unidos a los diferentes nitrógenos y al Cp sustituido se desplazan a campo alto (Tabla 18).

Tabla 18. Desplazamientos químicos ^{13}C (ppm TMS) para los complejos

Compuesto Señal C	FcCr	FcCrDAPA	FcCrProD
C=M	329.7	264.2	265.1
CO-M	217.3 223	218.6 223.4	218.5 223.7
C ipso	93.6	92.1	93.6
Cp	70.6	69.8	69.8
Ca ó Cb Cp sust	72.3	71.9	69.9
Ca ó Cb Cp sust	74.5	74.1	71
CH ₂ -O	75.5	---	---
CH ₃	15.5	45.9	---
C-CH ₂ -C	---	25.5	30.9
CH ₂ -NH	---	59.9	54.4
CH ₂ -NR ₂	---	55.1	41.8

Una vez que se encontraron las condiciones adecuadas y la caracterización de FcCrProD, se prosiguió a realizar la síntesis de los diaminocarbenos de Mo y W en las mismas condiciones de reacción (Esquema 19).



Esquema 19. Síntesis de los diaminocarbonos de Mo y W

En la figura 13 se muestran las estructuras para los compuestos y en la tabla 19 algunas de sus propiedades.

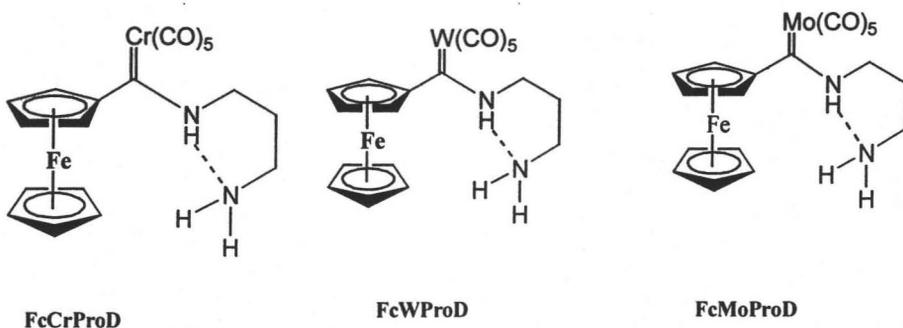


Figura 13. Compuestos (1,3-Diaminopropil)aminoferrocenilcarbonos de cromo (0), tungsteno (0) y molibdeno (0)

Tabla 19. Compuestos que contienen el 1,3-diaminopropano

Compuestos	Color	Estado físico	Rendimiento %	p.f. °C
FcCrProD	Naranja	Sólido	83	137.9-138.5
FcWProD	Naranja	Sólido	85	127.9-107.9
FcMoProD	Naranja	Sólido	79	106.5-107.9

La caracterización realizada para estos tres compuestos en RMN de protón y carbono nos muestra desplazamientos muy similares al obtenido en FcCrProD (Tablas 20 y 21). En espectrometría de masas el ión molecular para **FcWProD** (Espectro 41, Pág. 74) es

594 *m/z*, para **FcMoProD** (Espectro 36, Pág.71) en 506 *m/z*, en ambos pérdidas sucesivas de 28 unidades correspondientes a los carbonilos metálicos.

Tabla 20. Desplazamientos químicos ^1H (ppm TMS) para los complejos

Compuesto Señal H	FcCr	FcMo	FcW	FcCrProD	FcMoProD	FcWProD
Cp	4.22	4.24	4.25	4.17	4.17	4.18
Ha ó Hb Cp sust	4.77	4.81	4.88	4.47	4.50	4.52
Ha ó Hb Cp sust	5.0	4.98	4.98	4.71	4.73	4.80
CH ₂ -O	5.0	4.98	4.83	---	---	---
CH ₃	1.6	1.58	1.58	---	---	---
C-CH ₂ -C	---	---	---	1.92	1.90	2.9
CH ₂ -NH	---	---	---	4.17	4.17	4.18
CH ₂ -NR ₂	---	---	---	3.1	3.11	3.45
NH	---	---	---	10.79	10.73	10.57

Tabla 21. Desplazamientos químicos ^{13}C (ppm TMS) para los complejos

Compuesto Señal C	FcCr	FcMo	FcW	FcCrProD	FcMoProD	FcWProD
C=M	329.7	319.8	304.3	265.1	256.7	244.4
CO-M	217.3 223	206 212.8	198 202.5	218.5 223.7	207.4 213.6	199.2 203.2
C ipso	93.6	93.3	95.2	93.6	92	92.2
Cp	70.6	70.6	70.8	69.8	69.8	70
Ca ó Cb Cp sust	72.3	72.8	73.3	69.9	70.6	71.1
Ca ó Cb Cp sust	74.5	74.9	75	71	71.5	71.4
CH ₂ -O	75.5	77.1	78.1	---	---	---
CH ₃	15.5	15.4	15.4	---	---	---
C-CH ₂ -C	---	---	---	30.9	30.8	29.5
CH ₂ -NH	---	---	---	54.4	56.2	57.2
CH ₂ -NR ₂	---	---	---	41.8	41.9	51.4

Una vez realizados todos los experimentos, observamos que los rendimientos de los compuestos derivados de la 3-dimetilaminopropilamina fueron más bajos, estando en un intervalo de 53-77%; en comparación a los compuestos obtenidos con el 1,3-diaminopropano (dentro del intervalo del 79-85%), debido a que con esta amina se tienen los dos NH₂ por lo que puede reaccionar por cualquier extremo, en cambio con la primer amina hay dos metilos en un extremo de la amina lo que hace que sólo se tenga un NH₂ que reaccione con el carbeno.

Otra observación importante es que en todos los casos, el rendimiento mayor se obtiene en los tres compuestos sintetizados que contienen tungsteno, lo cual se atribuye a que éstos son más estables, con relación a los que contienen cromo y molibdeno, mostrando los últimos una descomposición más rápida en cuanto entran en contacto con la humedad.

CAPITULO CUARTO

CONCLUSIONES

Se obtuvieron un total de nueve compuestos ferrocenilcarbénicos tipo Fischer, de los cuales seis contienen diaminas en su estructura. Estos últimos compuestos son nuevos ya que no se encuentran descritos en la literatura.

Los compuestos etoxiferrocenilcarbenos y aminoalquilaminoferrocenilcarbenos de cromo, molibdeno y tungsteno se obtuvieron en buenos rendimientos.

El disolvente juega un papel importante en la síntesis de los carbenos, ya que en éter se favorece la formación de los compuestos FcMDAPA y en THF los compuestos FcMProD.

Se obtuvieron 2 monocristales, lo que nos permitió confirmar la estructura de FcCrDAPA y FcWDAPA, por medio de su análisis de difracción de Rayos-X, en la cual se observa un puente de hidrógeno formado entre ambos átomos de nitrógeno, los metales del grupo VI presentan una estructura octaédrica y en la unidad ferrocénica los anillos ciclopentadienilicos se encuentran eclipsados.

Por último, una perspectiva a futuro es que los ω -aminoalquilaminoferrocenilcarbenos sintetizados tengan como aplicación el servir como intermediarios en la síntesis de nuevos compuestos orgánicos, por ejemplo en la obtención de amino ácidos.³⁷

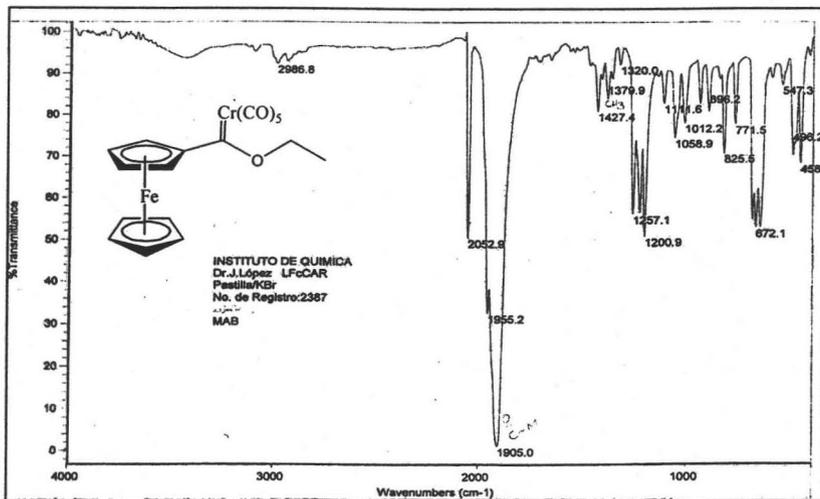
BIBLIOGRAFÍA

- ¹ F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of the Transition Elements*, Plenum Pres, New York, 1990, pp. 322-323.
- ² Yamamoto, Akio. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, USA, 1986, pp. 1-3.
- ³ S. A. Miller; J. A. Tebboth. *J. Chem. Soc.*, 1952, 632.
- ⁴ T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* 1951, 168, 1039
- ⁵ G. E. Coates. *Organo-Metallic Compounds*, Butler & Tanner Ltd, Gran Bretaña, 1969, pp. 234-236.
- ^{6,7} Yamamoto, Akio. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, USA, 1986, pp. 7-8; 77.
- ⁸ J. E. Huheey, *Química Inorgánica*, Oxford University Press, Harla México, 1997, pp. 664-670.
- ⁹ C. Elschenbroich; A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers, New York (USA), 1989, pp. 186.
- ¹⁰ Yamamoto, Akio. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, USA, 1986, pp. 80
- ¹¹ S. G. Davies. *Organotransition Metal Chemistry. Applications to Organic Synthesis*. Pergamon Press. Gran Bretaña. 1982. 2. pp 4-5.
- ¹² A. Togni, T. Hayashi; *Ferrocenes*, VCH, Weinheim, 1995.
- ¹³ A. J. Pearson, *Iron Compounds in Organic Synthesis*, Academic Press, San Diego, 1994, pp. 146-148
- ¹⁴ C. Elschenbroich; A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers, New York (USA), 1989, pp 327-330.
- ¹⁵ M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1973, 51, 1-11.
- ¹⁶ D. Guilleneaux, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.*, 1995, 60, 2502-2505.
- ¹⁷ L. C. Song. *Acc. Chem. Res.* 2005, 38, 21.
- ¹⁸ R. B. King, *Transition-Metal Organometallic Chemistry*, Academic Press, USA, 1969, pp. 9-12, 63-65.

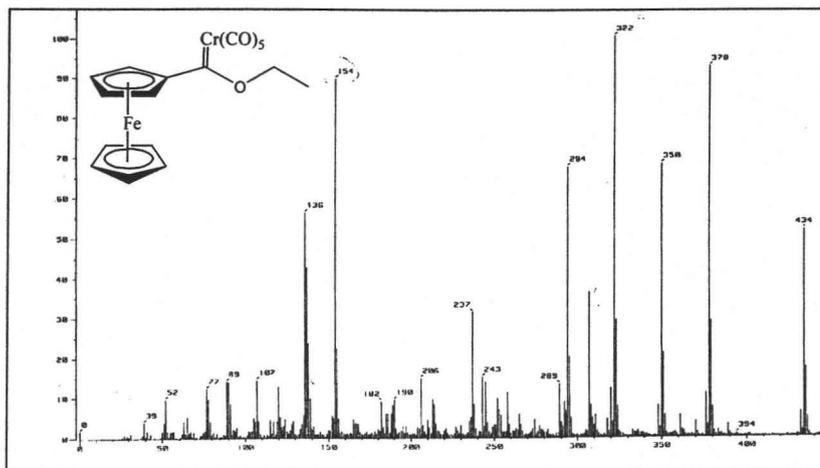
- ¹⁹ Yamamoto, Akio. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, USA, 1986, pp. 166-168.
- ²⁰ McMurry, John. *Química Orgánica*. Grupo Editorial Iberoamérica. USA, 1992. pp. 228.
- ²¹ Wade, L.G. *Química Orgánica*, Pearson Educación, México, 1993. pp. 169-170.
- ²² E. O. Fischer, A. Maasböl. *Angew. Chem*, 1964, 76, 645.
- ²³ R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, USA, 1988, pp. 244.
- ²⁴ Yamamoto, Akio. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, USA, 1986, pp 124.
- ²⁵ R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, USA, 1988, pp. 244.
- ²⁶ Yamamoto, Akio. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, USA, 1986, pp 124.
- ²⁷ C. Elschenbroich; A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers, New York (USA), 1989, pp 212.
- ²⁸ L. S. Hegedus, *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Books, Mill Valley, California, 1994, 151-198.
- ²⁹ J. A. Connor, E. O. Fischer, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 578-584.
- ³⁰ C. Elschenbroich; A. Salzer, *Organometallics*, VCH Publishers, New York (USA), 1989, pp 214-215.
- ³¹ Yamamoto, Akio. *Organotransition Metal Chemistry*, John Wiley & Sons, USA, 1986, pp 125-126.
- ³² R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, USA, 1988, pp. 248-251.
- ³³ K. H. Dötz, A. Rau, K. Harms. *Chem. Ber.* 1992, 125, 2137-2142
- ³⁴ B. Alcaide, L. Casarrubios, G. Domínguez, M. A. Sierra, A. Monge. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5604-5605
- ^{35,36} M. A. Sierra, M. J. Mancheño, J. C del Amo, I. Fernández, M. Gómez-Gallego. *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 4943-4953
- ³⁷ L. S. Hegedus, *et al*, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2264-2273.

ANEXO 1

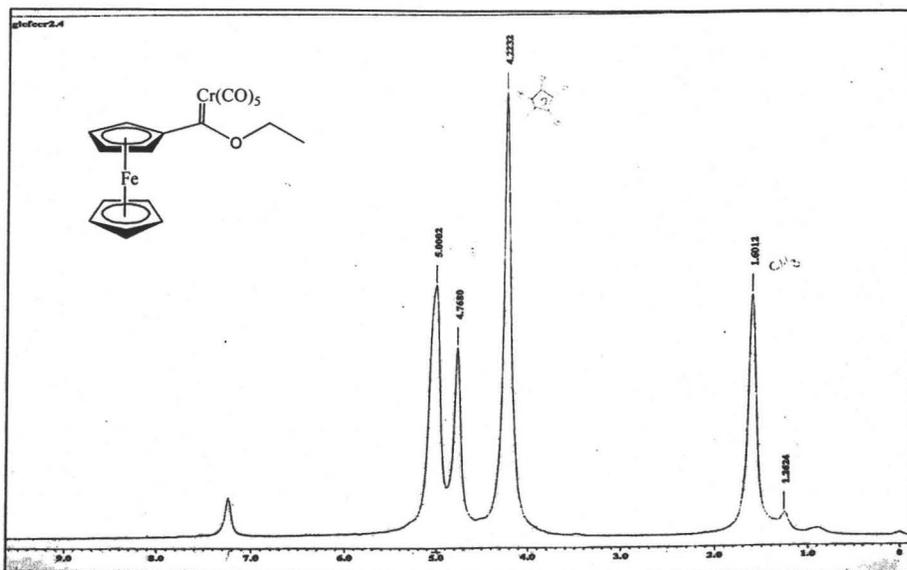
En este anexo se muestran los espectros de IR, EM, RMN¹H y RMN¹³C, para los compuestos sintetizados.



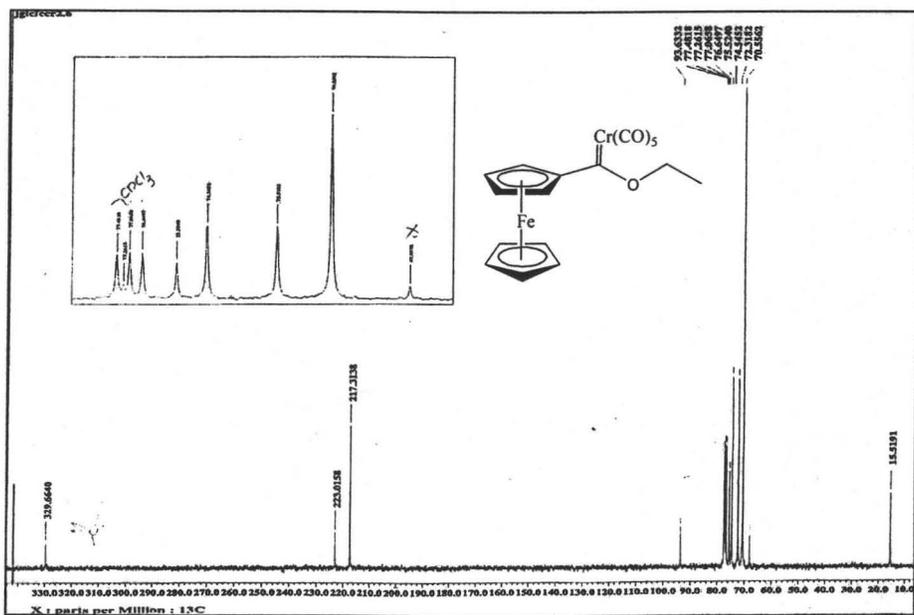
Espectro 1. Espectro de IR (Pastilla- KBr) para FcCr



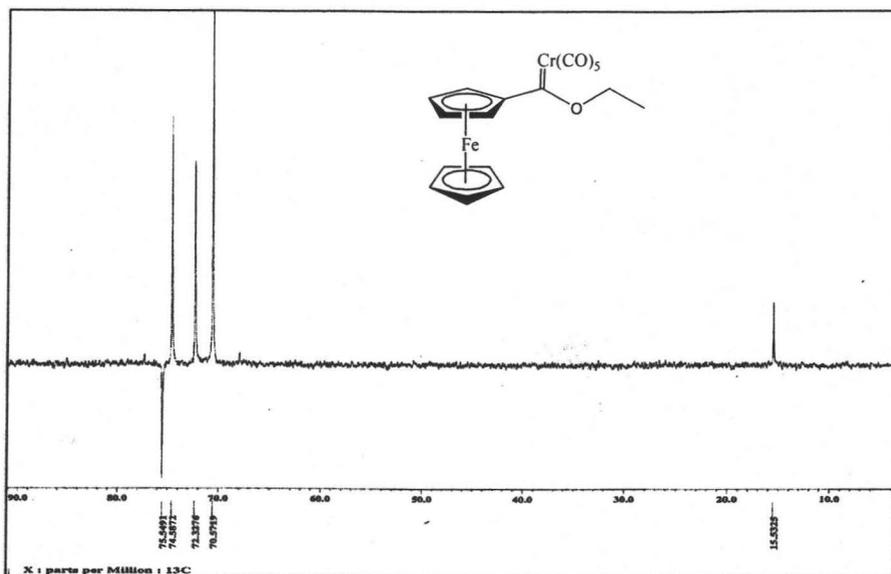
Espectro 2. Espectro de masas (Modo FAB⁺) para FcCr



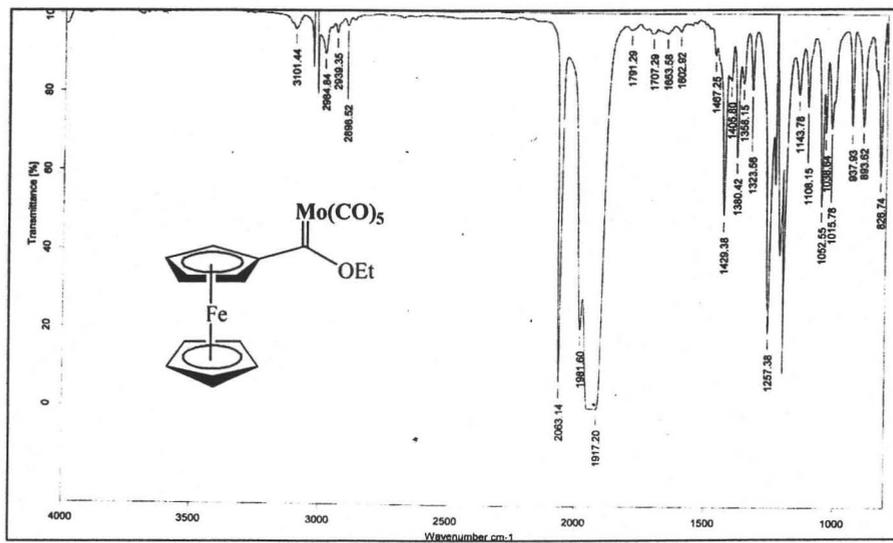
Espectro 3. Espectro de RMN^1H (CDCl_3) para FcCr



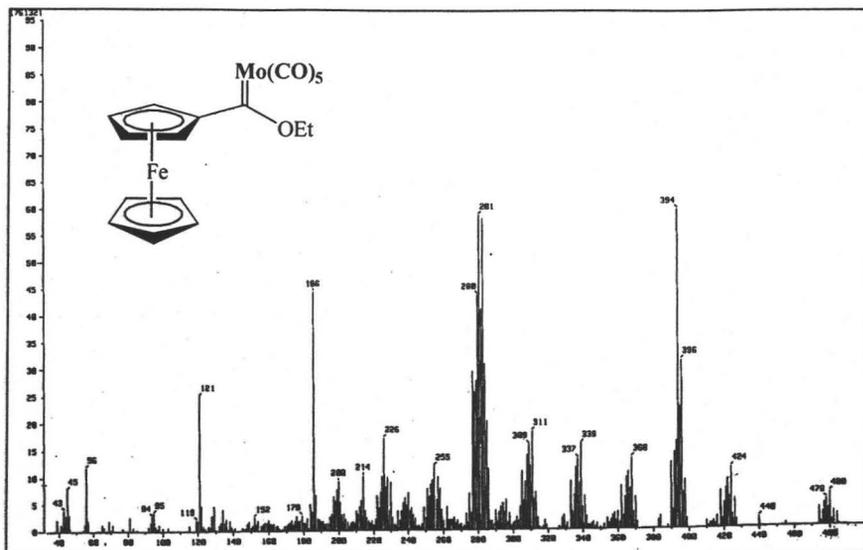
Espectro 4. Espectro de RMN^{13}C (CDCl_3) para FcCr



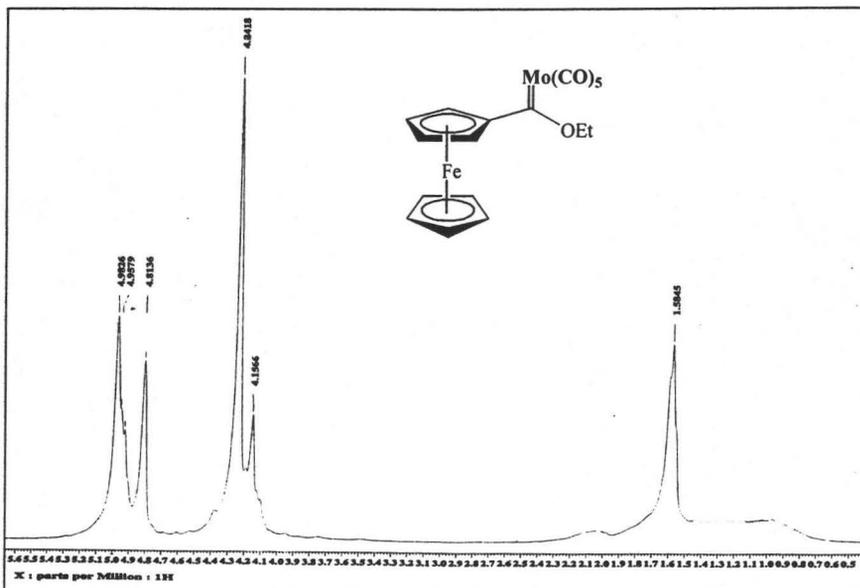
Espectro 5. Espectro DEPT (CDCl₃) para FeCr



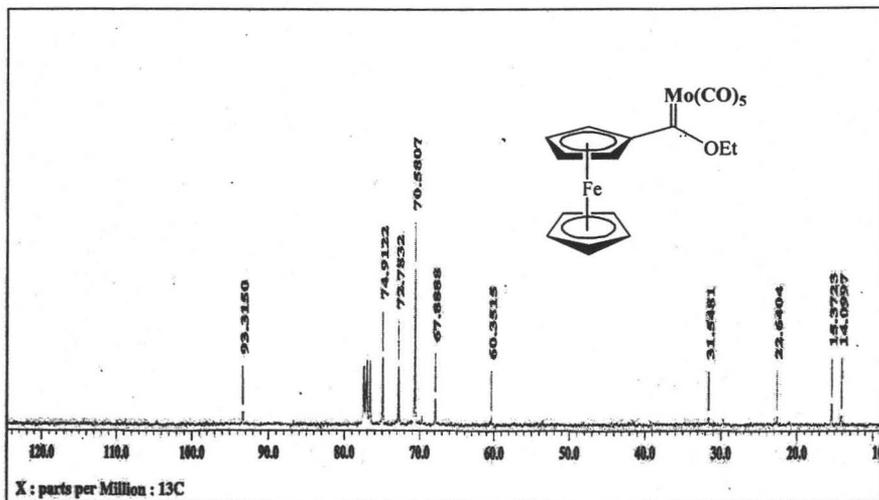
Espectro 6. Espectro de IR (Pastilla- KBr) para FeMo



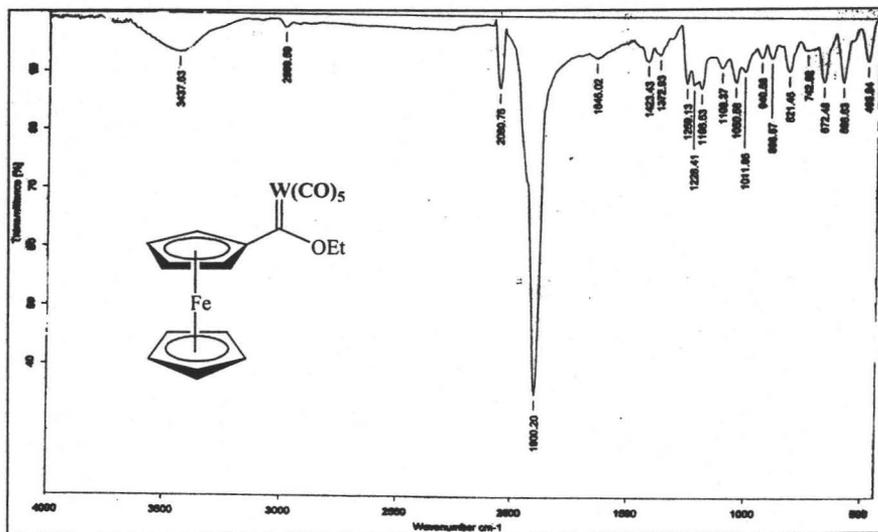
Espectro 7. Espectro de masas (Modo FAB⁺) para FcMo



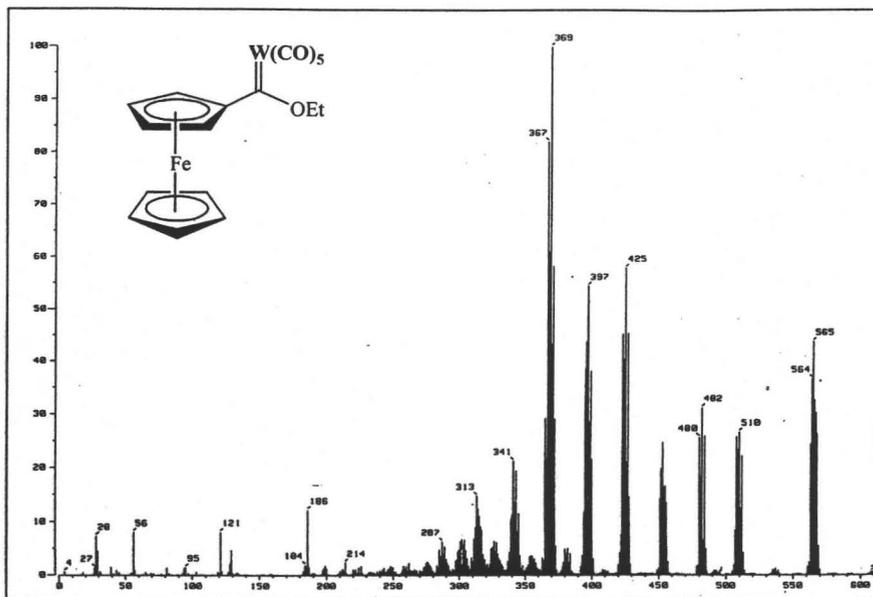
Espectro 8. Espectro de RMN¹H (CDCl₃) para FcMo



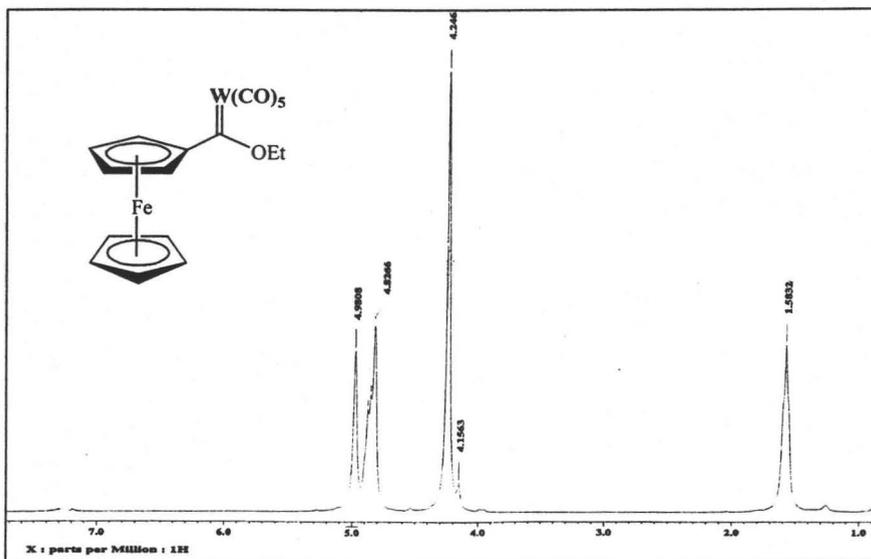
Espectro 9. Espectro de RMN¹³C (CDCl₃) para FeMo



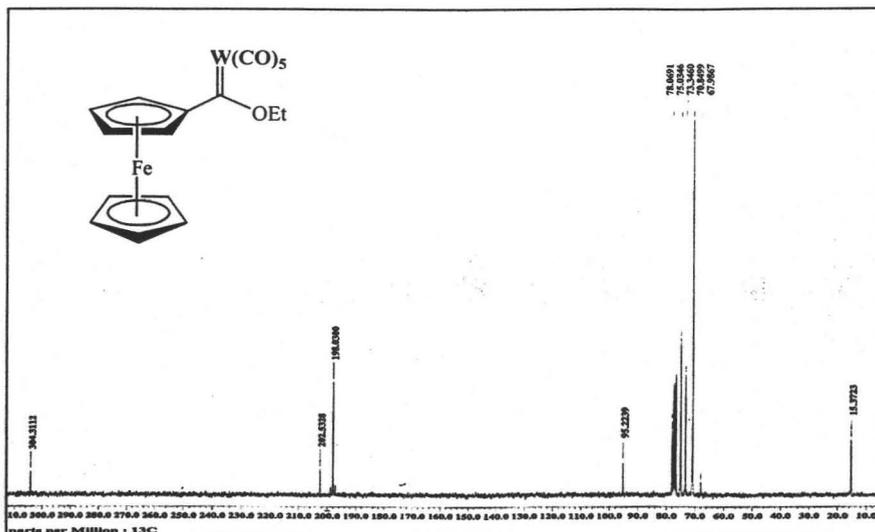
Espectro 10. Espectro de IR (Pastilla- KBr) para FeW



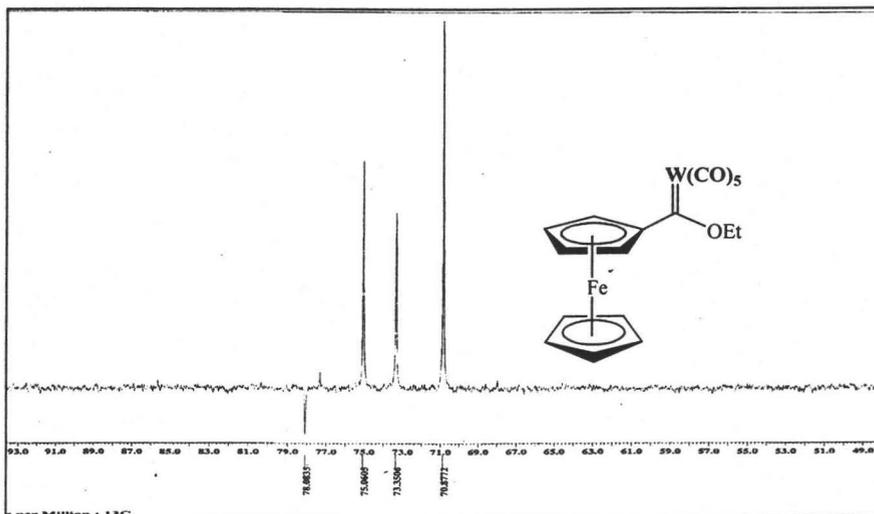
Espectro 11. Espectro de masas (Modo FAB⁺) para FcW



Espectro 12. Espectro de RMN¹H (CDCl₃) para FcW

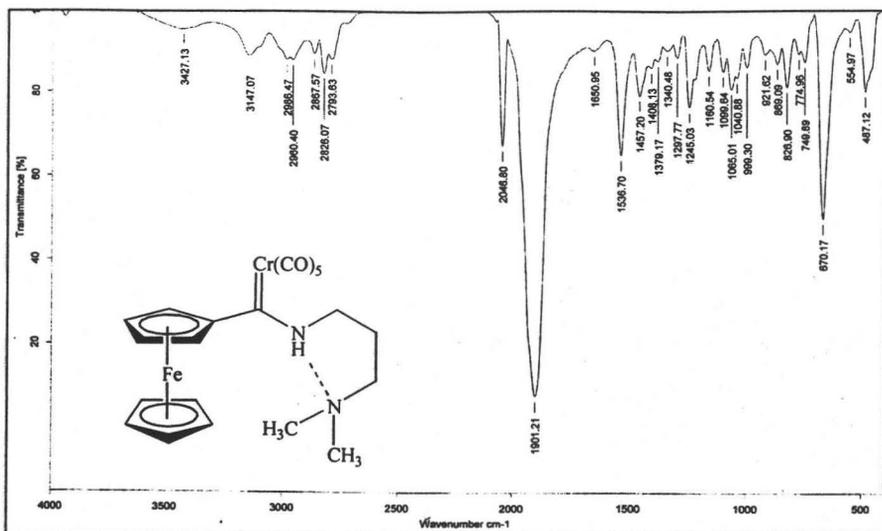


Espectro 13. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl_3) para FeW

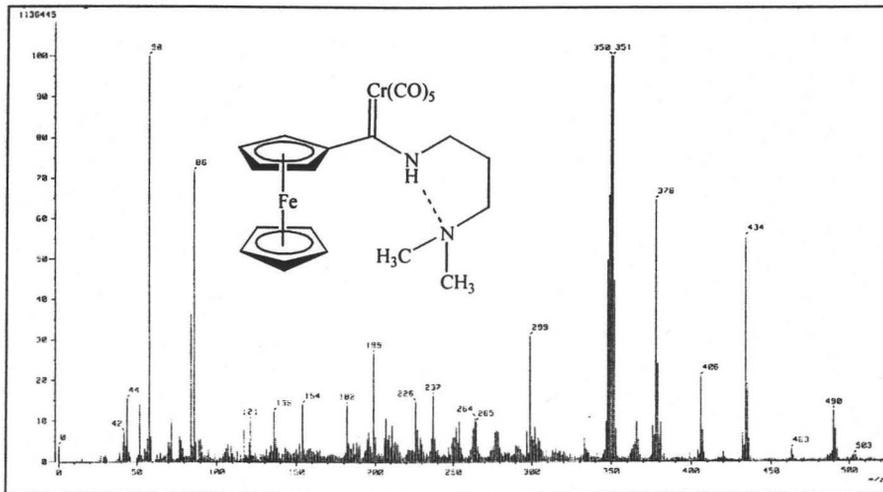


Espectro 14. Espectro DEPT (CDCl_3) para FeW

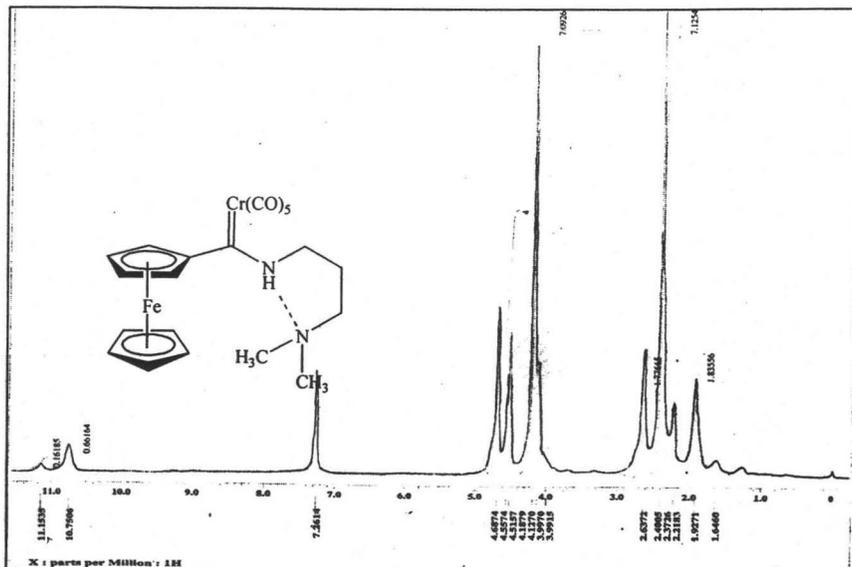
ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA



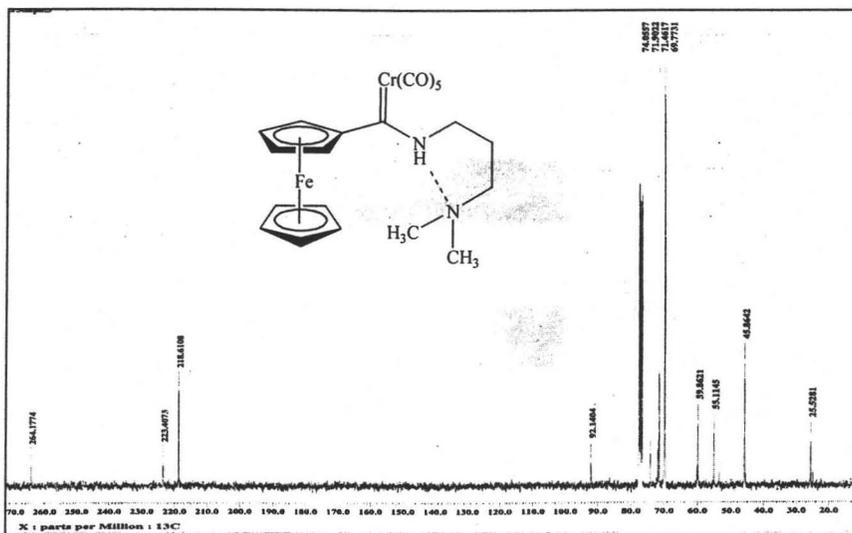
Espectro 15. Espectro de IR (Pastilla- KBr) para FcCrDAPA



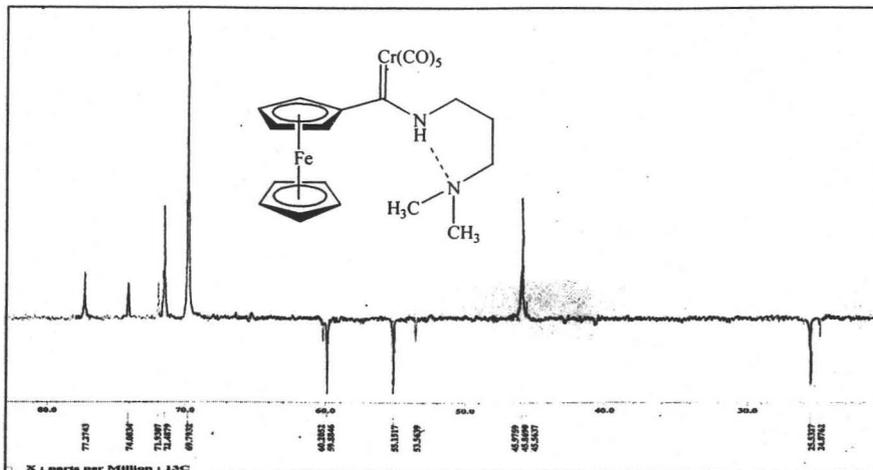
Espectro 16. Espectro de masas (Modo FAB⁺) para FcCrDAPA



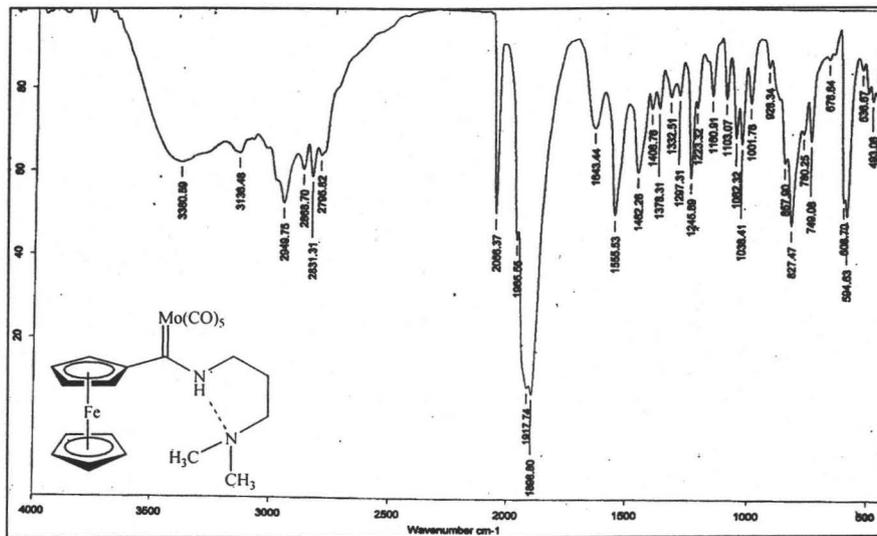
Espectro 17. Espectro de RMN¹H (CDCl₃) para FcCrDAPA



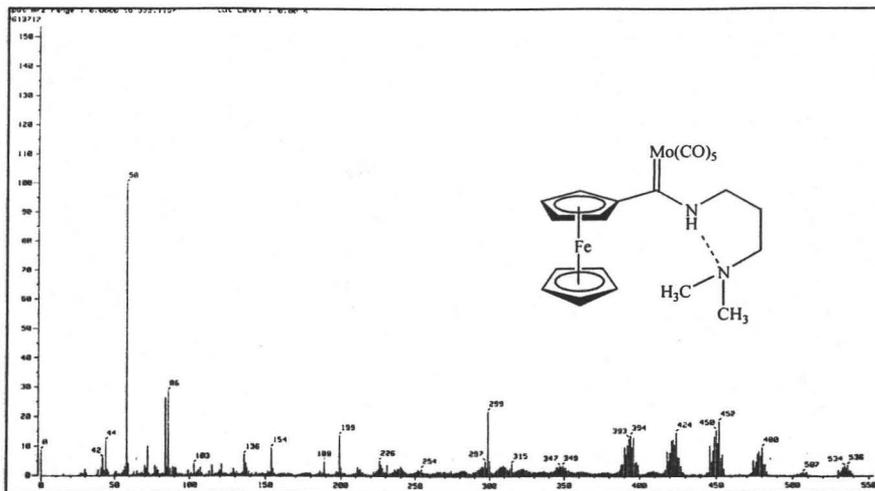
Espectro 18. Espectro de RMN¹³C (CDCl₃) para FcCrDAPA



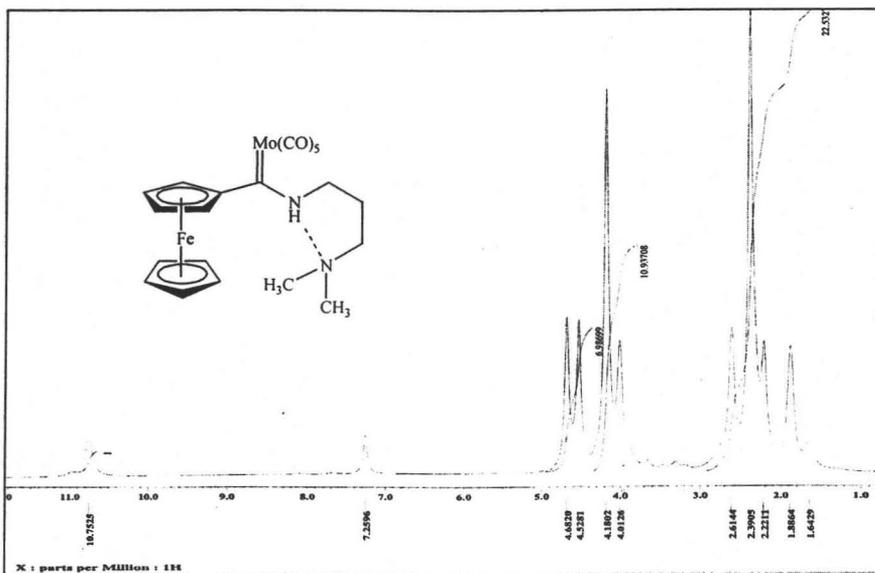
Espectro 19. Espectro DEPT (CDCl₃) para FcCrDAPA



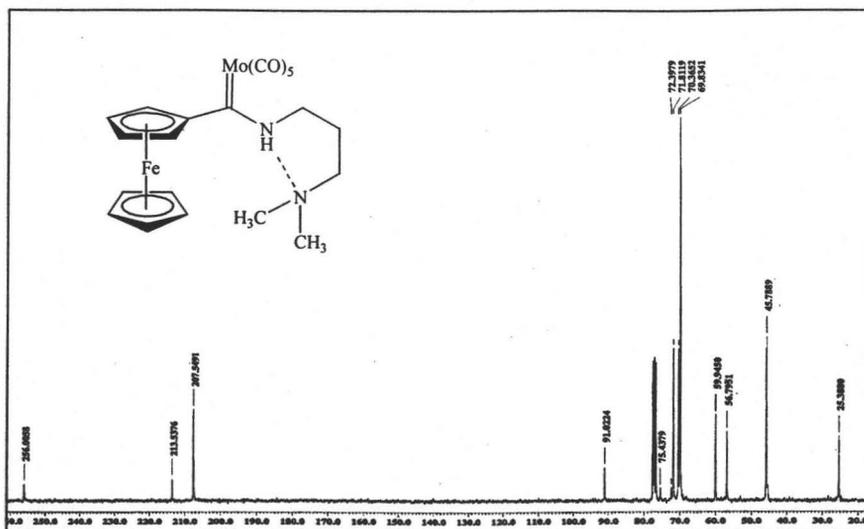
Espectro 20. Espectro de IR (Pastilla KBr) para FcMoDAPA



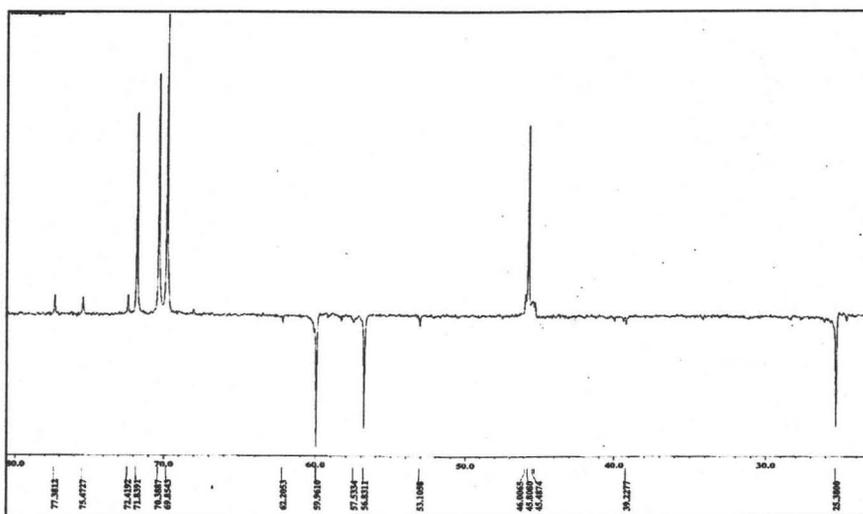
Espectro 21. Espectro de masas (Modo FAB⁺) para FcMoDAPA



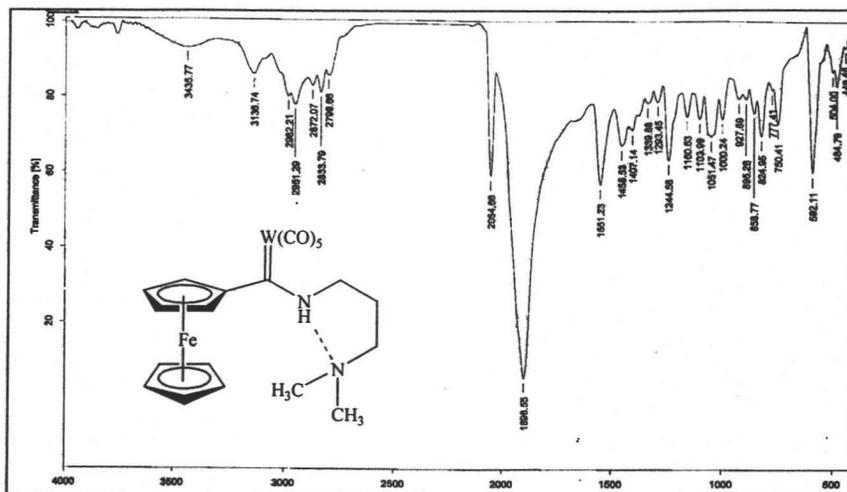
Espectro 22. Espectro de RMN¹H (CDCl₃) para FcMoDAPA



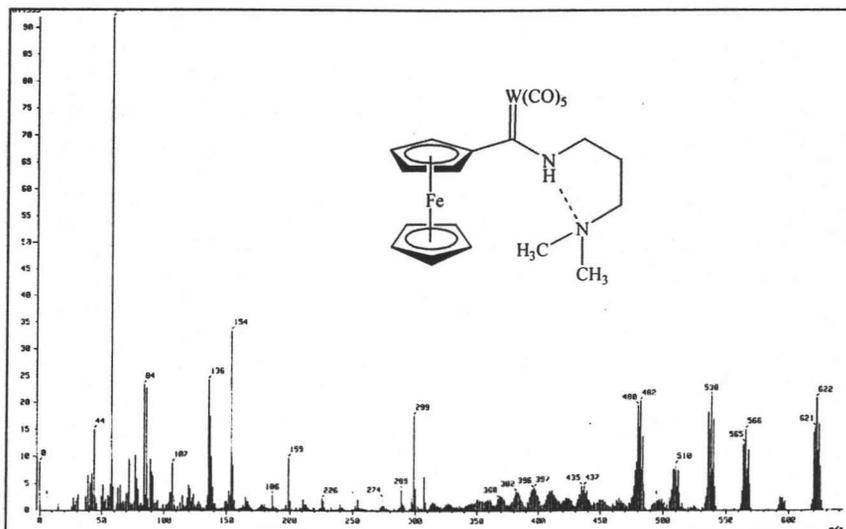
Espectro 23. Espectro de RMN ^{13}C (CDCl₃) para FcMoDAPA



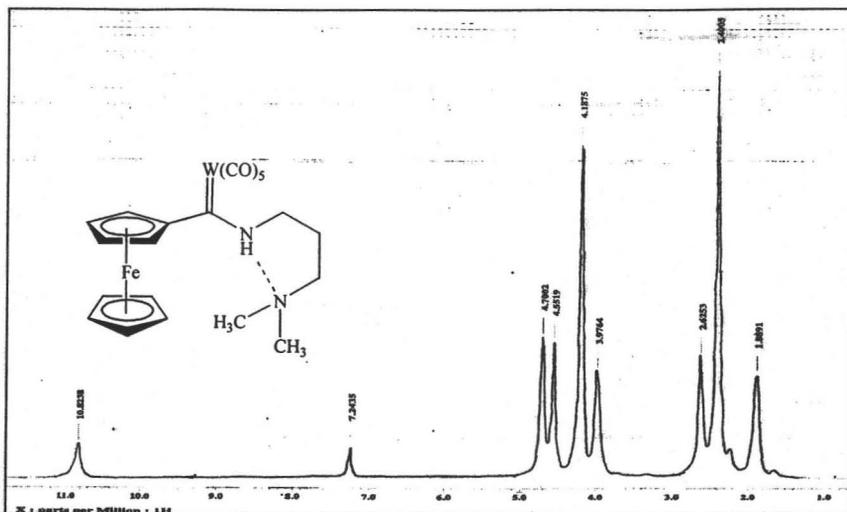
Espectro 24. Espectro DEPT (CDCl₃) para FcMoDAPA



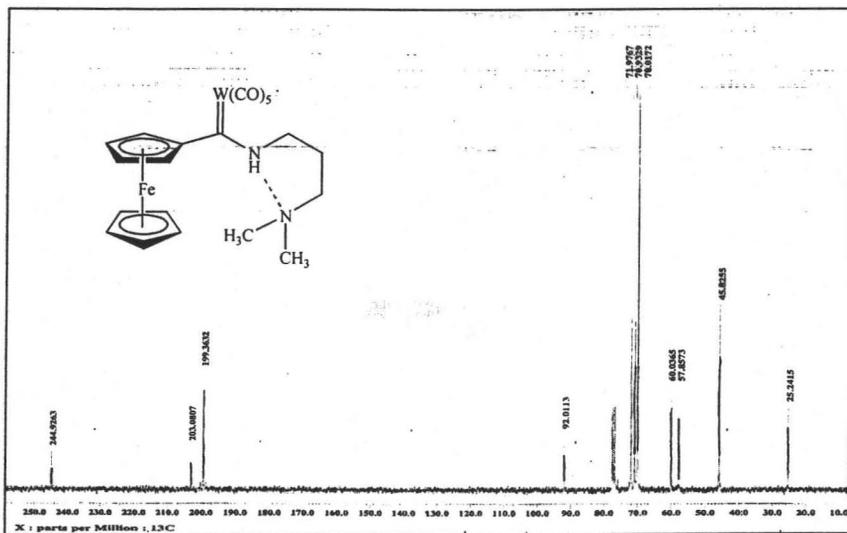
Espectro 25. Espectro de IR (Pastilla-KBr) para FeWDAPA



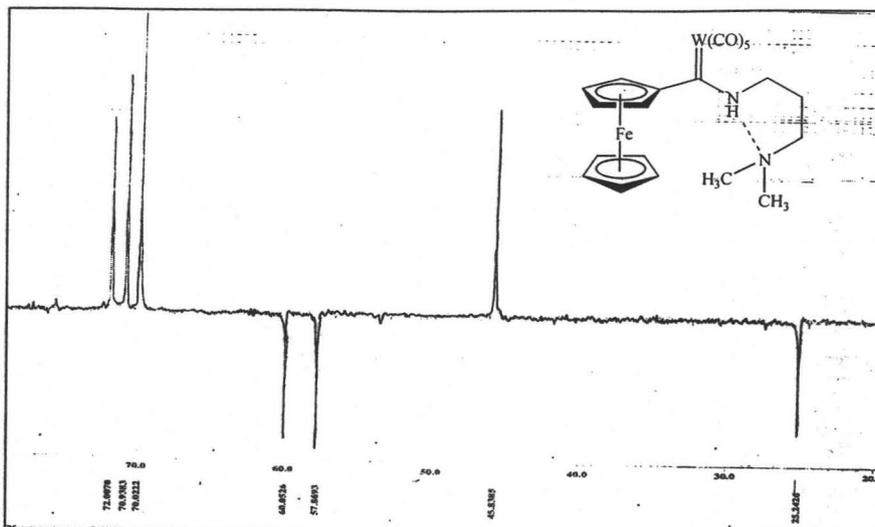
Espectro 26. Espectro de masas (Modo FAB⁺) para FeWDAPA



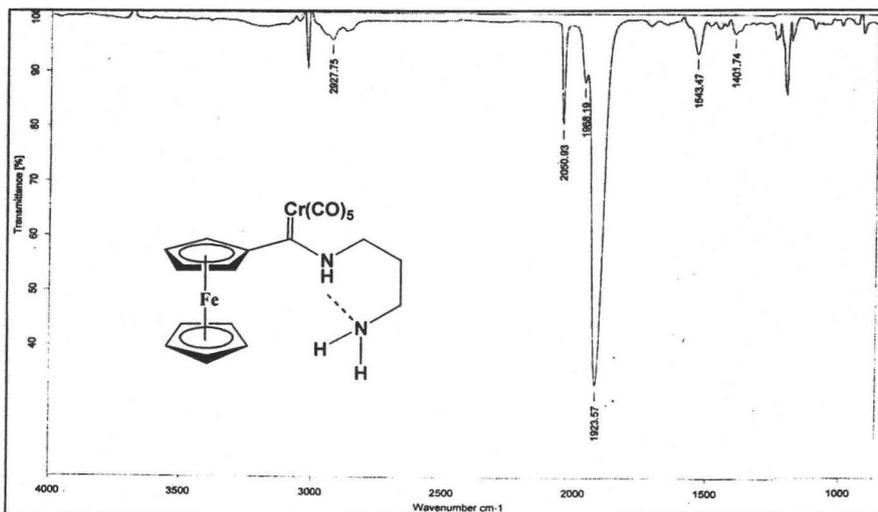
Espectro 27. Espectro de RMN¹H (CDCl₃) para FeWDAPA



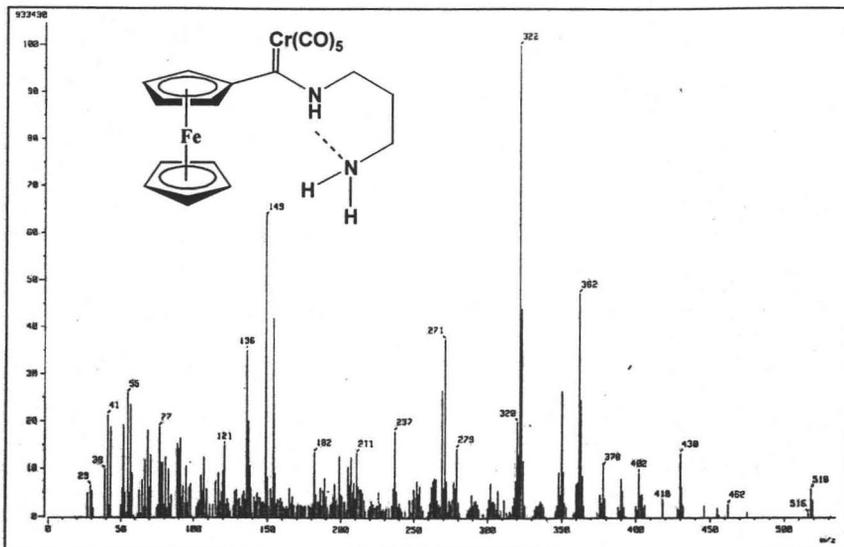
Espectro 28. Espectro de RMN¹³C (CDCl₃) para FeWDAPA



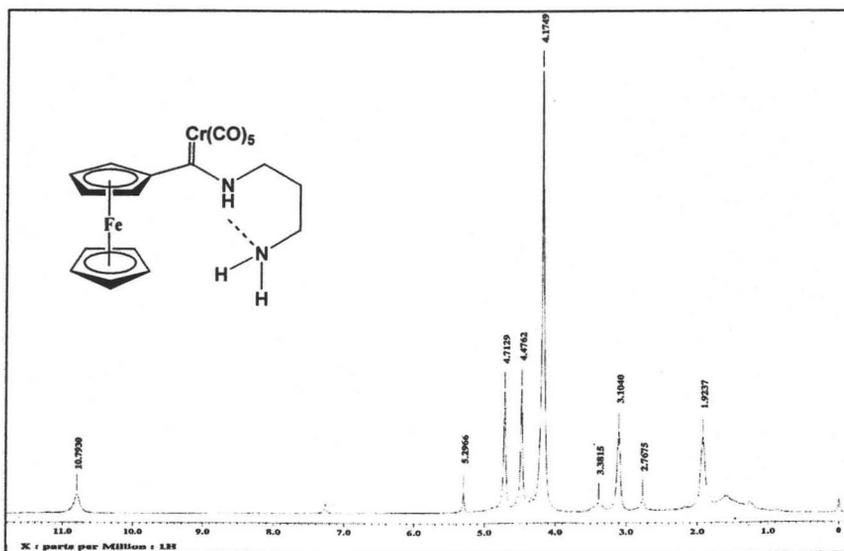
Espectro 29. Espectro DEPT (CDCl₃) para FcWDAPA



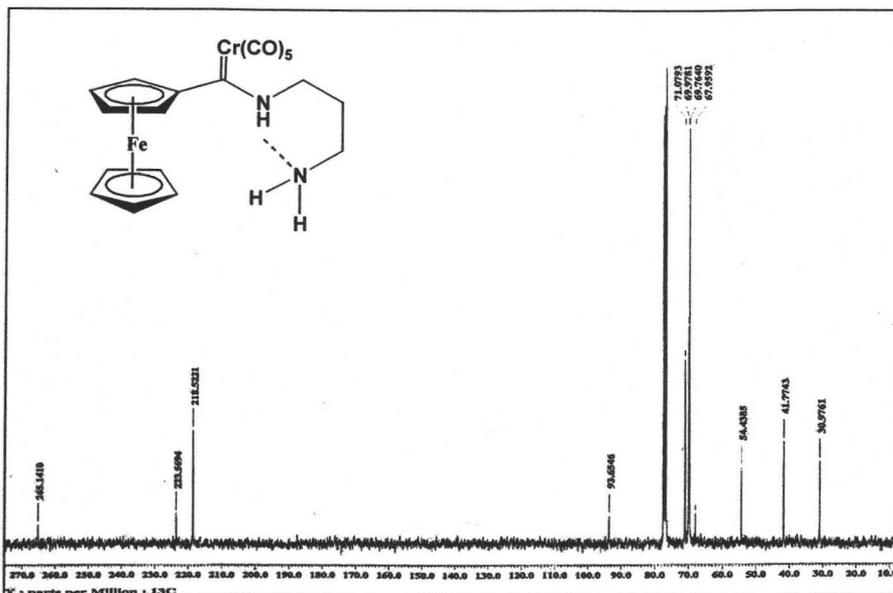
Espectro 30. Espectro de IR (Pastilla-KBr) para FcCrProd



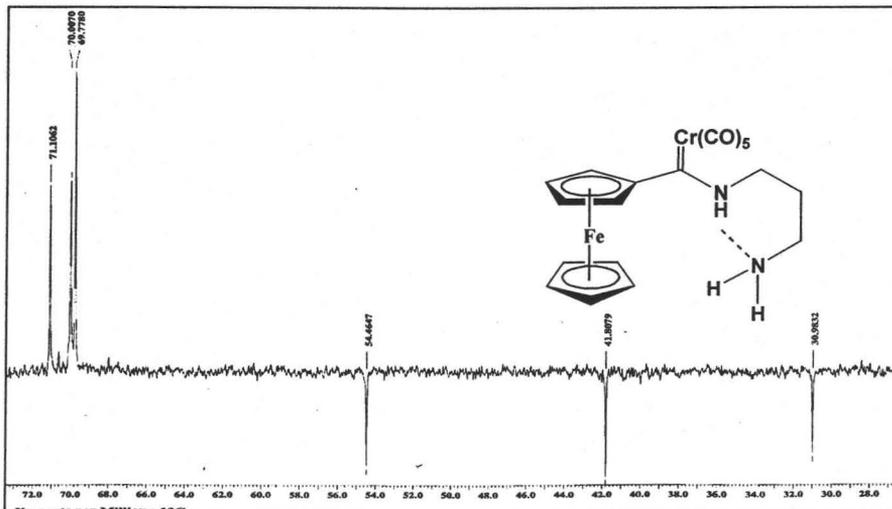
Espectro 31. Espectro de masas (Modo FAB⁺) para FcCrProD



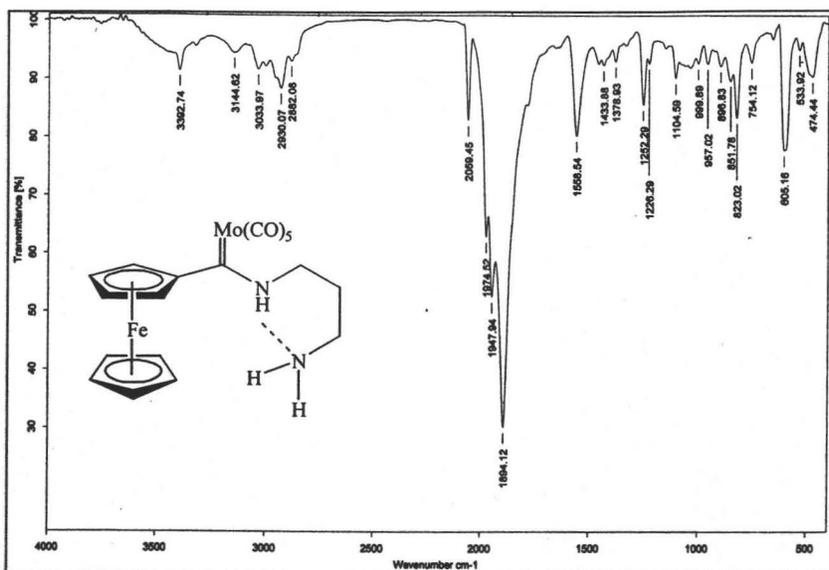
Espectro 32. Espectro de RMN¹H (CDCl₃) para FcCrProD



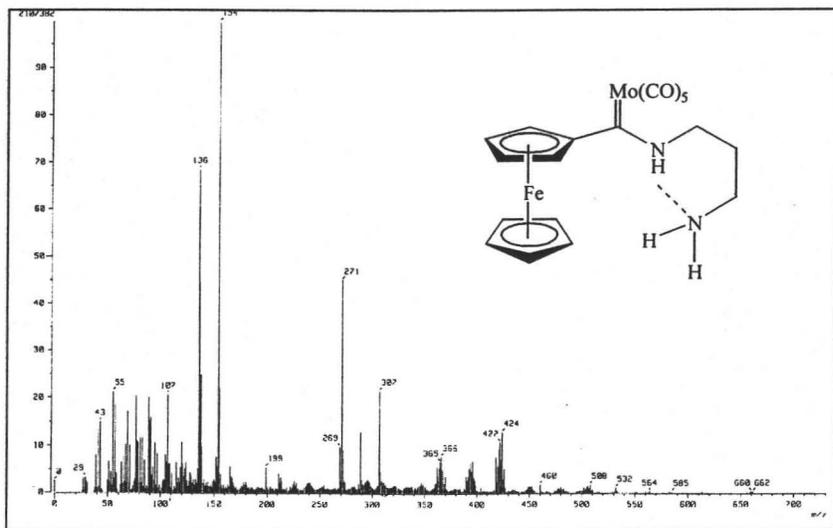
Espectro 33. Espectro de RMN¹³C (CDCl₃) para FcCrProD



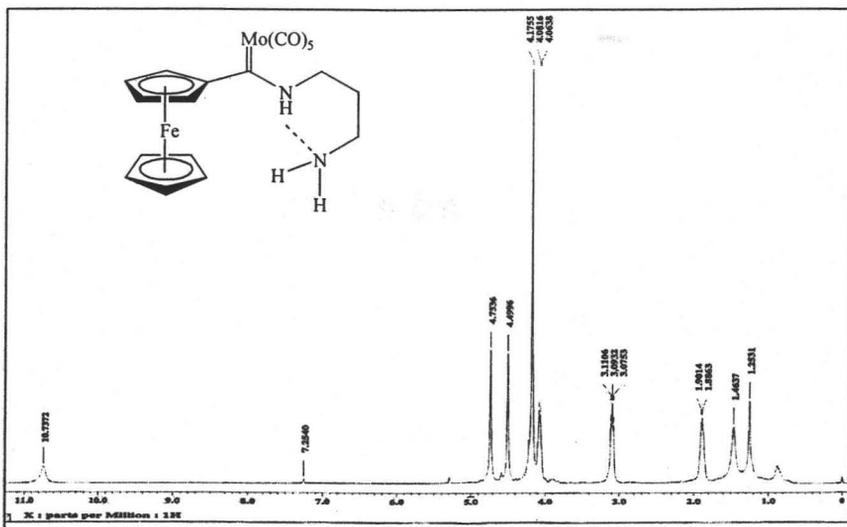
Espectro 34. Espectro DEPT (CDCl₃) para FcCrProD



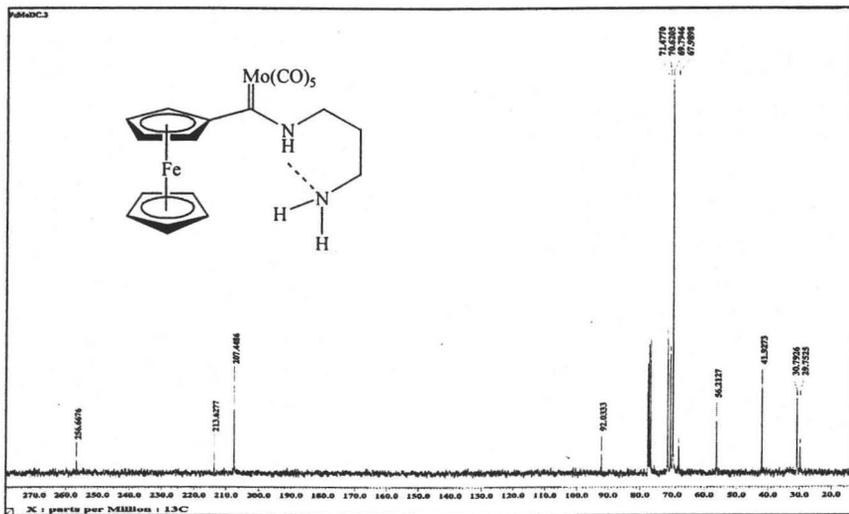
Espectro 35. Espectro de IR (Pastilla-KBr) para FcMoProd



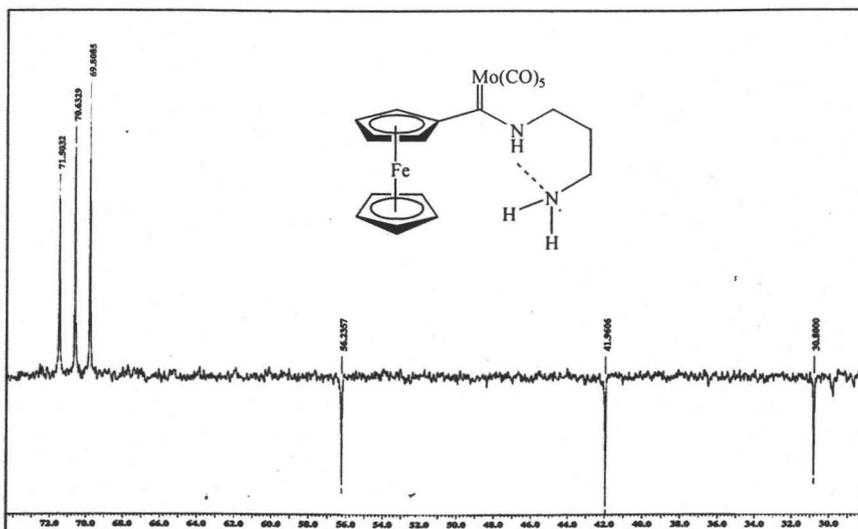
Espectro 36. Espectro de masas (Modo FAB⁺) para FcMoProd



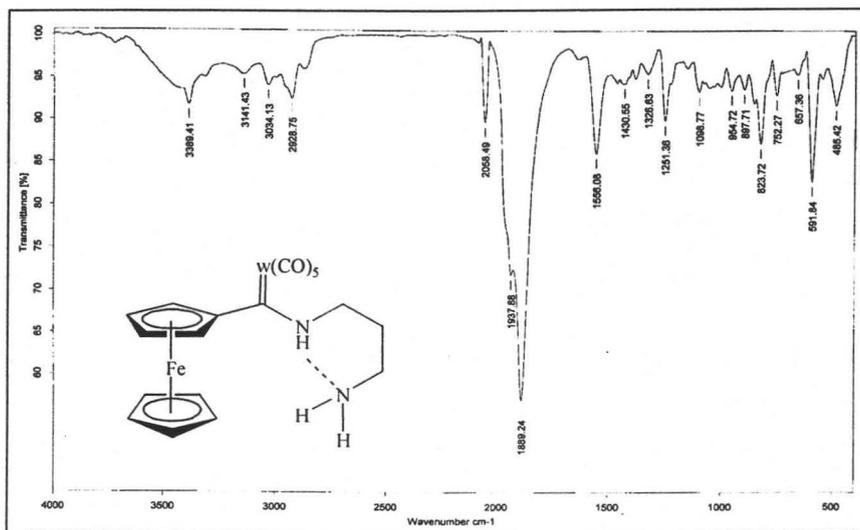
Espectro 37. Espectro de RMN¹H (CDCl₃) para FcMoProd



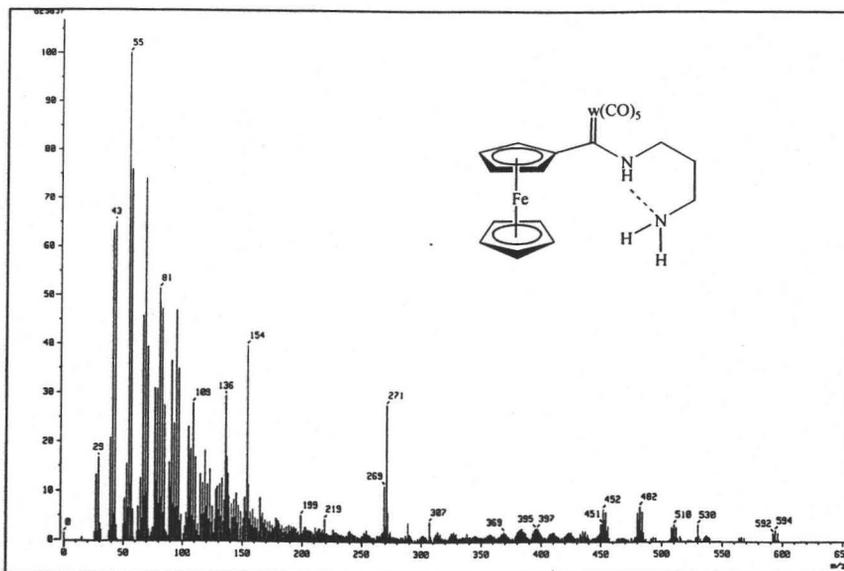
Espectro 38. Espectro de RMN¹³C para FcMoProd



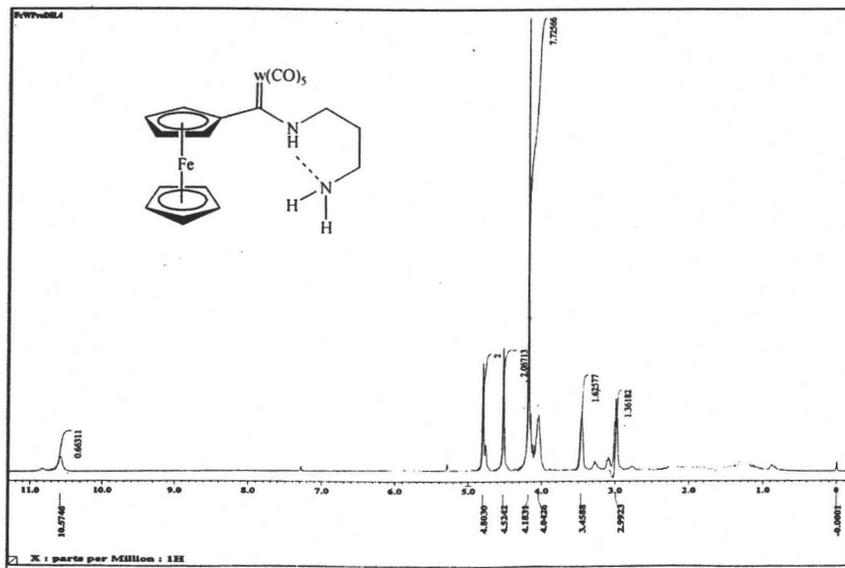
Espectro 39. Espectro DEPT (CDCl_3) para FcMoProD



Espectro 40. Espectro de IR (Pastilla-KBr) para FcWProD



Espectro 41. Espectro de masas (Modo FAB⁺) para FcWProD



Espectro 42. Espectro de RMN¹H (CDCl₃) para FcWProD

