



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

SÍNTESIS CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN  
CATALÍTICA DE LAS ESPECIES DE COBALTO:  
 $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  EN LA  
REACCIÓN DE PAUSON-KHAND.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

**QUIMICA**

P R E S E N T A:

**MARTINEZ VALDEZ ELIDETH ELVIRA**

ASESORES:

DR. JOSÉ LUIS ARIAS TÉLLEZ  
DR. ARMANDO CABRERA ORTIZ



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U.N.A.M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE  
EXAMENES PROFESIONALES

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
PRESENTE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis :

Síntesis, caracterización y evaluación catalítica de las especies  
de cobalto:  $Co_2(CO)_6[P(Ph)_3]_2$  y  $Co_2(CO)_6[P(OPh)_3]_2$  en la reacción  
de Pauson-Khand.

que presenta la pasante: Elideth Elvira Martinez Valdez  
con número de cuenta: 09922123-4 para obtener el título de :  
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE  
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de Mayo de 2007.

PRESIDENTE	<u>Dr. José Luis Arias Téllez</u>	
VOCAL	<u>MC. Rubén Sanabria Tzintzun</u>	
SECRETARIO	<u>Q. Aurora Karina Franco Francisco</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Bernardo Francisco Torres</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>MC. Judith Garcia Arellenes</u>	

**El presente trabajo se realizo en el Laboratorio de Química Inorgánica 2 del Instituto de Química, Ciudad Universitaria.**

*A Dios*

*Porque siempre esta conmigo y me da la fuerza para seguir adelante.*

*A la UNAM*

*Que es la máxima casa de estudios, por brindarme la oportunidad de ser parte de ella y sentirme orgullosa de eso.*

*A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán*

*Porque en esta institución es donde recibí mis estudios profesionales.*

*Al Instituto de Química*

*Por permitirme realizar este proyecto en sus instalaciones.*

*Al Dr. José Luis Arias Téllez*

*Por compartir sus conocimientos conmigo, por su paciencia, por sus consejos,  
por todo lo que me ha enseñado y sobre todo porque con su apoyo y confianza  
en mí, hoy esto es posible.*

*Al Dr. Armando Cabrera Ortiz*

*Por todo su apoyo para la realización de este proyecto.*

*A MIS PADRES*

*No hay forma de agradecer todo el esfuerzo y sacrificio que han hecho por mí,  
los amo.*

*A mi mami*

*Porque no me pudo tocar mejor mamá, yo también estoy muy orgullosa de ti y  
eres la mejor amiga que tengo.*

*Gracias por tu apoyo y tu amor, desde el día en que me diste la vida solo eh  
recibido mucho amor y cariño, solo quiero que sepas que este triunfo también es  
tuyo.*

*A mi papá*

*Porque siempre viste en mí, lo que hoy soy, una profesionalista, gracias por tus  
consejos y por impulsarme para lograr mis metas.*

*Solo quiero que sepas que este es el inicio de muchos triunfos que quiero  
compartir contigo.*

*A mis hermanos Ana y Andrés*

*Gracias por su apoyo y cariño,*

*Porque estemos siempre juntos y un día festejemos también sus triunfos.*

*Es algo que mi corazón desea.*

*A mi abuelita*

*Gracias por los consejos, los buenos deseos y por las bendiciones que me das.*



*A Omar*

*Porque siempre serás alguien muy importante en mi vida.*

*Porque siempre me apoyas y estas a mi lado cuando te necesito.*

*Porque compartir la vida contigo es un gusto y todo lo que tú me haz enseñado  
nadie lo hubiera hecho mejor. Te quiero mucho y siempre estas en mi corazón.*

*A mis tías*

*Marcela, Mona, Mine y Rocío.*

*Porque son todas y cada una de ustedes mujeres admirables,  
en cada una de ustedes veo una amiga y una segunda mamá.*

*A todos mis primos*

*Porque logren tener esta misma dicha y la podamos compartir.*

*Conmigo solo comienza la lista...*

*Tío Roberto*

*Tus consejos siempre fueron muy importantes.*

*A toda la generación de Químicos 29,*

*A Luís amigo y compañero,*

*A Oscar por tu apoyo y cariño durante toda la carrera,*

*Y porque nuestro gusto por la química sea nuestra unión por mucho tiempo*

*Gracias por hacer de esta etapa de mi vida algo especial.*

## *CONTENIDO*

---

---

---

---

	PAGINAS
CONTENIDO .....	I
INTRODUCCIÓN .....	V
OBJETIVOS .....	X
CAPITULO I. Carbonilos metálicos .....	1
1.- Metales de transición .....	2
a) Definición y características generales de los elementos de transición .....	2
b) Configuración electrónica de los átomos y de los iones .....	4
c) Enlaces químicos en los elementos del bloque d .....	6
2.- Monóxido de carbono .....	6
a) Propiedades .....	7
b) Uso como ligante .....	8
c) Tipos de enlace .....	9
3.- Fosfinas .....	10
a) Efectos estéricos en las fosfinas ligantes .....	13
4.- Carbonilos metálicos .....	14
5.- Carbonilos mononucleares .....	15
6.- Carbonilos binucleares .....	16
7.- Carbonilos polinucleares .....	18
8.- Octacarbonil dicobalto .....	20
a) Características estructurales .....	20
b) Síntesis .....	22
c) Sustitución de ligantes CO por fosfinas .....	23

---

CAPITULO II. Reacción de Pauson-Khand . . . . .	24
1.- Generalidades . . . . .	25
2.- Mecanismo . . . . .	29
3.- Sustratos . . . . .	31
4.- Otros complejos metálicos . . . . .	33
5.- Promotores de la reacción . . . . .	34
6.- Estereoselectividad en la reacción . . . . .	39
7.- Versión catalítica . . . . .	48
8.- Aplicaciones sintéticas de la reacción . . . . .	53
CAPITULO III. Sección experimental . . . . .	60
1.- Materiales y reactivos . . . . .	61
2.- Descripción de equipo . . . . .	62
a) Equipo instrumental para la caracterización de los productos . . . . .	62
3.- Técnicas experimentales . . . . .	65
a) Purificación de Tetrahidrofurano . . . . .	65
b) Síntesis de catalizadores . . . . .	66
c) Técnica general de catálisis con la especie $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$ ó $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ . . . . .	67
d) Purificación de los productos . . . . .	68
e) Sustratos empleados (norborneno y otras olefinas de estructura relativamente rígida con fenilacetileno y 1-hexino) . . . . .	70
CAPITULO IV. Resultados y análisis de resultados . . . . .	81
1.- Especies catalíticas . . . . .	82
2.- Resultados de actividad catalítica . . . . .	83

---

---

3.- Caracterización de los productos . . . . .	85
4.- Reacciones de catálisis con olefinas estructuralmente menos tensionadas . . . . .	90
5.- Caracterización de los productos . . . . .	99
CONCLUSIONES . . . . .	102
ACRÓNIMOS . . . . .	105
BIBLIOGRAFÍA . . . . .	109
ESPECTROS . . . . .	116

# *INTRODUCCIÓN*

---

---



## ***Introducción***

En la carrera de Química se forman profesionales creativos, innovadores, con una sólida formación científica y tecnológica; un químico debe ser capaz de realizar análisis, síntesis, y desarrollo de productos químicos, algo muy importante es llevar a cabo la síntesis de nuevos compuestos orgánicos preferentemente con aplicaciones prácticas o bien por un simple reto académico. Se debe estar consciente del compromiso con la sociedad al orientar las actividades profesionales en beneficio de la comunidad. Para llevar a cabo lo anterior, actualmente se dispone de muchas reacciones químicas que transcurren a través de oxidación, reducción, sustitución, adición, eliminación, transposición, etc.

Las reacciones de adición suceden cuando dos reactivos se unen y forman un producto nuevo, sin que “sobren” átomos. Dentro de las reacciones de adición se encuentran, las reacciones de acoplamiento o formadoras de enlaces carbono-carbono. En este grupo de reacciones se puede incluir a la reacción de Pauson-Khand, la cual consiste en una cicloadición [2+2+1] que incorpora un alquino, un alqueno y el átomo de carbono del CO para formar un anillo de cinco miembros.<sup>14</sup>

La reacción de Pauson-Khand es una cociclización entre compuestos insaturados y monóxido de carbono en presencia de octacarbonildicobalto para producir ciclopentenonas y ha resultado ser una herramienta en síntesis muy útil para la preparación de algunos productos naturales, así como de complejos metálicos conteniendo ligantes ciclopentadienilo. La reacción fue descubierta en 1973<sup>14</sup> y hasta hoy, la mayor parte de la investigación realizada ha sido desde el punto de vista estequiométrico, utilizando complejos alquino-hexacarbonildicobalto los cuales son estables a una amplia variedad de reactivos electrofílicos y nucleofílicos. En esta reacción, también se han empleado compuestos basados en otros metales de transición, entre ellos: Ti, Zr, Fe, Mo, Co, Ni, Rh, Ru, y Pd, sin embargo los mas utilizados siguen siendo los compuestos de cobalto,<sup>24</sup>

sobretudo el octacarbonildicobalto  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Además a través de los años se han descubierto algunos compuestos que favorecen la reacción a los cuales se les ha dado el nombre de promotores.<sup>17, 26</sup>

Actualmente la reacción ha sido reconocida como una importante aproximación sintética de ciclopentenonas y ha sido útil en muchas aplicaciones sintéticas. A pesar de su versatilidad y tolerancia hacia ciertos grupos funcionales, las desventajas prácticas de la reacción han sido las condiciones de reacción, requieren temperaturas altas aproximadamente (200 °C), largos tiempos de reacción, cantidades excesivas de la especie metálica y el uso de técnicas de Schlenck que requieren condiciones anaerobias.<sup>86, 87</sup>

Por otro lado existe un número limitado de informes acerca de la versión catalítica de la reacción de Pauson-Khand, la gran mayoría de la investigación sobre la reacción, ya sea intermolecular o intramolecular, ha sido realizada desde el punto de vista estequiométrico. En cuanto a la versión catalítica los mejores resultados se han generado con la reacción intermolecular en donde se siguen observando las desventajas del uso de tiempos largos de reacción, catalizadores de cobalto sumamente sensibles al medio ambiente y el uso de técnicas de Schlenck. Cabe mencionar que la eficiencia de la reacción catalítica depende en gran parte del manejo adecuado del catalizador en condiciones inertes, ya que si existe un descuido en la parte experimental el catalizador se descompone antes de introducirlo al sistema de reacción y pierde su efectividad y en consecuencia la reacción ocurre en bajos rendimientos o no se efectúa.

En particular, con la investigación que aquí se describe, se llevó a cabo la síntesis de especies de cobalto estables a las condiciones ambientales y de fácil manejo, también se estudio su efecto catalítico sobre la reacción intermolecular de Pauson-Khand, empleando diferentes alquenos como sustratos, los cuales fueron: norborneno, 2-ciclohexen-1-ona, 3,4-dihidro-2H-pirano, estireno, 4-vinil-1-ciclohexeno y como alquinos fenilacetileno y 1-hexino por tanto las variantes experimentales

que se modificaron, fueron: emplear cantidades pequeñas de la especie catalítica y efectuar la preparación de la reacción en ausencia de atmósfera inerte.

La separación y la caracterización de los productos obtenidos se realizó utilizando diferentes técnicas espectroscópicas.

La obra inicia con un capítulo sobre generalidades de los carbonilos metálicos, se habla de los metales de transición, monóxido de carbono, fosfinas, carbonilos mono, bi y polinucleares, finalizando con octacarbonil dicobalto.

El segundo capítulo habla de la reacción de Pauson-Khand que describe las características de esta reacción, generalidades, mecanismos, los metales de transición utilizados, los compuestos que han sido empleados como promotores, la estereoquímica, la versión catalítica y las aplicaciones hacia la síntesis orgánica.

El tercer capítulo corresponde a la sección experimental, que describe los materiales y reactivos utilizados, así como las técnicas experimentales realizadas y la serie de modificaciones hechas para evaluar los diferentes parámetros o variables de la reacción, los sustratos empleados y una serie de tablas para facilitar la información. En esta sección también se indica el equipo que se utilizó para llevar a cabo la caracterización de los productos obtenidos en las reacciones de catálisis.

Posteriormente se expone el capítulo de resultados y análisis de resultados, comenzando por las especies catalíticas y después la actividad catalítica, se muestra una serie de tablas con la información de los resultados de cada reacción cuyo análisis permitió llegar a una serie de observaciones, las cuales fueron apoyadas por la sección de espectros de Masas, Resonancia Magnética Nuclear o Infrarrojo. Enseguida se exponen las conclusiones obtenidas de acuerdo al análisis de los resultados.

A continuación hay una lista de acrónimos y compuestos que aparecen a lo largo del texto, para el mejor entendimiento de el mismo, después se da una lista bibliográfica numerada de acuerdo a su orden de aparición en el texto, a la cual el lector puede dirigirse para satisfacer su curiosidad o aumentar su conocimiento acerca del tema o de tópicos particulares del mismo.

Finalmente se agrega una sección de espectros, que son el resultado gráfico de las diversas técnicas espectroscópicas y que representan una herramienta fundamental para el químico en la caracterización, elucidación e identificación estructural de los compuestos orgánicos.

## *OBJETIVOS*

---

---

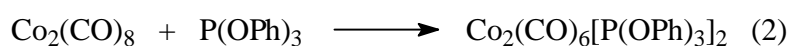
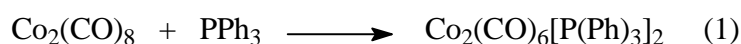
---



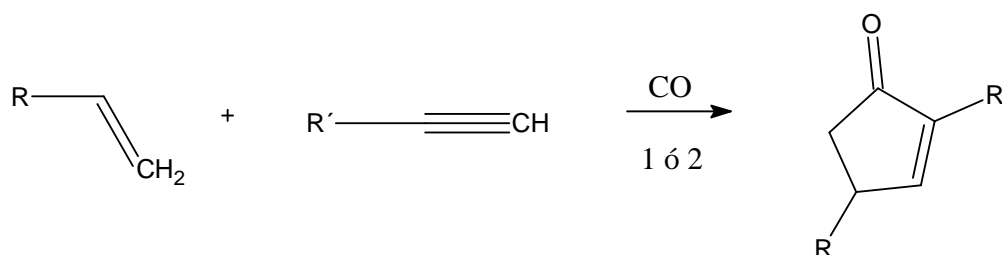
---

## Objetivos

1. Realizar la síntesis y caracterización de los complejos estables de cobalto que se preparan a partir de la combinación de octacarbonildicobalto y trifenilfosfina o trifenilfosfito.



2. Llevar a cabo la evaluación catalítica de los complejos preparados en la reacción de Pauson-Khand, que consiste en la combinación de un alqueno y un alquino bajo presión de CO, en presencia de una u otra especie mencionada con diferentes sustratos.



Alquenos: norborneno, 2-ciclohexen-1-ona, 3,4-dihidro-2H-pirano, estireno, 4-vinil-1-ciclohexeno y como alquinos: fenilacetileno y 1-hexino

3. Realizar la purificación y caracterización de los productos de la reacción de Pauson-Khand, utilizando las técnicas espectroscópicas de IR, EM, RMN ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y DRx.

## *I. CARBONILOS METÁLICOS*

---

---

## I. Carbonilos metálicos

### 1.- Metales de transición

#### a) Definición y características generales de los elementos de transición

Los elementos de transición se pueden definir estrictamente como aquellos que, tienen capas *d* o *f* parcialmente llenas y además se incluirán también a aquellos que tiene capas *d* o *f* parcialmente llenas en cualquiera de sus estados de oxidación comunes. Esto significa que se tratan como de transición a los metales para acuñar, ya que el Cu<sup>II</sup> tiene una configuración 3d<sup>9</sup>, la Ag<sup>II</sup> 4d<sup>9</sup>, y el Au<sup>III</sup> 5d<sup>8</sup>. También es apropiado, desde un punto de vista puramente químico, considerar a estos elementos, como de transición, debido a que su comportamiento químico es, en conjunto, bastante similar a los de otros elementos de transición. Según esta definición, se tienen entonces 56 elementos de transición, contando con los más pesados hasta llegar al número atómico 104.

Todos estos elementos de transición tienen en común ciertas propiedades generales:

- Todos son metales.
- Casi todos son metales duros, fuertes, de alto punto de fusión y ebullición, que conducen bien el calor y la electricidad. En resumen son metales “típicos” como los que se encuentran en circunstancias normales.
- Todos forman aleaciones entre sí y con otros elementos.
- Muchos de ellos son lo suficientemente electropositivos para disolverse en ácidos minerales, aunque unos pocos son “nobles” esto es, tienen potenciales de electrodo tan positivos que no los afectan los ácidos simples.
- Con muy pocas excepciones, presentan valencia variable, sus iones y sus compuestos están coloreados en alguno de sus estados de oxidación.



- Debido a sus capas parcialmente llenas, forman al menos algunos compuestos paramagnéticos.<sup>1</sup>

En general, las propiedades de los metales de transición son bastante similares. Estos metales son más quebradizos y tienen puntos de fusión y ebullición más elevados que los otros metales. Las densidades, puntos de fusión y puntos de ebullición de los metales de transición disminuyen conforme aumenta el número atómico, y luego aumentan dentro de cada periodo. Esta tendencia es más notoria en los metales de transición del sexto periodo. Los metales de transición son mucho menos reactivos que los metales alcalinos y alcalinotérreos. Así, aunque los metales alcalinos, como el sodio o el potasio, nunca se encuentran libres en la naturaleza, sí se han podido encontrar muestras relativamente puras de varios metales de transición, como oro, plata, hierro y manganeso. Este gran número de elementos de transición se subdivide en tres grupos principales:

- i. Los elementos de transición propiamente dichos o elementos del bloque *d*
- ii. Los lantánidos
- iii. Los actínidos

Existe una diferencia importante, basada en las estructuras electrónicas, entre las tres clases de elementos de transición. En los elementos del bloque *d*, las capas parcialmente llenas son *d*; *3d*, *4d* o *5d*. Estos orbitales *d* se proyectan hasta la periferia de los átomos y iones de manera que los electrones que los ocupan están fuertemente influidos por el medio ambiente que rodea al ión y a su vez son capaces de influir sobre los alrededores de una manera muy significativa. En consecuencia, muchas de las propiedades de un ión con una capa *d* parcialmente llena, son muy sensibles al número y la distribución de estos electrones *d*. En notable contraste con este

comportamiento, los orbitales  $4f$  de los elementos lantánidos están profundamente sumergidos en los átomos y en los iones. Los electrones que los ocupan están muy protegidos del exterior por las capas superiores de los electrones ( $5s, 5p$ ). En consecuencia, las interacciones reciprocas entre los electrones  $4f$  y los alrededores del átomo o del ión tienen relativamente poca importancia química. Esta es la razón por la que la química de todos los lantánidos es tan semejante, mientras que cuando se estudia una serie de elementos pertenecientes a un bloque  $d$  se encuentran variaciones de las propiedades químicas que aparentemente son erráticas y arbitrarias. El comportamiento de los elementos actínidos es intermedio entre los dos tipos que se acaban de describir, porque los orbitales  $5f$  no están tan bien protegidos como los  $4f$ , pero tampoco se encuentran tan expuestos como lo están los orbitales  $d$  pertenecientes a los elementos de un bloque  $d$ .

**Posición en la Tabla Periódica**

H																			He
Li	Be	Metales de Transición										B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
Fr	Ra																		
Lantánidos		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Actínidos		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

### b) Configuración electrónica de los átomos y de los iones

Resulta incompleta la información anterior si solo se toma en cuenta la protección del efecto de la carga nuclear que los otros electrones del mismo átomo ejercen sobre un electrón dado. Un electrón puede ser útil para determinar el orbital ocupado por otro electrón, no solamente de esta manera indirecta, sino debido también a las interacciones directas entre los electrones. Estas interacciones directas son responsables de las diferencias de energía entre los diversos estados que

se derivan de la misma configuración. En los casos en que las energías de dos orbitales difieren en una cantidad comparable, o menos que, las energías que se originan de las interacciones electrón-electrón, no es posible predecir las configuraciones electrónicas, solamente por la consideración del orden de la energía de los orbitales.<sup>1</sup>

El promedio de las interacciones electrónicas sobre las diferencias de energía orbitales, queda bien explicado por la “estabilidad especial” de las capas medio llenas. Se encuentran ejemplos en la primera serie de transición y en los lantánidos.

Las capas medio llenas poseen una cantidad de energía de intercambio considerablemente mayor que la que se podría interpolar a partir de las energías de las configuraciones situadas a uno y otro lado de las mismas. Por tanto, existe una fuerza impulsora ya sea para tomar en préstamo “fuera de turno” a un electrón, como con el Cr y el Cu, o para desviar el electrón en exceso a otra capa con energía similar, para alcanzar o mantener la distribución de las capas a medio llenar. Todos los espines son paralelos, lo que le da una multiplicidad máxima de espín en estas capas medio llenas.

En la segunda serie de transición se hacen más complejas las irregularidades. En este caso no es posible efectuar un análisis simple. Tanto fuerzas de interacción núcleo-electrón como electrón-electrón, intervienen en la determinación de estas configuraciones. A pesar de que es evidente que existe una preferencia por la capa llena  $4d$  hacia el final de la serie, y que los elementos Nb y Mo parecen preferir la capa medio llena, la configuración del Tc demuestra que esta preferencia no controla la configuración a través de toda la serie.

También es importante señalar que las fuerzas ínterelectrónicas y las variaciones de la carga nuclear total tienen un principal papel en la determinación de la configuración de los iones. No se puede decir que los orbitales  $4s$  son siempre más estables que los  $3d$  por el hecho de que son ocupados antes. Si fuere así, cabría esperar que los elementos de la primera serie de transición se

ionizarán por pérdida de electrones  $3d$ , mientras que en realidad, comienzan por perder los electrones  $4s$  al ionizarse. Lo que determina la estabilidad de una configuración electrónica es el efecto neto de la acción de todas estas fuerzas, atracciones núcleo-electrón, protección de un electrón por otros, repulsiones ínterelectrónicas y fuerzas de intercambio. Lamentablemente, en numerosos casos no es posible describir en forma simple el papel de estas fuerzas y cuál es su sensibilidad frente a variaciones de la carga nuclear y el número de electrones.<sup>1</sup>

### **c) Enlaces químicos en los elementos del bloque $d$**

Desde el punto de vista de los enlaces de sus compuestos, existe una diferencia básica entre los elementos de transición del bloque  $d$  y los elementos representativos. En los primeros, los orbitales  $d$  tienen un papel más importante, mientras que el papel de los orbitales  $s$  y  $p$ , especialmente estos últimos, es secundario; para los elementos representativos, los orbitales  $s$  y  $p$ , especialmente los orbitales  $p$ , son de importancia capital y los orbitales  $d$  tienen un papel secundario y a menudo sin ninguna importancia.<sup>1</sup>

## **2.- Monóxido de carbono**

La estructura de la molécula de monóxido de carbono, CO es lineal, con longitud de enlace de  $1.40 \text{ \AA}$ , tanto el carbono como el oxígeno tienen hibridación  $sp$ , forman un enlace  $\sigma$  mediante el traslape de dos orbitales híbridos  $sp$  y cada uno de ellos contiene dos orbitales  $p$  puros conteniendo un electrón en posición ortogonal los cuales traslapan para dar lugar a la formación de dos enlace  $\pi$ . La molécula presenta polarización hacia el átomo de oxígeno (**Figura 1**).

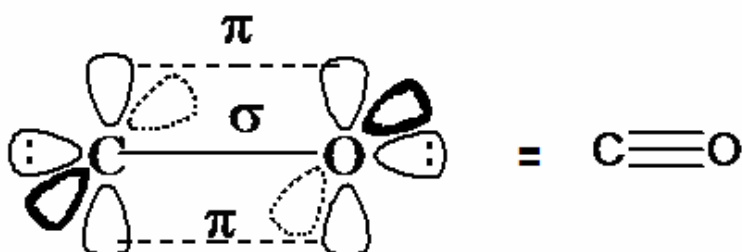
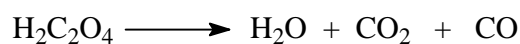


Figura 1

### a) Propiedades

El monóxido de carbono, cuya fórmula química es CO, es un gas inodoro, incoloro, insípido, muy poco soluble en agua, altamente tóxico, y es más liviano que el aire.

El monóxido de carbono se forma quemando carbón en una atmósfera deficiente de oxígeno. En el laboratorio, este gas se obtiene calentando ácido oxálico,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , un sólido blanco cristalino, con ácido sulfúrico concentrado, que actúa como deshidratante:



Para obtener monóxido de carbono puro, la mezcla gaseosa resultante de esta reacción se hace pasar a través de una disolución de hidróxido potásico para absorber al  $\text{CO}_2$ , o formiato sódico.<sup>2</sup>

El monóxido puede causar la muerte cuando se respira en niveles elevados. Su ingestión puede causar vómito y diarrea y por inhalación es muy peligroso, puede ser fatal. Si se tiene contacto con la piel puede causar lesiones cutáneas.

En el medio ambiente se produce cuando se queman materiales combustibles como gas, gasolina, kerosina, carbón, petróleo, tabaco o madera en ambientes de poco oxígeno. Las

chimeneas, las calderas, los calentadores de agua o calefones y los aparatos domésticos que queman combustible, como las estufas u hornillas de la cocina o los calentadores a kerosina, también pueden producirlo si no están funcionando bien. Los vehículos detenidos con el motor encendido también lo despiden.

El monóxido de carbono es un veneno directo y acumulativo. Se combina con la hemoglobina de la sangre para formar un compuesto relativamente estable, carboxihemoglobina, sustancia inútil para el transporte de oxígeno. Cuando aproximadamente un tercio de la hemoglobina ha entrado en tal combinación, la víctima muere.

Cada año un gran número de personas pierde la vida accidentalmente debido al envenenamiento con este gas. Las mujeres embarazadas y sus bebés, los niños pequeños, las personas mayores y las que sufren de anemia, problemas del corazón o respiratorios pueden ser mucho más sensibles al monóxido de carbono.

No se tienen referencias claras, pero se cree que el descubridor de este gas pudo haber sido el alquimista Arnau de Villanova.<sup>3</sup>

El monóxido de carbono fue descubierto por el químico francés de Lassone en 1776 mientras calentaba óxido de zinc con coque. Erróneamente creyó que se trataba de hidrógeno porque generaba una llama de color azul. Más tarde en 1800, el químico inglés William Cruikshank comprobó que dicho compuesto contenía carbono y oxígeno. Las propiedades tóxicas del CO fueron investigadas en profundidad por el físico francés Claude Bernard en 1846. Envenenando perros con el gas detectó que su sangre se tornaba más rojiza y brillante en todos los tejidos.<sup>3</sup>

#### **b) Uso como ligante**

A pesar de que el CO es una base de Lewis sumamente débil, una de sus propiedades más importantes es su capacidad de actuar como ligante donador frente a los metales de transición, produciendo carbonilos metálicos. El níquel metálico, por ejemplo, reacciona con CO para formar

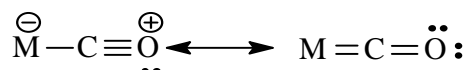
Ni(CO)<sub>4</sub>, y el hierro reacciona en condiciones más severas con formación de Fe(CO)<sub>5</sub>; se conocen muchos complejos que contienen carbonilo. La capacidad del CO de formar enlaces con los metales de transición se atribuye al hecho de que, además de la unión dadora, muy débil, carbono – metal existen “enlaces de retrodonación” producidos por la donación de electrones provenientes de los orbitales *d* del metal a los orbitales  $\pi$  de antienlace del CO.<sup>1</sup>

Las sales de los metales de transición se emplean en un gran número de reacciones catalíticas cuando se trata de incorporar monóxido de carbono a compuestos orgánicos. Los complejos de carbonilo son probablemente intermediarios en estas reacciones.

### c) Tipos de enlace

Resulta bastante sorprendente el hecho de que metales refractarios con altos calores de atomización (~400 kJ mol<sup>-1</sup>) sean capaces de unirse con moléculas inertes como el CO para formar compuestos moleculares estables, sobre todo si las moléculas de CO retienen su individualidad. Además, el carácter básico del CO en el sentido de Lewis (capacidad dadora) es despreciable. Sin embargo, estos hechos pueden ser justificados en base a la naturaleza de los enlaces M-CO, de la que se tienen muchas evidencias, algunas de ellas semicuantitativas.<sup>1</sup>

Los enlaces pueden ser descritos en términos de híbridos de resonancia del tipo:



Sin embargo, la descripción según el modelo de orbitales moleculares es mucho más completa, gráfica y probablemente más precisa. La descripción de OM consiste en lo siguiente: En primer lugar existe una superposición dativa del orbital  $\sigma$  ocupado del carbono con un orbital  $\sigma$  vacante del metal y una segunda superposición dativa de un orbital lleno *d* $\pi$  o híbrido *dp* $\pi$  del átomo metálico con un orbital *p* $\pi$  antiligante vacío del monóxido de carbono (**Figura 2**).

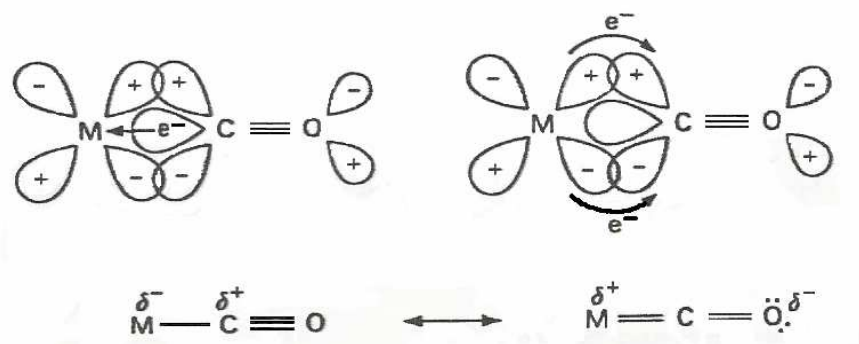


Figura 2

Este mecanismo de enlace es sinérgico, ya que la donación de electrones del metal hacia los orbitales del CO hace que el CO, considerado como un todo, adquiera una carga negativa, lo que incrementa su basicidad vía el orbital  $\sigma$  del carbono. Al mismo tiempo, la donación de electrones por parte del átomo de carbono del monóxido hacia el metal, a través del enlace  $\sigma$ , hace que el CO adquiera una cierta carga positiva, lo que incrementa la capacidad aceptora de los orbitales  $\pi$ . Por tanto, los efectos causados por la formación del enlace  $\sigma$  fortalecen el enlace  $\pi$  y viceversa. Las principales líneas de evidencia física que demuestran la naturaleza múltiple de los enlaces M-CO son las longitudes de enlace y los espectros vibracionales.<sup>1</sup>

### 3.- Fosfinas

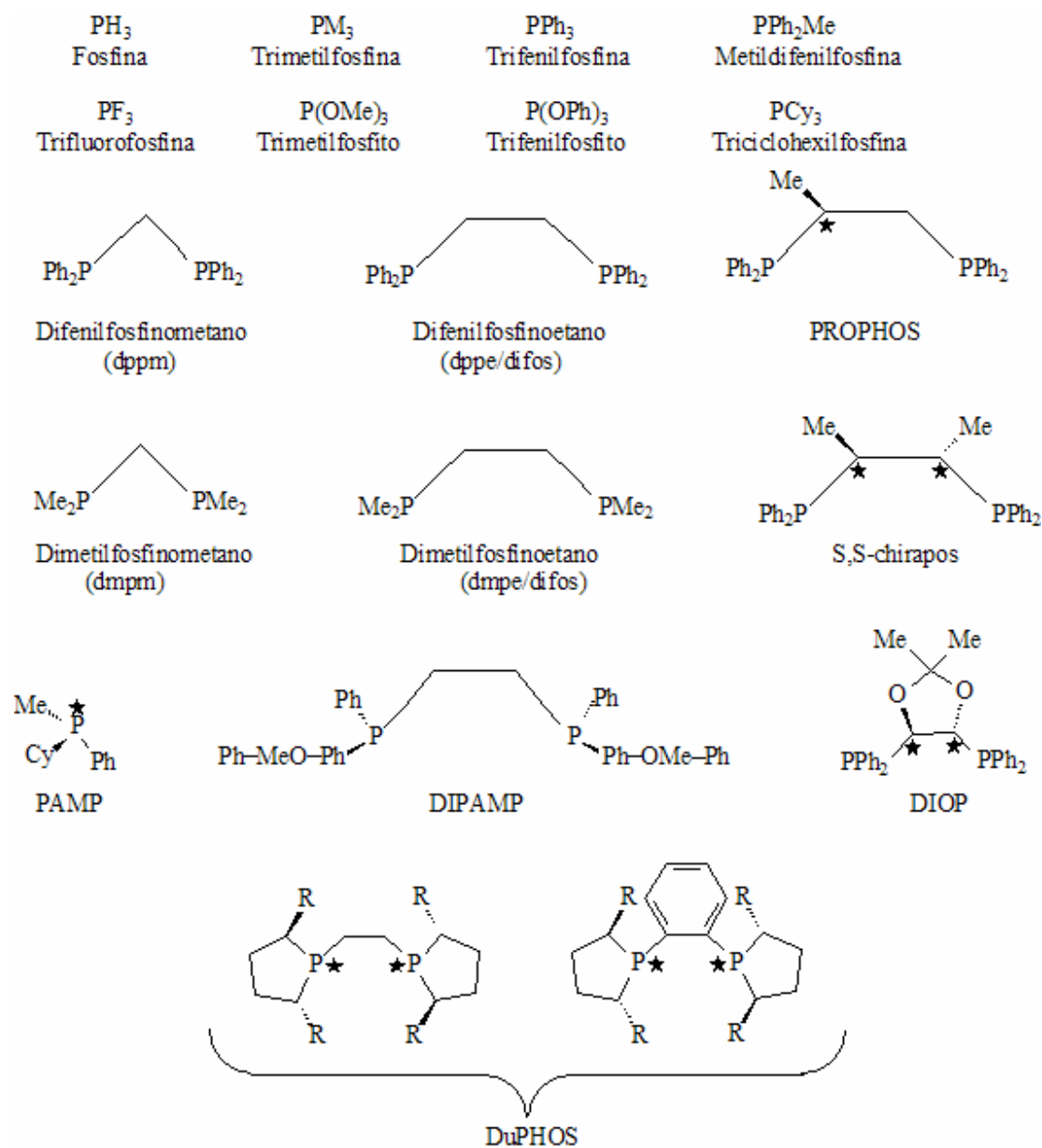
Los metales de transición presentan una gran tendencia para formar complejos con compuestos trivalentes de fósforo y arsénico y en menor grado algunos de antimonio y bismuto. A las fosfinas terciarias es muy común encontrarlas asociadas como ligantes auxiliares con compuestos organometálicos de transición. Las fosfinas en catálisis homogénea son empleadas para modificar la estructura del catalizador con la finalidad de cambiar la actividad o selectividad de la catálisis.<sup>4</sup>



Se conocen muchos complejos que contienen fosfinas, arsinas, sulfuros, etc., como ligantes fijos a metales de baja valencia o valencia cero en combinación con el CO. En casi cualquier complejo que contenga CO, se pueden sustituir uno o más grupos CO por un ligante  $R_3P$ ,  $R_3As$ ,  $R_2S$ , etc. Mientras mayor sea la electronegatividad del grupo R (o la electronegatividad promedio de un conjunto mixto de grupos R) más podrá el ligante de tipo  $R_3P$  imitar el comportamiento aceptor  $\pi$  del CO.

Las fosfinas tienen la fórmula general  $PR_3$ , donde R = alquil, aril, H, halogeno, etc. Están relacionadas muy de cerca con los ligantes fosfito que tienen la fórmula general  $P(OR)_3$ .

Las fosfinas y los fosfitos son donadores de electrones que enlazan a los metales de transición con sus pares disponibles. Hay muchos ejemplos de fosfinas utilizadas como ligantes, las cuales incluyen fosfinas monodentadas con grupos alquilo o arilo o mixtas así como polidentadas e incluso fosfinas quirales, algunos ejemplos comunes se muestran enseguida (**Esquema 1**).<sup>4</sup>



Esquema 1. Diferentes tipos de fosfinas

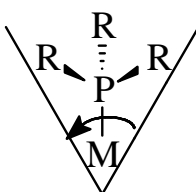
Actualmente, se ha preparado una gran variedad de complejos de metales de transición con fosfinas e incluso quirales, estos complejos fosfina-metal son estereogénicos y pueden funcionar como catalizadores estereoespecíficos.

A pesar de que las fosfinas producen catalizadores homogéneos extremadamente reactivos y versátiles, un proceso llamado degradación de las fosfinas tiende a limitar su uso industrial. La

degradación de las fosfinas implica lo que típicamente se llama adición oxidativa de las fosfinas que desactiva el centro del metal para la catálisis adicional.

#### a) Efectos estéricos en las fosfinas ligantes

Las fosfinas son fáciles de sintetizar y son ligantes excelentes para los metales de transición. En consecuencia, los efectos estéricos de la fosfina ligante se controlan fácilmente. Esta capacidad de controlar lo voluminoso del ligante permite que uno controle la reactividad del complejo del metal. Por ejemplo, si la disociación de una fosfina ligante es el primer paso en una reacción, la reacción puede ser acelerada utilizando una fosfina ligante más grande. Asimismo, si la disociación es un problema, entonces las fosfinas más pequeñas pueden ser utilizadas.



**Tabla 1.** Ángulos de cono de algunas fosfinas ligantes comunes

Fosfinas Ligantes	Ángulo de cono
PH <sub>3</sub>	87°
PF <sub>3</sub>	104°
P(OMe) <sub>3</sub>	107°
PMe <sub>3</sub>	118°
PMe <sub>2</sub> Ph	122°
PEt <sub>3</sub>	132°
PPh <sub>3</sub>	145°
PCy <sub>3</sub>	170°
P(t-Bu) <sub>3</sub>	182°
P (mesitol) <sub>3</sub>	212°

Los fosfitos tienen ángulos de cono más pequeño que sus fosfinas correspondientes porque los átomos de oxígeno actúan como “espaciadores”.<sup>4,5</sup>

#### **4.-Carbonilos metálicos**

Un rasgo característico de los metales de transición del grupo *d* es su capacidad para formar complejos con una variedad de moléculas neutras tales como el monóxido de carbono, isocianatos, fosfinas, arsinas, estibinas o sulfuros, óxido nítrico, diversas moléculas con orbitales  $\pi$  deslocalizados, como la piridina, y con ciertos ligantes que contienen grupos 1,2-ditiocetona o 1,2-ditioleño, como el anión ditiomaleonitrilo. Existen tipos muy diversos de complejos, que varían de compuestos moleculares binarios tales como  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  o  $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$  hasta especies mixtas como  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  y  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PFe}(\text{CO})_4$ , iones complejos tales como  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]^{3-}$ ,  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{I}]^1$ , etc.

En muchos de estos complejos, los átomos metálicos están en estados de oxidación formales positivos bajos, cero o negativos. Es una característica en muchos de estos ligantes, que pueden estabilizar estados de oxidación bajos; esta propiedad es asociada con el hecho de que estos ligantes poseen orbitales  $\pi$  vacantes, además de pares no compartidos. Estos orbitales vacantes aceptan la densidad electrónica de orbitales metálicos saturados, para formar un tipo de enlaces  $\pi$  que complementa a los enlaces  $\sigma$  que se originan de la donación de pares no compartidos. Por lo tanto, la alta densidad electrónica de los átomos metálicos (necesariamente en estados de oxidación bajos) se puede deslocalizar hacia los ligantes. La capacidad de los ligantes para aceptar la densidad electrónica dentro de los orbitales  $\pi$  vacíos, se puede llamar acidez  $\pi$ ; la palabra “acidez” se usa en el sentido dado por Lewis.<sup>1</sup>

(Gilbert. N. Lewis, fisicoquímico estadounidense, en 1923 propuso un concepto amplio de ácido y base. Lewis definió una base como una sustancia que posee un par de electrones sin

compartir, con el cual puede formar un enlace covalente coordinado con un átomo, molécula o ión. Ácido de Lewis es la especie que puede aceptar un par de electrones y formar un enlace covalente coordinado).<sup>6</sup>

Cabe señalar en este punto que la estequiometría de algunos, aunque no de todos los complejos se puede predecir mediante la aplicación del formalismo de los gases nobles, o *la regla de los 18 electrones*. Para esto el número de electrones de valencia que poseen los átomos metálicos más el número de pares de electrones  $\sigma$  con que contribuyen los ligantes debe ser igual al número de electrones en el siguiente átomo de gas noble, es decir, dieciocho. Esto constituye simplemente la tendencia del átomo metálico a usar sus orbitales de valencia  $nd$ , hasta donde le sea posible, al formar enlaces con los ligantes. Dicho formalismo es muy útil para el diseño de nuevos compuestos, particularmente de los compuestos metálicos de los carbonilos, nitrosilos e isocianatos y sus productos de sustitución, pero en ninguno de los casos es infalible. Falla completamente con el tipo de ligantes de la bipyridina y las ditioolefinas, y se tienen numerosas excepciones aún entre los carbonilos, tales como  $V(CO)_6$  y los iones estables  $[M(CO)_2(difos)_2]$  (donde  $M=Mo$  o  $W$ ).

En general, estos compuestos tienen que ser preparados por métodos indirectos a partir de otros compuestos, aunque algunas veces es posible combinar directamente el metal y el ligante. El Ni es muy reactivo, se combina directamente con CO,  $CH_3PCl_2$  y 1,2-bis(dietilfosfina) benceno. También el Co y Pd se combinan con el último de estos ligantes, y los metales Fe, Co, Mo, W, Rh y Ru, se combinan con CO.<sup>1</sup>

## 5.- Carbonilos mononucleares

El monóxido de carbono es el más importante de los ligantes aceptores  $\pi$ , muchos de sus complejos tienen un gran interés en la investigación tanto desde el punto de vista estructural como

industrial, asimismo son muy útiles en reacciones catalíticas y de otros tipos. Se conocen derivados de carbonilos de cuando menos un tipo para todos los metales de transición.

Los **carbonilos mononucleares**. Estos compuestos son todos líquidos hidrofóbicos o sólidos volátiles, solubles en grado variable en solventes no polares. Las cadenas M-C-O son básicamente lineales. Todas estas moléculas obedecen a la regla de los dieciocho electrones, excepto el  $V(CO)_6$ , que tiene una configuración de diecisiete electrones.<sup>1</sup>

$V(CO)_6$ . Como esta especie mononuclear no alcanza una configuración de dieciocho electrones, por un tiempo se pensó que se debía dimerizar al menos durante ciertas condiciones. Parece ser que esto no es así debido probablemente a la resistencia estérica a aumentar el número de coordinación del átomo metálico.<sup>7</sup>

$Cr(CO)_6$ ,  $Mo(CO)_6$ ,  $W(CO)_6$ . Estos compuestos constituyen la única familia completa de carbonilos que son todos estables y en uso actualmente. No se conocen en lo absoluto carbonilos polinucleares del grupo VI.

$Fe(CO)_5$ ,  $Ru(CO)_5$ ,  $Os(CO)_5$ . Forman el único otro conjunto completo, pero los compuestos de Ru y Os son difíciles de preparar, inestables y casi nunca se les encuentra.

$Ni(CO)_4$ . Este es el único carbonilo formado por el grupo Ni, Pd, Pt que es estable en condiciones normales, aunque se han obtenido pruebas para  $Pd(CO)_4$  y  $Pt(CO)_4$  en matrices de gases nobles ca. 20° K.<sup>8</sup>

## 6.- Carbonilos binucleares

**Carbonilos binucleares.** Los elementos de este grupo se indican en la **Tabla 2**. el  $Mn_2(CO)_{10}$  (así como sus congéneres el Tc y el Re) y el  $Co_2(CO)_8$  son las moléculas más simples que estos metales pueden formar que satisfacen la regla de los dieciocho electrones, esto se debe a

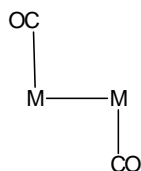
que poseen números atómicos impares. Así, el  $\text{Mn}(\text{CO})_5$  y el  $\text{Co}(\text{CO})_4$  son radicales con configuraciones de diecisiete electrones, pero mediante la dimerización al formar enlaces simples M-M, completan sus capas de valencia. En el caso de las moléculas  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ , la formación de este enlace completa la estructura. Para el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , la situación es más interesante y la estructura  $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{Co}(\text{CO})_4$  es sólo una de las tres que existen en equilibrio en solución.<sup>9</sup>

**TABLA 2.** Carbonilos metálicos binarios binucleares

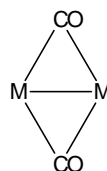
<b>Compuesto</b>	<b>Color y forma</b>	<b>Estructura</b>	<b>Observaciones</b>
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Amarillo: p.f. 154° C	$(\text{CO})_5\text{M}-\text{M}(\text{CO})_5$ , con simetría $D_{5d}$	Se sublima fácilmente; enlaces M-M débiles y reactivos;
$\text{Te}_2(\text{CO})_{10}$	Blanco: p.f. 160° C		
$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	Blanco: p.f. 177° C		
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	Placas doradas brillantes	Bioctaedro confacial	Insoluble en medios orgánicos
$\text{Ru}_2(\text{CO})_9$	Anaranjado Oscuro: se descompone, a T.A.	Desconocida	
$\text{Os}_2(\text{CO})_9$	Amarillo naranja: p.f. 64-67 °C	Desconocida	Se descompone en pocos días a -20 °C

El  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  constituye el primer ejemplo en este estudio de la existencia de grupos carbonilo tipo puente, y aún más importante, de su presencia en pares. Además la presencia de dos formas de  $(\text{Co})_2(\text{CO})_8$  ilustra el siguiente principio fundamental de la estructura de los carbonilos; las dos unidades estructurales **1a** y **1b** representan dos maneras igualmente aceptables de distribuir los dos grupos CO, en la medida en que cada uno de ellos da a los átomos metálicos el mismo conteo formal de electrones. Es poco probable que las estabilidades relativas de las dos distribuciones se

diferencien grandemente, y la preferencia mostrada en cualquier molécula por una o por la otra, generalmente no se puede predecir.



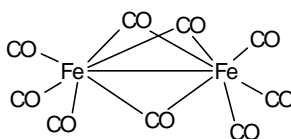
1a



1b

Por supuesto, es oportuno tener en cuenta los aspectos estéricos ya que la forma con puentes da a cada átomo metálico un número de coordinación más alto.

El otro carbonilo binuclear ampliamente estudiado es el  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , cuya estructura se muestra a continuación. Esta molécula muy simétrica tiene tres puentes con grupos CO.



1c

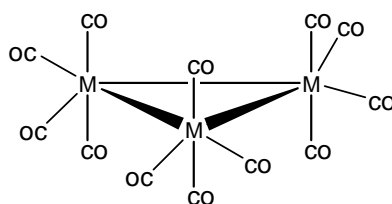
## 7.- Carbonilos polinucleares

Hay relativamente pocos de estos compuestos que contienen solo átomos metálicos y grupos CO, pero el número de especies polinucleares que también contienen ligantes orgánicos es enorme. Los hidruros de carbonilos metálicos [por ejemplo,  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ ] y los aniones carbonilatos [por ejemplo,  $\text{Pt}_{18}(\text{CO})_{36}^{2-}$ ] constituyen grupos importantes de compuestos polinucleares, algunos de ellos son de enorme tamaño. Se mencionaran solamente los carbonilos binarios verdaderos.

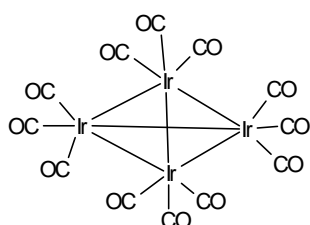
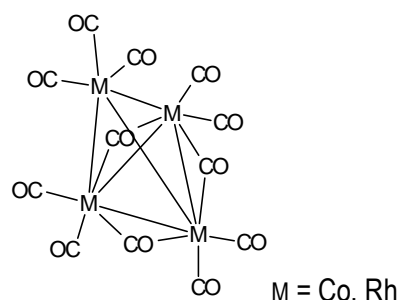
Compuestos  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ . Están formados por Fe, Ru y Os e incluyen no solamente los homonucleares sino también varios mixtos, por ejemplo,  $\text{FeRu}_2(\text{CO})_{12}$  y  $\text{FeOs}(\text{CO})_{12}$ . Todos tienen la



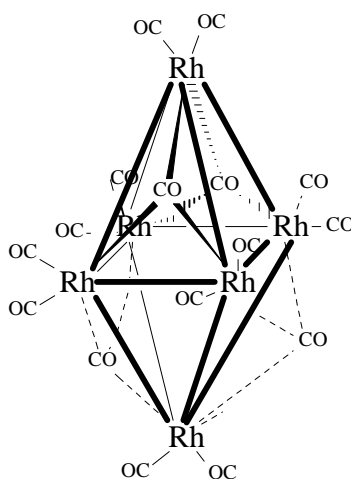
estructura **2a**, con excepción del  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , que tiene una estructura diferente, la estructura **2a** contiene solamente grupos CO terminales y tiene simetría, mientras que la estructura del  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , es sumamente asimétrica.<sup>10</sup>

**2a**

Compuestos  $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ . Están formados por Co, Ir y Rh e incluyen los carbonilos binarios más estables, los cuales se pueden formar con los dos últimos elementos. Hay dos estructuras para estas moléculas cada una consiste en un tetraedro de átomos metálicos. Para el  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , **3a** el despliegue de los grupos CO es tal, que se conserva la simetría total de un tetraedro, hay tres grupos terminales CO en cada átomo metálico, con cada enlace Ir-C aproximadamente *trans* con respecto a un enlace Ir-Ir. Para los compuestos de Co y Rh, la estructura tiene una simetría inferior **3b**. Un átomo metálico tiene tres grupos terminales CO, pero los nueve grupos CO restantes ocupan tanto posiciones simétricas de puente como posiciones terminales alrededor del triángulo formado por los otros tres átomos metálicos.<sup>10</sup>

**3a****3b**

*Cúmulos mayores.* El tipo  $M_6(CO)_{16}$  está formado por Co, Rh e Ir; el compuesto de Rh tiene la estructura **4a**. Hay un octaedro de átomos de Rh con dos grupos terminales CO en cada uno, mientras que los cuatro grupos CO restantes ocupan posiciones de puente triple sobre cuatro de las caras triangulares del octaedro. La distribución total tiene por objeto proteger a los elementos de la simetría.<sup>1</sup>



4a

El único conjunto bien definido de carbonilos metálicos binarios polinucleares es el de los formados por el osmio;  $Os_5(CO)_{16}$ ,  $Os_6(CO)_{18}$ ,  $Os_7(CO)_{21}$  y  $Os_8(CO)_{23}$ .

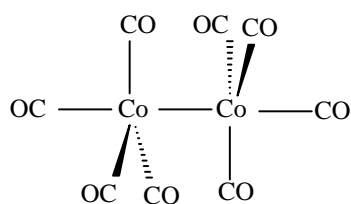
## 8.- Octacarbonil dicobalto

### a) Características estructurales

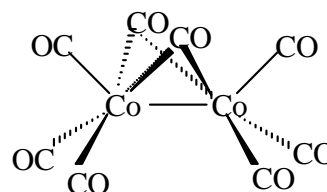
El Octacarbonil dicobalto  $Co_2(CO)_8$  es un reactivo versátil en química organometálica y síntesis orgánica y continúa siendo utilizado como catalizador en las reacciones de hidroformilación.

Este compuesto tiene la estructura más compleja de los carbonilos binarios de metales de transición porque existe como dos isómeros, los cuales se interconvierten rápidamente (**figura 3**). El

isómero de menor importancia no tiene ningún ligante de CO tipo puente, todos son de tipo terminal y se denota como  $(\text{CO})_4\text{-Co-Co-(CO)}_4$  en tanto que el isómero principal contiene por cada átomo de cobalto tres ligantes CO tipo terminal y uno de tipo puente y se describe como  $(\text{CO})_3\text{Co}(\mu\text{-CO})_2\text{Co}(\text{CO})_3$ .<sup>11</sup>



Ligantes terminales



Ligantes terminales, ligantes puente

Figura 3

En la **Tabla 3** se muestran algunas propiedades físicas del  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

Tabla 3. Propiedades de Octacarbonil dicobalto

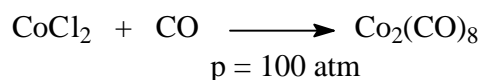
Fórmula molecular	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$
Masa molar	341.95 g/mol
Aspecto	cristales rojo-anaranjados cuando es puro
Densidad relativa	1.7 g/mL
Solubilidad en agua	Insoluble
Solubilidad en otros solventes	Benceno, THF
Punto de fusión	51- 52 °C
Momento dipolo	0 D
Peligros principales	Fuente de CO Pirofosfórico

---

---

**b) Síntesis**

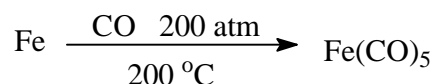
La reacción a altas presiones de las sales de cobalto (II) con CO, a menudo en presencia del cianuro, produce octacarbonil dicobalto:



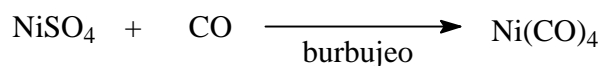
En los primeros métodos<sup>12</sup> la preparación de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  involucra la reducción de varias sales de cobalto, tal como  $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ , con alta presión (150 - 300 atm) de una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a temperatura elevada (80 - 200 °C).

La reducción de  $\text{CoI}_2$  con Zn en una mezcla de t-BuOH/Tolueno en presencia de CO, a presión atmosférica, forma  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en 38 % de rendimiento después de 24 hrs.<sup>13</sup>

A partir de metales de transición, en estados de oxidación cero, sometidos a temperaturas y presiones de monóxido de carbono elevadas.



A partir de sales metálicas tratadas bajo presión de CO. Las condiciones de reacción a través de este método requieren temperaturas y presiones menores drásticas comparadas con el método anterior. En el caso particular del tetracarbonilníquel solo se requiere un burbujeo de CO.

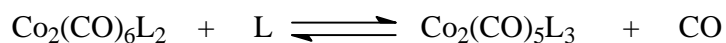
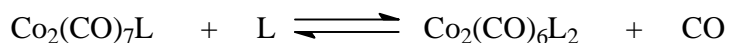
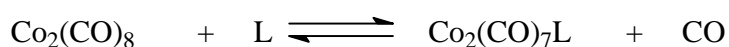


A partir de sales metálicas con compuestos orgánicos. Esta reacción involucra la transferencia del grupo carbonilo a partir del compuesto orgánico hacia la sal metálica. Dicha reacción puede llevarse a cabo con aldehídos, alcoholes e incluso CO<sub>2</sub>.



### c) Sustitución de Ligantes por fosfinas

Los ligantes de CO se pueden sustituir por los ligantes de fosfinas terciarias para dar complejos del tipo Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8-x</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>x</sub>. De acuerdo a los equilibrios siguientes:



Estos derivados voluminosos son catalizadores más selectivos para las reacciones de hidroformilación.

El Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> es una fuente volátil de cobalto, libera monóxido de carbono durante su descomposición. Es un reactivo pirofosfórico que puede inflamarse con el aire, por ello, las muestras se refrigeran durante su almacenaje.

## *II. REACCIÓN DE PAUSON-KHAND*

---

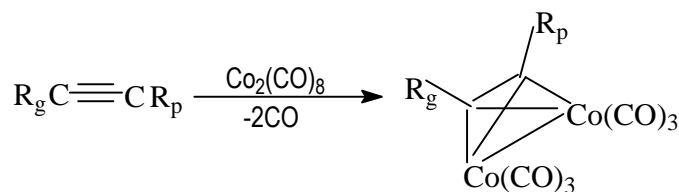
---

## II. Reacción de Pauson-Khand

### 1.- Generalidades

La reacción de Pauson-Khand (PKR) es una cicloadición que involucra alquinos, alquenos y monóxido de carbono en presencia de octacarbonildicobalto para producir  $\alpha$ ,  $\beta$ -ciclopentenonas, esta reacción fue publicada en los años setenta.<sup>14</sup>

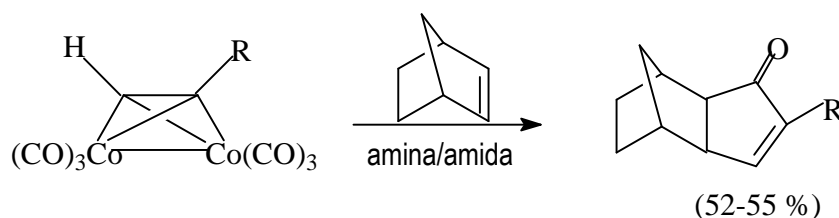
Se planteó que la reacción se lleva a cabo mediante complejos alquino-hexacarbonildicobalto, los cuales pueden ser estables a una amplia variedad de reactivos electrofílicos y nucleofílicos. Estos complejos se forman a partir de la reacción entre un alquino y octacarbonildicobalto, como muestra el siguiente (**Esquema 1**):



R<sub>g</sub> = grupo grande    R<sub>p</sub> = grupo pequeño

**Esquema 1**

Y cuando se adiciona un alqueno, una interesante y útil reacción de cicloadición ocurre produciendo una  $\alpha$ ,  $\beta$ -ciclopentenona (**Esquema 2**).



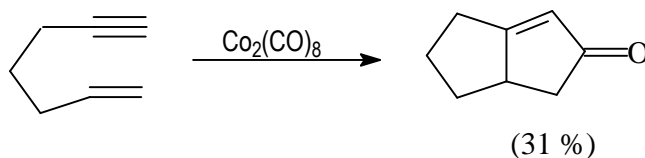
**Esquema 2**

El proceso global es una cicloadición [2+2+1] que fusiona un alquino, un alqueno y el átomo de carbono del monóxido para formar un anillo de cinco miembros, además la reacción une estos reactivos de manera regioselectiva tendiendo a colocar el sustituyente más grande del alquino en posición vecina al grupo carbonilo.

Esta cicloadición se efectúa térmicamente usando cantidades estequiométricas de octacarbonildicobalto, al mismo tiempo esta reacción presenta un incremento apreciable en su complejidad molecular comparada con otras reacciones y esta limitada a la síntesis de moléculas complejas. Con frecuencia la eficiencia de la cicloadición es pobre a menos que se utilicen promotores que faciliten la reacción de PK.

Por otra parte, el uso de diversos alquenos conduce a mezclas de regioisómeros de ciclopentenona. Esta reacción es sumamente sensible a los efectos estéricos y electrónicos introducidos por el alqueno o el alquino, además las condiciones de este proceso requieren tiempos de reacción largos y temperaturas altas lo cual ocasiona que mucho tiempo de contacto lleve a la descomposición de los reactivos y/o producto.<sup>14</sup>

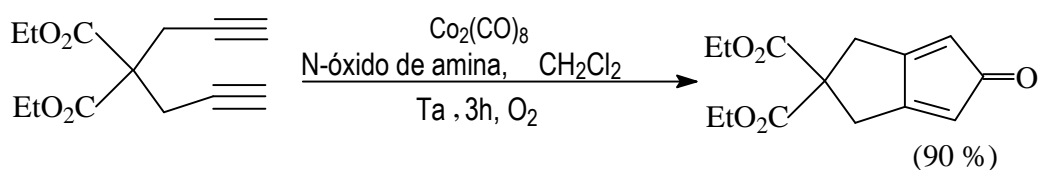
En 1981 Schore reportó el primer ejemplo de la cicloadición Pauson-Khand (PK) de tipo intramolecular.<sup>15</sup> Con esta variante, la reacción es ahora regioselectiva con respecto a la olefina, adicionalmente la olefina tensionada ya no es necesaria (**Esquema 3**).



**Esquema 3**



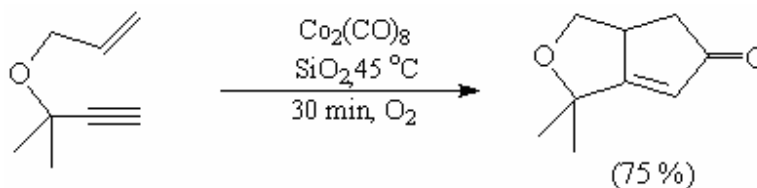
Ahora la reacción se ha reconocido como una importante aproximación sintética de ciclopentenonas y ha sido útil en muchas aplicaciones sintéticas.<sup>16</sup> A pesar de su versatilidad y tolerancia a varios grupos funcionales reactivos, en la reacción de PK se han encontrado algunas limitaciones debido a sus problemas intrínsecos con las condiciones de reacción como son: requerir altas temperaturas (normalmente 60-200 °C), largos tiempos de reacción (6-96 hrs), cantidades excesivas de la especie metálica y el uso de técnicas de Schlenck, que requieren condiciones anaeróbicas. Inicialmente las reacciones ocurrían, frecuentemente, bajo condiciones severas generando bajos rendimientos, sin embargo el empleo de ciertos compuestos denominados aditivos o promotores incrementaron el rendimiento (hasta 90 %) del producto (**Esquema 4**).<sup>17,18</sup>



**Esquema 4**

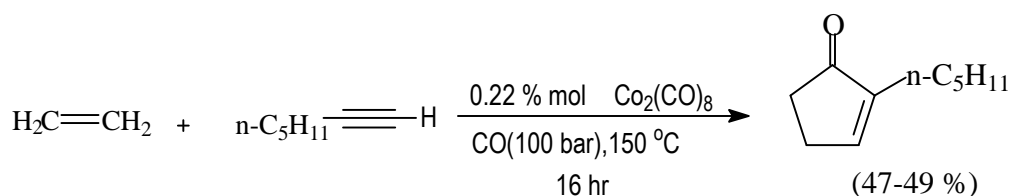
A mediados de los ochenta, se estableció que esta reacción pudiera acelerarse, Smit y Caple realizaron la primera prueba por medio de la adsorción del precursor en la ciclización usando silica gel o alúmina permitiendo que la reacción ocurra a temperaturas bajas, con tiempos de reacción más cortos.<sup>19</sup>

Smit<sup>20</sup> reportó que la adsorción del complejo enino-cobalto en una variedad de soportes cromatográficos (silica gel, alúmina, zeolitas etc.), también incrementa el rendimiento de ciclopentenona en la cicloadición intramolecular de Pauson-Khand (**Esquema 5**).



**Esquema 5**

Recientemente la versión catalítica de la reacción de PK ha sido reportada.<sup>21,22</sup> Trabajos recientes sugieren que el proceso podría llevarse a cabo en un ambiente catalítico mediante la agitación de una mezcla de alqueno y 10 % en mol de octacarbonildicobalto en un disolvente inerte bajo atmósfera de alquino/CO en relación 1:1.<sup>23</sup> El éxito de estas reacciones depende del continuo abastecimiento de alquino y el reciclaje de fragmentos activos conteniendo cobalto. Rautenstrauch,<sup>21</sup> ha propuesto una reacción PK catalítica empleando alta presión de CO y alqueno en una autoclave, obteniendo un buen rendimiento de la ciclopentenona (**Esquema 6**).



**Esquema 6**

Sin embargo, el método parece estar limitado al uso de etileno como alqueno en la reacción. Investigaciones posteriores efectuadas por Kim,<sup>22</sup> examinaron la reacción térmica de PK empleando cantidades catalíticas de carbonilos de cobalto  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , encontrando que muchas reacciones pueden ser catalíticas bajo condiciones de altas presiones de CO a altas temperaturas

en una autoclave. Este método parece estar limitado al uso de alquenos cíclicos tensionados tales como norbornadieno y norborneno.<sup>22</sup>

Las modificaciones de la reacción de Pauson-Khand, empleando otros complejos de metales de transición como: Ti, Zr, Fe, Mo, W, Ni, Rh, Ru y Pd, han sido reportadas.<sup>24</sup>

Actualmente la carbociclización promovida por complejos de metales de transición es ampliamente usada en síntesis orgánica, no obstante en muchos estudios la mayoría de estos complejos metálicos, en comparación a los de cobalto, presentan limitaciones en sus reactividades en la reacción intermolecular.<sup>25</sup>

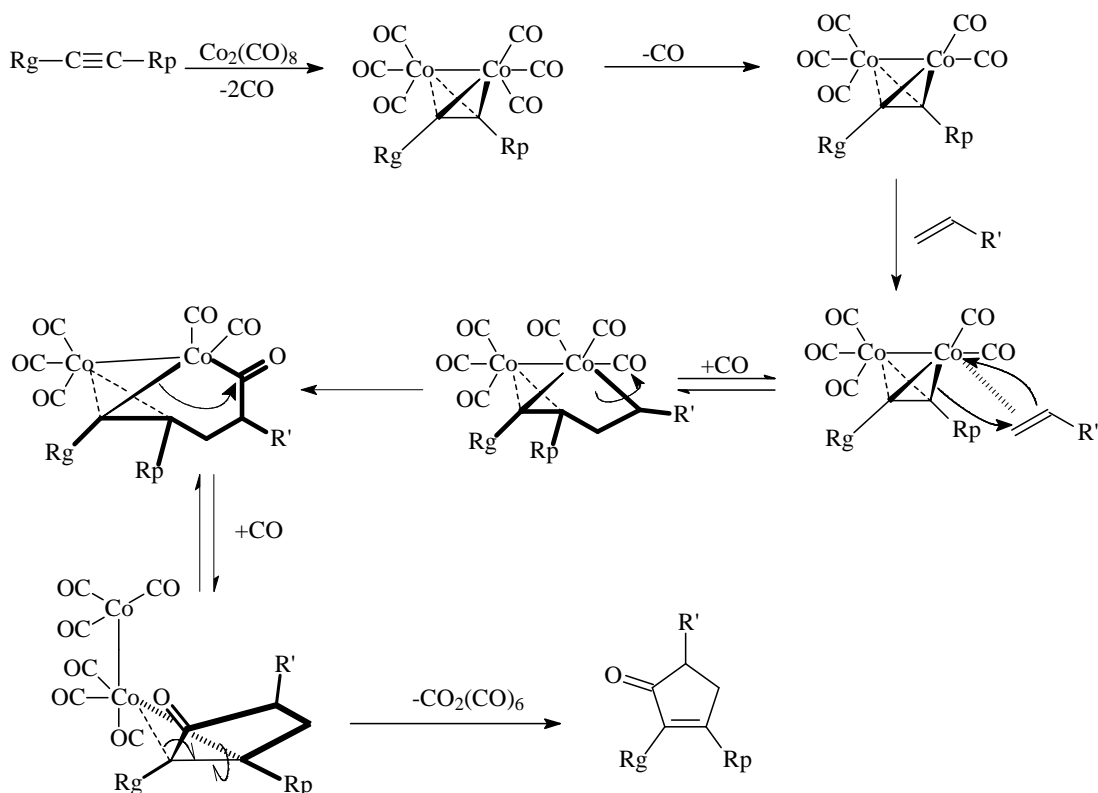
En los años noventa, Shambayati y Jeong,<sup>17,26</sup> independientemente reportaron la promoción de la reacción PK a temperatura ambiente usando N-óxido de N-metilmorfolina y N-óxido de trimetilamina (TMO), respectivamente. Desde entonces se ha descubierto una gran variedad de aditivos que favorecen la aceleración de la reacción Pauson-Khand, observándose un incremento significativo en la eficiencia de la reacción.

El desarrollo de aproximaciones sintéticas eficientes para la generación de ligantes ciclopentadienil altamente funcionalizados es de continua importancia en la preparación de diversos compuestos bis o tris ciclopentadienil metálicos. Una de las estrategias para sintetizar los ligantes ciclopentadienil es usar ciclopentenonas como material de partida, en donde la reacción de PK es uno de los métodos más eficientes para prepararlas. Lee<sup>27</sup> reportó el uso de esta reacción en la síntesis de ligantes ciclopentadienil y fulvalenil en compuestos organometálicos.

## **2.- Mecanismo**

A pesar del amplio conocimiento desarrollado acerca de la reacción PK no se ha establecido un mecanismo, basado en la captura de intermediarios de reacción, no obstante puede sugerirse un

mecanismo confiable basado en los productos obtenidos. El nivel actual de comprensión mecanística se infiere de las observaciones regio y estereoquímicas de un gran número de ejemplos como se ilustra en el (esquema 7).<sup>28</sup>



Esquema 7. Mecanismo propuesto para la reacción de Pauson-Khand

Generalmente se asume que la complejación del alqueno a un átomo de cobalto ocurre después de un mecanismo disociativo que involucra la pérdida de CO. Este proceso es reversible. En la reacción promovida por N-óxido de aminas, el CO debe liberarse en el primer paso siendo esta etapa irreversible. Enseguida, ocurre la inserción irreversible por la cara complejada del enlace  $\pi$  del alqueno en uno de los enlaces carbono-cobalto del complejo alquino-cobalto, y es seguida por la adición de CO al átomo de cobalto coordinativamente insaturado, este paso es probablemente el que determina la velocidad y formación del producto. El metalociclo que se forma debe dar el

producto mediante una sucesión normal de etapas que empiezan con la inserción migratoria de CO a una ligadura de cobalto, la adición de un ligante y eliminación reductiva de la unidad  $\text{Co}(\text{CO})_3$ . La etapa final es la liberación del complejo  $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  y la enona correspondiente.

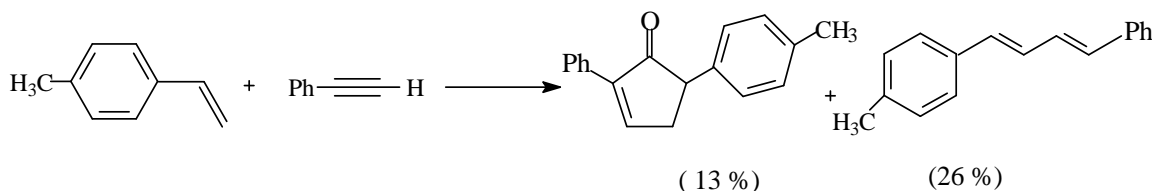
La única evidencia que soporta el mecanismo de la reacción de PK es la observación inequívoca de que el complejo  $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{RC}\equiv\text{CR})$  está involucrado en la primera fase del proceso. Ningún intermediario se ha descubierto más allá de este complejo alquino-Co.<sup>28</sup>

La regioquímica con respecto al alquino y el alqueno fue determinada durante el paso de inserción en la ligadura carbono-cobalto. La ligadura carbono-carbono es muy susceptible al impedimento estérico. Si el alquino es asimétrico, la inserción y la formación del enlace carbono-carbono procede exclusivamente en el átomo de carbono del alquino que posee el sustituyente más pequeño. La regioquímica del alqueno es menos predecible.<sup>28</sup>

### **3.- Sustratos**

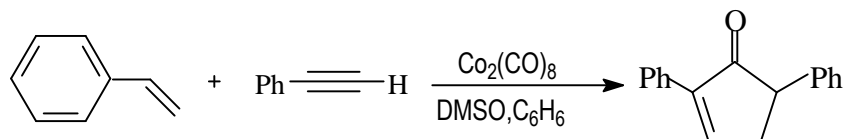
Los alquinos simples son buenos sustratos, aunque los rendimientos son dependientes del grado de sustitución y sobre todo de los sustituyentes voluminosos. Especialmente, el etino y los alquinos terminales simples son los más satisfactorios. Alquinos internos producen bajos rendimientos de ciclopentenonas. En general, grupos polares lejanos a la triple ligadura generan poco efecto, pero aquéllos que se encuentran muy cerca son normalmente perjudiciales. Sin embargo, usando acetonitrilo como medio de la reacción, alquinonas conjugadas pueden emplearse con éxito.<sup>29</sup> Los compuestos conocidos como sustratos pobres,<sup>30</sup> como los derivados de alcohol propargílico y alquinos electrón-deficientes pueden ser buenos sustratos en presencia de N-óxido de amina o empleando  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ,<sup>31</sup> como una fuente de cobalto en lugar de carbonilos de cobalto.

Los alquenos cíclicos como el norbornadieno, norborneno y ciclobuteno, son los mejores sustratos. Ciclopentenos, ciclohexenos y alquenos cíclicos simples son convenientes. El efecto estérico alrededor de la doble ligadura ejerce un efecto perjudicial significativo en la cicloadición. El número de sustituyentes del alqueno o el volumen estérico de los mismos en los carbonos del doble enlace, provoca que la inserción en el enlace carbono-cobalto sea más difícil. Cuando el alqueno no es el más conveniente, normalmente se generan compuestos aromáticos producidos por trimerización del alquino.<sup>32</sup> Alquenos que llevan grupos electroatrayentes no son buenos sustratos. Si un alqueno se vuelve más electrón-deficiente, la formación de dieno por acoplamiento alqueno-alquino sin la inserción de monóxido de carbono resulta competitiva. Por ejemplo el acoplamiento entre 4-metilestireno y fenilacetileno, da una mezcla de ciclopentenona y dieno con un rendimiento de 13 y 26 % respectivamente (**Esquema 8**).<sup>33, 34</sup>



**Esquema 8**

Sin embargo, en presencia de un promotor como DMSO (dimetil sulfóxido) la reacción de cicloadición es dominante dando ciclopentenonas como producto mayoritario (**Esquema 9**).<sup>35</sup>



**Esquema 9**

La reacción PK es muy tolerante a grupos funcionales orgánicos comunes, como: éteres, alcoholes, aminas terciarias, tioeteres, cetonas, cetales, ésteres, amidas, haluros de alquilo y arilo, anillos aromáticos, incluyendo: benceno, furano y tiofeno, e incluso complejos de carbene.<sup>36</sup>

La modificación de complejos de cobalto mediante el reemplazo de uno o dos ligantes carbonilo por fosfinas o fosfitos se han intentado con poco éxito debido al bajo rendimiento, a la disminución de la velocidad de reacción.<sup>37,38</sup> No obstante, en presencia de un promotor como  $\text{Me}_3\text{NO}$ , compuestos (alquino)- $\text{Co}_2(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y THF (V/V 1:1) exhiben reactividades muy altas.<sup>39</sup>

#### **4.- Otros complejos metálicos**

El cobalto continúa siendo el metal de preferencia en el proceso de cicloadición [2+2+1] involucrado en la reacción PK. También se ha determinado que otros metales de transición son bastante eficaces para inducir esta transformación. Negishi reportó que el zirconio (0) promueve la reacción intramolecular PK que involucra un intermediario zirconabicyclo.<sup>40</sup> La carbociclización ocurre bajo una atmósfera de CO para formar la ciclopentenona con buenos rendimientos. El Niquel (0) ha favorecido la ciclización intramolecular de eninos con isocianuros para formar 1-imino-2-ciclopentenonas.<sup>41</sup> Este producto es posteriormente hidrolizado para permitir la formación del cicloadducto formal de PK que antecede a la formación de la ciclopentenona. Pages reportó una carbociclización intermolecular entre acetilenos y haluros de alilo asistida por  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  para formar directamente la ciclopentenona.<sup>42</sup> También se ha encontrado que los carbonilos de hierro (0) promueven la ciclocarbonilación intramolecular de eninos para formar bicicloenonas con buen rendimiento.<sup>43</sup> Aumann realizó la cicloadición intermolecular [2+2+1], asistida por  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , entre un alquino y un aleno para producir una alquiliden ciclopentenona.<sup>44</sup>

Las especies carbonilmolibdeno (0) también efectúan el proceso de cicloadición intra e intermolecular [2+2+1]. Mukai a mostrado que el complejo bis(ciclopentadienil) alquino-tetracarbonildimolibdeno reacciona análogamente a el complejo alquino-hexacarbonildicobalto, dando lugar a la formación de la ciclopentenona.<sup>45</sup> Jeong reportó que el hexacarbonilmolibdeno (0) también efectúa la cicloadición en presencia de dimetil sulfóxido (DMSO).<sup>46</sup> Estas últimas condiciones se han usado eficientemente para promover la variante alénica intramolecular de la cicloadición PK.<sup>47</sup> Berck observó que el reactivo titanoceno, formado a partir del tratamiento de  $Cp_2TiCl_2$  con un reactivo de Grignard, efectúa una ciclización reductiva de eninos para formar el titanociclo.<sup>48</sup> Hoye ha demostrado que la especie carboniltungsteno (0) promueve la cicloadición intramolecular PK.<sup>49</sup> Una solución de  $W(CO)_6$  en THF (tetrahidrofurano) es fotolizada para formar  $W(CO)_5-THF$  el cual realiza la ciclización de eninos en buen rendimiento.

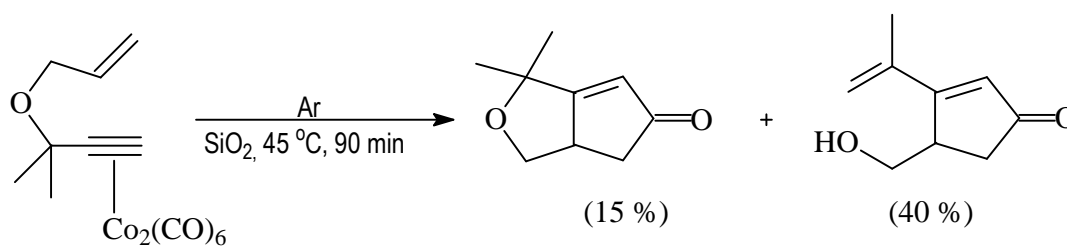
El uso de metales alternativos ha sido muy eficaz en el desarrollo de una versión catalítica de la cicloadición [2+2+1]. Se han reportado versiones catalíticas de la cicloadición usando los últimos metales de transición de cada periodo. Morimoto<sup>50</sup> y Kondo<sup>51</sup> informaron simultáneamente que  $Ru_3(CO)_{12}$  cataliza la cicloadición intramolecular de eninos en buen rendimiento. Koga<sup>52</sup> y Jeong<sup>53</sup> reportaron la catálisis de la cicloadición intramolecular de eninos usando una especie metálica de carbonilrodio (I).

## **5.- Promotores de la reacción**

La reacción de Pauson-Khand presenta a menudo limitaciones debido a sus propias condiciones de reacción. En consecuencia Billington realizó diversos estudios con modificaciones en las condiciones de reacción pero con poco éxito.<sup>37</sup>

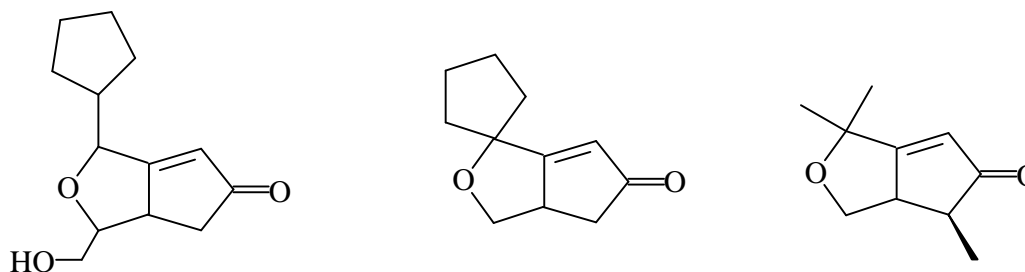


Smit<sup>20</sup> inesperadamente descubrió que la reacción intramolecular de Pauson-Khand se acelera en presencia de un adsorbente en solución o estado sólido bajo una atmósfera de oxígeno.<sup>11</sup> Bajo las mismas condiciones, pero en atmósfera de argón el reactivo produjo una mezcla de productos bicíclico y monocíclico (**Esquema 10**).



**Esquema 10**

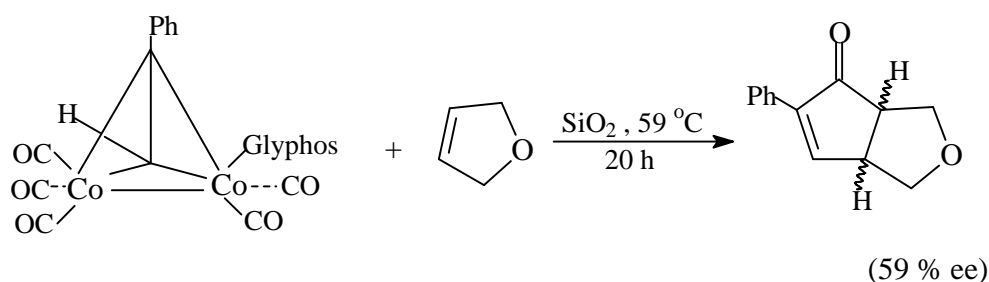
El procedimiento puede ser aplicable para obtener una serie de alilpropargil éteres con sustituyentes en varias posiciones de ambas unidades estructurales alílica y propargílica (**Figura 4**).



**Figura 4.** Sustituyentes alilpropargil éteres

En algunos estudios, varios geles de sílice aceleran la velocidad de la reacción produciendo buenos rendimientos. La alúmina también puede usarse como un soporte activo. Geles de sílice conteniendo aproximadamente 30% de agua o secos al 5% son bastante inactivos como medio para la reacción en tanto que volúmenes de agua óptimos se encuentran entre 10 y 20%. Se explica este

fenómeno como la posible influencia de la adsorción sobre la conformación del reactivo (el precursor). La adsorción del precursor en la superficie de SiO<sub>2</sub> está gobernada por la interacción del adsorbente hidrofílico con el éter del precursor. Este efecto, junto con la interacción repulsiva de la superficie con el precursor hidrofóbico, ayudaría en la formación del estado de transición cíclico que lleva al producto bicíclico. Esta superficie promovió la ciclización de Pauson-Khand y se ha usado en la síntesis de muchos compuestos orgánicos.<sup>54</sup> También se ha aplicado a la síntesis enantioselectiva de 7-fenil-3-oxabicyclo [3.3.0]-6-octaen-8-ona (**Esquema 11**).<sup>55</sup>

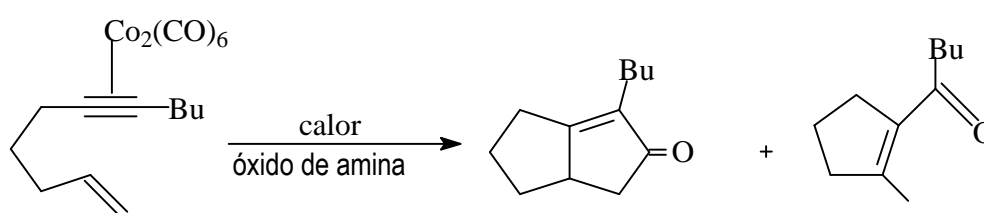


**Esquema 11**

Una de las principales razones para las condiciones severas de la reacción está asociada con el paso inicial de decarbonilación para generar un sitio vacante para el alqueno. Se ha reconocido que el N-óxido de N-metilmorfolina (NMO) y el N-óxido de la trimetilamina (TMO) pueden quitar CO de los metales de transición oxidándolo como anhídrido carbónico.<sup>56</sup> Schreiber<sup>17</sup> usó NMO para la reacción térmica de Pauson-Khand. Este reactivo parece servir como promotor para generar un sitio vacante para la olefina y acelerar la reacción global. El TMO como promotor se ha examinado con varios sustratos tanto en la cicloadición intermolecular como intramolecular. TMO tiene un buen uso como promotor. TMO proporcionó un mejor rendimiento bajo condiciones de

reacción más suaves, además a una reacción más rápida y la trimetilamina es fácilmente removida por evaporación después de la reacción.

En el siguiente (**esquema 12**) la termólisis del enino bajo atmósfera de nitrógeno no sólo lleva a la bicicloenona sino también a la enona en un rendimiento del 30-50 % y 20-40 % respectivamente.



**Esquema 12**

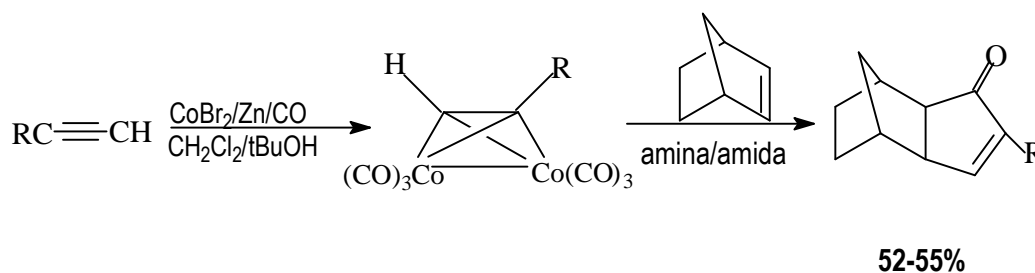
La cicloadición térmica del enino, a 70 °C en un recipiente abierto produjo la bicicloenona como producto Pauson-Khand mayoritario junto con cantidades pequeñas de la enona. El papel que desempeña el oxígeno molecular interrumpiendo el curso normal de la reacción Pauson-Khand no esta todavía claro.<sup>26</sup>

Los óxidos de fosfinas son oxidantes pobres y no pueden actuar como lo hacen los óxidos de amina, los ligantes carbonilo también pueden ser sustituidos por ligantes de óxido de fosfina. En la mayoría de los casos la adición del óxido de fosfina a la mezcla de reacción no aumentó significativamente el rendimiento.<sup>37</sup>

El uso de dimetil sulfoxido (DMSO) es más eficaz que los óxidos de fosfina.<sup>32</sup> No se esperaría que provoque la destrucción oxidativa de los complejos de cobalto inducida por DMSO. La cantidad de DMSO usada en la reacción no es crítica, sin embargo la selección del medio de reacción (disolvente) es bastante importante. En diclorometano el rendimiento fue bajo (30 %) y una

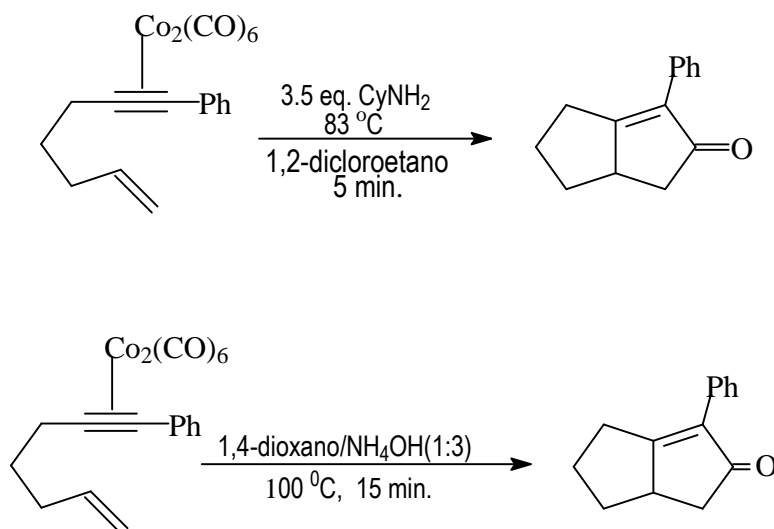
cantidad pequeña de cetona saturada se obtuvo como un subproducto en la reacción intramolecular. En benceno, la reacción fue bastante lenta (24 hrs) pero ninguna cetona saturada se obtuvo. La adición de DMSO en otros solventes polares como acetonitrilo y metanol, requirió mayor tiempo en la reacción (72 hrs), produciendo rendimiento del 80%.

Recientemente, Rajesh<sup>18</sup> reportó la reacción de Pauson-Khand inducida con aminas. La tetrametilendiamina,  $\alpha$ -metilbenzilamina y dimetilformamida promueven la reacción Pauson-Khand de los complejos alquino-cobalto preparados en diclorometano/*t*-BuOH usando  $\text{CoBr}_2/\text{Zn}/\text{CO}$  (1 atm). La inducción de la amina en la reacción no es comparable con otros promotores como el N-óxido de amina y DMSO. Rajesh sugirió que la amina puede formar un complejo débil que podría facilitar la reacción Pauson-Khand, para formar el producto con un rendimiento del 52-55 % (**Esquema 13**).



**Esquema 13**

Sugihara<sup>57</sup> determinó que la adición de una amina primaria incremento la velocidad de la reacción PK así como el rendimiento del producto (98 %). De acuerdo a su estudio, el grupo alquil en la amina primaria tiene una gran influencia en el curso de la reacción. Las aminas primarias moderadamente impedidas, así como aquellas conteniendo grupos alquil secundarios, parecen promover la reacción PK más eficazmente. Especialmente reportaron el uso de amoníaco en un sistema bifásico en el cual una solución acuosa de hidróxido de amonio sería la fuente de amoníaco (**Esquema 14**).



Esquema 14

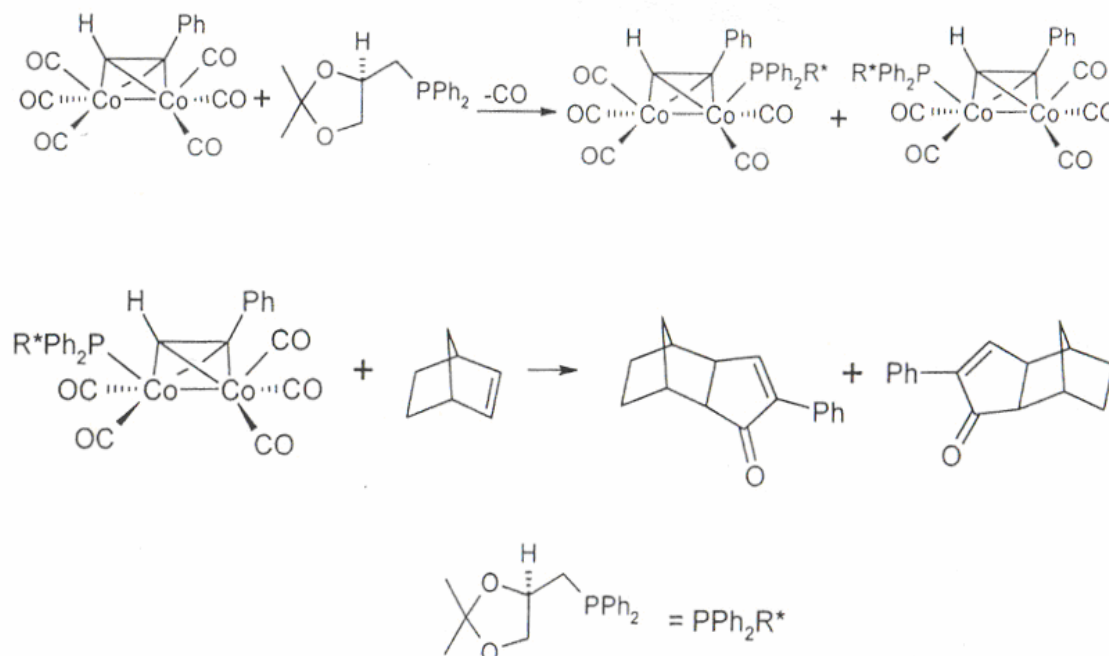
## 6.- Estereoselectividad de la reacción

La ciclización de Pauson-Khand catalizada por especies de cobalto es una herramienta importante en síntesis orgánica. Sin embargo, ejemplos de versiones asimétricas de la reacción han sido pocos y ha sido utilizada con un limitado rango de sustratos. Hasta ahora, se han presentado dos maneras de llevar a cabo la inducción asimétrica. Uno de los acercamientos diastereoselectivos involucra la transferencia quiral a partir de otro ligante, por ejemplo, el donador de fósforo ópticamente activo a el núcleo del metal genera complejos que poseen un núcleo no simétrico  $\text{C}_2\text{Co}_2$ ,<sup>58</sup> y el otro esta basado en el uso convencional de auxiliares quirales.<sup>59</sup>

Recientemente, Verdager<sup>60</sup> presentó un nuevo concepto que combina las ventajas principales de los dos acercamientos mencionados.

El primer estudio de inducción asimétrica fue realizado por Hay<sup>61</sup> usando una fosfina quiral como ligante. En lugar de unir un auxiliar quiral en un grupo orgánico, una fosfina ópticamente

activa sustituye uno de los ligantes carbonilo y la reacción se efectúa con un cúmulo quiral de cobalto (**Esquema 15**).

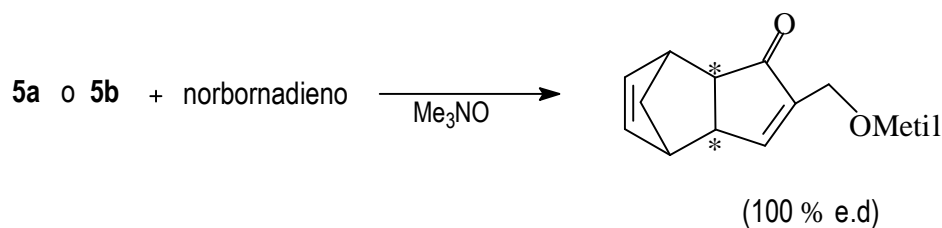


**Esquema 15.** Ciclización mediante un cúmulo quiral de cobalto

Cuando el ligante glifos (PPh<sub>2</sub>R\* 2,2-Dimetil dioxolanil metilo difenilfosfina) reacciona con el complejo (alquino)-Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, dos diastereoisómeros se obtiene, los cuales pueden ser separados por cromatografía. Por lo tanto, el diastereoisómero ópticamente puro daría el derivado enantiómero de ciclopentenona. Sin embargo, la sustitución de carbonilo por fosfina o ligantes de tipo fosfito disminuyen el rendimiento final (22-31 %) o baja la velocidad de la reacción. Además, el diastereoisómero se epimeriza a altas temperaturas en la reacción y disminuye el exceso enantiomérico (ee) (35 %) se obtuvo. Por lo anterior, es crucial usar condiciones de reacción bajo las cuales la epimerización sea lenta.



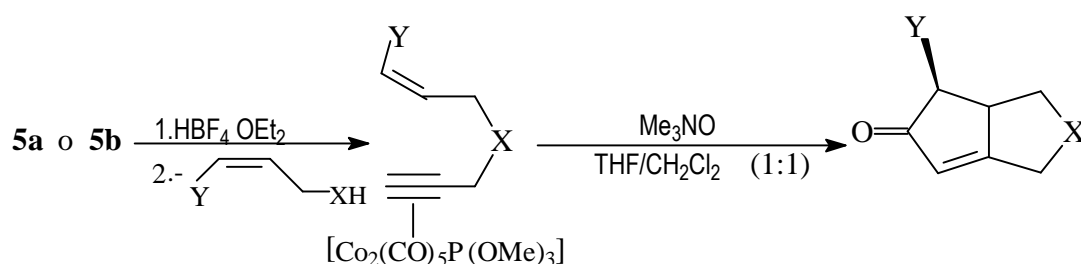
La separación cromatográfica de la mezcla de reacción dio los dos diastereoisómeros **5a** y **5b** en iguales cantidades. La reacción se llevó a cabo mediante **5a** o **5b** con norborneno en la presencia de  $\text{Me}_3\text{NO}$  y dio el producto, en un rendimiento de 85-98 % con el 100 % de exceso diastereoisomérico (e.d.) (**Esquema 18**).



**Esquema 18**

Comparando, cuando el complejo (-) metilpropargileter- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  fue tratado con norbornadieno en presencia de  $\text{Me}_3\text{NO}$ , se obtuvo una mezcla diastereomérica de productos “exo” y “endo” con un rendimiento del 67 % y 19 % respectivamente.<sup>61</sup>

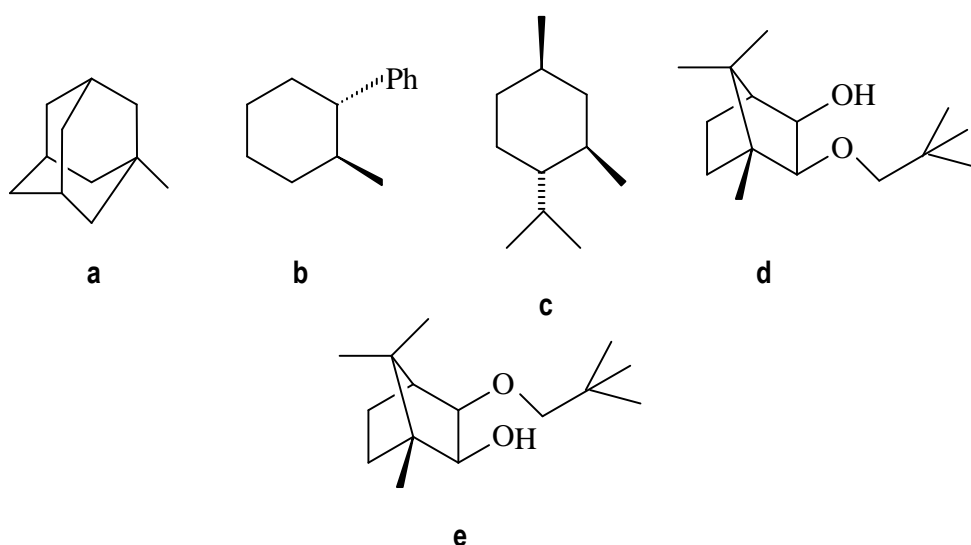
En la reacción intramolecular de Pauson-Khand, los complejos de eninos fueron tratados con  $\text{Me}_3\text{NO}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{THF}$  (V/V 1:1), obteniéndose el producto, con un rendimiento de (80-92 %) y con alta diastereoselectividad (**Esquema 19**).<sup>62</sup>



**Esquema 19**



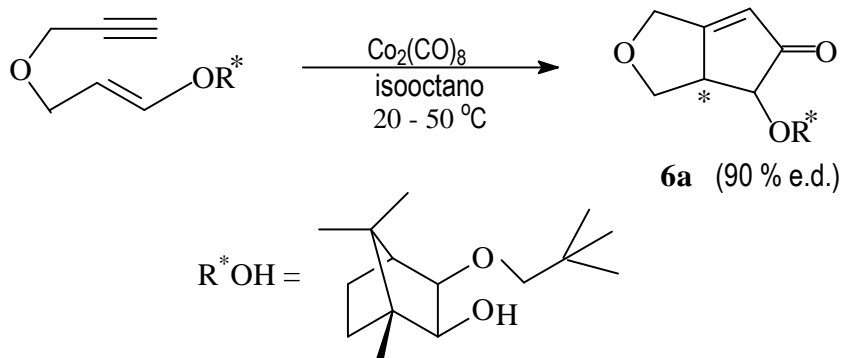
El uso de auxiliares quirales directamente unidos al fragmento reaccionante ha sido estudiada por varios grupos, especialmente Bernardes.<sup>39</sup> Al principio, la reacción PK intramolecular asimétrica de alcoxi-eninos ha sido estudiada a partir de alcoholes quirales. En el esquema se muestran algunos auxiliares quirales utilizados en la reacción PK intramolecular asimétrica (**Figura 5**).



**Figura 5.** Sustratos utilizados en la reacción PK intramolecular.

En la reacción PK intramolecular de 7-alcoxi-1-hepten-6-inos se utilizaron los sustratos **a**, **b** y **c**, obteniendo bajos rendimientos, entre el 24-38 % y la mejor proporción diastereomérica fue 3.2:1.<sup>38</sup> El resultado estereoquímica de la reacción se explicó en base al intermediario *cis*-cobaltobiciclooctano

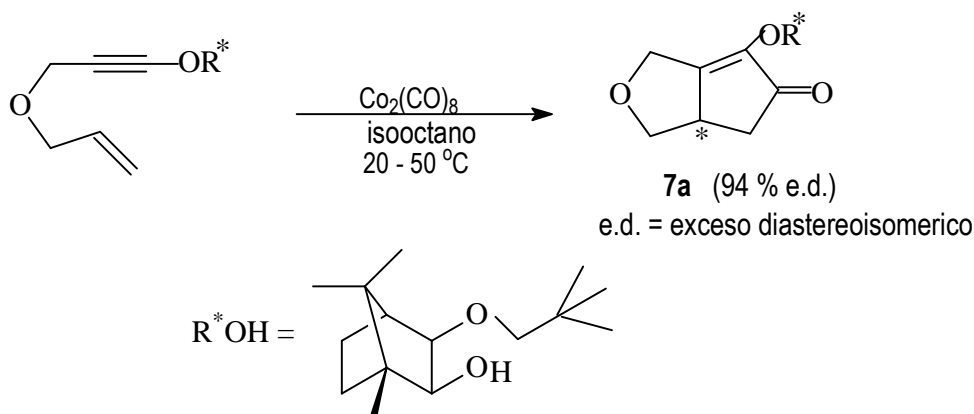
Cuando oxa-alquenos sustituidos por grupos alcoxi quirales, **d** y **e**, en el doble enlace carbono-carbono fueron utilizados como sustratos, el rendimiento del producto **6a** se mejoró hasta un 53 % y la mejor proporción diastereomérica fue 9:1 (**Esquema 20**).<sup>63</sup>



**Esquema 20**

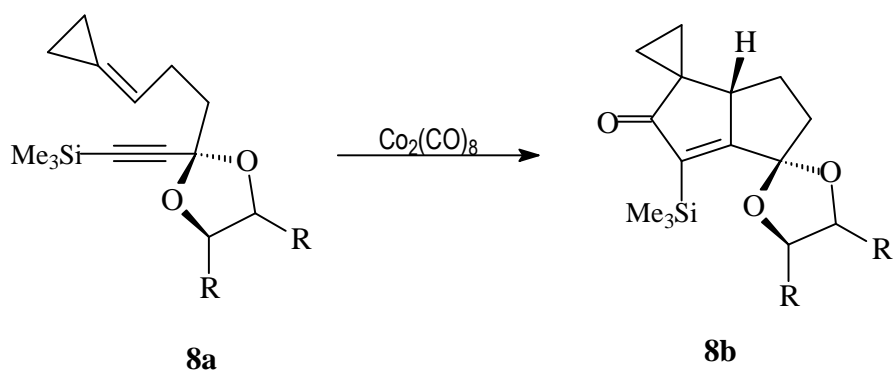
El resultado estereoquímico de la reacción depende de la preferencia conformacional del enol éter y de la selectividad diastereofacial en la interacción entre el enol y el cúmulo dicobalto.

Cuando oxa-alquéninos sustituidos por grupos alcoxi quirales, **d** y **e**, en el triple enlace carbono-carbono, fueron usados como sustratos los rendimientos del producto **7a** que fue del 65 % y la mejor proporción diastereomérica fue 94:6 bajo condiciones de reacción más suaves.<sup>63</sup> El resultado estereoquímico de la reacción se explica mediante la preferencia conformacional del grupo vinilo (**Esquema 21**).



**Esquema 21**

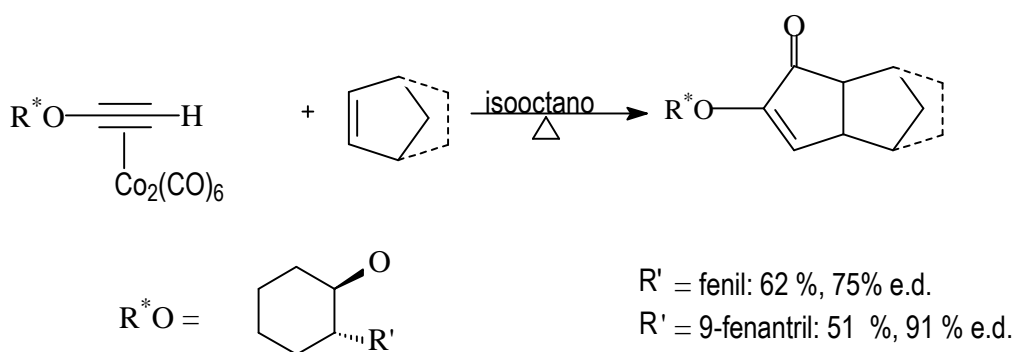
Stollme<sup>64</sup>, estudió la reacción intramolecular de Pauson-Khand usando un acetal quiral adyacente al triple enlace en el 1,6-enino **8a**, obteniendo el producto **8b** con diastereoselectividad 6.4:1 (**Esquema 22**).



R= Me, Ph, c-Hex

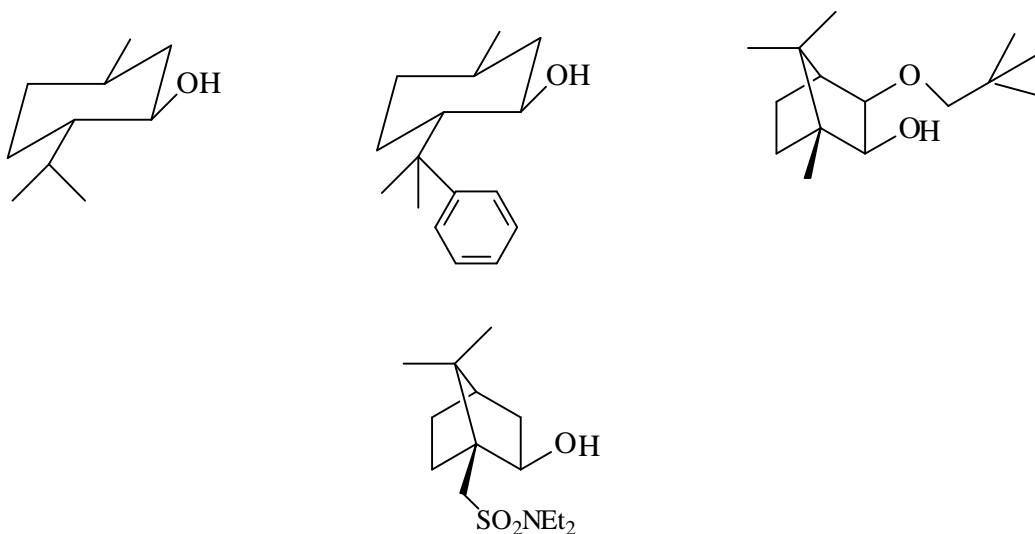
**Esquema 22**

La primer reacción PK práctica de tipo intermolecular y asimétrica fue reportada por Bernardes.<sup>65</sup> Esta reacción estuvo basada en un complejo alcoxi-acetileno- hexacarbonildicobalto, para sintetizar la ciclopentenona (**Esquema 23**).



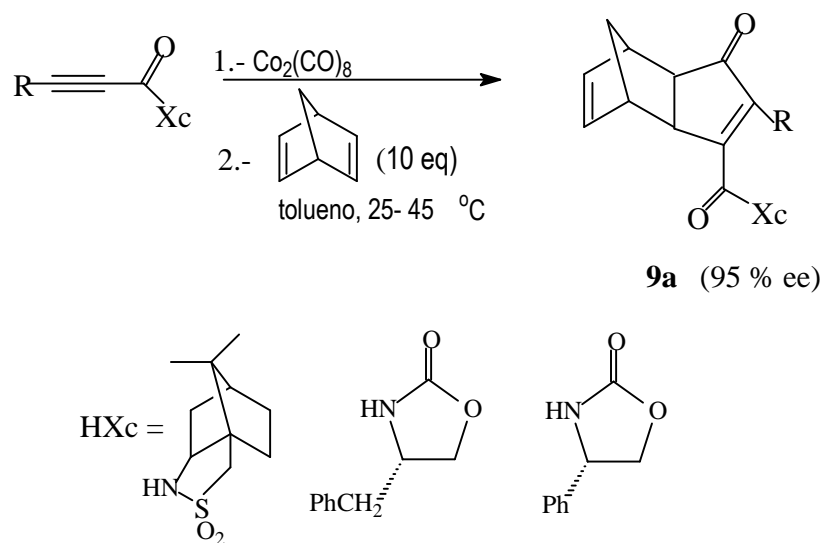
**Esquema 23**

Fonquera<sup>66</sup>, reportó la diastereoselectividad en la reacción PK intermolecular de 2-alquinoatos quirales ( $RC\equiv CO_2R^*$ ). Se muestran algunos alcoholes quirales usados en este estudio, donde la estereoselectividad no fue alta, sino moderada (60 %) (**Figura 6**).



**Figura 6.** Sustratos utilizados en la reacción intermolecular PK.

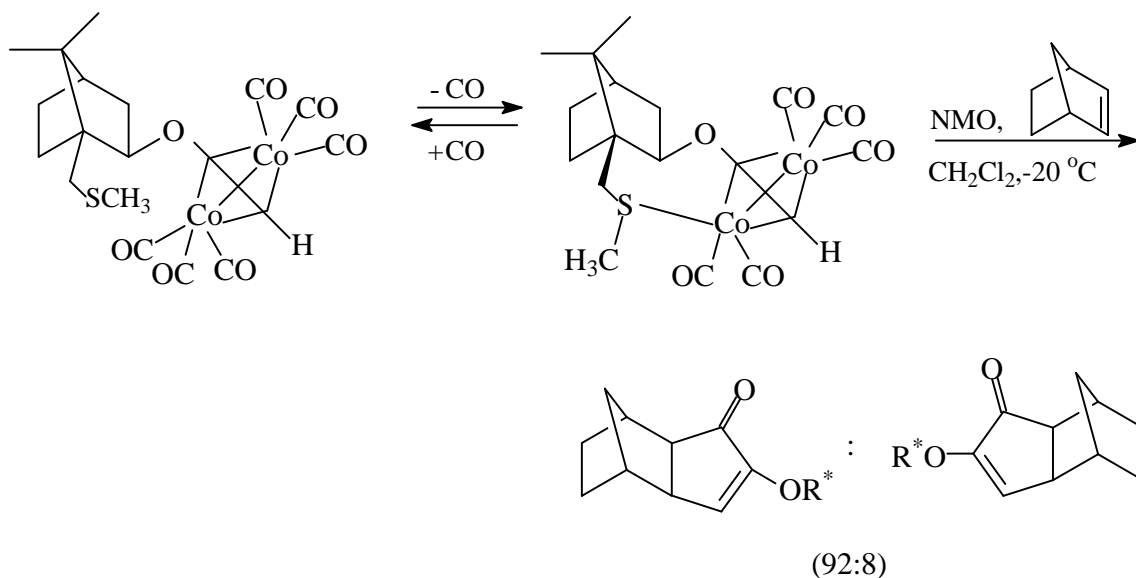
El resultado estereoquímico se explica en base a la poca movilidad conformacional del grupo carboxilo en el complejo hexacarbonildicobalto. Reemplazando la unión del ester en los 2-alquinoatos quirales ( $RC\equiv CO_2R^*$ ) por un enlace amida menos móvil, se obtuvo una mayor estereoselectividad del producto **9a** (**Esquema 24**).



Esquema 24

Montenegro,<sup>63</sup> examinó al compuesto 10-metiltoisoborneol como un controlador quiral, el cual contiene un grupo capaz de interactuar con el metal a lo largo de la reacción y así potencialmente mejorar la diastereoselección de la reacción.

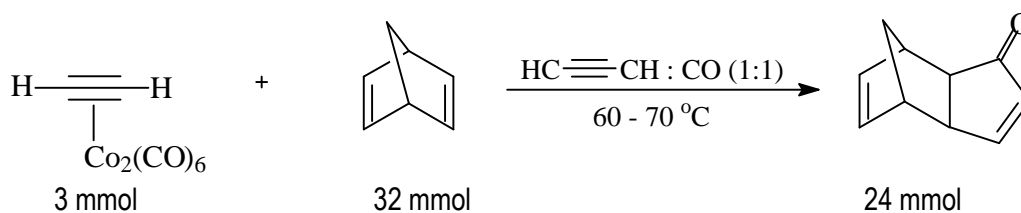
Empleando un auxiliar quiral que podría permitir una transferencia eficaz de la quiralidad del fragmento  $\text{C}_2\text{CO}_2$  y encontró que internamente el complejo pentacarbonil dicobalto es muy reactivo a baja temperatura produciendo ciclopentenonas, en alto rendimiento y con alta proporción diastereomérica (92:8). En la reacción con norborneno en diclorometano a  $-20^\circ\text{C}$ , el mejor resultado que se obtuvo fue del 77 % (**Esquema 25**).



Esquema 25

## 7.- Versión catalítica

En los años noventa, la versión catalítica de esta ciclización era un sueño para los químicos involucrados en esta área. En las primeras investigaciones Pauson y Khand<sup>33</sup> realizaron una reacción catalítica con octacarbonildicobalto para obtener ciclopentenona (**Esquema 26**).



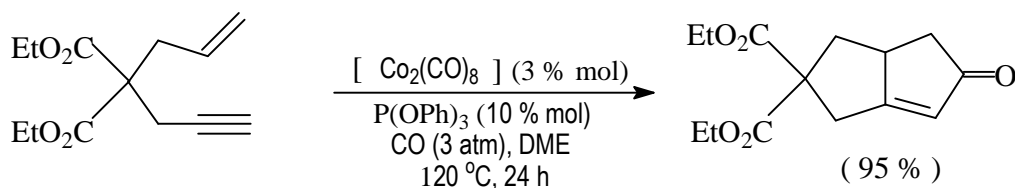
Esquema 26

En los primeros trabajos realizados con alquinos gaseosos se sugirió que el proceso podría llevarse mediante la agitación de una mezcla de alqueno y 10 % molar de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  en un disolvente

inerte bajo una atmósfera de alquino/CO en relación 1:1. El éxito de estas reacciones depende del continuo abastecimiento de un exceso de alquino, el cual atrapa y recicla los fragmentos activos conteniendo cobalto. Durante los 1970-1980s varios químicos intentaron la reacción catalítica usando hexacarbonildicobalto, pero no obtuvieron mejores resultados que Pauson y Khand<sup>15</sup>.

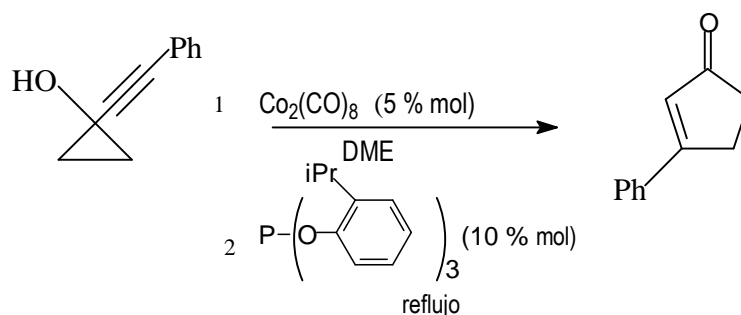
Recientes avances importantes de la reacción catalítica<sup>21,22,29,67,68</sup> se dieron en los años noventa. Hoy en día la reacción catalítica PK tiene una amplia aplicación en reacciones intermoleculares que involucran etileno y alquenos tensionados, (alquenos reactivos como el norbornadieno y norborneno) con 1-alquinos o acetileno y CO. También se ha reportado la reacción intramolecular utilizando varios eninos como sustratos.<sup>21</sup>

Se ha sugerido<sup>25,69</sup> que el impedimento principal de la catálisis térmica en la reacción PK es la formación de cúmulos metálicos o especies de carbonilo de cobalto (0) inactivas. Por ejemplo a 50 °C,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  se convierte en  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  que es inactivo hacia sustratos de alquino. Por esta razón, se han agregado ligantes de fosfito y fosfina para inhibir la formación de especies inactivas de cobalto. Jeong<sup>68</sup> reportó una conversión catalítica de eninos en ciclopentenonas empleando fosfitos como coligantes. La adición de fosfitos es bastante útil para la reacción intramolecular PK. Sin embargo, no tienen reactividad catalítica en la reacción intermolecular PK (**Esquema 27**).



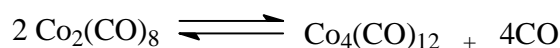
**Esquema 27**

Iwasawa<sup>70</sup> reportó la conversión catalítica de 1(1-alquini)ciclopropanol a 2-ciclopentenona empleando  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  con trifenilfosfito como coligante según el (**Esquema 28**):



Esquema 28

Una manera alternativa de prevenir la formación de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  es utilizar una presión elevada de CO. Bor<sup>71</sup> investigó sobre la cinética y termodinámica del equilibrio entre  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  en hexano bajo presión de CO. Estudió la constante de equilibrio de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ - $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  bajo presiones parciales de CO a diferentes temperaturas. La constante de equilibrio fue definida mediante la ecuación química:



$$K_P = [\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]\text{PCO}^4 / [\text{Co}_2(\text{CO})_8]^2$$

$$\text{Log } K_P = 21.84 - 6455/T \quad (K_P \text{ en } \text{bar}^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$$

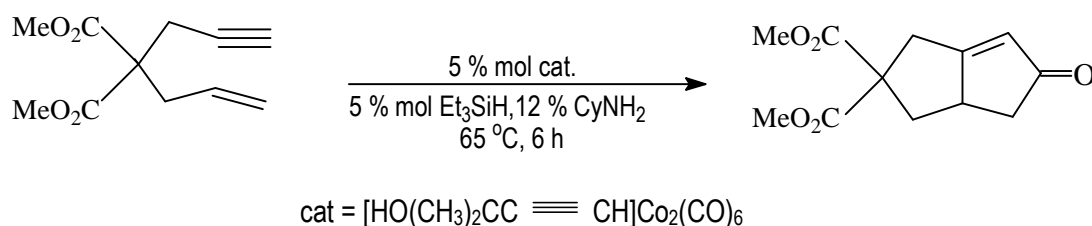
Cuando la presión de CO es bastante alta,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  es la especie predominante incluso a temperaturas altas, deteniendo la formación de  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  permitiendo que la reacción sea catalizada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Ojima llevó a cabo la reacción PK utilizando  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  bajo condiciones de alta presión de CO y alta temperatura.<sup>25</sup> La reacción es catalítica y las condiciones óptimas de reacción fueron 150 °C bajo 10 atmósferas de CO. En la práctica, el límite inferior de temperatura de reacción es aproximadamente 60-80 °C, no investigaron el límite superior por que en la mayoría de los casos la temperatura de 150 °C era suficiente para llevar a cabo la reacción con



buenos rendimientos (80-97 %), en donde el exceso enantiomérico o diastereoisomérico depende de los sustratos empleados. El límite más bajo de presión de CO parece depender del sustrato, pero en general a menos de 5 atm de CO la reacción no procedió.<sup>25</sup>

El alcance de esta reacción se ha examinado con varios sustratos en la ciclización intermolecular e intramolecular. El sistema catalítico es eficaz para alquinos terminales que tienen como sustituyentes: aril, alquil, alcohol y alquenos. Con un diino terminal, la reacción dio como producto la bicicloptenona. El sistema catalítico es bastante eficaz con norbornadieno y/o norborneno, pero no con ciclopenteno. En uno de los casos con norborneno, se necesitaron largos tiempos de reacción para que sea completa, probablemente la mayor reactividad del norbornadieno es debida a las interacciones de los orbitales  $\pi$  entre los dos dobles enlaces.

Belanger<sup>72</sup> encontró que algunos complejos alquino- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  pueden servir como fuente de un catalizador activo para la ciclización-carbonilación del enino, utilizaron una serie de complejos alquino- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  en combinación de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  como sustituto en la reacción catalítica PK. La reacción procede a temperatura de reacción relativamente baja 60-70 °C, bajo una atmósfera de presión de CO y  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  de alta pureza, lo cual puede ser una desventaja experimental para la síntesis de la ciclopentenona (**Esquema 29**).

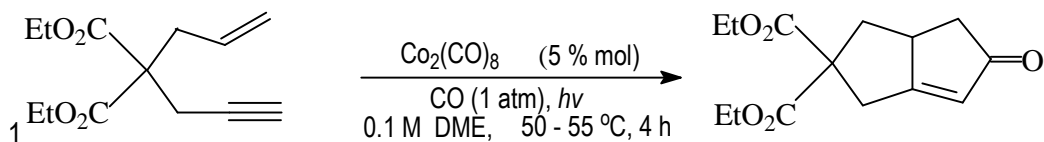


Esquema 29

Lee,<sup>31,73</sup> reportó dos complejos de cobalto que mostraron actividad catalítica hacia la ciclización intramolecular e intermolecular. Este proceso consiste en introducir  $\text{Co}(\text{acac})_2$  con/sin  $\text{NaBH}_4$ <sup>31</sup> ó 1,5 - ciclooctadieno(indenil)-cobalto (I)<sup>73</sup> como un nuevo sistema de catálisis, bajo condiciones suaves, para dar como producto ciclopentenonas con buenos rendimientos. Estos estudios sugieren que un sistema pudiera ser catalítico si se lleva a cabo *in situ* la generación de cobalto de bajo estado de oxidación, el cual podría reaccionar con CO disponible para formar el complejo de carbonilo de cobalto, entonces el precursor catalítico sería  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , por consiguiente los sistemas que pueden generar  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  *in situ* podrían ser utilizados como catalizadores.

Recientemente, Lakshmi<sup>74</sup> informó que el complejo alquino- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$  se forma rápidamente a través de la reducción de  $\text{CoBr}_2$  con Zn en THF o  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  t-BuOH en presencia de alquinos con monóxido de carbono burbujeado a temperatura ambiente. Encontrando que la generación *in situ* de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  por la reducción de una sal de cobalto en presencia de CO, es necesaria para la formación del complejo alquino- $\text{Co}_2(\text{CO})_6$ . No obstante, no se dieron cuenta de que una alta presión de CO puede generar continuamente  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  y la reacción puede ser catalítica.

Pagenkopf<sup>75</sup> reportó la promoción fotoquímica de la reacción intramolecular de PK<sup>73</sup> para sintetizar ciclopentenona con un rendimiento de 93%, utilizando una alta intensidad de luz visible a una temperatura de 50-55 °C bajo 1 atmósfera de CO, consiguiendo así la reacción catalítica intramolecular PK (**Esquema 30**):



Esquema 30

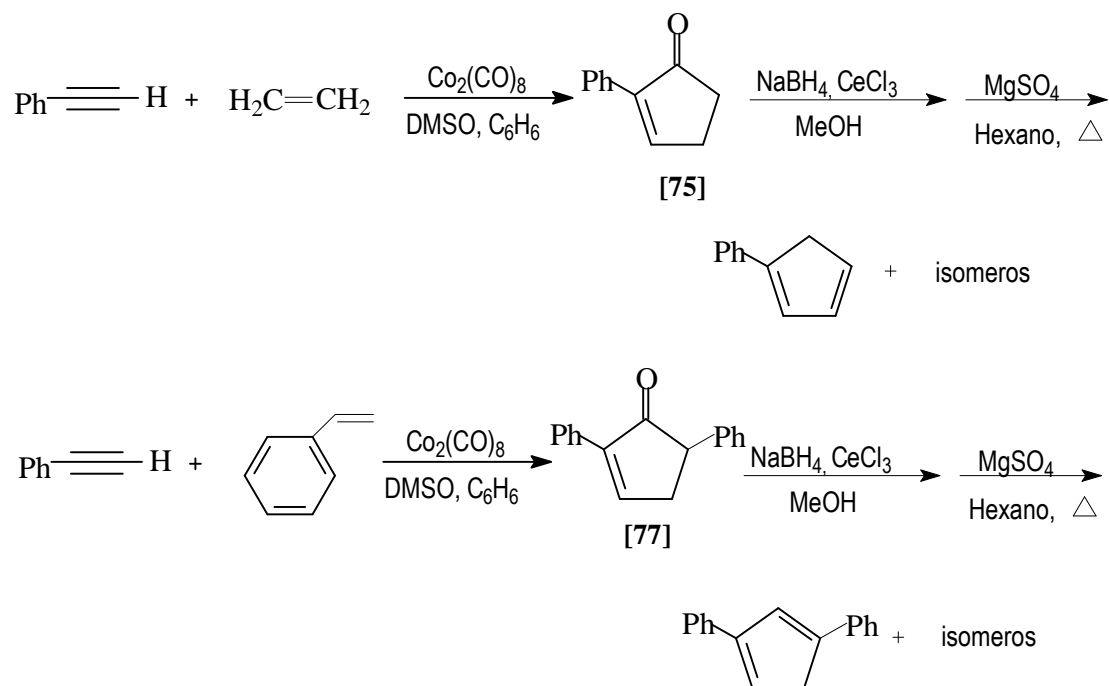
Los promotores TMO y DMSO aceleran la reacción estequiométrica de PK. Se ha sugerido que estos reactivos funcionan vía remoción oxidativa de CO, manteniendo un sitio de coordinación vacío para la complejación del alqueno. De la misma manera, Pagenkopf se percató que varios complejos carbonil-metálicos sufren la disociación fotoinducida de CO facilitando la reacción catalítica de PK. Determinaron que la pureza de  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , la selección de una fuente apropiada de luz y la temperatura de reacción ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ), eran factores importantes para que se lleven a cabo las reacciones catalíticas con éxito, sin embargo esta promoción fotoquímica está limitada a la reacción intramolecular de PK.

## **8.- Aplicaciones sintéticas de la reacción**

La reacción de Pauson-Khand se ha usado como una herramienta importante en numerosas síntesis orgánicas.<sup>16</sup> Sin embargo el empleo de los productos de la reacción PK en la síntesis de otros compuestos organometálicos no ha tenido mucha trascendencia. Una de las aplicaciones de los productos PK es la síntesis de ligantes ciclopentadienil y fulvaleno.

Los complejos bis o tris ciclopentadienil metálicos, están entre los más populares en la química organometálica y se han sintetizado a partir de varios métodos. Uno de ellos es preparar el compuesto ciclopentadienil-metálico a partir de ciclopentenona como material inicial.<sup>76</sup>

Los complejos ciclopentadienil sustituidos difieren mucho de los complejos no sustituidos, en su reactividad, estructura y propiedades físicas.<sup>77</sup> Para sintetizar el ligando ciclopentadienil apropiado se producen ciclopentenonas en alto rendimiento (90 %), mediante la reacción intermolecular PK entre fenilacetileno y alquenos como: etileno y estireno (**Esquema 31**):



Esquema 31

A continuación se muestran algunos compuestos organometálicos (**Figura 7**) que se han sintetizado a partir de ciclopentenonas. Todos ellos son compuestos mono, bi, o polimetálicos conectados por ligantes fenil-ciclopentadienil o 1,3-difenilciclopentadienil.

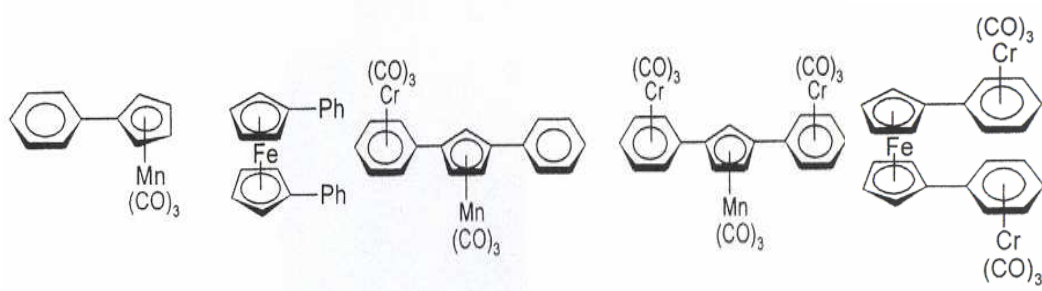
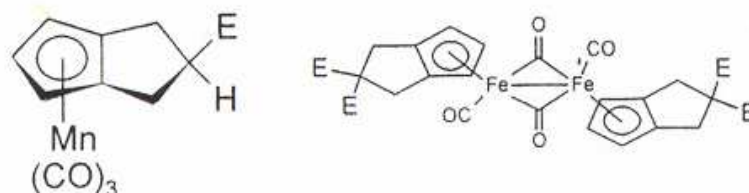


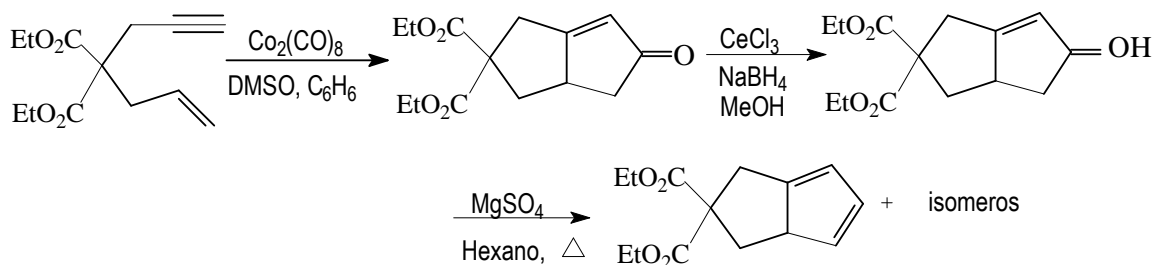
Figura 7. Compuestos organometálicos sintetizados a partir de ciclopentenonas

Enseguida se muestra otro tipo de complejos metálicos, en donde el metal puede ser: cromo, manganeso y hierro, en tanto que el ligante es de tipo fulvaleno (**Figura 8**).<sup>78</sup>



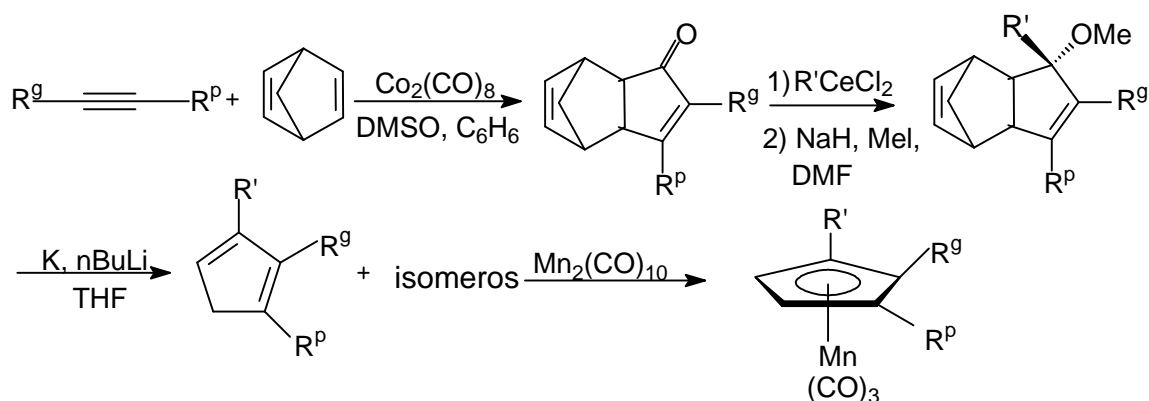
**Figura 8.** Complejos metálicos sintetizados a partir de ciclopentenonas.

En la ecuación se muestra la reacción intramolecular PK del  $\alpha,\omega$ -enino para sintetizar el ligante biciclo pentadienilo (**Esquema 32**).<sup>79</sup>



**Esquema 32**

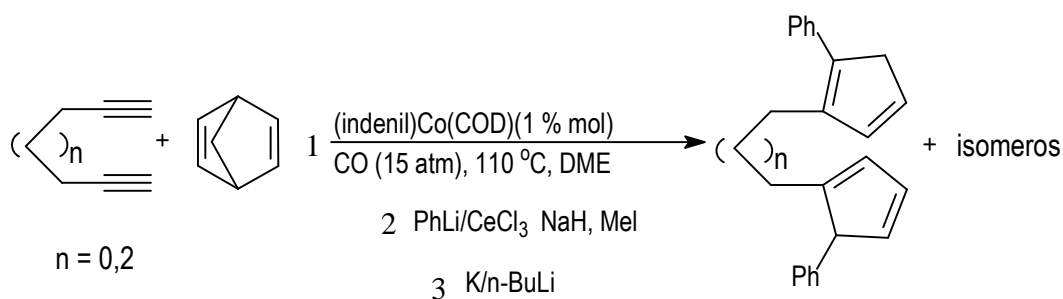
El método es útil para la preparación de ligantes ciclopentadienil 1,2-disustituidos o 1,2,3-trisustituidos vía la reacción retro Diels-Alder de los productos de reacción intermolecular PK (**Esquema 33**).<sup>80</sup>



Esquema 33

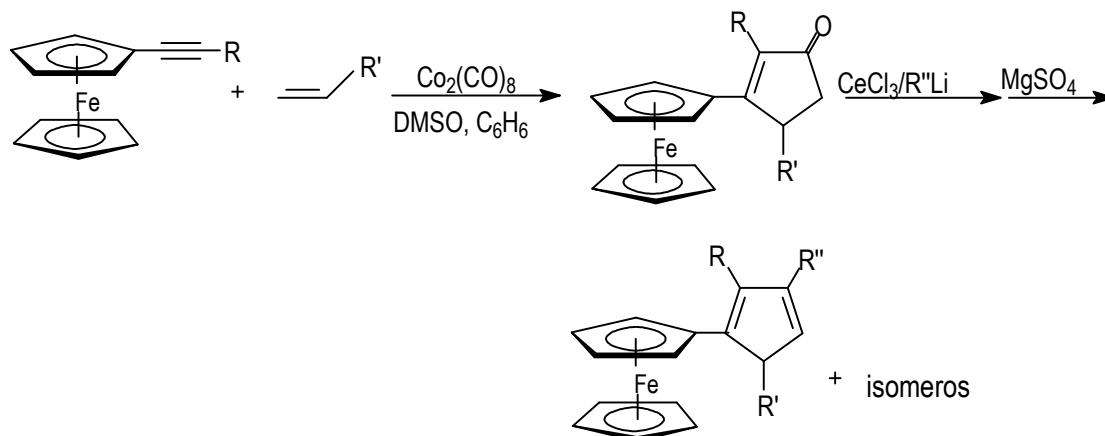
La reacción retro Diels-Alder del producto de reacción PK con potasio y *n*-BuLi se realizó a temperatura ambiente durante 2-3 hrs. La presencia de un grupo fenilo es requerida para la reacción retro Diels-Alder. El compuesto organometálico fue producto de la metalación de ciclopentadieno con  $Mn_2(CO)_{10}$ .

El tratamiento de 1,7-octadieno o 1,5-hexadieno con norbornadieno en presencia de (indenil)Co(COD) dio la correspondiente ciclopentenona, que se transforma en un ligando ansa-ciclopentadienil (**Esquema 34**).



Esquema 34

En el (Esquema 35) se muestra la síntesis de un derivado sustituido ferrocenil ciclopentadienilo, empleando la reacción intermolecular PK entre etinilferroceno y etileno o propileno en presencia de DMSO como promotor.



Esquema 35

Enseguida se muestran compuestos que se han preparado a partir de sustitutos ferrocenil ciclopentenona producidos a partir de la serie de reacciones anteriores (Figura 9).

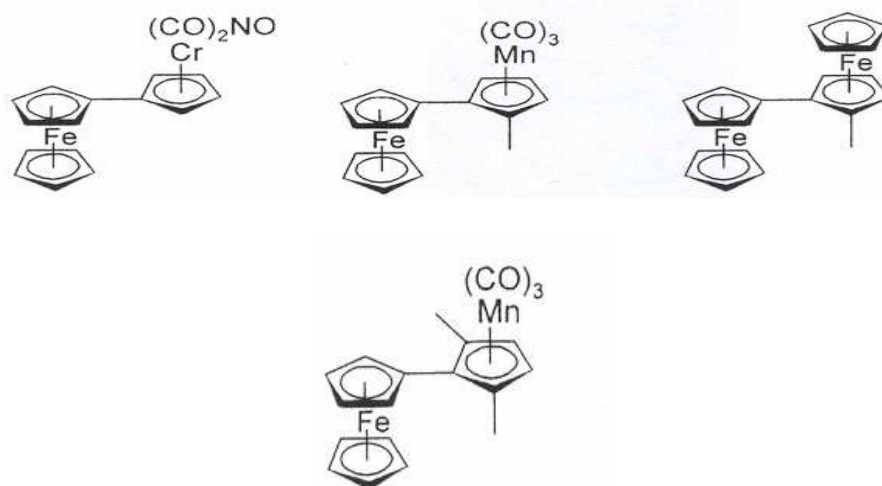
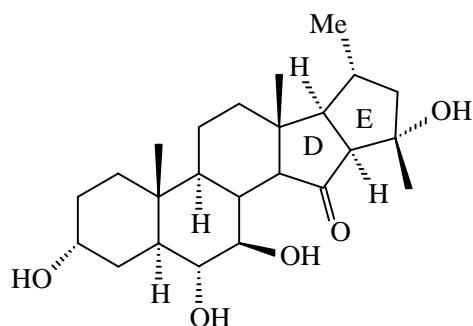


Figura 9. Compuestos sintetizados a partir de alquinilferrocenos

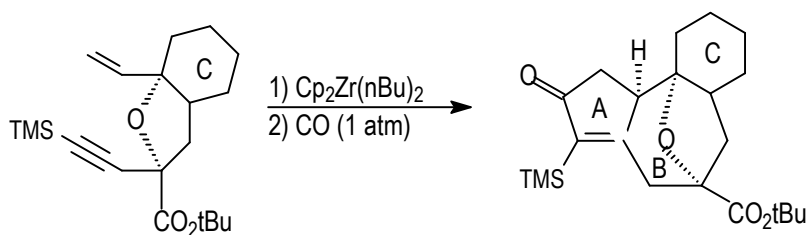
Los ejemplos anteriores demuestran la importancia que tiene la reacción PK para la síntesis de derivados tipo ciclopentadienilo, los cuales son utilizados como materia inicial en la preparación de diversos tipos de compuestos organometálicos.

Adicionalmente muchos productos naturales incorporan el anillo de ciclopentano como una de sus características estructurales. Siendo la reacción PK una vía sencilla para la síntesis de ciclopentenonas, se han estudiado una variedad de aproximaciones dirigidas hacia la síntesis de productos naturales, algunos ejemplos son los siguientes:

Krafft<sup>82</sup> ha utilizado la reacción PK para formar los anillos D/E del esteroide xestobergsterol, el cual está formado por cinco anillos.<sup>81</sup>



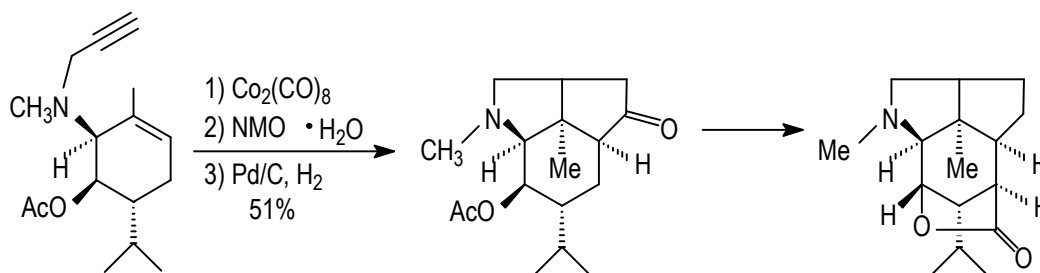
Wender<sup>83</sup> utilizó una ciclización intramolecular promovida por zirconio para desarrollar el sistema cíclico A/B del esqueleto estructural de tigliano y dafnano, sin embargo el rendimiento es bajo 29 % (**Esquema 36**):



**Esquema 36**



Empleando una aproximación similar, Cassayre y Zard<sup>84</sup> exitosamente completaron una síntesis asimétrica de (-)-dendrobina, colocando las características estereoquímicas del tricyclo mediante una cicloadición PK (**Esquema 37**).



**Esquema 37**

Otras aplicaciones similares se observan en la síntesis de compuestos como: Hirsuteno,<sup>59</sup> Prostaglandina  $\text{PGA}_2$ ,<sup>83</sup> Brefeldin A,<sup>85</sup> etc.

Mediante los ejemplos citados se puede observar claramente que la reacción PK permite un rápido aumento en la complejidad estructural de un compuesto a partir de compuestos iniciales de estructura relativamente simple. Además con el desarrollo de metodologías catalíticas y asimétricas, la reacción continuará siendo una herramienta importante dentro del campo de la síntesis orgánica.

### *III. SECCIÓN EXPERIMENTAL*

---

---

### ***III.- Sección Experimental***

#### **1.- Materiales y Reactivos**

##### **A. Materiales**

- \* Columna cromatográfica de vidrio
- \* Embudo Buschner
- \* Embudo de cristal
- \* Espátula
- \* Jeringas hipodérmicas 2, 10 y 20 mL
- \* Matraces erlenmeyer 25, 50 y 250 mL
- \* Matraz Kitazato
- \* Matraz redondo
- \* Parrilla de agitación
- \* Termómetro
- \* Tubos de Schlenk 50, 100 y 250 mL
- \* Vaso de precipitados de 500 mL

##### **B. Reactivos**

- \* Alúmina (Merck)
- \* Benzofenona (Aldrich)
- \* Bicarbonato de sodio anhidro (Aldrich)
- \* 2-Ciclohexen-1-ona (Aldrich)
- \* Diclorometano (Mallinckrodt)
- \* Difenilacetileno (Aldrich)

- \* 3,4-Dihidro-2H-pirano (Aldrich)
- \* Estireno (Aldrich)
- \* Fenilacetileno (Aldrich)
- \* 1-Hexino (Aldrich)
- \* Hidróxido de potasio (Aldrich)
- \* Monóxido de carbono (Aga-gas)
- \* Nitrógeno (Aga-gas)
- \* Norborneno (Aldrich)
- \* Octacarbonildicobalto (Strem Chemical)
- \* Sodio metálico (Merck)
- \* Tetrahidrofurano (Merck)
- \* Trifenilfosfina (Aldrich)
- \* Trifenilfosfito (Aldrich)
- \* 4-Vinil-1-ciclohexeno (Aldrich)

## **2.- Descripción de equipo**

### **a) Equipo instrumental para la caracterización de los productos**

Los espectros de Infrarrojo IR se obtuvieron en un espectrofotómetro Nicolet 5SX empleando técnica de pastilla de KBr y en solución, (**Figura 10**).



**Figura 10.** Espectrofotómetro de Infrarrojo Nicolet 4712D.

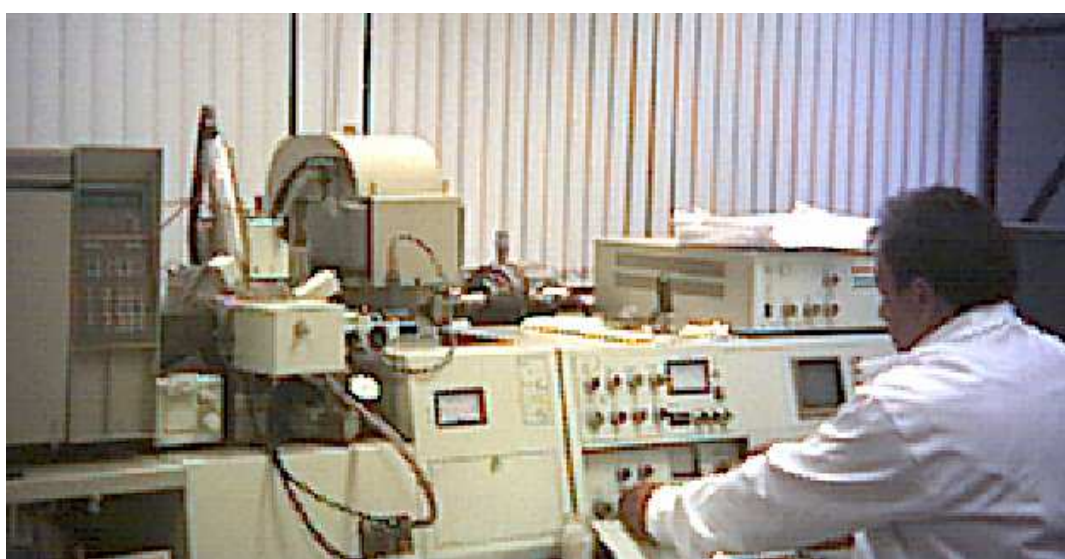
Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN- $^1\text{H}$ ) a 300 MHz y de carbono (RMN- $^{13}\text{C}$ ) a 75.4 MHz se determinaron en un espectrómetro JEOL (**Figura 11**).



**Figura 11.** Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear Jeol 300 MHz.

Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están dados en partes por millón (ppm) empleando Tetrametilsilano (TMS) como referencia interna y Cloroformo Deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como disolvente.

Los espectros de Masas se obtuvieron de un equipo Hewlett Packard 5895B GC-MS, equipado con una columna 25 m X 0.3 mm, empacada con 5% de fenil silicona, empleando la técnica de impacto electrónico (IE) (70eV: m/z, Intensidad Relativa) (**Figura 12**).



**Figura 12.** Espectrómetro de Masas Hewlett Packard 5895B.

La cuantificación de los productos se llevó a cabo utilizando un cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5890 equipado con una columna 20m X 0.2mm empacada con carbowax 20M (**Figura 13**).



**Figura 13.** Cromatógrafo de gases marca Hewlett Packard modelo 5890

### 3.- Técnicas experimentales

#### a) Purificación de Tetrahidrofurano (THF)

El THF se pasa a través de una columna empacada con alúmina recibiendo en un matraz de pera de 2000 mL, enseguida se somete a reflujo en presencia de KOH bajo corriente de  $N_2$  por 48 hrs., una vez transcurrido este tiempo, el disolvente se recupera por ebullición y posterior condensación en un colector, del cual es separado mediante una jeringa hipodérmica y trasladado a otro matraz donde se agrega  $Na_2CO_3$  anhidro agitando la solución, la sal se elimina por decantación. Finalmente, se le adiciona sodio metálico y benzofenona como indicador. El matraz se coloca nuevamente a reflujo bajo corriente de nitrógeno. El disolvente se recupera en un condensador, equipado con una llave de teflón, y se saca a partir de esta última etapa de purificación mediante una jeringa cada vez que va a ser utilizado<sup>86</sup> (Figura 14).



**Figura 14.** Sistema de purificación del THF

### **b) Síntesis de catalizadores**

Preparación de los complejos  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ .

Se disolvió octacarbonildicobalto (0) 1g, (2.92 mM) en 40 mL de THF previamente purificado en atmósfera inerte. Se agregó lentamente trifenilfosfina, 1.53 g, (5.84 mM) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 8 hrs. Al término la solución fue filtrada y el sólido rojo obtenido se lavo con n-hexano y después con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El producto  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  es un sólido estable el cual funde con descomposición en aproximadamente  $70^\circ\text{C}$  del que se obtuvieron 2.16 g, (2.6 mM) con un rendimiento del 89.04 %.

Se realizo similar procedimiento en la preparación de  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ , en este caso octacarbonildicobalto (0) 1g, (2.92 mM) se combinó con trifenilfosfito 1.81g, (5.84 mM). Después de remover el disolvente a presión reducida se obtuvo un sólido rojo brillante con un peso de 1.89 g. (2.08 mM) y un rendimiento del 71.23 % el cual funde con descomposición en aproximadamente



70°C. Solo en estas reacciones, debido a que el  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  es sumamente sensible a las condiciones atmosféricas, las manipulaciones se realizaron bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  usando una línea de vacío y técnicas de Schlenck,<sup>87,88</sup> (Figura 15). Ambos complejos pueden ser conservados en condiciones ambientales durante tiempo prolongado (1 año).



Figura 15. Línea mixta vacío-nitrógeno

c) Técnica general de catálisis con la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  ó  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ .

Dentro de un reactor de alta presión se preparó una solución formada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  (47 mg,  $5.8 \times 10^{-2}$  mM) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ó en su caso  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ , enseguida se adicionó el alqueno (5 mM) y el alquino (5 mM). El reactor se cerró y presurizo con CO hasta la presión deseada. A continuación, se sumergió en un baño de aceite a la temperatura y el tiempo deseado, (Figura 16). Al terminar la reacción, el reactor se enfrió, se libero la presión y se abrió, la solución obtenida se

percoló a través de una columna empacada con alúmina y la solución resultante fue analizada por EM-(IE) acoplada a GC usando un equipo Hewlett Packard 5895B (GC-MS) y cuantificada por GC en un equipo Hewlett Packard 5890.

**d) Purificación de los productos**

La solución obtenida del reactor se concentro y enseguida se soporto sobre silica gel. Este sólido se coloco en una columna cromatográfica de aproximadamente 30 cm de largo empacada con alúmina, utilizando como eluyentes: hexano (100%), hexano – acetato de etilo (50-50 v/v), acetato de etilo (100%), acetato de etilo – CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50-50 v/v), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100%). El disolvente que eluyo la mayor cantidad de compuestos fue la combinación hexano – acetato de etilo (50-50 v/v). A continuación se realizo una nueva separación concentrando y soportando esta fracción con silica gel, las mezclas empleadas fueron:

	Hexano (%)	Acetato de etilo (%)
A	95	5
B	90	10
C	85	15
D	80	20
E	75	25
F	70	30
G	65	35
H	60	40

Se les etiqueto de A a H, la solución resultante de cada fracción se dejo evaporar a temperatura ambiente produciéndose la cristalización del producto en A. En B y C se observo una pequeña precipitación del producto aunque la mayor parte fue en A. Los productos de

ciclocarbonilación obtenidos fueron caracterizados mediante las técnicas siguientes: espectrofotometría de infrarrojo, espectrometría de masas, resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y difracción de rayos X.



**Figura 16.** Reacción de catálisis en proceso

e) Sustratos empleados (norborneno y otros de estructura relativamente rígida con fenilacetileno y 1-hexino)

▪ Con el complejo:  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$ .

➤ NORBORNENO

Dentro de un reactor Parr modelo 4712 se preparó una solución formada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg, ( $5.8 \times 10^{-2}$  mM) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , enseguida se adicionó norborneno 470 mg, (5 mM) y fenilacetileno 0.6 mL, (5 mM). Se continúa la técnica general. La reacción, debido a la especie catalítica utilizada, no requiere el uso de la línea mixta vacío-nitrógeno. Se realizaron pruebas tanto con fenilacetileno como con otros alquinos, y dos pruebas más con el catalizador  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  utilizando la línea mixta vacío-nitrógeno, a continuación se muestra la **Tabla 4** con las condiciones de cada prueba.

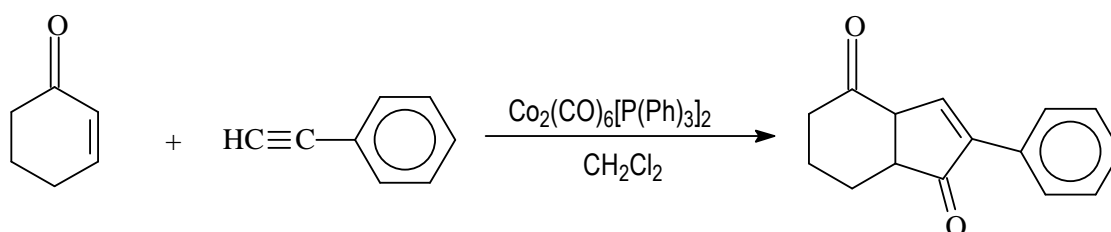
**Tabla 4** Reacción de Pauson-Khand catalizada por las especies  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , empleando como sustratos alquinos terminales e internos.

R	SUSTRATOS		CATALIZADOR	PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO				
1	norborneno	fenilacetileno	$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$	400	2	150
2	norborneno	1-hexino	$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$	400	2	150
3	norborneno	difenilacetileno	$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$	400	2	150
4	norborneno	2-hexino	$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$	400	2	150
5	norborneno	fenilacetileno	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	400	2	150
6	norborneno	1-hexino	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	400	2	150

Condiciones experimentales: Alquino (fenilacetileno 0.6 mL; 1-hexino 0.6 mL; difenilacetileno 890 mg; 2-hexino 0.6 mL) norborneno 470 mg, catalizador ( $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg;  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  20 mg;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

## ➤ 2-CICLOHEXEN-1-ONA

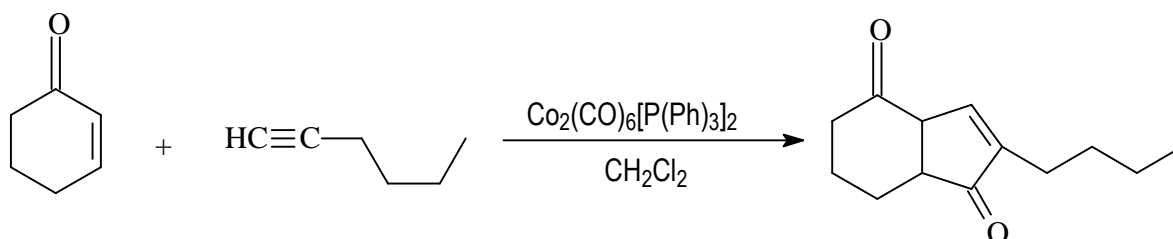
Dentro de un reactor Parr se preparó una solución formada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg, ( $5.8 \times 10^{-2}$  mM) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , enseguida se adicionó 2-ciclohexen-1-ona 0.5 mL, (5 mM) y fenilacetileno 0.6 mL, (5 mM). Se continúa la técnica general. Se realizaron pruebas tanto con fenilacetileno como con 1-hexino, a continuación se muestran las **Tablas 5 y 6** con las condiciones de cada prueba.



**Tabla 5** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  empleando como sustrato fenilacetileno.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA ( $^{\circ}\text{C}$ )
	ALQUENO	ALQUINO			
7	2-ciclohexen-1-ona	fenilacetileno	400	2	150
8	2-ciclohexen-1-ona	fenilacetileno	400	4	150
9	2-ciclohexen-1-ona	fenilacetileno	400	24	150
10	2-ciclohexen-1-ona	fenilacetileno	400	48	150
11	2-ciclohexen-1-ona	fenilacetileno	600	24	100
12	2-ciclohexen-1-ona	fenilacetileno	600	48	150

Condiciones experimentales: fenilacetileno 0.6 mL, 2-ciclohexen-1-ona 0.5 mL,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.



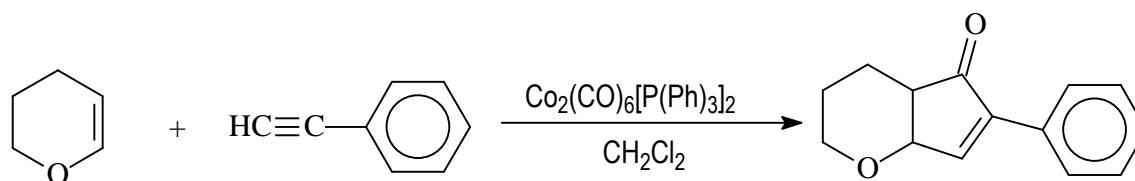
**Tabla 6** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  empleando como sustrato 1-hexino.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO			
13	2-ciclohexen-1-ona	1-hexino	400	2	150
14	2-ciclohexen-1-ona	1-hexino	400	24	150
15	2-ciclohexen-1-ona	1-hexino	400	48	150
16	2-ciclohexen-1-ona	1-hexino	600	28	100
17	2-ciclohexen-1-ona	1-hexino	600	48	150

Condiciones experimentales: 1-hexino 0.6 mL, 2-ciclohexen-1-ona 0.5 mL,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

#### ➤ 3,4 DIHIDRO-2H-PIRANO

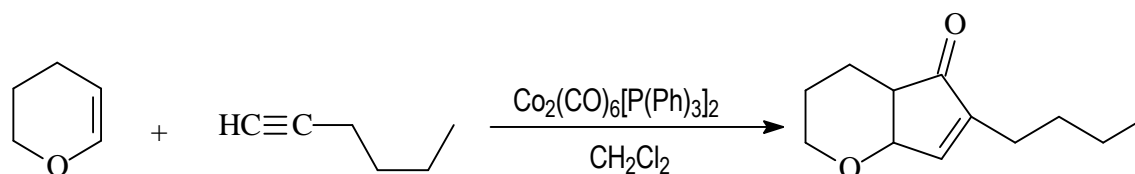
Dentro de un reactor Parr se preparó una solución formada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg, ( $5.8 \times 10^{-2}$  mM) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , enseguida se adicionó 3,4-dihidro-2H-pirano 0.5 mL, (5 mM) y fenilacetileno 0.6 mL, (5 mM). Se continua la técnica general. Se realizaron pruebas tanto con fenilacetileno como con 1-hexino. A continuación se muestran las **Tablas 7 y 8** con las condiciones de cada prueba.



**Tabla 7** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  empleando como sustrato fenilacetileno.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO			
18	3,4-dihidro-2H-pirano	fenilacetileno	400	2	150
19	3,4-dihidro-2H-pirano	fenilacetileno	400	24	150
20	3,4-dihidro-2H-pirano	fenilacetileno	600	24	150

Condiciones experimentales: fenilacetileno 0.6 mL, 3,4-dihidro-2H-pirano 0.5 mL,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.



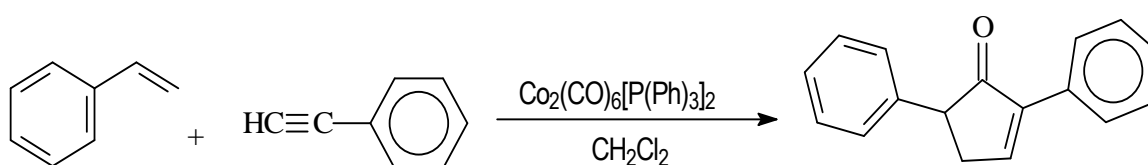
**Tabla 8** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  empleando como sustrato 1-hexino.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO			
21	3,4-dihidro-2H-pirano	1-hexino	400	2	150
22	3,4-dihidro-2H-pirano	1-hexino	400	24	150
23	3,4-dihidro-2H-pirano	1-hexino	600	24	150

Condiciones experimentales: 1-hexino 0.6 mL, 3,4-dihidro-2H-pirano 0.5 mL,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

## ➤ ESTIRENO

Dentro de un reactor Parr se preparó una solución formada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg, ( $5.8 \times 10^{-2}$  mM) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , enseguida se adicionó estireno 0.6 mL, (5 mM) y fenilacetileno 0.6 mL, (5 mM). Se continúa la técnica general. Se realizaron pruebas tanto con fenilacetileno como con 1-hexino. A continuación se muestran las **Tablas 9 y 10** con las condiciones de cada prueba.

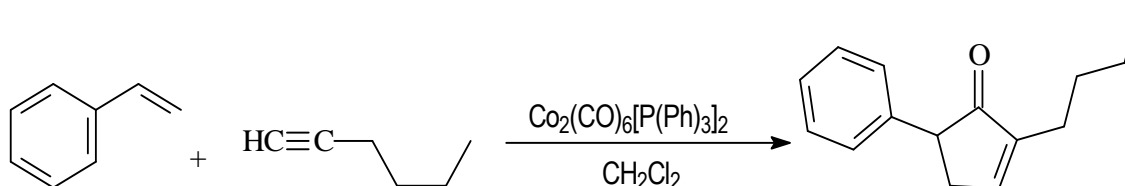


**Tabla 9** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  empleando como sustrato fenilacetileno.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO			
24	estireno	fenilacetileno	400	24	150
25	estireno	fenilacetileno	400	48	150
26	estireno	fenilacetileno	400	72	150
27	estireno	fenilacetileno	600	48	150
28	estireno	fenilacetileno	700	24	150

Condiciones experimentales: fenilacetileno 0.6 mL, estireno 0.6 mL,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.





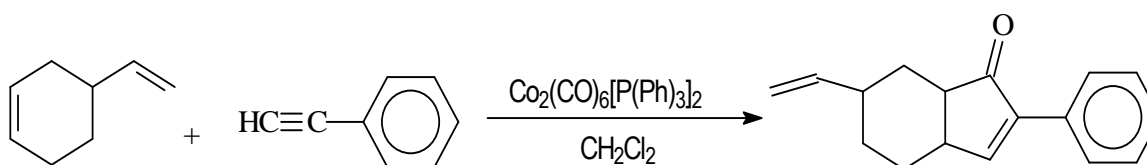
**Tabla 10** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  empleando como sustrato 1-hexino.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO			
29	estireno	1-hexino	400	24	150
30	estireno	1-hexino	400	48	150
31	estireno	1-hexino	400	72	150
32	estireno	1-hexino	600	24	150

Condiciones experimentales: 1-hexino 0.6 mL, estireno 0.6 mL,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

#### ➤ 4-VINIL-1-CICLOHEXENO

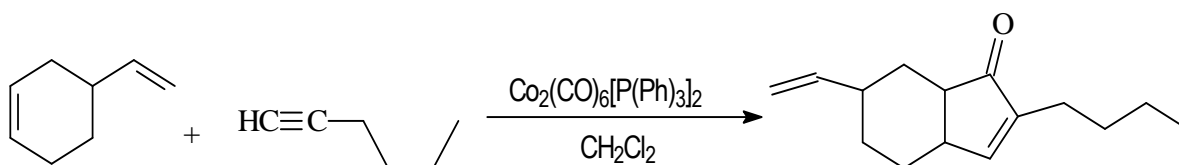
Dentro de un reactor Parr se preparó una solución formada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg, ( $5.8 \times 10^{-2}$  mM) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , enseguida se adicionó 4-vinil-1-ciclohexeno 0.7 mL, (5 mM) y fenilacetileno 0.6 mL, (5 mM). Se continua la técnica general. Se realizaron pruebas tanto con fenilacetileno como con 1-hexino. A continuación se muestran las **Tablas 11** y **12** con las condiciones de cada prueba.



**Tabla 11** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  empleando como sustrato fenilacetileno.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO			
33	4-vinil-1-ciclohexeno	fenilacetileno	400	2	150
34	4-vinil-1-ciclohexeno	fenilacetileno	400	4	150
35	4-vinil-1-ciclohexeno	fenilacetileno	400	36	120
36	4-vinil-1-ciclohexeno	fenilacetileno	600	48	100
37	4-vinil-1-ciclohexeno	fenilacetileno	600	48	125
38	4-vinil-1-ciclohexeno	fenilacetileno	600	24	150

Condiciones experimentales: fenilacetileno 0.6 mL, 4-vinil-1-ciclohexeno 0.7 mL,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

**Tabla 12** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  empleando como sustrato 1-hexino.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO			
39	4-vinil-1-ciclohexeno	1-hexino	400	2	150
40	4-vinil-1-ciclohexeno	1-hexino	400	36	120
41	4-vinil-1-ciclohexeno	1-hexino	600	48	100
42	4-vinil-1-ciclohexeno	1-hexino	600	48	125
43	4-vinil-1-ciclohexeno	1-hexino	600	24	150

Condiciones experimentales: 1-hexino 0.6 mL, 4-vinil-1-ciclohexeno 0.7 mL,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

▪ Con el complejo:  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ .

➤ NORBORNENO

Dentro de un reactor Parr se preparó una solución formada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  49 mg, ( $5.8 \times 10^{-2}$  mM) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , enseguida se adicionó norborneno 470 mg, (5 mM) y fenilacetileno 0.6 mL, (5 mM). Se continúa la técnica general. Se realizaron pruebas tanto con fenilacetileno como con 1-hexino, las **Tablas 13** y **14** muestran las condiciones de reacción de cada prueba.

**Tabla 13** Reacción de Pauson-Khand catalizada por las especies  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , empleando como sustratos alquinos terminales e internos.

R	SUSTRATOS		CATALIZADOR	PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO				
44	norborneno	fenilacetileno	$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	400	2	150
45	norborneno	1-hexino	$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	400	2	150
46	norborneno	difenilacetileno	$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	400	2	150
47	norborneno	2-hexino	$\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$	400	2	150
48	norborneno	fenilacetileno	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	400	2	100
49	norborneno	1-hexino	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	400	2	150

Condiciones experimentales: Alquino (fenilacetileno 0.6 mL; 1-hexino 0.6 mL; difenilacetileno 890 mg; 2-hexino 0.6 mL), norborneno 470 mg; catalizador ( $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  47 mg;  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  20 mg),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

**Tabla 14** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  empleando como sustrato 1-hexino.


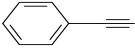

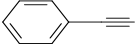
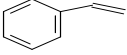
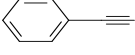
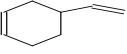
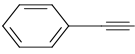
R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA ( $^{\circ}\text{C}$ )
	ALQUENO	ALQUINO			
50	norborneno	1-hexino	400	2	150
51	norborneno	1-hexino	400	6	150
52	norborneno	1-hexino	400	24	150
53	norborneno	1-hexino	800	6	150

Condiciones experimentales: 1-hexino 0.6 mL, norborneno 470 mg,  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  47 mg,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

➤ LAS DEMÁS OLEFINAS

Dentro de un reactor Parr se preparó una solución formada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  49 mg, ( $5.8 \times 10^{-2}$  mM) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , enseguida se adicionó el alqueno 0.5 mL, 5 mM) y fenilacetileno 0.6 mL, (5 mM). Se continúa la técnica general. **La tabla 15** muestra a continuación las condiciones de cada prueba.


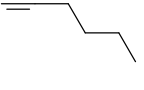

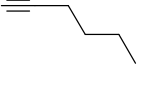
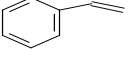
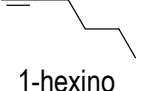
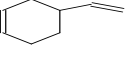
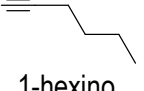
**Tabla 15** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  empleando como sustratos fenilacetileno y diferentes alquenos.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (° C)
	ALQUENO	ALQUINO			
	Estructura y nombre	Estructura y nombre			
54	 2-ciclohexen-1-ona	 fenilacetileno	400	24	150
55	 3,4-dihidro-2H-pirano	 fenilacetileno	400	4	150
56	 estireno	 fenilacetileno	400	4	150
57	 4-vinil-1-ciclohexeno	 fenilacetileno	400	4	150

Condiciones experimentales: fenilacetileno 0.6 mL; alqueno (2-ciclohexen-1-ona 0.5 mL; 3,4-dihidro-2H-pirano 0.5 mL; estireno 0.6 mL; 4-vinil-1-ciclohexeno 0.7 mL);  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  49mg;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

Dentro de un reactor Parr se preparó una solución formada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  49 mg, ( $5.8 \times 10^{-2}$  mM) en 5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , enseguida se adicionó el alqueno 0.5 mL, 5 mM) y 1-hexino 0.6 mL, (5 mM). Se continúa la técnica general. La **Tabla 16** muestra a continuación las condiciones de cada prueba.

**Tabla 16** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  empleando como sustratos 1-hexino y diferentes alquenos.

R	SUSTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMPERATURA (°C)
	ALQUENO	ALQUINO			
	Estructura y nombre	Estructura y nombre			
58	 2-ciclohexen-1-ona	 1-hexino	400	4	150
59	 3,4-dihidro-2H-pirano	 1-hexino	400	4	150
60	 estireno	 1-hexino	400	4	150
61	 4-vinil-1-ciclohexeno	 1-hexino	400	4	150

Condiciones experimentales: 1-hexino 0.6 mL; alqueno (2-ciclohexen-1-ona 0.5 mL; 3,4-dihidro-2H-pirano 0.5 mL; estireno 0.6 mL; 4-vinil-1-ciclohexeno 0.7 mL);  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  49 mg;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5 mL.

*IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE  
RESULTADOS*

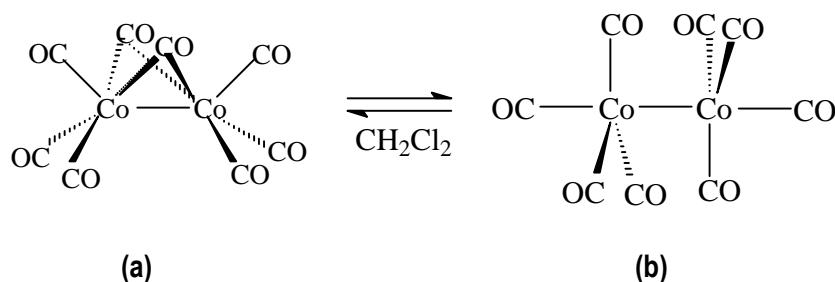
---

---

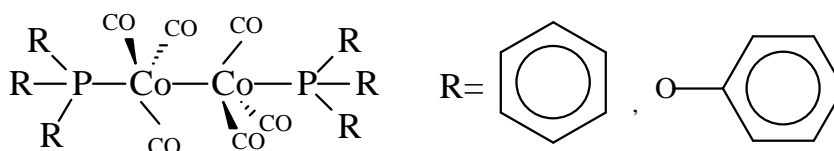
## IV. Resultados y análisis de resultados

### 1.- Especies catalíticas

El dicobalto octacarbonilo es un compuesto que en solución muestra el siguiente equilibrio:



En la que la estructura **b** solo muestra carbonilos terminales (axiales y ecuatoriales), en tanto que la estructura **a** exhibe 6 carbonilos terminales y 2 de tipo puente. El **espectro 1** de Infrarrojo (IR) que corresponde a este compuesto muestra bandas ubicadas en 2111, 2070 y 2041  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a los carbonilos terminales mientras que la señal ubicada en 1846  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los carbonilos de tipo puente.<sup>89</sup> Los complejos  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  **1** y  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  **2** poseen una gran estabilidad en condiciones ambientales. El espectro IR de ambos (**espectros 2 y 3**) mostró la ausencia de bandas que caracterizan la presencia de CO tipo puente, solo se observa una banda fuerte a 1946  $\text{cm}^{-1}$  en el caso de **1** y en 1968  $\text{cm}^{-1}$  en el caso de **2**, sugiriendo complejos con estructura simétrica los cuales tienen ambos ligantes fosfínicos en posición axial.






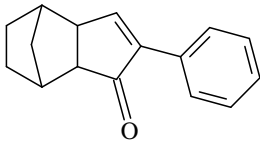

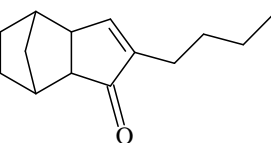

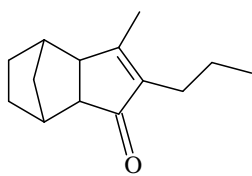


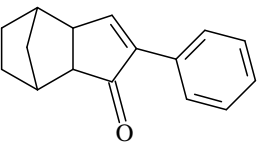

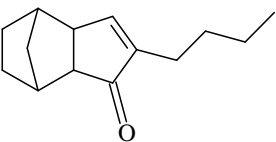
Además se determinó el espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  (**espectro 4**) para el complejo **2** disuelto en  $\text{CDCl}_3$  empleando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como referencia interna, este espectro exhibe una banda a campo bajo ubicada en 168 ppm comparada con las señales de  $\text{P}(\text{Ph})_3$  ubicada en 128 ppm y de  $\text{P}(\text{OPh})_3$  localizada en 138 ppm. El desplazamiento a campo bajo puede explicarse en función de la desprotección electrónica que sufre el átomo de azufre al compartir el par de electrones solitarios con el átomo metálico. El espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  para el complejo **1** no se determinó ya que este compuesto es completamente insoluble en disolventes deuterados comunes como:  $\text{CDCl}_3$ ,  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  y  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ .<sup>90</sup>

## **2.- Resultados de actividad catalítica**

A través de estas reacciones de catálisis fueron determinados y caracterizados dos productos: 4-fenil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona y 4-butil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona.

La **tabla 17** muestra la comparación de la actividad catalítica de los complejos **1** y **2** con el catalizador clásico  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  en la reacción intermolecular de Pauson-Khand empleando como sustrato norborneno en presencia de fenilacetileno y 1-hexino como alquinos terminales y de 2-hexino y difenilacetileno como alquinos internos. Se muestran mejores rendimientos del producto bicíclico cuando se utiliza el catalizador clásico en presencia de alquinos terminales. Sin embargo el uso de este catalizador requiere el empleo de técnicas especiales para mantener condiciones anaerobias y así evitar que se descomponga. De los catalizadores preformados, **1** y **2**, este último resulto ligeramente más activo pero al igual que el catalizador clásico, ambos generan reacciones completamente limpias y la ventaja es que no se requieren las técnicas anaerobias que son complicadas y mas laboriosas como con  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ . La reacción prácticamente no ocurre cuando se emplean alquinos internos.

**Tabla 17.** Reacción de PK catalizada por  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$ ;  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  o  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

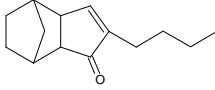

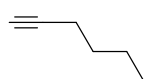

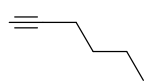

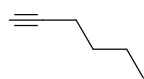

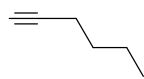
reacción <sup>b</sup>	alqueno	alquino	producto <sup>a</sup>	rendimiento %
1/44		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$		58.66/74.86
2/45		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$		62.85/73.51
3/47		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$		1.03/2.34
4/46		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	-----	-----
5		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$		96.19
6		$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_3\text{H}_7$		91.95

<sup>a</sup> Cond. Exp.: alquino (5mM), alqueno (5mM) y catalizador (0.05 mM), 27 CO atm, 150°C, 2h.

<sup>b</sup> Reacciones 1,2,3,4 efectuadas con (1); 44,45,46,47 con (2); 5,6 efectuadas con  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .

En la **tabla 18** se observa un estudio del efecto del tiempo de reacción sobre la formación del producto, en la que se determina que a medida que se aumenta el tiempo se incrementa el porcentaje de conversión y que la aparición de subproductos no es superior al 10 %. También se observa que al incrementar la presión del sistema (800 psi) la conversión aumenta pero en este caso se favorece la formación de un mayor porcentaje de subproductos 15 %.

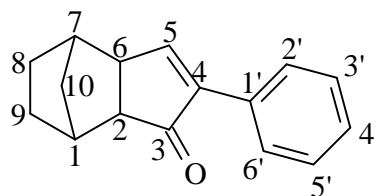
**Tabla 18** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie catalítica  $\text{Co}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$

R	SUSTRATOS		Presión CO (psi)	Tiempo (hrs)	Temp. (° C)	Rendimiento (%) 	Conversión total %
	Alqueno	Alquino					
50	 Norborneno	 1-hexino	400	2	150	<b>36.4</b>	<b>37.04</b>
51	 Norborneno	 1-hexino	400	6	150	<b>33.61</b>	<b>48.23</b>
52	 Norborneno	 1-hexino	400	24	150	<b>91.79</b>	<b>97.66</b>
53	 Norborneno	 1-hexino	800	6	150	<b>57.20</b>	<b>72.42</b>

Condiciones experimentales: 1-hexino 0.6 mL, norborneno 470 mg,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$  49mg, 5mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### 3.- Caracterización de los productos

► **4-fenil triclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona**



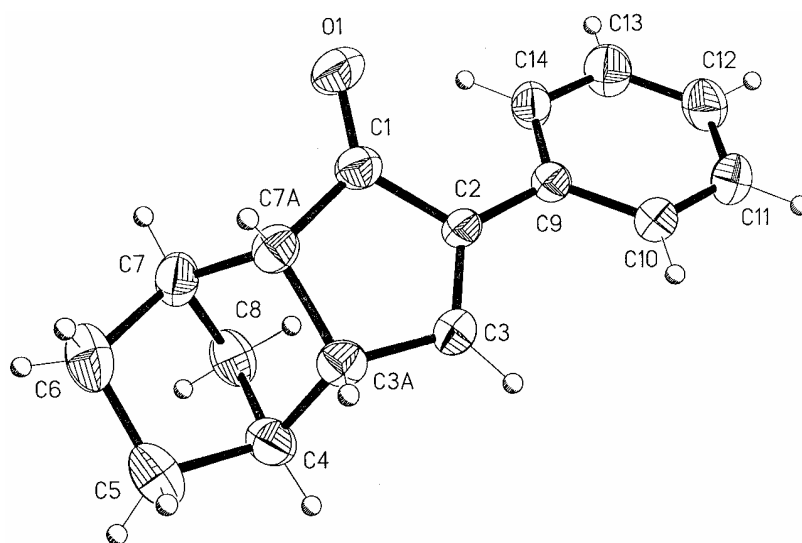
El compuesto es un sólido color blanco.

El **espectro 5** de IR, muestra una banda intensa en  $1698\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al grupo carbonilo, las señales que aparecen en  $2955$  y  $2872\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la vibración de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H alifáticos, las señales ubicadas en  $3056$  y  $3030\text{ cm}^{-1}$  se establecen para la vibración de tensión de los enlaces C-H aromáticos.<sup>91</sup>

El **espectro 6** de RMN  $^1\text{H}$ , muestra señales en dos regiones, una de ellas ubicada entre 7.0 y 8.0 ppm que corresponde a los protones aromáticos y al protón vinílico mientras que la región alifática se encuentra localizada entre 0.8 y 2.8 ppm. La señal ubicada en 7.68 corresponde a los protones *orto* del anillo aromático en tanto que la señal en 7.37 ppm se asigna a los protones *meta* y *para*. En esta región incrustada se encuentra la señal que corresponde al protón vinílico. Las señales asignadas para los protones exo H2 e H6 son los dobles de doble ubicados en 2.71-2.49 y 2.38-2.27 ppm respectivamente. La señal ubicada en 1.34 ppm corresponde a los protones cabeza de puente H1 e H7, mientras que los H8 e H9 muestran una señal múltiple compleja localizada entre 1.71-1.61, las señales dobles de doble ubicadas en 1.10 y 1.01 corresponde a los H10.

El **espectro 7** de  $^{13}\text{C}$  muestra una señal en 209 ppm que corresponde al grupo carbonilo y señales adicionales localizadas en 160, 146, 131, 128, 127, 127 ppm que pertenecen a los carbonos vinílicos y aromáticos. Las señales localizadas en la parte alta del espectro 54, 47, 39, 38, 31, 29 y 28 ppm corresponden a los carbonos alifáticos de la estructura bicíclica: C1, C2, C6, C7, C8, C9 y C10.<sup>92,93</sup>

La **figura 17** muestra el diagrama ORTEP de la estructura de Rayos X de 4-fenil triclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona. La estructura exhibe claramente la formación de los enlaces en posición endo en la estructura bicíclica, en tanto que los hidrógenos etiquetados como C7A y C3A se encuentran ubicados en posición exo.



**Figura 17.** Diagrama ORTEP de 4-fenil triciclo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>] 4-decaen-3-ona.

Las longitudes, ángulos de enlace y parámetros, determinados para esta estructura policíclica se muestran en las **Tablas 19, 20 y 21**.

**Tabla 19** Longitudes de enlace de 4-fenil triciclo[5.2.1.0<sup>2.6</sup>] 4-decaen-3-ona (Å)

O(1)-C(1)	1.219(2)	C(5)-C(6)	1.545(2)
C(1)-C(2)	1.468(2)	C(6)-C(7)	1.536(2)
C(1)-C(7A)	1.511(2)	C(7)-C(8)	1.522(2)
C(2)-C(3)	1.336(2)	C(7)-C(7A)	1.533(2)
C(2)-C(9)	1.475(2)	C(9)-C(14)	1.386(2)
C(3)-C(3A)	1.500(2)	C(9)-C(10)	1.391(2)
C(3A)-C(4)	1.544(2)	C(10)-C(11)	1.386(2)
C(3A)-C(7A)	1.545(2)	C(11)-C(12)	1.372(2)
C(4)-C(8)	1.529(2)	C(12)-C(13)	1.367(2)
C(4)-C(5)	1.537(2)	C(13)-C(14)	1.391(2)

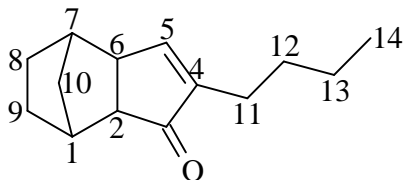
**Tabla 20.** Ángulos de enlace de 4-fenil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona (°).

O(1)-C(1)-C(2)	126.6(2)	C(8)-C(7)-C(7A)	101.69(16)
O(1)-C(1)-C(7A)	124.1(2)	C(8)-C(7)-C(6)	101.63(19)
C(2)-C(1)-C(7A)	109.32(18)	C(7A)-C(7)-C(6)	108.36(18)
C(3)-C(2)-C(1)	108.12(19)	C(1)-C(7A)-C(7)	113.32(17)
C(3)-C(2)-C(9)	126.59(19)	C(1)-C(7A)-C(3A)	104.56(16)
C(1)-C(2)-C(1)	125.28(19)	C(7)-C(7A)-C(3A)	103.15(17)
C(2)-C(3)-C(3A)	114.59(18)	C(7)-C(8)-C(4)	94.62(16)
C(3)-C(3A)-C(4)	114.33(17)	C(14)-C(9)-C(10)	117.9(2)
C(3)-C(3A)-C(7A)	103.33(17)	C(14)-C(9)-C(2)	120.8(2)
C(4)-C(3A)-C(7A)	103.04(17)	C(10)-C(9)-C(2)	121.3(2)
C(8)-C(4)-C(5)	101.62(18)	C(11)-C(10)-C(9)	120.7(2)
C(8)-C(4)-C(3A)	101.60(16)	C(12)-C(11)-C(10)	120.5(2)
C(5)-C(4)-C(3A)	107.34(18)	C(13)-C(12)-C(11)	119.6(2)
C(4)-C(5)-C(6)	103.09(18)	C(12)-C(13)-C(14)	120.4(2)
C(7)-C(6)-C(5)	103.16(18)	C(9)-C(14)-C(13)	120.8(2)

**Tabla 21.** Datos de la estructura cristalina de la 4-fenil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona.

Formula empírica	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O	
Peso molecular	224.29	
Temperatura	294(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	monoclínico	
Grupo espacial	P21/c	
Dimensiones de la celda	a = 6.5415(8) Å	α = 90°
	b = 16.106(2) Å	β = 100.218(3)°
	c = 11.965(1) Å	γ = 91°
Volumen	1240.6(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidad (calculada)	1.201 g/cm <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorción	0.073 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	480	
Tamaño de cristal	0.32 X 0.12 X 0.04 mm	

► 4-butil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona



El compuesto es un líquido color amarillo claro.

En el **espectro 8** de IR, se observan bandas intensas entre 2958 y 2871  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H alifáticos, también se observa la señal en 1699  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de tensión del grupo carbonilo y la señal en 1625  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a el enlace C-H vinílico.

El **espectro 9** de  $^1\text{H}$ , muestra varias señales múltiples en la zona de campo alto, 0.8-2.6 ppm, que corresponden a todos los protones del compuesto, a excepción del protón vinílico H5 cuya señal se localiza a campo bajo en 7.05 ppm.

El **espectro 10** de  $^{13}\text{C}$ , para este compuesto muestra a campo alto en la región alifática 14 señales que corresponden a los 14 carbonos de carácter alifático (C1, C2, C6, C7, C8, C9, C10, C11, C12, C13 y C14). De los cuales la señal inconfundible que corresponde al grupo metilo, C14, es la que aparece en 13.8 ppm. En la región de campo bajo la señal mas desplazada, 211 ppm, se asigna al carbono del grupo carbonilo C3, en tanto que la señal intensa en 158 ppm y la señal débil en 149 ppm se asignan para los carbonos olefínicos C5 y C4 respectivamente.

#### 4.- Reacciones de catálisis con olefinas estructuralmente menos tensionadas

Las **tablas 22 a 29**, muestran la reacción PK de carácter intermolecular catalizada por el complejo **1** utilizando 4 olefinas diferentes, las cuales son estructuralmente menos tensionadas que norborneno. En todas ellas no fue posible detectar el producto de ciclocarbonilación correspondiente



sino en la mayoría de los casos una mezcla compleja de productos de los cuales solo se pudieron aislar y caracterizar dos compuestos aromáticos: 1,2,4-trifenilbenceno y 1,2,4-tributilbenceno provenientes de la ciclotrimerización del alquino bajo estas condiciones de reacción.

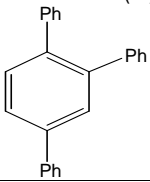

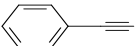

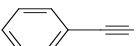

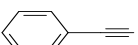

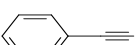

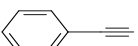

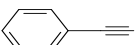
En las **tablas 22 a 25** el alquino empleado fue fenilacetileno, en tanto que en las tablas 26 a 29 el alquino utilizado fue 1-hexino. En la **tabla 22** se observa que a tiempos largos y sobretodo a presiones altas se favorece la transformación del sustrato, sin embargo se genera una mezcla compleja de productos, de similar polaridad, que es difícil separar y a partir de la cual el único producto que se pudo aislar fue el 1,2,4-trifenilbenceno.

La **tabla 23** exhibe características muy similares, una mezcla compleja de productos difíciles de separar. La transformación del sustrato aumenta con el tiempo y la presión del sistema, sin embargo la formación del producto detectado es mínima.

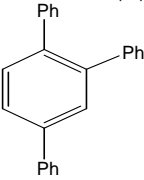

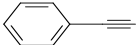

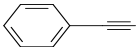

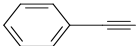
La **tabla 24** también muestra mayor conversión a medida que se incrementa el tiempo y de la misma manera la conversión incrementa con aumento de la presión. Se deduce que este sustrato es menos reactivo que los utilizados en tablas anteriores debido a que se requieren mayores tiempos de contacto entre los reactivos.

La **tabla 25** muestra que la reacción es eficiente a 150 °C y tiempos superiores a 4 hrs., no obstante temperaturas y presiones inferiores a los valores normalmente utilizados no favorecen la conversión del sustrato. Por otro lado se detecta que a presiones mayores (600 psi) aún a temperaturas bajas 120 °C la reacción ya es significativa y se incrementa el porcentaje de conversión al aumentar la temperatura.

**Tabla 22.** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie catalítica  $\text{Co}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$ .

R	SISTRATOS		PRESIÓN CO (psi)	TIEMPO (hrs)	TEMP (°C)	Rendimiento (%) 	Conversión total (%)
	Alqueno	Alquino					
7	 2-ciclohexen-1-ona	 fenilacetileno	400	2	150	—	<b>0.93</b>
8	 2-ciclohexen-1-ona	 fenilacetileno	400	4	150	<b>0.62</b>	<b>8.90</b>
9	 2-ciclohexen-1-ona	 fenilacetileno	400	24	150	<b>0.73</b>	<b>12.55</b>
10	 2-ciclohexen-1-ona	 fenilacetileno	400	48	150	<b>8.75</b>	<b>58.35</b>
11	 2-ciclohexen-1-ona	 fenilacetileno	600	24	100	<b>12.48</b>	<b>71.39</b>
12	 2-ciclohexen-1-ona	 fenilacetileno	600	48	150	<b>16.60</b>	<b>88.32</b>

**Tabla 23** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie catalítica  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$ .

R	SISTRATOS		Presión CO (psi)	Tiempo (hrs)	temp. (°C)	Rendimiento (%) 	Conversión total (%)
	Alqueno	Alquino					
18	 3,4-dihidro-2H-pirano	 fenilacetileno	400	2	150	—	<b>2.03</b>
19	 3,4-dihidro-2H-pirano	 fenilacetileno	400	24	150	<b>5.31</b>	<b>33.33</b>
20	 3,4-dihidro-2H-pirano	 fenilacetileno	600	24	150	<b>12.87</b>	<b>75.06</b>

**Tabla 24** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie catalítica  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$ .

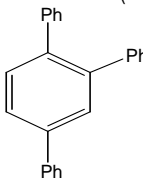
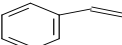
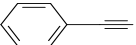
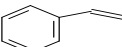
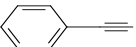
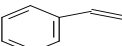
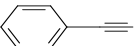
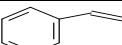
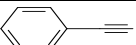
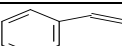
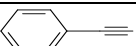
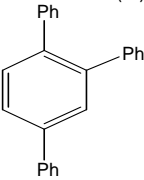
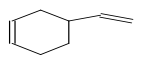
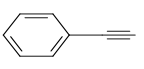
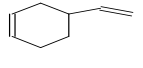
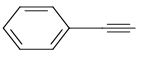
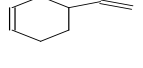
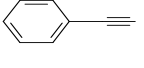
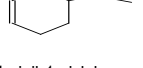
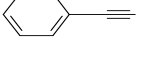
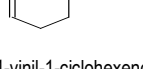
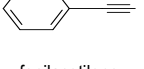
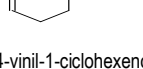
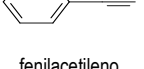
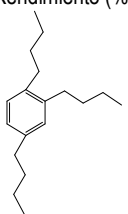

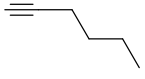

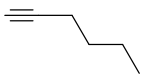

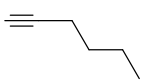

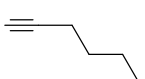

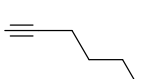
R	SISTRATOS		Presión CO (psi)	Tiempo (hrs)	Temp. (°C)	Rendimiento (%) 	Conversión total (%)
	Alqueno	Alquino					
24	 estireno	 fenilacetileno	400	24	150	<b>4.42</b>	<b>4.42</b>
25	 estireno	 fenilacetileno	400	48	150	<b>12.08</b>	<b>54.0</b>
26	 estireno	 fenilacetileno	400	72	150	<b>21.16</b>	<b>76.93</b>
27	 estireno	 fenilacetileno	400	72	150	<b>45.20</b>	<b>83.72</b>
28	 estireno	 fenilacetileno	700	24	150	<b>33.86</b>	<b>94.91</b>

Tabla 25. Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie catalítica  $\text{Co}_2(\text{CO})_8[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$

R	SISTRATOS		Presión CO (psi)	Tiempo (hrs)	Temp. (°C)	Rendimiento (%)	Conversión total (%)
	Alqueno	Alquino					
33	 4-vinil-1-ciclohexeno	 fenilacetileno	400	2	150	<b>8.73</b>	<b>10.71</b>
34	 4-vinil-1-ciclohexeno	 fenilacetileno	400	4	150	<b>16.22</b>	<b>66.21</b>
35	 4-vinil-1-ciclohexeno	 fenilacetileno	400	36	120	<b>5.10</b>	<b>13.86</b>
36	 4-vinil-1-ciclohexeno	 fenilacetileno	600	48	100	<b>19.68</b>	<b>61.17</b>
37	 4-vinil-1-ciclohexeno	 fenilacetileno	600	48	125	<b>23.56</b>	<b>76.42</b>
38	 4-vinil-1-ciclohexeno	 fenilacetileno	600	24	150	<b>61.03</b>	<b>97.40</b>

**Tabla 26** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie catalítica  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$

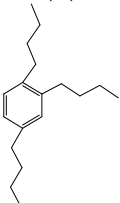

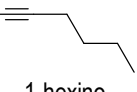

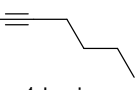

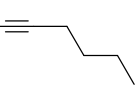
R	SISTRATOS		Presión CO (psi)	Tiempo (hrs)	Temp. (°C)	Rendimiento (%) 	Conversión total (%)
	Alqueno	Alquino					
13	 2-ciclohexen-1-ona	 1-hexino	400	2	150	<b>0.4</b>	<b>2.95</b>
14	 2-ciclohexen-1-ona	 1-hexino	400	24	150	<b>2.78</b>	<b>8.37</b>
15	 2-ciclohexen-1-ona	 1-hexino	400	48	150	<b>7.28</b>	<b>29.86</b>
16	 2-ciclohexen-1-ona	 1-hexino	600	24	100	<b>13.76</b>	<b>28.44</b>
17	 2-ciclohexen-1-ona	 1-hexino	600	48	150	<b>21.64</b>	<b>86.43</b>

En la **tabla 27** se observa mayor conversión a temperaturas de 150 °C combinada con tiempos de contacto de al menos 24 hrs., esta transformación se incrementa con aumento de la presión del sistema.

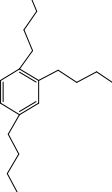
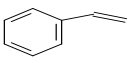
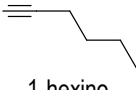
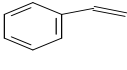
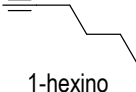
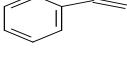
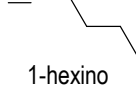
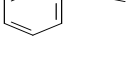
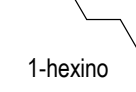
La **tabla 28** muestra características muy similares, incremento de conversión a medida que se incrementa el tiempo de reacción. La reacción 32 nuevamente es una evidencia del efecto de la

presión sobre el grado de conversión, ya que se muestra un porcentaje de transformación apreciable a menor tiempo comparada con las reacción 29.

**Tabla 27.** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie catalítica  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$

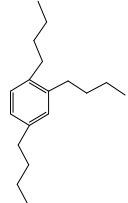
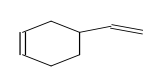
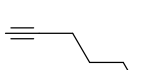
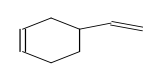
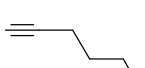
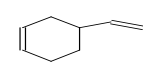
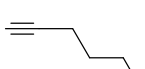
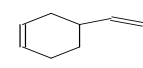
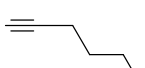
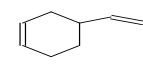
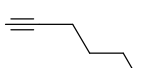
R	SUSTRATOS		Presión CO (psi)	Tiempo (hrs)	Temp. (°C)	Rendimiento (%) 	Conversión total (%)
	Alqueno	Alquino					
21	 3,4-dihidro-2H- pirano	 1-hexino	400	2	150	<b>2.09</b>	<b>11.11</b>
22	 3,4-dihidro-2H- pirano	 1-hexino	400	24	150	<b>18.23</b>	<b>71.33</b>
23	 3,4-dihidro-2H- pirano	 1-hexino	600	24	150	<b>23.69</b>	<b>89.09</b>

**Tabla 28.** Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie catalítica  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$

R	SUSTRATOS		Presión CO (psi)	Tiempo (hrs)	Temp. (°C)	Rendimiento (%) 	Conversión total (%)
	Alqueno	Alquino					
29	 estireno	 1-hexino	400	24	150	<b>5.87</b>	<b>32.31</b>
30	 estireno	 1-hexino	400	48	150	<b>11.78</b>	<b>63.1</b>
31	 estireno	 1-hexino	400	72	150	<b>19.56</b>	<b>78.32</b>
32	 estireno	 1-hexino	600	24	150	<b>9.36</b>	<b>47.25</b>

En la **tabla 29** se observa la misma dependencia de la formación de los productos en función del tiempo, la presión y la temperatura del sistema de catálisis.

Tabla 29. Reacción de Pauson-Khand catalizada por la especie catalítica  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$

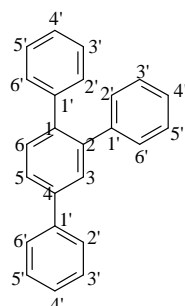
R	SUSTRATOS		Presión CO (psi)	Tiempo (hrs)	Temp. (°C)	Rendimiento (%) 	Conversión total (%)
	Alqueno	Alquino					
39	 4-vinil-1-ciclohexeno	 1-hexino	400	2	150	—	<b>0.94</b>
40	 4-vinil-1-ciclohexeno	 1-hexino	400	36	120	<b>2.73</b>	<b>11.37</b>
41	 4-vinil-1-ciclohexeno	 1-hexino	600	48	100	<b>1.21</b>	<b>3.02</b>
42	 4-vinil-1-ciclohexeno	 1-hexino	600	48	125	<b>33.44</b>	<b>98.03</b>
43	 4-vinil-1-ciclohexeno	 1-hexino	600	24	150	<b>27.45</b>	<b>76.48</b>

Los máximos rendimientos encontrados en los dos productos aromáticos son 61.03 % para el 1,2,4-trifenilbenceno y 33.44 % para el 1,2,4-tributilbenceno, lo cual seguramente debe explicarse en función de efectos estéricos. Cabe indicar que la formación de estos productos se efectúa generalmente de acuerdo a los resultados a temperaturas de al menos 150 °C, presiones superiores a 400 psi y tiempos de reacción largos.



## 5.- Caracterización de los productos

### ► 1,2,4-trifenilbenceno

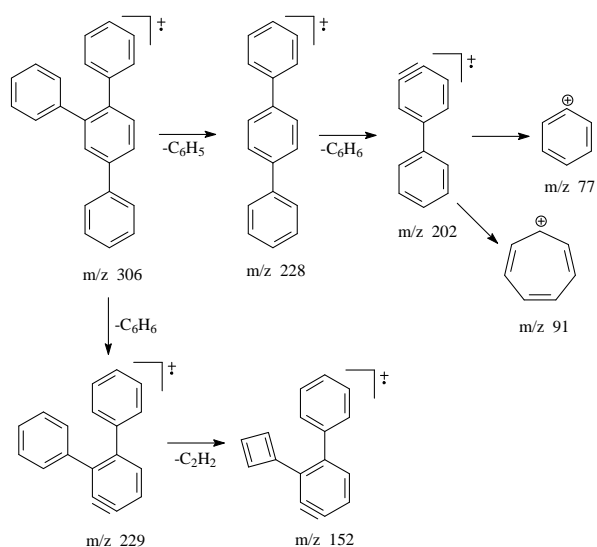


En el **espectro 11** de IR, se observan señales localizadas en 3076, 3058 y 3027  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a los enlaces C-H aromáticos, también se observan las bandas de sobretono ubicadas entre 1761 y 1952  $\text{cm}^{-1}$  que indican una monosustitución. Las señales en 1598 y 1473  $\text{cm}^{-1}$  son debidas a la vibración de esqueleto producidas por los enlaces C=C.

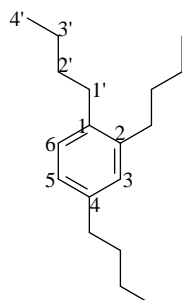
El **espectro 12** de  $^1\text{H}$ , sólo exhibe señales múltiples de carácter aromático localizadas entre 7.27 y 7.74 ppm.

El **espectro 13** de  $^{13}\text{C}$ , muestra sólo señales a campo bajo localizadas entre 120 y 145 ppm que se deben a los carbonos aromáticos. Se observan señales intensas entre 126 y 131 ppm que se asignan a los carbonos que están unidos a hidrógeno (C3, C5, C6, C2', C3', C4', C5', y C6') mientras que las señales débiles entre 139 y 141 ppm corresponden a los carbonos que no contienen hidrogeno (C1, C2, C4, C1'). El **espectro 14** muestra una ampliación de la zona aromática.

El **espectro** de masas **15**, muestra el pico base y ión molecular a 306 m/z que corresponde al peso molecular del compuesto aromático, a partir de él se sugieren pérdidas de grupo fenilo o acetileno para explicar la formación de picos de menor m/z como lo demuestra el patrón de fragmentación que se sugiere a continuación:<sup>94</sup>



► 1,2,4-tributilbenceno



En el **espectro 16** de IR se observa una señal débil aproximadamente por  $3030\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración C-H aromática así como una señal de intensidad media en  $1601\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración de estiramiento C=C. Ambas señales indican la existencia de un sistema aromático. También se observan señales ubicadas entre  $2958$  y  $2865\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica de los grupos metilo y metileno, adicionalmente se determinan las señales localizadas en  $1462\text{ cm}^{-1}$  y  $1378\text{ cm}^{-1}$  que se deben a las vibraciones de flexión y deformación.

El **espectro 17** de RMN de  $^1\text{H}$ , muestra señales intensas y complejas en la región alifática entre 0.8 y 2.7 ppm que se asignan a los protones de los grupos butilo, así como señales débiles ubicadas entre 7.38 y 7.7 ppm que deben corresponder a los tres protones aromáticos.

El **espectro 18** de RMN de  $^{13}\text{C}$ , muestra 12 señales ubicadas a campo alto localizadas en 30.1, 29.8, 29.6, 28.6, 25.1, 22.5, 22.3, 22.2, 14.0, 13.9 y 13.7 ppm que corresponden a los 3 grupos butilo del compuesto aromático. Adicionalmente se observan seis señales en la región de campo bajo que abarca de 99 a 132 ppm que se asignan a los carbonos aromáticos.

## *CONCLUSIONES*

---

---

## Conclusiones

- Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de dos complejos de cobalto modificados por fosfinas triarílicas:  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Ph})_3]_2$  y  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{OPh})_3]_2$ .
- Los complejos de cobalto ó catalizadores preformados son muy estables y presentan actividad catalítica.
- Estos catalizadores se pueden mantener por un largo tiempo incluso a exposición de aire y no se descomponen tal como sucedería con el catalizador clásico. Este último requiere condiciones muy especiales para mantenerlo activo. (temperaturas bajas y en atmósfera de nitrógeno)
- Se efectuó la síntesis y caracterización de cuatro compuestos orgánicos: 4-fenil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]4-decaen-3-ona, 4-butil-triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]4-decaen-3-ona, 1,2,4-trifenilbenceno y 1,2,4-tributilbenceno, de los cuales el primero no ha sido reportado en la literatura química, es la primera ocasión que se obtiene la estructura de rayos X para este compuesto.
- Se determinó que bajo las condiciones experimentales utilizadas solo la olefina estructuralmente tensionada favorece la ciclocarbonilación, es decir el producto de Pauson-Khand.
- La reacción de Pauson-Khand no se realiza bajo estas condiciones con alquinos internos debido a razones estéricas.
- Olefinas medianamente tensionadas no favorecen la formación del producto de Pauson-Khand.
- Alquinos terminales en presencia de olefinas medianamente tensionadas se dirigen hacia una ciclotrimerización.

- Se sugiere efectuar reacciones en ausencia de olefinas, para evitar el posible desvío de la entidad catalítica por este sustrato, con finalidad de aumentar el porcentaje de conversión hacia el compuesto aromático.
- También se sugiere realizar un estudio sistemático de la influencia de los factores experimentales sobre la reacción de ciclotrimerización del alquino terminal.
- Así como promover el uso de estos catalizadores estables de cobalto para otros procesos de catálisis.

## *ACRÓNIMOS*

---

---

---

---

***Acrónimos***

<b>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub></b>	Octacarbonildicobalto (0)
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Trifenilfosfina
<b>P(OPh)<sub>3</sub></b>	Trifenilfosfito
<b>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>[P(Ph)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>	Hexacarbonil-bis-(trifenilfosfina)dicobalto (0)
<b>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>[P(OPh)<sub>3</sub>]<sub>2</sub></b>	Hexacarbonil-bis-(trifenilfosfito)dicobalto (0)
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>EM</b>	Espectrometría de Masas
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>DRx</b>	Difracción de Rayos X
<b>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Ácido oxálico
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>OM</b>	Orbitales moleculares
<b>TA</b>	Temperatura ambiente
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>PKR</b>	Reacción Pauson Khand
<b>PK</b>	Pauson Khand
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de silicio
<b>TMO</b>	<i>N</i> -óxido de trimetilamina
<b>DMSO</b>	Dimetil sulfóxido
<b>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></b>	Benceno
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Diclorometano



---

<b>NMO</b>	<i>N</i> -óxido de <i>N</i> -metilmorfolina
<b>CoBr<sub>2</sub></b>	Bromuro de cobalto
<b>tBuOH</b>	Terbutanol
<b>CyNH<sub>2</sub></b>	Ciclohexilamina
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	Hidróxido de amonio
<b>PPh<sub>2</sub>R</b>	Alquildifenilfosfina
<b>Me<sub>3</sub>NO</b>	Oxido de trimetilamina
<b>HBF<sub>4</sub>/OEt<sub>2</sub></b>	Acido tetrafluoroborico/eter etílico
<b>Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub></b>	Dodecacarboniltetracobalto (0)
<b>DME</b>	1,2-Dimetoxietano
<b>Et<sub>3</sub>SiH</b>	Hidruro de trietil silicio
<b>Co(acac)<sub>2</sub></b>	Acetilacetato de cobalto (II)
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Borohidruro de sodio
<b><i>hν</i></b>	Luz ultravioleta
<b>CeCl<sub>3</sub></b>	Cloruro de cerio (III)
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MgSO<sub>4</sub></b>	Sulfato de magnesio
<b>NaH</b>	Hidruro de sodio
<b>MeI</b>	Ioduro de metilo
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub></b>	Decacarbonildimanganeso (0)
<b><i>n</i>BuLi</b>	<i>n</i> -Butil litio
<b>Co(COD)</b>	Ciclooctadienil cobalto (0)
<b>PhLi</b>	Fenillitio

<b>KOH</b>	Hidróxido de potasio
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Carbonato de sodio
<b>GC</b>	Cromatografía de gases
<b>mM</b>	mili mol
<b>KBr</b>	Bromuro de potasio
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Ácido fosforico
<b>(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO</b>	Dimetil sulfoxido deuterado
<b>CD<sub>3</sub>OD</b>	Metanol deuterado
<b>(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO</b>	Acetona deuterada

## *BIBLIOGRAFÍA*

---

---

**Bibliografía**

- 1.- Cotton, F. A. y Wilkinson, G. *Química Inorgánica Avanzada* 4ª ed. Editorial Limusa, México, **1986**.
- 2.- Babor, A. y Ibarz, J. *Química General Moderna* 1ª ed. Editorial Época, México, D. F., **1977**
- 3.- Enciclopedia Científica *Larousse* 3. 2ª ed. Larousse, México, **1991**.
- 4.- Collman, G. y Hegedus N. *Principles and Applications of Organotransitions Metal Chemistry*”  
University Science Books, Mill Valley California, USA, **1987**.
- 5.- Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- 6.- McMurry, J. *Química Orgánica* 6ª ed. Editorial Thomson, México, **2004**
- 7.- Bellard, S.; Rubinson, K. A.; Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **1979**, 35, 271.
- 8.- Tripathi, S. C.; Bor G.; Noack, K. *Inorg. Chim.* **1976**, 17, 257.
- 9.- Onaka, S.; Shriver, D. F.; *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 915.
- 10.- Chini, P.; Moss J. R.; Cavalieri, A. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, 379.
- 11.- Crabtree H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; 3ª ed. Editorial Wiley-Interscience, USA, **2001**.
- 12.- Rochfort, G. L.; Rieke, R. D. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 787.
- 13.- Chini, P. ; Malatesta, M. C. ; Cavalieri, A. *Chim., Ind. (Milan)* **1973**, 55,120.
- 14.- Khand, I. U.; Knox, G. R.; Pauson, P. L.; Watts, W. E.; Foreman, M. I. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1973**, 1, 975.
- 15.- Schore, N. E.; Croudace, M.C. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5436.
- 16.- De Meijere, A.; Dieck, H. *Organometallics in Organic Synthesis*. Springer-Verlag, Berlin, **1988**, 13, 233.
- 17.- Shambayati, S.; Crowe, W. E.; Schreiber, S.L. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 5289.
- 18.- Rajesh, T.; Periasamy, M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 117

- 19.- Smit, W. A.; Gybin, A. S.; Shashkov, A. S.; Shashkov, Y.T.; Kyzmina, L.G.; Mikaelian, G. S.; Caple, R.; Swanson, E. D. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5289.
- 20.- Simonian, S. O.; Smit, W. A.; Shashkov, A. S.; Mikaelian, G. S.; Tarasov, V. A.; Ibragimov, I. I.; Caple, R.; Froen, D. E. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1245.
- 21.- Rautenstrauch, V.; Megard, P.; Conesa, J.; Kuster, W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1413.
- 22.- Kim, J. W.; Chung, W. K. *Synthesis.* **1998**, *35*, 143.
- 23.- Khand, I. U.; Knox, G.R.; Pauson, P. L.; Watts, W. E.; Foreman, M. I. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1973**, *1*, 977.
- 24.- Geis, O.; Shmalz, H. G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 911.
- 25.- Ojima, I.; Tzamarioudaki, M.; Li, Z.; Donovan, R. *J. Chem. Rev.* **1996**, *96*, 635.
- 26.- Jeong, N.; Chung, Y. K.; Lee, B.Y.; Lee, S. H.; Yoo, S. E. *Synlett.* **1991**, *56*, 204.
- 27.- Lee, B. Y.; Moon, H.; Chung, Y. K.; Jeong, N.; Carpenter, G. B.; *Organometallics.* **1993**, *12*, 3879.
- 28.- Exon, C.; Mangus, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2477.
- 29.- Hoye, T. R.; Suriano, A. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1659.
- 30.- Jaffer, H. J. *Ph. D. Thesis.* Strathclyde University, Escocia-Reino Unido **1982**.
- 31.- Lee, N. Y.; Chung, Y. K. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 3145.
- 32.- Schore, N. E.; La Belle, B. E.; Knudsen, M. J. ; Hope, H. ; Xu, X. J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *72*, 435.
- 33.- Pauson, P. L.; Khand, I.U.; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1977**, *2*, 295
- 34.- Billington, D. C.; Kerr, W. J.; Pauson, P. L.; Farnochi, C. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 213.
- 35.- Chung, Y. K.; Lee, B. Y.; Jeong, N.; Hudecek, M.; Pauson, P. L. *Organometallics.* **1993**, *12*, 220.
- 36.- Camps, F.; Moreto, J. M.; Ricart, S; Viñas, J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1470.

- 37.- Billinton, D. C.; Helps, I. M.; Pauson, P. L.; Thomson, W.; Willison, D. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 233.
- 38.- Poch, M.; Valenti, M.; Moyano, A.; Pericas, M. A.; Castro, J.; De Incola, A.; Greene, A. E.; *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7505.
- 39.- Bernardes, V.; Kann, N.; Rivera, A.; Riera, A.; Moyano, A.; Pericas, M. A.; Greene, A. E.; *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6670.
- 40.- Negishi, E.; Colmes, S. J.; Tour, J. M.; Millar, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2568.
- 41.- Tamao, K.; Kobayashi, K.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1286.
- 42.- Pages, L.; Llebaria, A.; Camps, F.; Molins, E.; Miravittles, C.; Moreto, J.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1044.
- 43.- Pearson, A. J.; Dubbert, R. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, *35*, 202.
- 44.- Aumann, R.; Weidenhaupt, H. *J. Chem. Ber.* **1987**, *120*, 23.
- 45.- Mukai, C.; Uchiyama, M.; Hanaoka, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, *45*, 1014.
- 46.- Jeong, N.; Lee, S. J.; Lee, B. Y.; Chung, Y. K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *34*, 4027.
- 47.- Kent, J. L.; Wan, H.; Brummond, K. M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2407.
- 48.- Berk, S. C.; Grossman, R. B.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4912.
- 49.- Hoye, T. R.; Suriano, J. A. *Organometallics.* **1992**, *11*, 2044.
- 50.- Morimoto, T.; Chatani, N.; Fukumoto, Y.; Murai, S. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3762.
- 51.- Kondo, T.; Suzuki, N.; Okanda, T.; Mitsudo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6187.
- 52.- Koga, Y.; Kobayashi, T.; Narasaka, K. *Chem. Lett.* **1998**, *67*, 249.
- 53.- Jeong, N.; Lee, S.; Sung, B. K. *Organometallics.* **1998**, *17*, 3642.
- 54.- Smit, W. A.; Buhanjuk, S. M.; Simonyan, S. O.; Shashkov, A. S.; Struchkov, Y. T.; Yanovsky, A. I.; Caple, R.; Gybin, A. S.; Anderson, L. G.; Whiteford, J. A. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2105.
- 55.- Brunner, H.; Niedernhuber, A. *Tetrahedron Asymm.* **1990**, *1*, 711.

- 56.- Alper, H.; Edward, J. T. *J. Can. Chem.* **1970**, *48*, 1543.
- 57.- Sugihara, T.; Yamada, M.; Ban, H.; Yamaguchi, M.; Kaneko, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2801.
- 58.- Bladon, P.; Pauson, P. L.; Brunner, H.; Eder, J. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *353*, 449.
- 59.- Castro, J.; Sorensen, H.; Riera, A.; Morin, C.; Moyano, A.; Pericas, M. A.; Greene, A. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9388.
- 60.- Verdager, X.; Moyano, A.; Pericas, M. A.; Riera, A.; Bernardes, V.; Greene, A. E.; Alvarez A.; Larena, J.; Piniella, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2153.
- 61.- Hay, A. M.; Kerr, W. J.; Kirk, G. G.; Middlemiss, D. *Organometallics.* **1995**, *14*, 4986.
- 62.- Park, H. J.; Lee, B. Y.; Kang, Y. K.; Chung, Y. K. *Organometallics.* **1995**, *14*, 3104.
- 63.- Montenegro, E.; Poch, M.; Moyano, A.; Pericas, M. A.; Riera A. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *116*, 335.
- 64.- Stolle, A.; Becker, H.; Salaun J.; De Meijere, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3521.
- 65.- Bernardes, V.; Verdager, X.; Kardos, N.; Riera, A.; Moyano A.; Pericas, M. A.; Greene, A.E.; *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 575.
- 66.- Fonquera, S.; Moyano, A.; Pericas, M. A.; Riera, A. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *51*, 4239.
- 67.- Billington, D. C. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2905.
- 68.- Jeong, N.; Hwang, S. H.; Lee, Y.; Chung, Y. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3159.
- 69.- Magnus P.; Principle, L. M.; Slater, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *52*, 1483.
- 70.- Iwasawa, N.; Matsuo, T.; Iwamoto, M.; Ikeno, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3903.
- 71.- Bor, G.; Dietler, U. K.; Pino, P.; Poe, A. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *154*, 301.
- 72.- Belanger, D. B.; Livinghouse, T. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7641.
- 73.- Lee, B. Y.; Chung, Y. K.; Jeong, N.; Lee, Y.; Hwang, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8793.
- 74.- Lakshmi, M.; Rao, N.; Periasamy, M. *Organometallics.* **1996**, *15*, 442.

- 75.- Pagenkopf, B. L.; Livinghouse, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2285.
- 76.- Kraft, M. E.; Scott, I. L.; Romero, R. H.; Feibelman, S.; Van Pelt, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7199.
- 77.- Hart, W. P.; Macomber, D. W.; Rausch, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 196.
- 78.- Geiger, W. E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *22*, 142.
- 79.- Tilset, M.; Volhardt, K. P. C.; Boese, R. *Organometallics*. **1994**, *13*, 3146.
- 80.- Lee, B. Y.; Moon, H.; Chung, Y. K.; Jeong, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2163.
- 81.- Kang, Y. K.; Shin, K. S.; Lee, S. G.; Lee, L. S.; Chung, Y. K. *Organometallics*. **1999**, *18*, 180.
- 82.- Krafft, M. E.; Chirico, X. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4511.
- 83.- Wender, P. A.; McDonald, F. E. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3691.
- 84.- Cassayer, J.; Zard, S. Z. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6972.
- 85.- Krafft, M. E.; Wright, C. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 151.
- 86.- Bernardes, V.; Kann, N.; Riera, A.; Moyano, A.; Pericas, M. A.; Greene, A. E. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6670.
- 87.- Keese, R.; Muller, R. R.; Tjube, T. P. *Métodos de Laboratorio para Química Orgánica*; 1ª ed. Editorial Limusa. México, **1990**.
- 88.- Kissinger, T.; Peter y Heineman; William R. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*; 2ª ed. Editorial Marcel-Dekker. New York, USA, **1996**.
- 89.- Hill, A. E. *Organotransition Metal Chemistry*; Editorial Wiley-Interscience. Bristol, **2002**.
- 91.- Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Affolter, C. *Structure Determination of Organic Compounds*; 3ª ed. Springer-Verlag. Berlin, **2000**.
- 92.- Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Metodos Espectroscópicos en Química Orgánica*; 5ª ed. Editorial Síntesis, Madrid, **1995**.

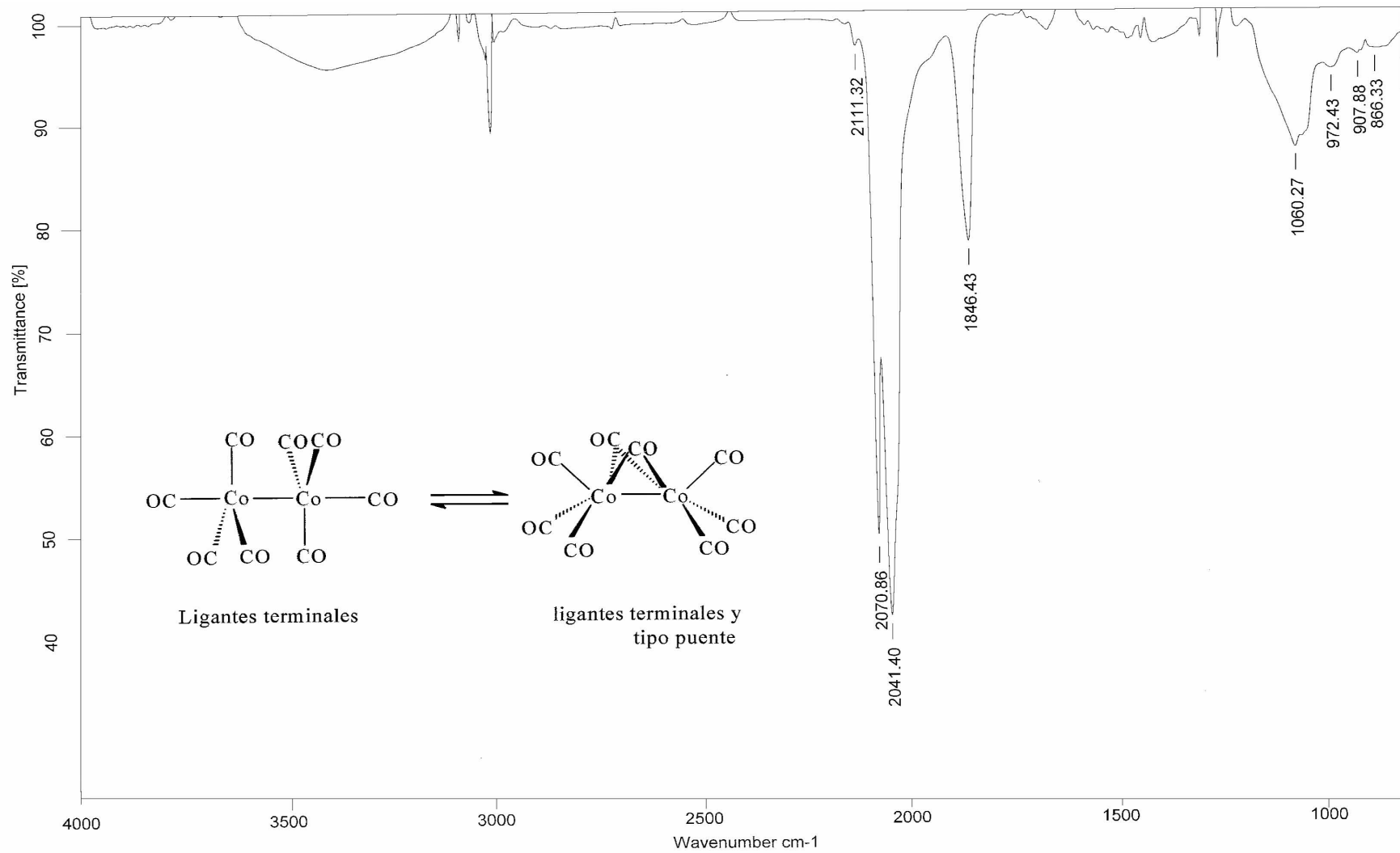


- 93.- Silverstein R. M.; Webster, F. X. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; 6ª ed. John Wiley and Sons, New Jersey, **2001**.
- 93.- Conley, R. T. *Espectroscopía Infrarroja*; 1ª ed. Editorial Alhambra. Madrid, **1979**.
- 94.- McLafferty, F. y Turecek, F. *Interpretation of Mass Spectra*; 4ª ed. University Science Book. California, **1992**.

# *ESPECTROS*

---

---



C:\infrarrojo\AIR-2004\3931.2

Dr. Cabrera

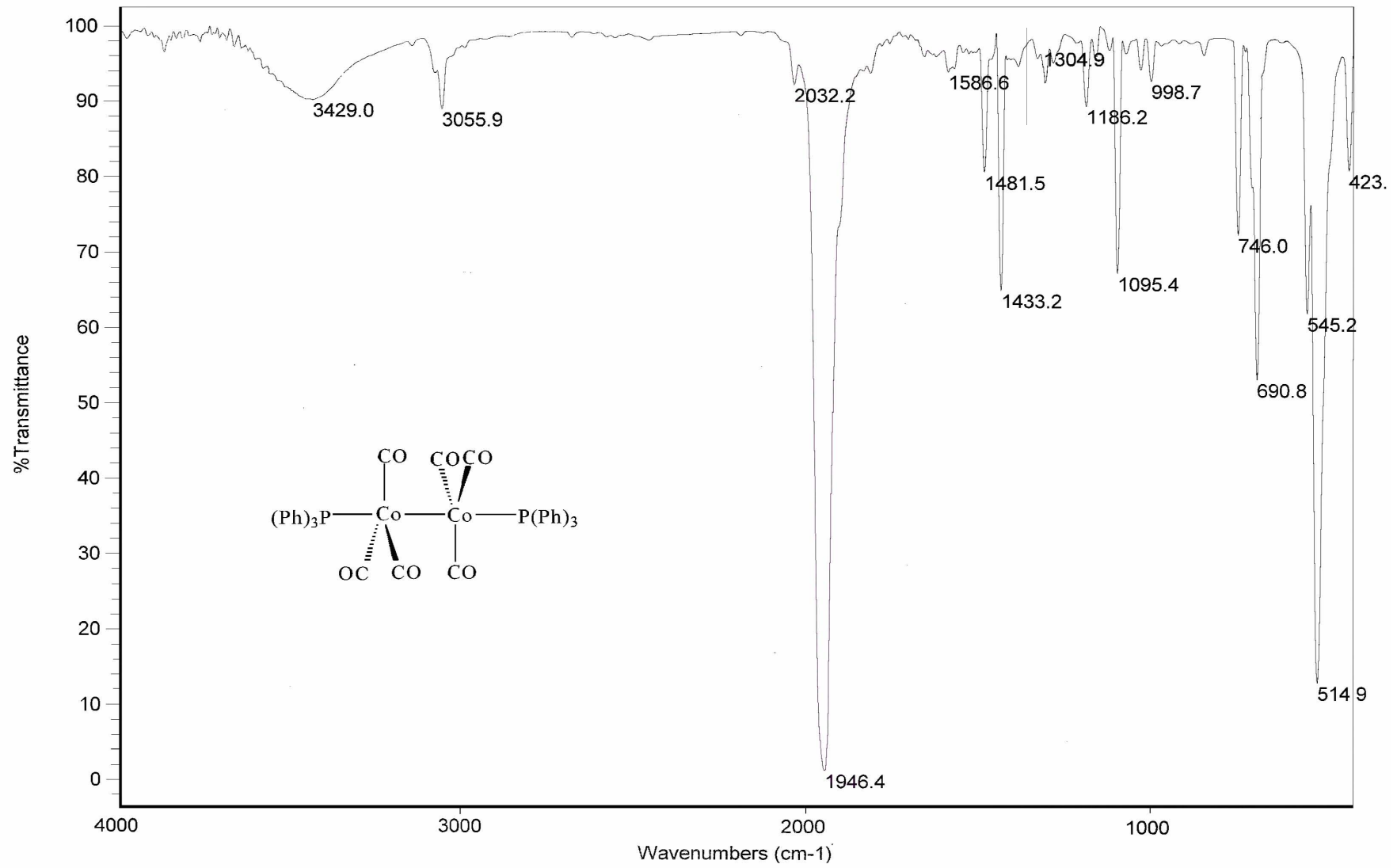
Co2ref

Sol-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

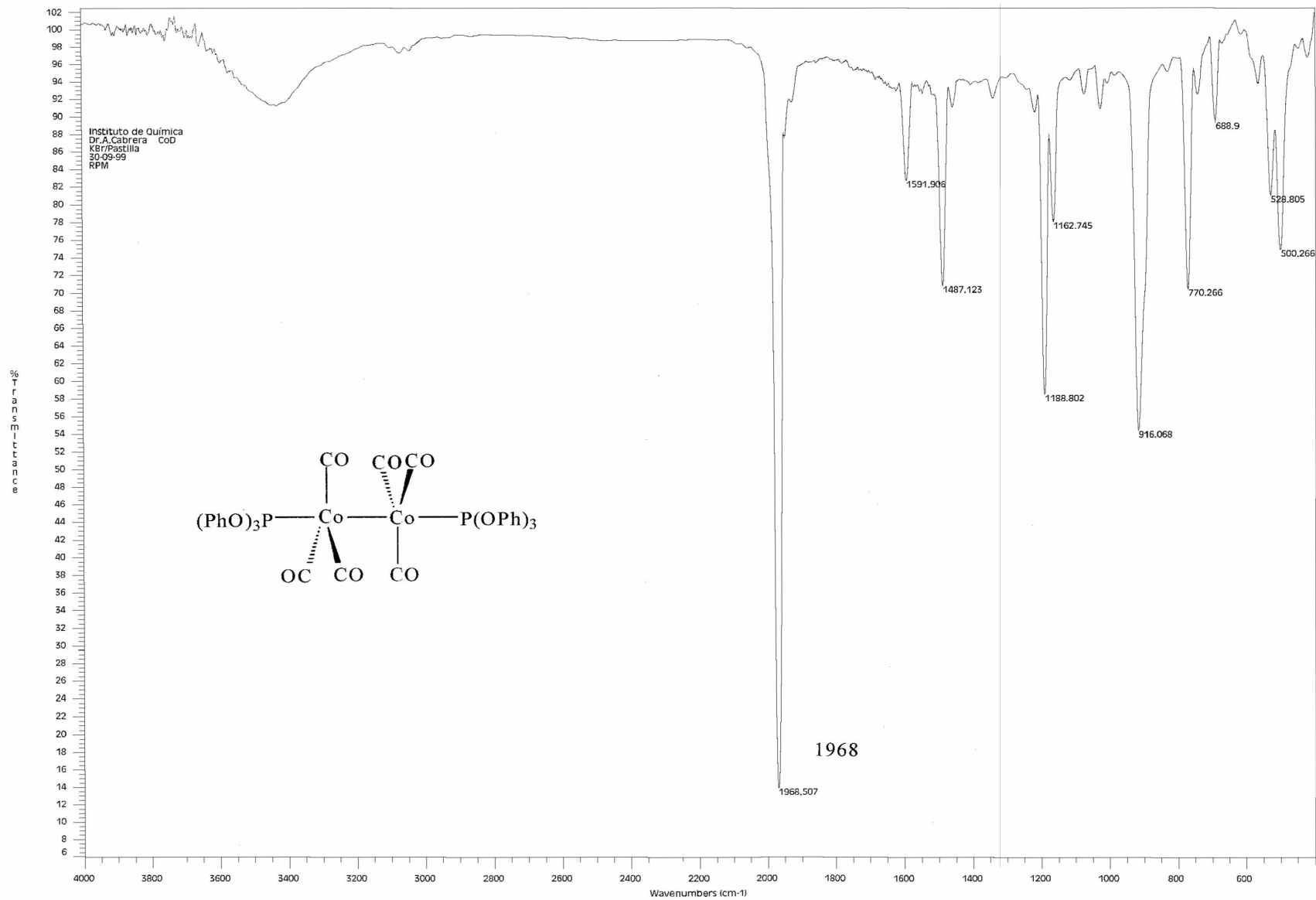
EGR

01/04/2004

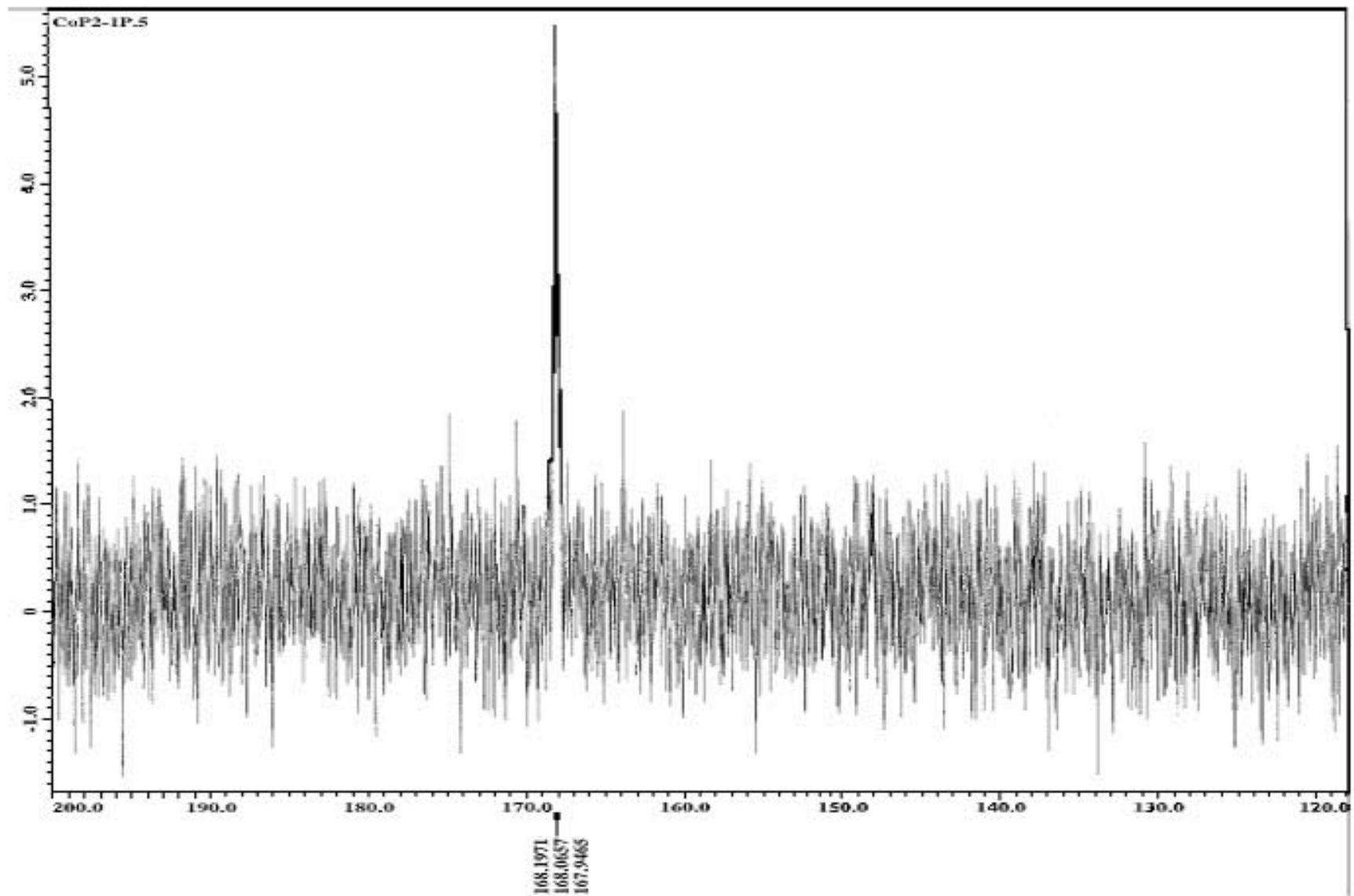
**Espectro 1.** IR de octacarbonildicobalto en diclorometano.



**Espectro 2.** IR de bis-trifenilfosfina-hexacarbonildicobalto (pastilla).

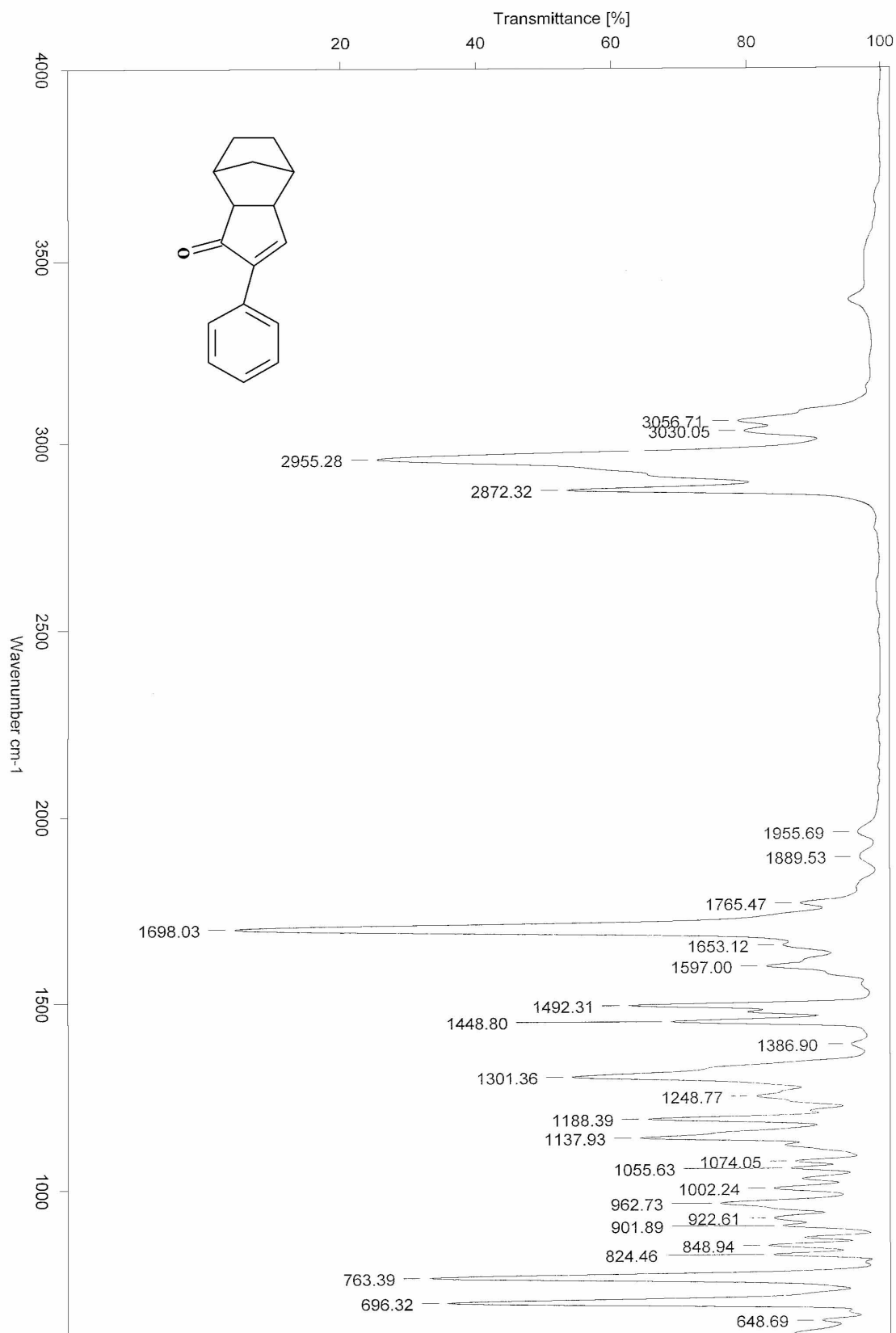


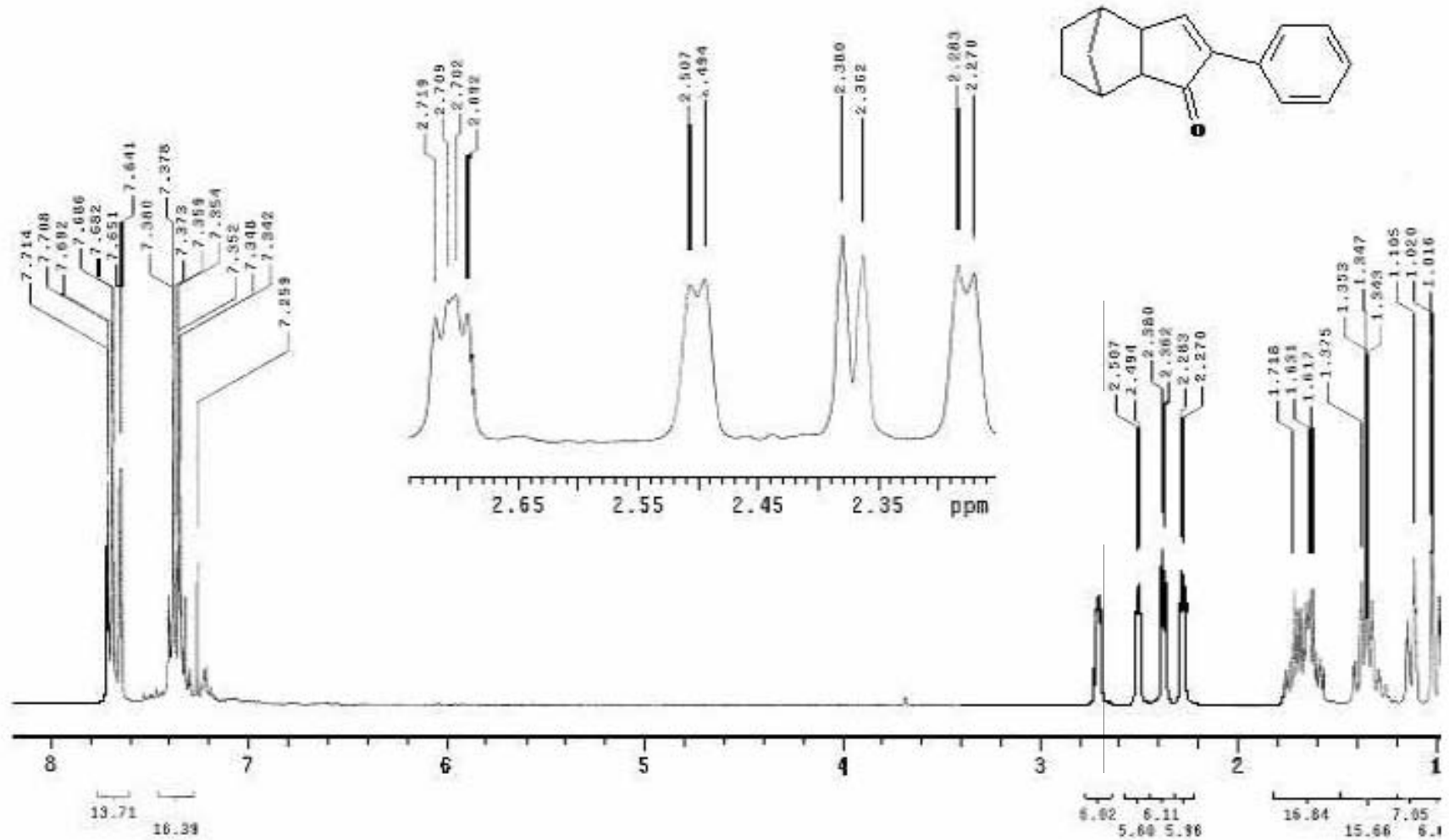
**Espectro 3.** IR de bis-trifenoxyfosfina-hexacarbonildicobalto (pastilla).



**Espectro 4.** RMN <sup>31</sup>P de bis-trifenoxifosfina-hexacarbonildicobalto.

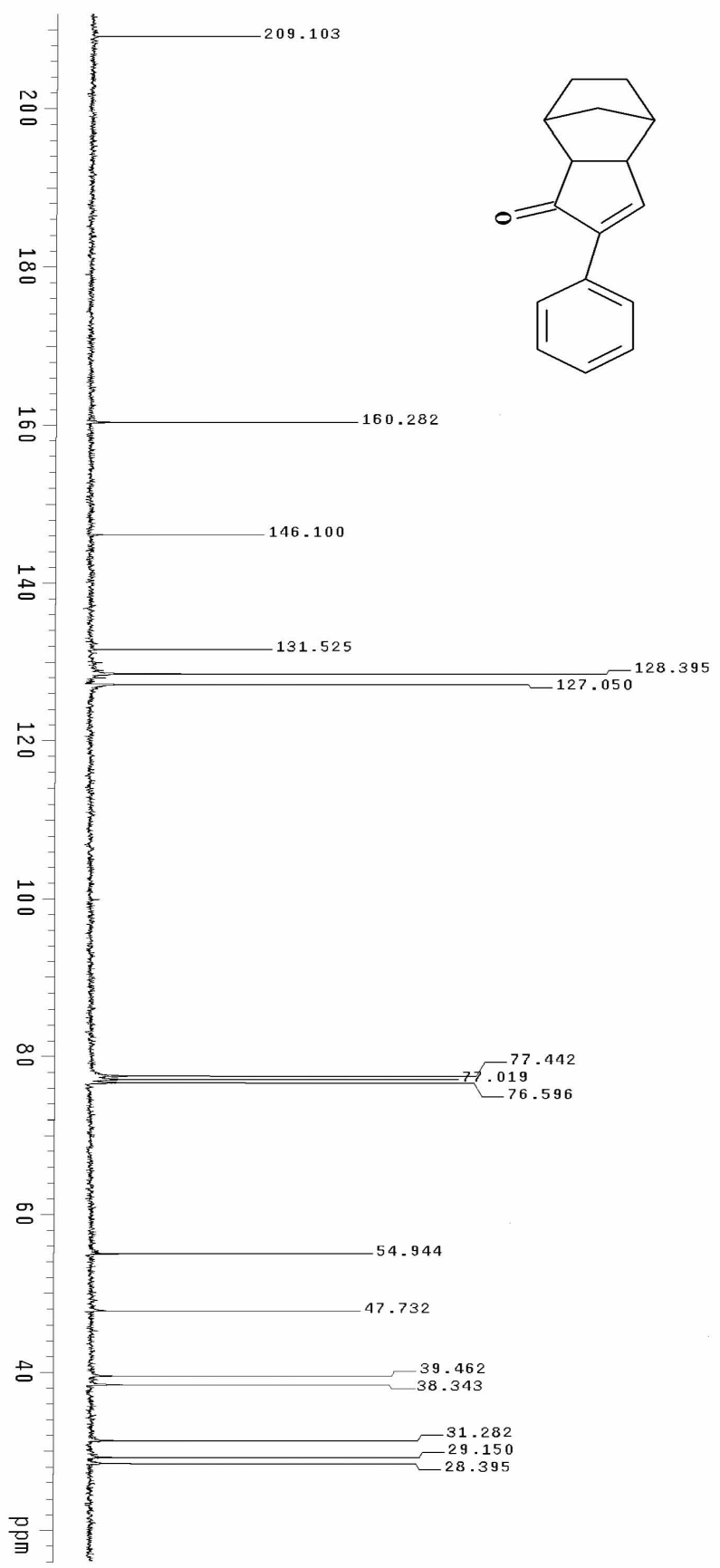
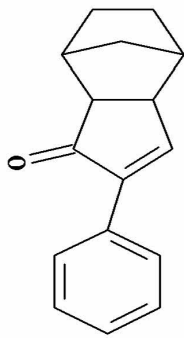
**Espectro 5. IR de 4-fenil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona.**





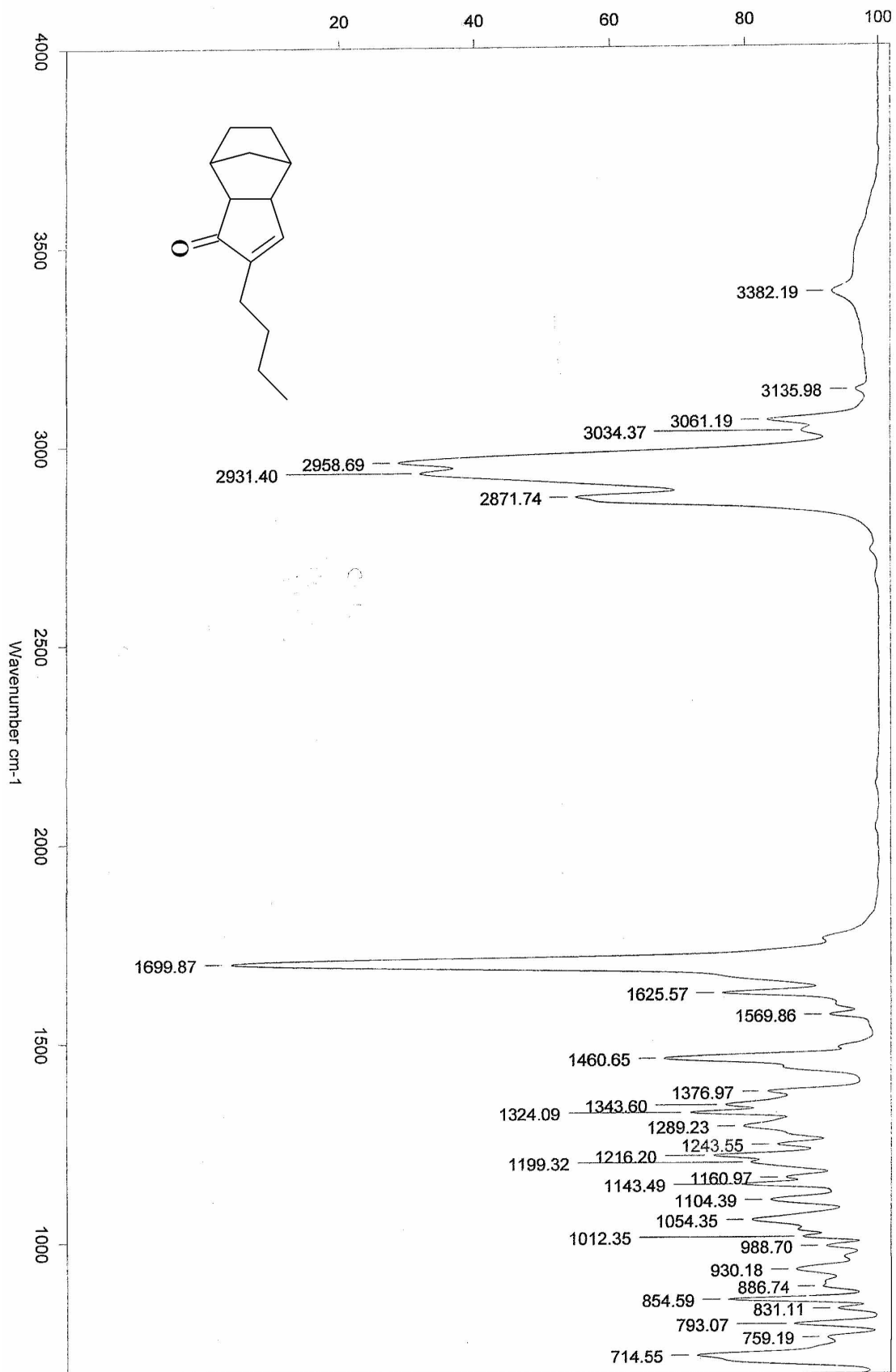
Espectro 6. RMN  $^1\text{H}$  de 4-fenil triciclo[5.2.1.0 $^{2,6}$ ] 4-decaen-3-ona.

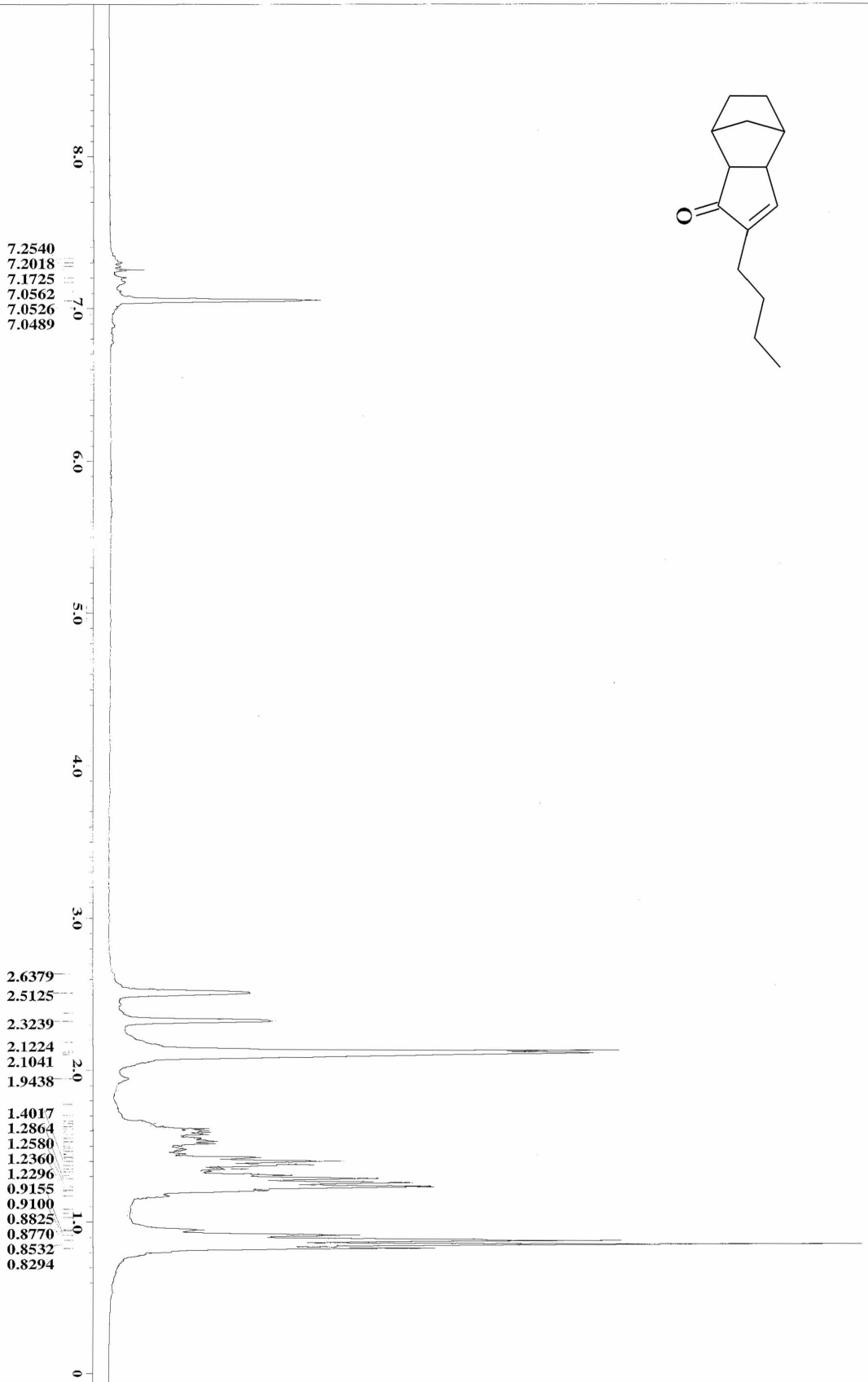
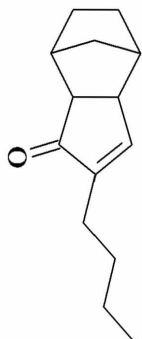




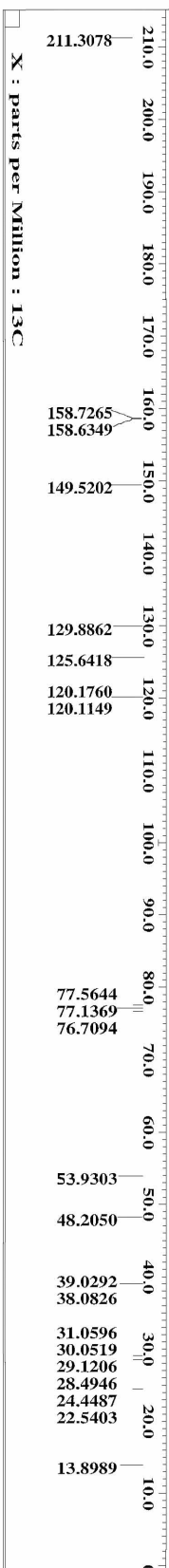
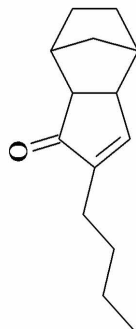
**Espectro 7.** RMN <sup>13</sup>C de 4-fenil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona.

**Espectro 8.** IR de 4-butil tríciclo[5.2.1.0<sup>2,9</sup>] 4-decaen-3-ona.

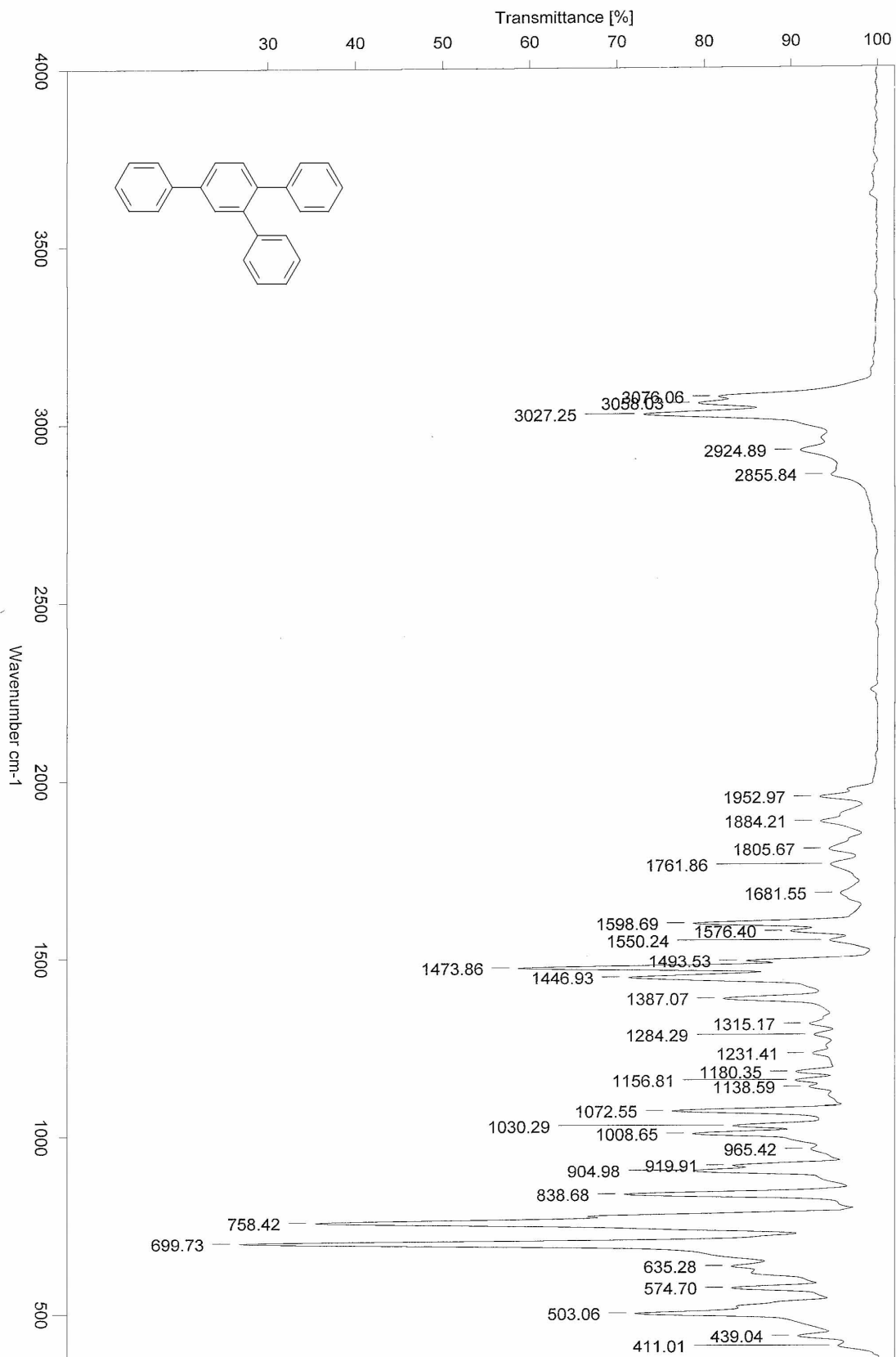


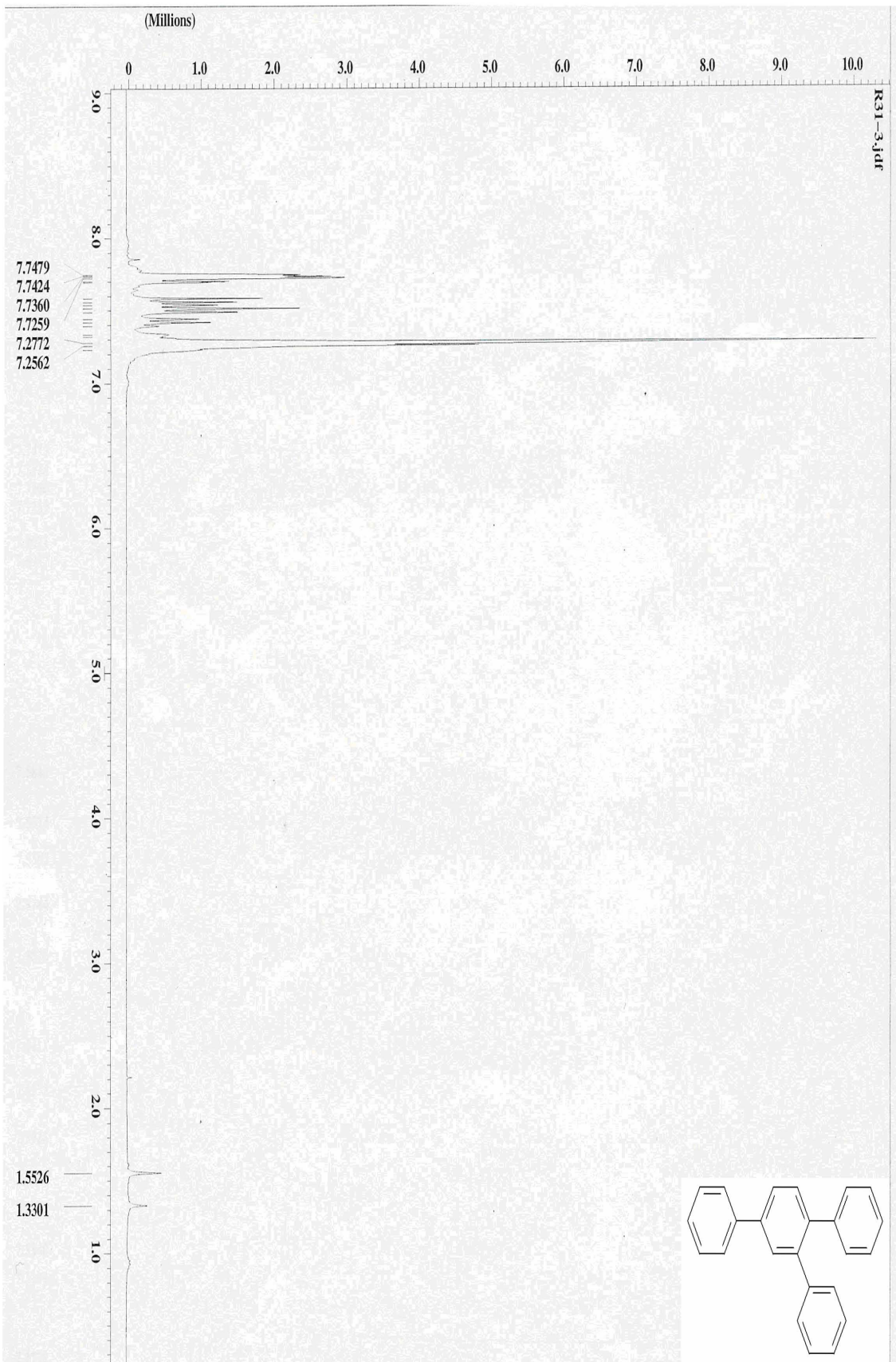


Espectro 9. RMN <sup>1</sup>H de 4-butil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona.

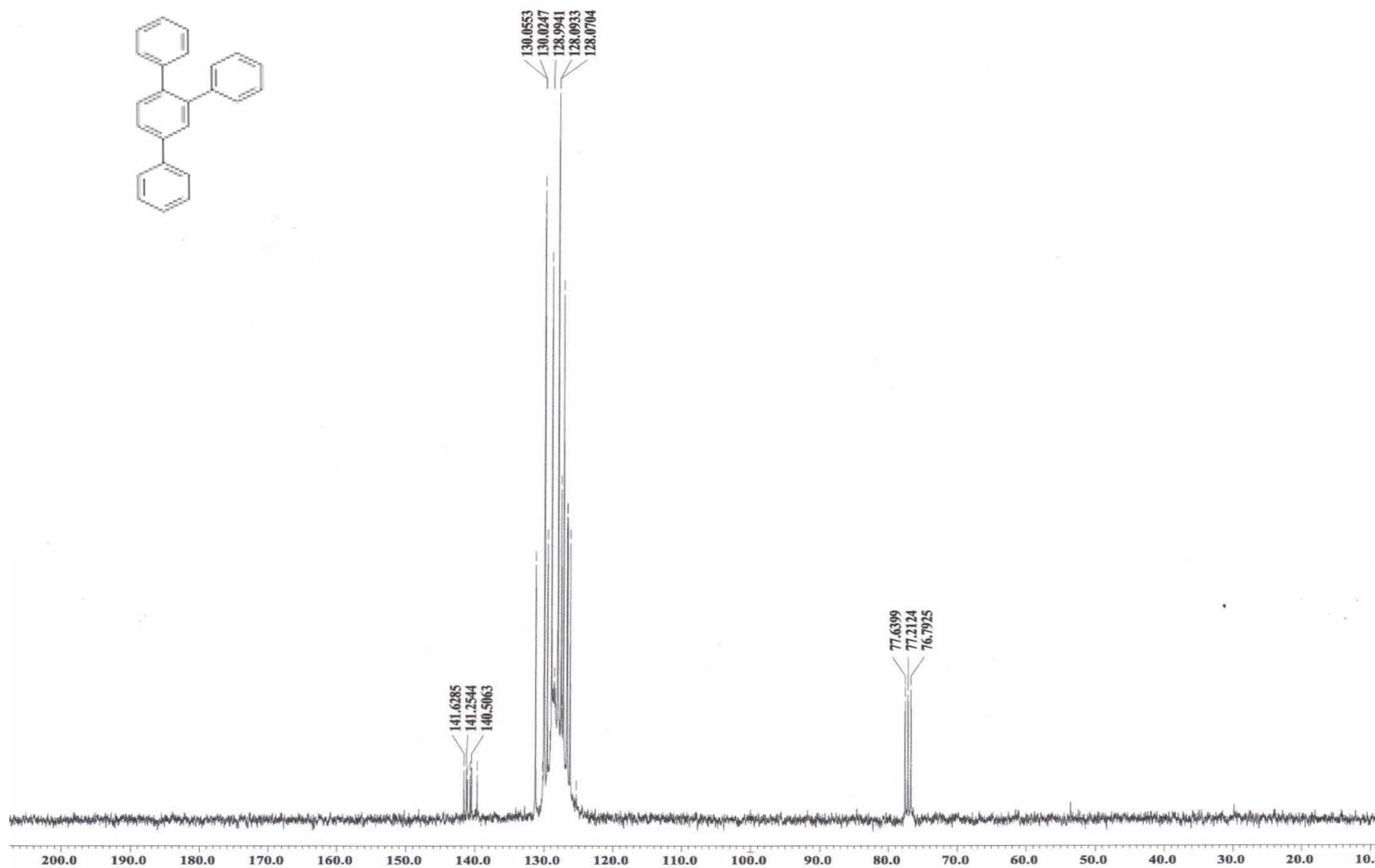
Espectro 10. RMN  $^{13}\text{C}$  de 4-butil triciclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>] 4-decaen-3-ona.

Espectro 11. IR de 1,2,4-trifenilbenceno.



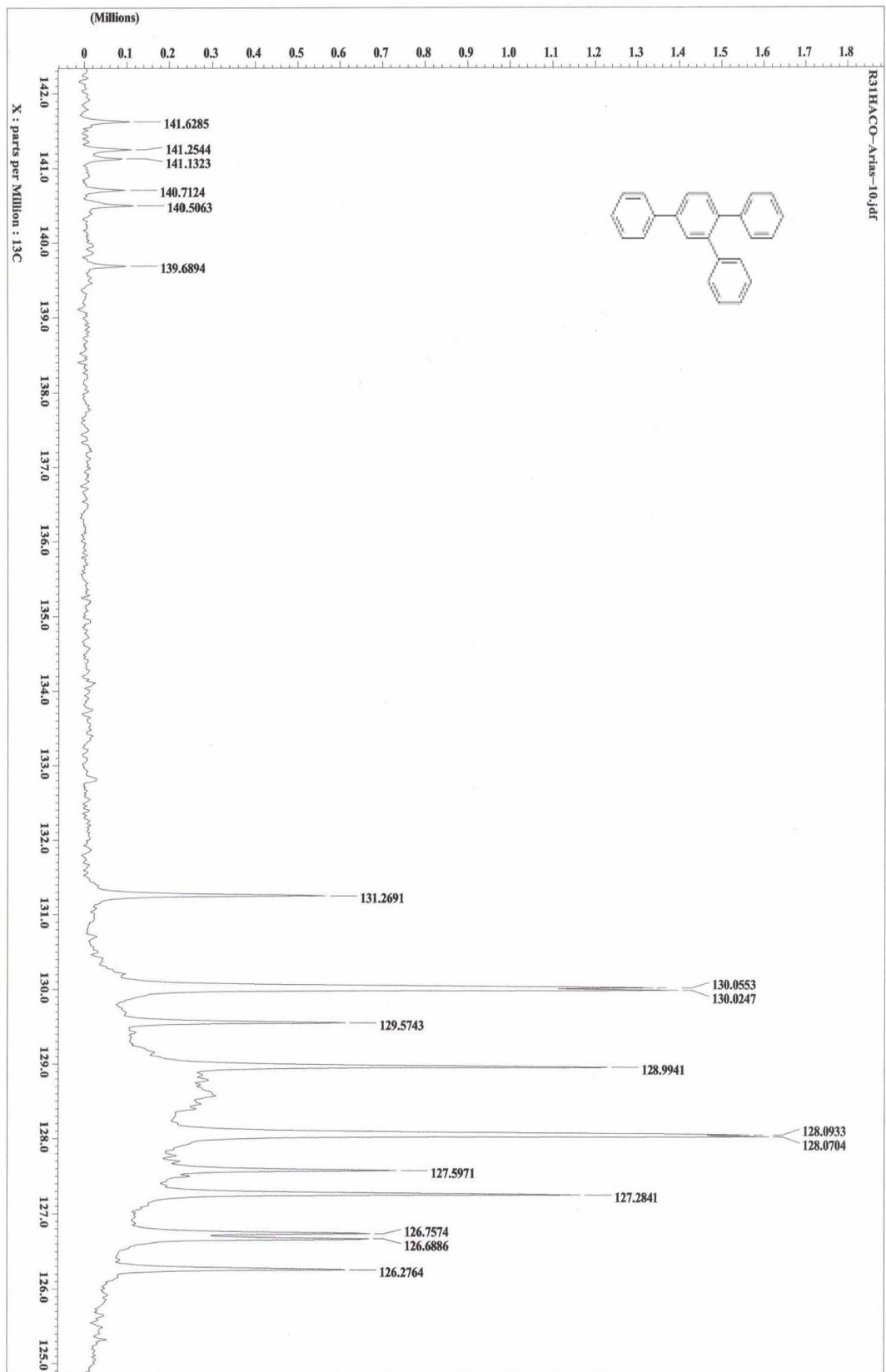


Espectro 12. RMN  $^1\text{H}$  de 1,2,4-trifenilbenceno.



Espectro 13. RMN  $^{13}\text{C}$  de 1,2,4-trifenilbenceno.

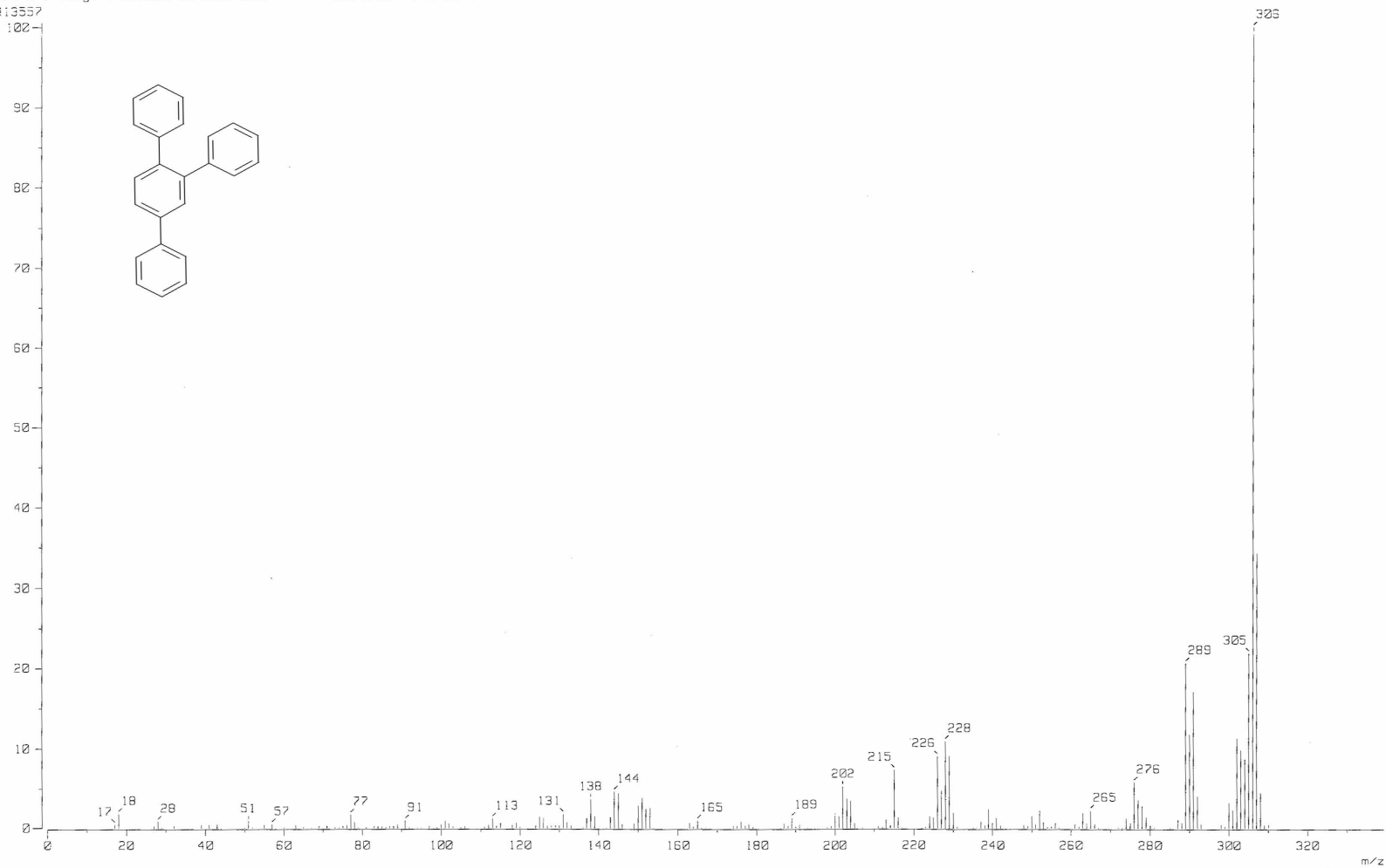
**Espectro 14.** RMN  $^{13}\text{C}$  de la región aromática de 1,2,4-trifenilbenceno.



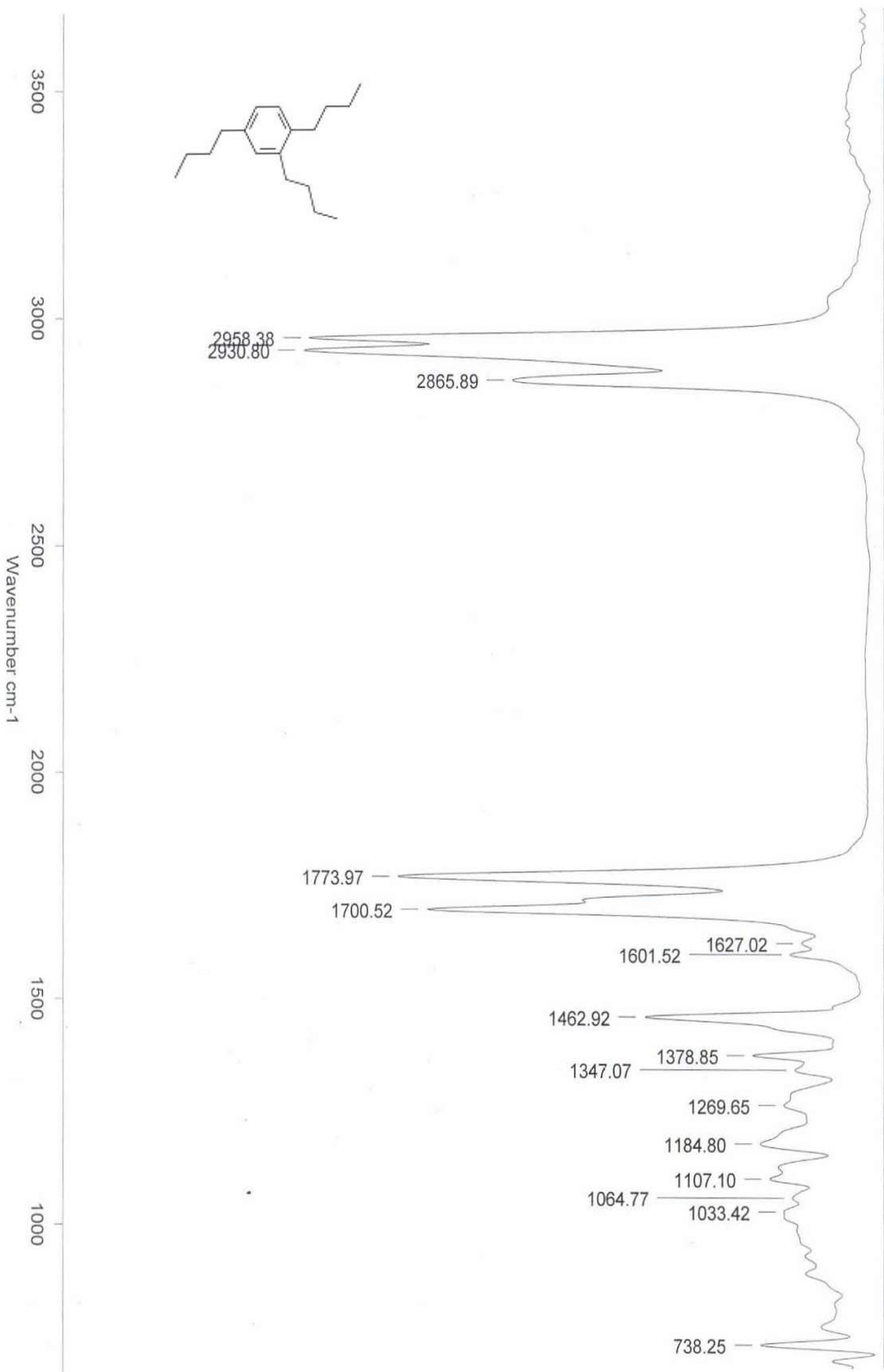


RT : 2.22 min Scan# : (4,8)  
BP : m/z 325.2222 Int. : 932.52  
Output m/z range : 2.2222 to 339.4559  
SB13557

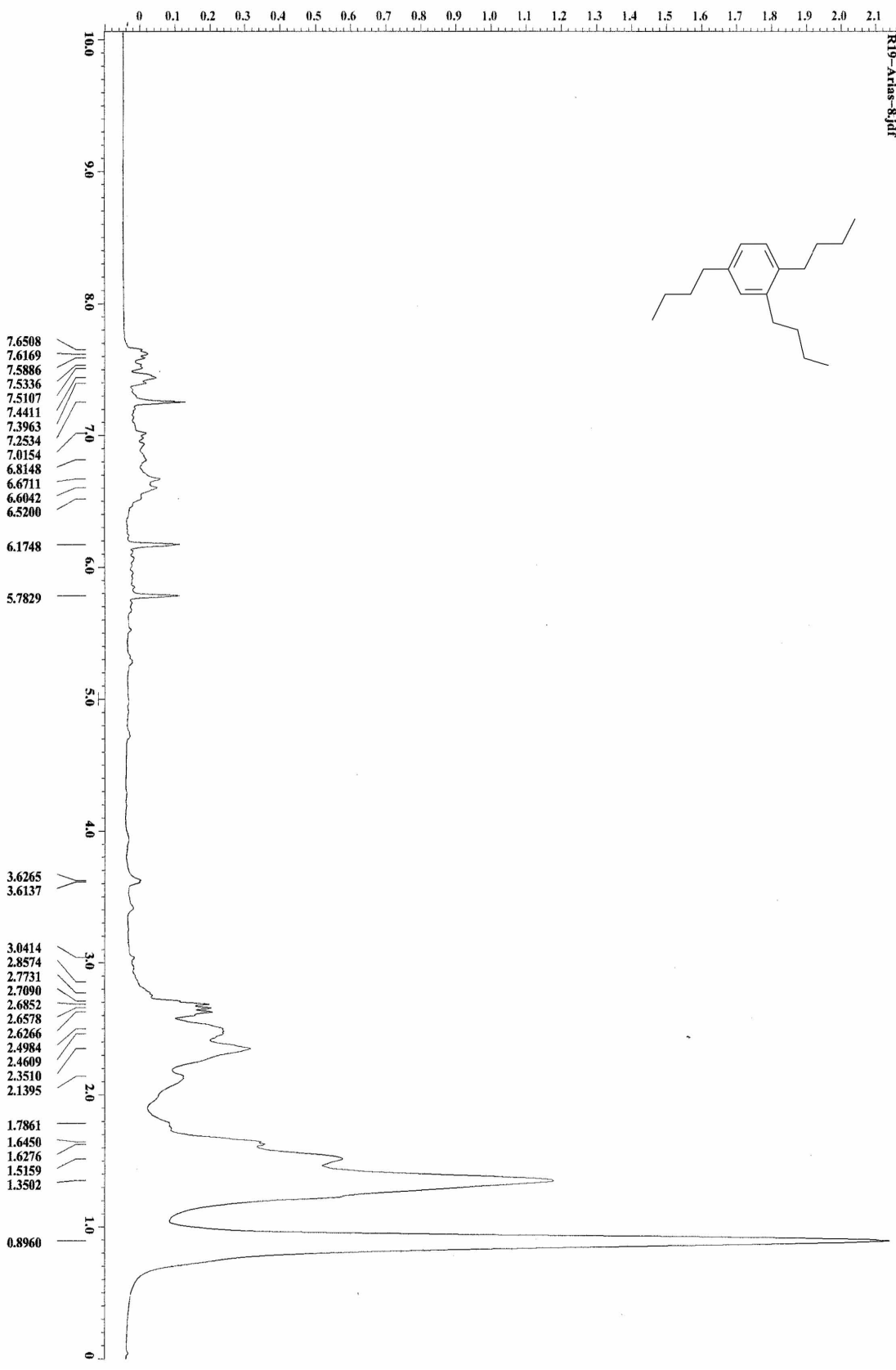
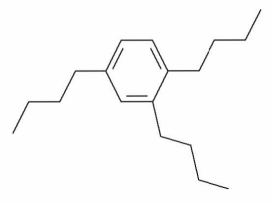
Temp : 82.5 deg.C  
Cut Level : 0.02 %



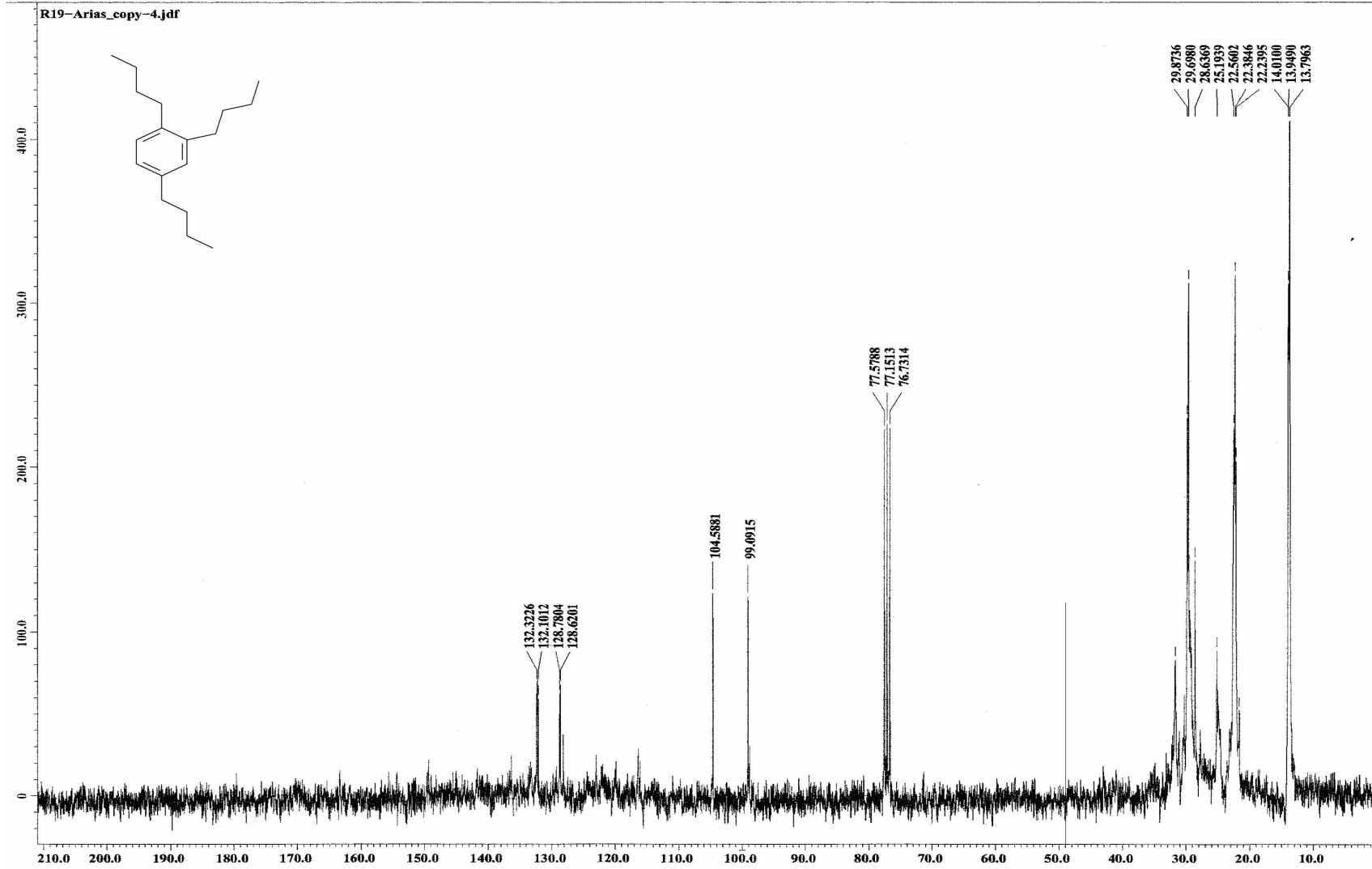
**Espectro 15.** Masas de 1,2,4-trifenilbenceno.



**Espectro 16.** IR de 1,2,4-tributilbenceno.



Espectro 17. RMN <sup>1</sup>H de 1,2,4-tributilbenceno.



Espectro 18. RMN  $^{13}\text{C}$  de 1,2,4-tributilbenceno.