



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO  
EN CIENCIAS QUÍMICAS**

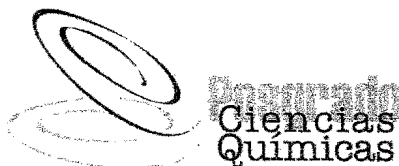
**SÍNTESIS DE TRICARBONILARENOS CON LIGANTES  
NITROGENADOS Y SU REACTIVIDAD CON NUCLEÓFILOS  
METÁLICOS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

CAROLINA DEL CARMEN LÓPEZ SUERO



TUTOR: Dr. Juventino J. García Alejandre

AÑO: 2004

Jurado Asignado:

Presidente	Dr. Hugo Torrens Miquel
Primer vocal	Dra. Silvia Elena Castillo Blum
Segundo vocal	Dr. Armando Cabrera Ortiz
Tercer vocal	Dra. Virginia Montiel Palma
Secretario	Dr. Ronan Le Lagadec
1er sup.	Dr. Miguel Ángel Muñoz Hernández
2do sup.	Dr. René Miranda Ruvaicaba

Sitio donde se desarrolló el proyecto: Lab. 304, Depto. de Química Inorgánica y Nuclear, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

*A mis dos amores,  
Edgar y Ricky*

## *Agradecimientos*

*Gracias a la UNAM por todo el apoyo y conocimiento que me ha brindado a lo largo de todos estos años. En especial agradezco a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEPE) por el apoyo económico recibido a lo largo de mi formación.*

*Gracias al Dr. Juventino J. García Alejandro por dejarme participar en este proyecto.*

*Gracias a todos los miembros de mi comité tutorial: Dr. Armando Cabrera, Dr. Federico del Rfo y Dr. Francisco Delgado por todo lo que me han enseñado.*

*Gracias a todos los miembros de mi jurado por todas sus valiosas contribuciones.*

*Gracias al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo recibido a lo largo de estos años. En especial al M. en I. Oscar Bermúdez, y al I.Q. Lino Conroy.*

*Gracias a la USAI por todo el apoyo técnico, en particular al M. en C. Oscar Yáñez, a la Q. Georgina Duarte y a la Q.F.B. Rosa Isela del Villar.*

*Gracias Edgar por todo tu infinito amor, tu incondicional apoyo y tu permanente confianza.*

*Gracias pequeño Ricky por haber llegado a mi vida en el mejor momento.*

*Gracias a mi familia y amigos por su cariño.*

## INDICE

Summary	1
Resumen	2
Lista de abreviaturas	3
I. Introducción	4
II. Antecedentes	
1. Hidrodenitrogenación	8
1.1. Hidrogenación	
1.1.1. Modelos en fase heterogénea	9
1.1.2. Modelos en fase homogénea	11
1.2. Hidrogenólisis	17
2. Complejos arénicos	
2.1 Generalidades	20
2.2 Usos en activación C-S	20
Hipótesis	22
Objetivo	23
III. Discusión de resultados	
1. Formación de metalarenos	
1.1. Reactividad con 1,2,3,4-tetrahidroquinolina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ , $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ y $[\text{W}(\text{CO})_6]$ .	24
1.2. Reactividad con 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina	
1.2.1. Con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	29
1.2.2. Con $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ y $[\text{W}(\text{CO})_6]$ .	34
1.3. Comparación de la reactividad entre 1,2,3,4-tetrahidroquinolina y 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina con Cr, Mo y W.	37
1.4. Reactividad de N-Metil, 1,2,3,4-tetrahidroquinolina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	38
1.5. Reactividad de acridina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	39
1.6. Reactividad de 2,6-bistrimetilsililpiridina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	41
1.7. Reactividad de quinaldina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	43
2. Interacción de metalarenos con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$	
2.1 Reacciones térmicas	
2.1.1. Reactividad de tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0), tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)molibdeno(0), tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)tungsteno(0) con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .	46
2.1.2. Reactividad de tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina)cromo(0) y tricarbonyl( $\eta^6$ -N-Metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0), con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .	52
2.1.3. Reactividad de tricarbonyl( $\eta^6$ -acridina)cromo(0) y tricarbonyl( $\eta^6$ -2,6-bistrimetilsililpiridina)cromo(0) con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .	54
2.2 Reacciones fotoquímicas	
2.2.1. Reactividad de tricarbonyl( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0), y	55

	tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0), con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .	
2.2.2	Reactividad de tricarbonil( $\eta^6$ -acridina)cromo(0) con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .	59
3.	Interacción de metalarenos con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .	
3.1.	Reactividad de $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ con tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)molibdeno(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)tungsteno(0), tricarbonil( $\eta^6$ -acridina)cromo(0) y tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0).	60
3.2.	Reactividad de $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	62
4.	Interacción de metalarenos con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	
4.1.	Reactividad de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)molibdeno(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)tungsteno(0), tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0) y tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0) con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	64
5.	Interacción de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)molibdeno(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)tungsteno(0), tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0) y tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0) con $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	69
6.	Interacción de metalarenos con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .	
6.1.	Reactividad de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0) y tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0) con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .	70
6.2.	Reactividad de tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0) con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .	71
7.	Resumen de reactividad observada.	75

#### IV. Parte experimental

1.	Formación de metalarenos	
1.1.	Reacción con 1,2,3,4-tetrahydroquinolina	
1.1.1.	Con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	77
1.1.2.	Con $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ .	78
1.1.3.	Con $[\text{W}(\text{CO})_6]$ .	78
1.2.	Reacción con 1,2,3,4-tetrahydroisoquinolina	
1.2.1.	Con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	79
1.2.2.	Con $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ .	80
1.2.3.	Con $[\text{W}(\text{CO})_6]$ .	81
1.3.	Reacción de N-Metil-1,2,3,4-tetrahydroquinolina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	82
1.4.	Reacción de acridina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	82
1.5.	Reactividad de 2,6-bistrimetilsilipiridina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	83
1.6.	Reactividad de quinaldina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .	84
2.	Interacción de metalarenos con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$	
2.1	Reacciones térmicas	
2.1.1.	Reactividad de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)cromo(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)molibdeno(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinolina)tungsteno(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroisoquinolina)cromo(0) y tricarbonil( $\eta^6$ -N-Metil,2,3,4-trihidroisoquinolina)cromo(0), con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .	85
2.1.2.	Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -acridina)cromo(0) y tricarbonil( $\eta^6$ -2,6-bistrimetilsilipiridina)cromo(0) con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .	88
2.2	Reacciones fotoquímicas	

2.1.3. Reactividad de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0), y tricarbonil( $\eta^6$ -N-Metil,2,3,4-trihidroisoquinolina)cromo(0), con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .	89
2.1.4. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -acridina)cromo(0) con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .	91
3. Interacción de metalarenos con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	
3.1. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)molibdeno(0), tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)tungsteno(0) y tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0) con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	91
3.2. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0) con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	92
4. Interacción de metalarenos con $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	
4.1. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0) y tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0) con $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	93
4.2. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0) con $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .	93
5. Interacción de metalarenos con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .	
5.1. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0) con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .	94
5.2. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)molibdeno(0) con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .	95
5.3. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)tungsteno(0) con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .	95
5.4. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0) con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .	96
5.5. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0) con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .	96
5.6. Reacción de $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ con $[\text{RPC}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .	96
6. Interacción de metalarenos con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .	
6.1. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0) con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .	97
6.2. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .	97
6.3. Reacción de tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .	98

## Conclusiones

99

## Anexos

1. Publicación	100
2. Espectros relevantes	109
3. Síntesis y caracterización de iones acridonio y quinolonio.	146
4. Datos cristalográficos	
Datos de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)	148
Datos de tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)molibdeno(0)	159
Datos de pentacarbonil( $\eta^1$ -1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina)cromo(0)	163
Datos de pentacarbonil( $\eta^1$ -1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina)tungsteno(0)	169
Datos de tricarbonil( $\eta^6$ -2,6-bistrimetilsililpiridina)cromo(0)	175
Datos de tricarbonil( $\eta^6$ -2,6-quinaldina)cromo(0)	186
Datos de $[\text{Cr}(\eta^6\text{-1,2,3,4-THQ})(\text{PEt}_3)(\text{CO})_2]$	197

## SUMMARY

In this research, several tricarbonylarenic complexes with nitrogen containing ligands have been synthesized and characterized (including, cyclic amines and some N-heteroaromatics). The obtained compounds were tested towards the following metallic nucleophiles:  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ,  $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ ,  $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ,  $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  and  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .

The competitive formation of  $\eta^6$ -arene-metal bonds versus the  $\sigma$ -N-metal ones is function of the availability or accessibility of the unbounded lone pair of electrons at the nitrogen atom. It was also observed that the nature of the metal in the tricarbonylmetal species changed the reactivity rate towards a second metallic nucleophile.

We can conclude that pre-coordination of a tricarbonylmetal fragment towards the nitrogen containing ligands leads to the activation of NH or CH bonds.



## RESUMEN

A lo largo de este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de varios complejos tricarbonilrénicos con ligantes nitrogenados (como, aminas cíclicas y algunos heterociclos aromáticos) y posteriormente se estudió su reactividad con los nucleófilos metálicos:  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ,  $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ ,  $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ,  $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  y  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .

De los resultados obtenidos se observó que la preferencia de formación entre complejos  $\eta^6$  y  $\eta^1$  depende, entre otras cosas, de la disponibilidad del par libre del nitrógeno de los ligantes nitrogenados. También se observó que la naturaleza del metal del fragmento tricarbonilmetal influye en la reactividad frente a un nucleófilo metálico.

En general, se puede decir, que se observó que debido a la coordinación a un fragmento tricarbonilmetal se promueve la activación de enlaces NH o CH del fragmento orgánico coordinado.

## Abreviaturas

Et	Etilo (-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> )
Me	Metilo (-CH <sub>3</sub> )
HDS	Hidrodeshidrogenación
HDN	Hidrodeshidrogenación
EH	Eliminación tipo Hofmann
SN	Sustitución nucleofílica
1234THQ	1,2,3,4-tetrahidroquinolina
1234THIQ	1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina
Cp*	pentametilciclopentadienilo
C $\alpha$	carbono alfa
THF	tetrahidrofurano
RMN	Resonancia magnética nuclear
m/z	Relación masa/carga
PM	Peso molecular
J	Constante de acoplamiento
e	electrones
sat	satélites
s	singulete
d	doblete
t	triplete
m	multiplete

# I. INTRODUCCIÓN

Con el objeto de transformar el petróleo crudo en productos más valiosos, desde el punto de vista económico, en las refinerías se utilizan muchos procesos químicos a gran escala<sup>1</sup>. Varios de ellos se especializan en cambiar la estructura hidrocarbonada del crudo. Por ejemplo, compuestos hidrocarbonados de baja volatilidad y de gran tamaño son sometidos a procesos de craqueo catalítico, con el fin de producir hidrocarburos más pequeños, que para fines prácticos, constituyen la gasolina.

De igual importancia en la refinación es la eliminación de las impurezas que contienen heteroátomos. Dentro de las más importantes se encuentran los compuestos orgánicos que contienen azufre y nitrógeno, pues su presencia genera dos inconvenientes fundamentales:

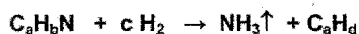
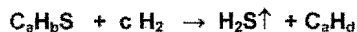
- 1) Envenenan los catalizadores que se utilizan en algunos pasos de la refinación, como el craqueo y la reformación.
- 2) Su existencia en los combustibles ocasiona el desprendimiento de dióxido de azufre y de óxidos de nitrógeno a la atmósfera. Los que al reaccionar con el agua pluvial causan la lluvia ácida.

Los procesos que se realizan para removerlos son llamados hidrodesulfurización (HDS) e hidrogenitrogenación (HDN); siendo la primera la más estudiada. Y se definen como la eliminación de azufre y nitrógeno, respectivamente, en una atmósfera de hidrógeno<sup>2</sup>.

---

<sup>1</sup> Speight, J.G.; In *The Chemistry and Technology of Petroleum, Chemical Industries*, Marcel Dekker Inc., N.Y., Vol. 3, 1980.

Sus ecuaciones generales son:

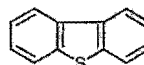
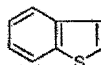


En la figura 1.1 se muestran algunas de las impurezas azufradas y nitrogenadas que forman parte del petróleo. Es importante mencionar que éstas no sólo se encuentran en su forma simple, sino que coexisten con una amplia variedad de sus análogos alquil-sustituídos y que el heteroátomo es más difícil de eliminar en aquellas que presentan aromaticidad y diversos anillos fusionados. Por lo que en la HDN de los compuestos heteroaromáticos nitrogenados, la reacción depende de la velocidad de su hidrogenación; es decir, que para poder remover el nitrógeno como amoníaco es necesario hidrogenar total o parcialmente la molécula, lo cual aumenta el costo del proceso; por lo que el diseñar o encontrar un catalizador capaz de realizar una hidrogenólisis es un reto<sup>3</sup>.

#### Compuestos Azufrados

R-S-H

R-S-R



#### Compuestos Nitrogenados

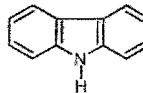
R-NH<sub>2</sub>R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>NH

Figura 1.1 Compuestos azufrados y nitrogenados presentes en el petróleo crudo

<sup>3</sup> Reynolds, J.G.; *Chemistry & Industry*, 1991, 570.

Desafortunadamente, por la alta demanda de este recurso, las reservas de petróleo ligero, fácil de refinar se agotan; situación que conlleva al consumo de crudo más pesado con una mayor proporción de impurezas<sup>2</sup>. Lo que en términos monetarios significa que el costo del procesamiento del petróleo es más elevado. Pero si a esto le sumamos el hecho de que día a día hay una mayor conciencia ecológica a nivel mundial, es decir, que debe haber un límite en la emisión de contaminantes<sup>4</sup>; es inminente la necesidad de optimizar los procesos, y por tanto, mejorar los catalizadores. Siendo México uno de los principales productores de petróleo<sup>5</sup>, resulta de interés realizar investigación en el área.

La eficiencia del catalizador dependerá de varios factores, como la naturaleza del mismo y las características de la especie orgánica a tratar. Por ejemplo, los catalizadores comerciales que constan de sulfuros metálicos soportados (de Mo y/o W) incrementan notablemente su actividad catalítica, sobre todo en tiofenos, si se adiciona un metal de transición del grupo VIII B (Ni, Co, Ru, Ir, Rh, Pt, Pd), llamados promotores<sup>6</sup>.

Como se mencionó, en la actualidad, la eliminación de impurezas es parte fundamental de la refinación<sup>4,7</sup>, pero no se tiene mucha información acerca de los mecanismos de estos procesos.<sup>6,8</sup> El tener conocimiento de ellos es básico para poder diseñar catalizadores más eficientes. En todo el mundo se hacen esfuerzos para tratar de elucidar lo que sucede, dentro de éstos se encuentran: estudios que tratan de identificar los intermediarios generados en el reactor con catalizadores y condiciones utilizadas industrialmente; investigaciones de las interacciones entre heterociclos aromáticos con

<sup>3</sup> Angelici, R.J.; *Polyhedron*, **1997**, 16, 18, 3073.

<sup>4</sup> Hogue, C.; *Chem. Eng. News*, **2001**, 79, 57.

<sup>5</sup> "BP World Energy Review". **2004**. London.

<sup>6</sup> Bianchini, C. y Meli, A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 801.

<sup>7</sup> Speight, J.G.; In: *The Desulfurization of Heavy Oil and Residues*, Dekker, **1981**.

<sup>8</sup> Sánchez-Delgado, R.; *J. Mol. Cat.*, **1994**, 86, 287.

superficies puras de sulfuros metálicos y modelaje homogéneo de los pasos que tal vez estén involucrados en el ciclo catalítico. Precisamente este modelaje presenta una ventaja considerable, cuando lo que se busca es tratar de vislumbrar el mecanismo de reacción; y ésta es que se tiene una mayor gama de técnicas espectroscópicas disponibles.

Finalmente, es importante comentar que el presente trabajo se enfoca en aportar información de la química básica involucrada en las reacciones de algunas aminas cíclicas que son potenciales productos de hidrogenación de quinolinas y la reactividad de algunos de estos intermediarios.

## II. ANTECEDENTES

### 1. HIDRODENITROGENACIÓN

El interés creciente en convertir petróleo crudo y carbón en combustibles líquidos ha promovido investigaciones en la química de la HDN. En ellos, el nitrógeno se encuentra, predominantemente, como heterociclos aromáticos; aunque los compuestos no heterocíclicos, como aminas alifáticas y nitrilos, también están presentes. Estos se encuentran en menor proporción y son denitrogenados más rápidamente<sup>9</sup>.

Los compuestos aromáticos nitrogenados presentes en el petróleo pueden ser clasificados como básicos y no básicos<sup>10</sup>. En los últimos (ej. indol y carbazol), el par libre de electrones en el nitrógeno está deslocalizado por efecto de resonancia y por tanto, no puede donarlo a un ácido de Lewis. Lo contrario es cierto para los compuestos básicos nitrogenados, como la quinolina y la acridina.

Como antes se mencionó, no hay mucha información acerca de los mecanismos involucrados en los procesos de HDN; pero incluso los pocos estudios que se han reportado se centran, principalmente, en los compuestos aromáticos nitrogenados básicos. Estos estudios pueden dividirse en dos: hidrogenación e hidrogenólisis. A continuación se muestran los más importantes:

---

<sup>9</sup> Katzer, D.R.; Sivasubramanian, R.; *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **1979**, 20, 155.

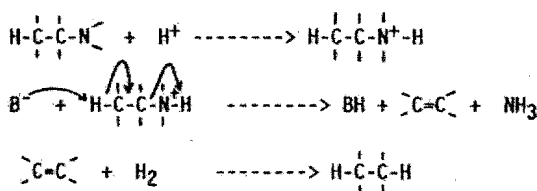
<sup>10</sup> (a) Streitwieser, A.; Heathcock, C.H.; in *Introduction to organic Chemistry*, Macmillan, N.Y., **1976**

(b) Girgis, M.J.; Gates, B.C.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2021.

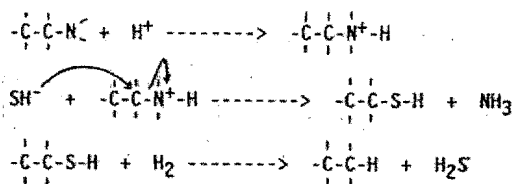
## 1.1 Hidrogenación.

### 1.1.1 Modelo Heterogéneo.

La eliminación de nitrógeno de los compuestos aromáticos requiere de una hidrogenación previa de los anillos, o por lo menos del anillo que contiene al átomo de nitrógeno; esto sucede en los catalizadores utilizados típicamente Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una vez hidrogenados, se proponen dos tipos de mecanismos:<sup>11</sup> eliminación tipo Hofmann (EH) y sustitución nucleofílica (SN) (ver figura 2.1).



#### Eliminación tipo Hofmann (EH)



#### Sustitución Nucleofílica (SN)

Figura 2.1 Mecanismos de reacción<sup>11</sup>

Analizando lo que se esquematiza en la figura anterior, se puede comentar lo siguiente. Bajo las condiciones requeridas para la HDN, los compuestos olefínicos formados en el primer caso (EH), pueden ser rápidamente hidrogenados. De manera similar, los tioles creados en el segundo caso (SN), pueden ser transformados, de manera fácil, a hidrocarburos por hidrogenólisis. La principal diferencia entre ambos mecanismos es que en la SN el carbono  $\alpha$ , respecto al átomo de nitrógeno, requiere de una hibridación  $sp^3$ , mientras que en la EH tanto el carbono  $\alpha$  como el  $\beta$  requieren de una hibridación  $sp^3$ .



También es importante mencionar que se ha demostrado que la presencia de  $H_2S$  favorece la ruptura del enlace C-N, actuando como cocatalizador de la HDN<sup>11</sup>. Es decir, probablemente la especie  $SH^-$  es el nucleófilo.

Vivier y colaboradores,<sup>11</sup> quienes trabajaron con un catalizador comercial como el mencionado, encontraron evidencias interesantes. Por un lado, los compuestos como 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1234THQ) requerían de una hidrogenación del anillo bencénico antes de eliminar el nitrógeno como amoníaco; esto se basa en el hecho de que la descomposición de quinolina o de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina genera principalmente propilciclohexano en un amplio intervalo de condiciones experimentales.<sup>12</sup> Mientras que por otro, los compuestos como 1234THIQ, producían principalmente etiltolueno, como producto denitrogenado. También encontraron que al realizar estudios con isoquinolinas metiladas había ocasiones en que era necesario hidrogenar el anillo bencénico.<sup>11</sup>

Estos resultados corroboran que efectivamente ambos tipos de mecanismos antes referidos (EH y SN), están involucrados en la HDN. Además son reacciones competitivas y se preferirá una u otro dependiendo de las situaciones estéricas y electrónicas. Por ejemplo, mientras mayor impedimento estérico se tenga, más difícil será la SN, y por lo tanto, se tendrá una EH.

La hidrogenación del anillo heterocíclico es necesaria para reducir la relativamente alta energía del enlace carbono-nitrógeno en estos anillos, y por ende, favorecer la ruptura de dicho enlace. Las energías de los enlaces doble y sencillo, carbono-nitrógeno, son 147 y 73 kcal/mol, respectivamente<sup>10</sup>. Si la energía del enlace C-N en un compuesto heterociclo aromático nitrogenado es parecida a la de uno doble, se espera que la reacción de ruptura o de hidrogenólisis tenga una alta energía de activación.

<sup>11</sup> Vivier, L.; Domínguez, V.; Perot, G.; *J. Mol. Cat.*, **1991**, 67, 267.

<sup>12</sup> (a) Satterfield, C.N.; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **1981**, 20, 54.; (b) Olalde, A.; Perot, G.; *Applied Catalysis*, **1985**, 13, 168.

### 1.1.2 Modelos Homogéneos

Existen muchos ejemplos en fase homogénea que informan la hidrogenación catalítica de heterociclos nitrogenados, como quinolina, isoquinolina, indol, benzoquinolina, acridina y otras moléculas relacionadas. En general, es posible lograr la hidrogenación en condiciones moderadas de temperatura y presión, para lo cual se usan un gran número de centros metálicos para lograrlo (Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir); pero la mayoría de los ejemplos documentados se centran en precursores catalíticos de rodio y rutenio<sup>13</sup>.

Algunos se discutirán con más detalle más adelante, particularmente los que se consideran más directamente relacionados con el proyecto realizado. En ciertos casos se utilizaron centros electrofílicos, con una alta afinidad por los pares libres del nitrógeno ( $Cp^*Rh^{2+}$ ,  $Cp^*Ir^{2+}$ ,  $[Cp^*RhHPh(PMe_3)]$ )<sup>14</sup>. Las moléculas modelo que se utilizaron para los primeros dos complejos ( $Cp^*Rh^{2+}$  y  $Cp^*Ir^{2+}$ ) se muestran en la figura 2.2.

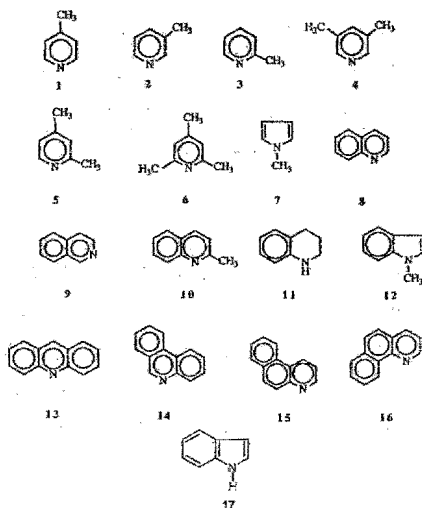


Figura 2.2. Compuestos nitrogenados modelo

<sup>13</sup> (a) Abley, P.; Jardaine, I.; McQuillin, F.J.; *J. Chem. Soc. C.*, 1971, 840.; (b) Laine, R.M., Thomas, D.W., Cary, L.W.; *J. Org. Chem.*, 1979, 44, 4964. (c) Murahashi, S.I.; Imada, Y.; Irai, H.; *Tetrahedron Lett.*, 1987, 28, 77.; (d) Fish, R.H.; Tan, J.L.; Thormodsen, A.D.; *Organometallics*, 1985, 4, 1743. (e) Fish, R.H.; Kim, T.J.; Babin, J.E.; Adams, R.D.; *Organometallics*, 1986, 5, 2193 (f) Sánchez Delgado, R.A.; Rondón, D.; Andriollo, A.; Herrera, V.; Martín, G.; Chaudret, B.; *Organometallics*, 1993, 12, 4291 (g) Rosales, M.; Alvarado, Y.; Boves, M.; Rubio, R.; Soscún, H.; Sánchez Delgado, R.A.; *Trans. Met. Chem.*, 1995, 20, 246. (h) Sánchez-Delgado, R.A.; In *Organometallic Modelling of the Hydrodesulfurization and hidrogenitrogenation reactions.*, Klumen Academic Publishers, 2002 y las referencias que ahí se encuentran.

<sup>14</sup> (a) Fish, R.H.; Baralt, E.; Hoon-Sik, K.; *Organometallics*, 1991, 10, 1965. (b) White, C.; Thompson, S.J.; Maitlis, P.M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1977, 1654 (c) Jones, W.D.; Dong, L.; Myers, A.W. *Organometallics*, 1995, 14, 855.

Aproximadamente dos terceras partes de estos ligantes mostraron el modo de coordinación  $\eta^1(\text{N})$  (con excepción de 6, 7, 10, 11, 12 y 17); estos últimos prefirieron una coordinación directa a la nube  $\pi$  de uno de los anillos (en general, aquél que no contiene al N). La razón por la cual estos compuestos no muestran coordinación por nitrógeno es que el par electrónico no estaba disponible, ya sea por efectos resonantes (7, 12 y 17, aromáticos nitrogenados no básicos) o estéricos (los grupos voluminosos en la proximidad del nitrógeno impiden el traslape con los orbitales del metal).

Jones y colaboradores<sup>14c</sup> informan que la reactividad que presenta el  $[\text{Cp}^*\text{RhHPPh}(\text{PMe}_3)]$  con carbazol, N-metil pirrol, 2,5-dimetilpirrol, piridina, 3,5-dimetilpiridina y pirazol, es la que se ilustra en la figura 2.3.

Existen algunas diferencias importantes entre los dos primeros sistemas antes descritos ( $\text{Cp}^*\text{Rh}^{2+}$  y  $\text{Cp}^*\text{Ir}^{2+}$ ) y el último ( $[\text{Cp}^*\text{RhHPPh}(\text{PMe}_3)]$ ): En este último, si existe impedimento estérico, no opta por una coordinación directa a la nube  $\pi$  de los anillos aromáticos, sino que ocurre una activación C-H en el carbono  $\alpha$  al nitrógeno; así mismo, si se trata de heterocícllos aromáticos no básicos, la coordinación que se obtiene es  $\eta^1(\text{N})$  o en su defecto  $\eta^1(\text{C}\alpha)$ . Estas se deben, a que en el último complejo, los ligantes involucrados aportan una mayor densidad electrónica al centro metálico, favoreciéndose una adición oxidativa vía un intermediario agóstico.

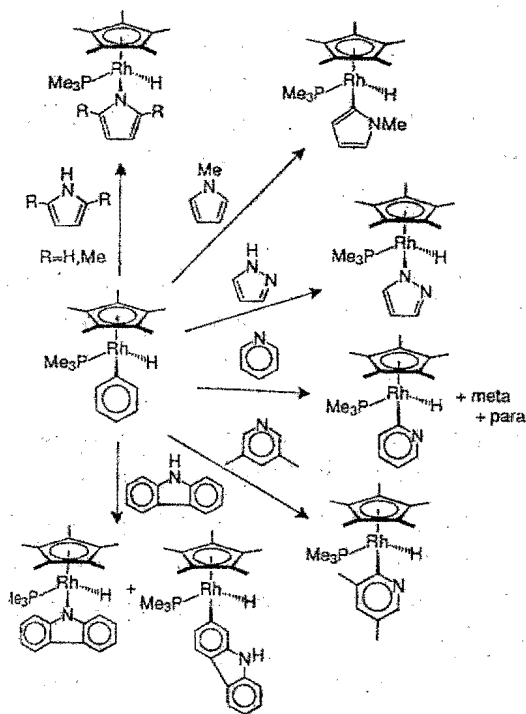


Figura 2.3 Reactividad de  $[\text{Cp}^*\text{RhHPh}(\text{PMe}_3)]$  frente a pirroles y piridinas

Estos últimos complejos no fueron usados en pruebas catalíticas, pero podría esperarse que para poder eliminar el nitrógeno en ellos sea también necesario hidrogenar, pues es claro que aunque el anillo se activa, no se logra que el ataque nucleofílico del metal ocasione la ruptura del enlace C-N.

Otro trabajo relacionado fue el informado por el grupo de Chaudret<sup>15</sup>. En este trabajo se presenta la hidrogenación catalítica de acridina a una mezcla de 1,2,3,4-tetrahidroacridina y 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroacridina, utilizando como precursor catalítico  $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$  (donde  $\text{PCy}_3$  = triciclohexilfosfina) (figuras 2.4 y 2.5).

<sup>15</sup> Borowski, A.F.; Sabo-Etienne, S.; Donnadieu, B.; Chaudret, B.; *Organometallics*, **2003**, *22*, 1630.

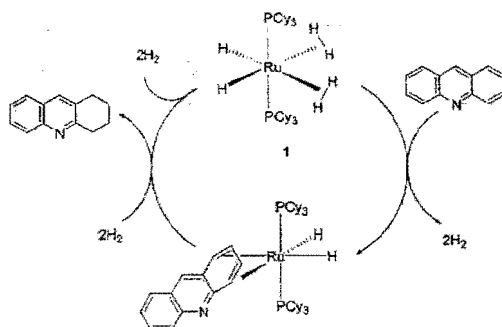


Figura 2.4. Hidrogenación catalítica de acridina a 1,2,3,4-tetrahidroacridina

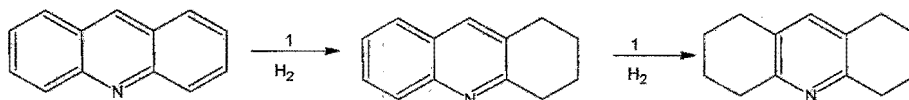


Figura 2.5. Hidrogenación catalítica total de acridina a 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroacridina

De estos estudios se encontró que primero ocurre la total conversión de acridina a 1,2,3,4-tetrahidroacridina. Posteriormente, la reacción procede a la hidrogenación del segundo anillo externo, pero la velocidad del proceso es considerablemente menor. De este caso es importante destacar:

- a) Que ocurre a menos de 80°C, lo cual es contrastante con otros ejemplos reportados en la literatura donde este proceso, aunque termodinámicamente favorable, se realiza a 250°C<sup>16</sup>.
- b) En general en todos los ejemplos reportados<sup>17</sup>, con excepción de uno<sup>17d</sup>, el derivado hidrogenado que se obtiene es la 9,10-dihidroacridina.

<sup>16</sup> Sakanishi, K.; Oshira, M.; Mochida, I.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1988**, 1789.

<sup>17</sup> (a) Fish, R. H.; Barait, E.; Smith, S.J.; *Organometallics*, **1991**, 10, 54; (b) Chin, C.S.; Park, Y.; Lee, B.; *Cat. Lett.*, **1995**, 31, 239. (c) Fish, R. H.; Thormodsen, A.D.; Cremer, G.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5234. (d) Fish, R.H.; Tan, J.L.; Thormodsen, A.D.; *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 4500. (e) Lee, C.; Steele, B.R.; Sutherland, R.G.; *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 186, 265.

Finalmente, un caso interesante es el informado por Parkin *et al.*<sup>18</sup> En este artículo se informa la reactividad de la especie  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$  con compuestos heterocíclicos aromáticos básicos y no básicos (carbazol, pirrol, indol, piridina, quinolina y acridina). Con los tres primeros se produjo la activación del enlace N-H y la posterior formación del derivado  $\eta^5$  o  $\eta^6$  (figura 2.6).

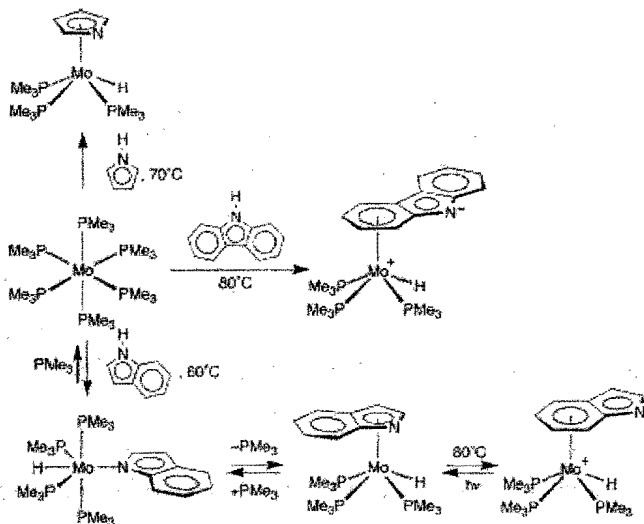


Figura 2.6 Reactividad de  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$  con pirrol, indol y carbazol

Mientras que para los heterocícllos de seis miembros, se formaron: para piridina el complejo  $\eta^2$  y para quinolina y acridina los coordinados  $\eta^6$ . En el caso particular de quinolina se aislaron tanto el complejo arénico coordinado por el anillo que contiene al heteroátomo, como el correspondiente por el anillo bencénico, pero lo interesante fue que cuando se realizaron pruebas de hidrogenación el único que presentó la misma fue aquél en el que el fragmento metálico estaba directamente coordinado al anillo que contiene al nitrógeno (figura 2.7).

<sup>18</sup> Zhu, G.; Tanski, J.M.; Churchill, D.F.; Janak, K.E.; Parkin, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13658.

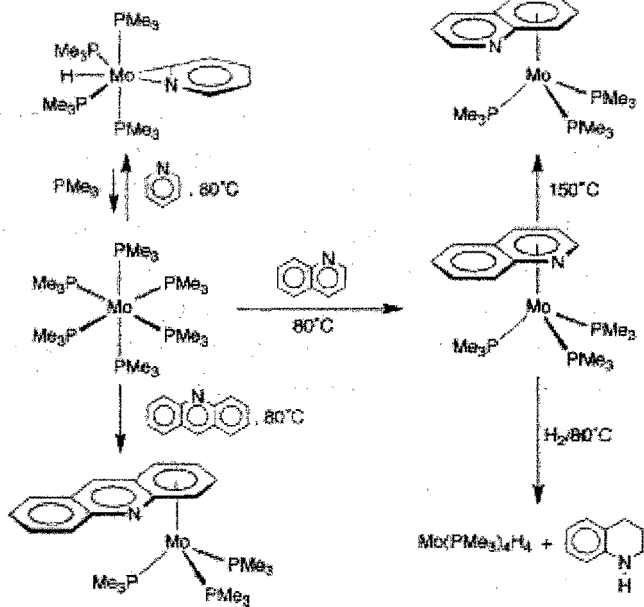


Figura 2.7 Reactividad de  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$  con piridina, quinolina y acridina

## 1.2 Hidrogenólisis

En contraste con la relativa amplia gama de resultados que se tiene en HDS, en la reacción de hidrogenación a la fecha existen muy pocos ejemplos que muestran la ruptura del enlace C-N, sin tener que hidrogenar alguno de los anillos aromáticos<sup>19</sup>; y algunos pocos que efectúan la ruptura en aminas secundarias cíclicas (azetidina)<sup>20</sup> y aminas alílicas<sup>21</sup>. Pero es la hidrogenólisis de los compuestos aromáticos nitrogenados la que presenta un interés especial debido a que como se mencionó anteriormente, son estas las especies que experimentan una mayor dificultad de realizar una HDN. Para el primer caso<sup>19a-19c</sup>, la formación del metalaciclo está resumida en las figuras 2.8 y 2.9.

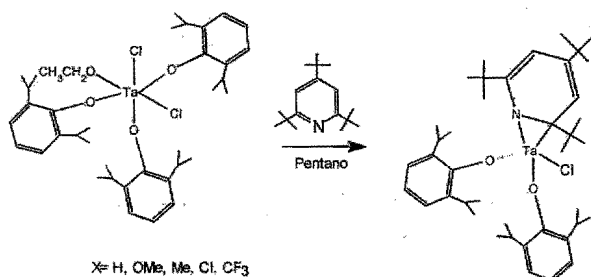


Figura 2.8 Síntesis del  $[\eta^2(\text{N,C})\text{-}2,4,6\text{-NC}_6^t\text{Bu}_3\text{H}_2]\text{Ta}(\text{OAr})_2\text{Cl}$

<sup>19</sup> (a) Gray, S.D.; Smith, D.P.; Bruck, M.A.; Wigley, D.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 13, 5462. (b) Weller, K.J.; Gray, S.D.; Briggs, P.M.; Wigley, D.E.; *Organometallics*, **1995**, *14*, 5588. (c) Gray, S.D.; Weller, K.J.; Bruck, M.A.; Briggs, P.M.; Wigley, D.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 10678. (d) Bonanno, J.B.; Veige, A. S.; Wolczanski, P.T.; Lobkovsky, E.B.; *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, *345*, 173. (e) LaPointe, R.E.; Wolczanski, P.T.; Van Duyn, G.D.; *Organometallics*, **1985**, *4*, 1810. (f) Veige, A.S.; Wolczanski, P.T.; Lobkovsky, E.B.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3629. (g) Bonanno, J.B.; Henry, T.P.; Neithamer, D.R.; Wolczanski, P.T.; Lobkovsky, E.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5132. (h) Veige, A.S.; Kleckley, T.S.; Chamberlin, R.M.; Neithamer, D.F.; Lee, C.E.; Wolczanski, P.T.; Lobkovsky, E.B.; Glassey, W.V.; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, *591*, 194.

<sup>20</sup> (a) Adams, R.D.; Chen, G.; *Organometallics*, **1992**, *11*, 3510. (b) Adams, R.D.; Chen, G.; *Organometallics*, **1993**, *12*, 2070.

<sup>21</sup> Hiraki, K.; Matsunaga, T.; *Organometallics*, **1994**, *13*, 1878.



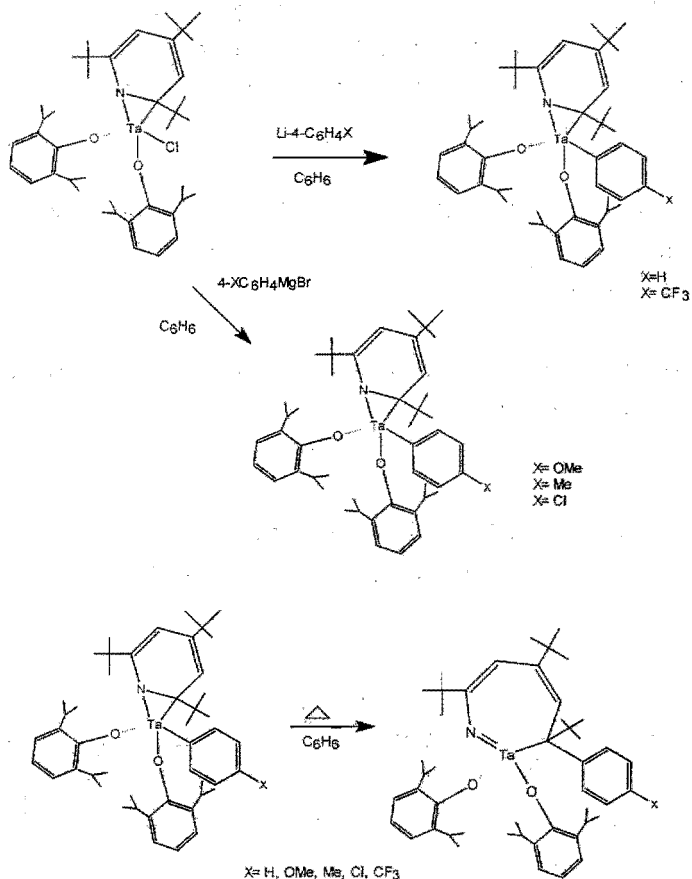


Figura 2.9 Apertura de anillo en piridinas sustituidas

De estos resultados se puede comentar lo siguiente respecto al mecanismo de la ruptura del enlace C-N:

- La reacción total entre un complejo de  $\eta^2(\text{N,C})$ -piridina y un nucleófilo puede partirse en dos etapas: el ataque nucleofílico al centro metálico y la posterior migración del ligante arílico p-sustituido al carbono  $\alpha$  que participa en el enlace  $\eta^2$  al talio. Siendo esta última el paso limitante en este sistema.

- Aparentemente, la coordinación inicial  $\eta^2(\text{N,C})$  induce a una activación selectiva del enlace C-N del heterociclo, con respecto al ataque del grupo fenilo que migra. Además, esta ruptura invariablemente muestra que la migración se hace hacia el carbono  $\alpha$  de la piridina, no al nitrógeno.
- En gran medida, la hidrogenólisis se presenta por la formación del fuerte enlace múltiple metal-nitrógeno y la reducción en el orden de enlace C-N de la piridina, ocasionada por la coordinación.
- Finalmente, la ruptura ocurre por un ataque intramolecular del ligante arilo que migra hacia el sustrato de la HDN como un nucleófilo  $\sigma$ .

En el caso informado por el grupo de Wolczanski<sup>22</sup>, se tiene de igual manera la ruptura del enlace C-N, posterior a una coordinación  $\eta^2$  al mismo (figura 2.10).

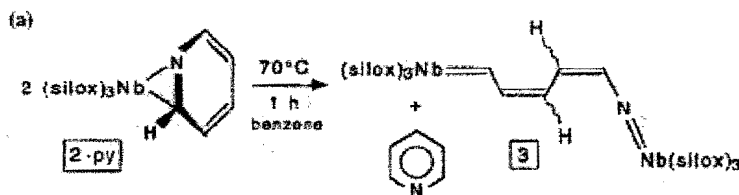


Figura 2.10 Hidrogenólisis de la piridina

Por último es importante mencionar que el diseñar un sistema capaz de romper el enlace C-N sin hidrogenar previamente, no sólo tendría repercusiones económicas sustanciales (menor hidrógeno gastado en los procesos), sino que también mejoraría la calidad de la gasolina fabricada. Es decir, los productos de una HDN de este tipo harían que se elevara el octanaje de la gasolina. Pero también es importante considerar que al hacer el diseño del catalizador adecuado, además de tener las características químicas que se proponen como ideales, debe tomarse en cuenta el costo de las materias primas (que estén disponibles y que no sean muy costosas).

<sup>22</sup> KJleckley, T.S.; Bennett, J.L.; Wolczanski, P.T.; Lobkovsky, E.B.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 247.

## 2. Complejos arénicos

### 2.1 Generalidades

Se encuentran informados varios ejemplos de complejos arénicos ( $\eta^6$ ) que tienen en su estructura ligantes nitrogenados y fragmentos carbonilmetalicos<sup>23, 24, 25</sup>. Los métodos de preparación varían desde reacciones en disolventes etéreos con temperaturas elevadas y/o el uso de luz ultravioleta para remover CO, utilizando reactivos capaces de transferir fácilmente el fragmento tricarbonilmetal a sistemas aromáticos en condiciones suaves.<sup>26</sup>

En específico, dentro de los complejos que contienen el fragmento carbonilcromo, se encuentran los complejos arénicos de: anilina y los análogos N-metilados<sup>27</sup>, mono-, di- y tri-bencilpirroles<sup>28</sup>, 1-aminonaftaleno<sup>29</sup>, aminas cíclicas y sus análogos N-alkilados<sup>30</sup> y varios heterociclos aromáticos nitrogenados (indol, carbazol, benzoacridina, benzoquinolinas, fenil y siliipiridinas y quinaldina).<sup>26, 31</sup> En comparación con los compuestos de cromo, existen menos ejemplos reportados con los fragmentos tricarbonilmolibdeno y tricarboniltungsteno

### 2.2 Usos en activación C-S

Es bien conocido que la coordinación a la nube  $\pi$  de compuestos orgánicos por parte de fragmentos metálicos, provoca la activación de enlaces que antes no presenta reacción alguna o cambia la naturaleza de la reactividad que antes presentaban. Hay

<sup>23</sup> Kershner, D.L.; Basolo, F.; *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 79, 279.

<sup>24</sup> (a) Fish, R.H.; Kim, H.S.; Fong, R.H.; *Organometallics*, **1991**, 10, 770. (b) Fish, R.H.; Baralt, E.; Kim, H.S.; *Organometallics*, **1991**, 10, 1965.

<sup>25</sup> Mahaffy, C.A.L.; Pauson, P.L.; *Inorg. Synth.*, **1990**, 28, 136.

<sup>26</sup> (a) Gotl, A.; Semmelhack, M.F.; *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 470, C4. (b) Kündig, E.P.; Fabritius, C.H.; Grossheimann, G.; Romanens, P.; *Organometallics*, **2004**.

<sup>27</sup> (a) Fisher, E.O.; Öfele, K.; *Z. Naturforsch. B*, **1958**, 13, 458. (b) Natta, G.; Calderazzo, F.; Santambrogio, E.; *Chim. Ind. (Milan)*, **1958**, 40, 1003. (c) Nicholls, B.; Whiting, M.; *Proc. Chem. Soc.*, **1958**, 152; (d) Nicholls, B.; Whiting, M.; *J. Chem. Soc.*, **1959**, 551; (e) Nicholls, B.; Whiting, M.; *J. Chem. Soc.*, **1959**, 469.

<sup>28</sup> (a) Coleman, K.J.; Davies, C.S.; Gogan, N.J.; *Chem. Commun.*, **1970**, 1414. (b) Deberitz, J.; Nöth, H.; *J. Organomet. Chem.*, **1973**, 61, 271.

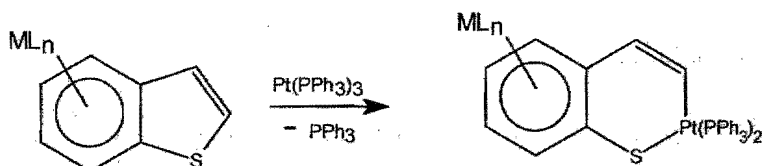
<sup>29</sup> Carter, O.L.; McPhail, A.T.; Sim, G.A.; *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1866.

<sup>30</sup> (a) Landman, L.; Isenburg, T.; Van Rooyen, P.H.; Lotz, S.; *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 310, 147. (b) Costa, M.F.D.; de Costa, R.G.; Curto, M.M.J.; *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 626.

<sup>31</sup> (a) Fischer, E.O.; Goodwin, H.A.; Kreiter, C.G.; Simmons, H.D.; Sonogashira, K.; Wild, S.B.; *J. Organomet. Chem.*, **1968**, 14, 359. (b) Davies, S.G.; Shipton, M.R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1991**, 501. (c) Wolfgramm, R.; Laschat, S.; *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 575, 141. (e) Rausch, M.D.; *Pure Appl. Chem.*, **1972**, 30, 523.

una enorme cantidad de ejemplos al respecto, pero sólo se mencionarán los ejemplos más relevantes relacionados con el proyecto de investigación desarrollado.

Existe un buen número de trabajos reportados en relación con el estudio de esta activación en compuestos aromáticos azufrados.<sup>13h,32</sup> Dentro de todas estas investigaciones caben destacar aquellas efectuadas por Sweigart y colaboradores, en las cuales se observa la activación del enlace C-S por un complejo de Pt(0). De los cuales nuestro grupo ha informado la activación del enlace C-S por el complejo de Pt(0), [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].<sup>33</sup> Sin embargo, la reacción en la figura 2.10 no se efectúa sin la coordinación previa a la nube  $\pi$  del fragmento tricarbonilmanganeso. Es decir que un compuesto con menor carácter nucleofílico como [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] comparado con el utilizado por nuestro grupo no funciona para este tipo de activación, sin embargo, con una coordinación previa al anillo bencénico se produce una rápida inserción de [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] a temperatura ambiente, esto es, la formación de complejos arénicos favorece la apertura de anillos tiofénicos.



**Figura 2.10 Activación del enlace C-S del benzotiofeno por un complejo de Pt(0) (donde L= CO, n=3)**

<sup>32</sup> (a) Yu, K.; Li, H.; Watson, E.J.; Virkaitis, K.L.; Carpenter, G.B.; Sweigart, D.A.; *Organometallics*, **2001**, *20*, 16, 3550. (c) Huazhi, L.; Carpenter, G.B.; Sweigart, D.A.; *Organometallics*, **2000**, *19*, 1823. (d) Dullaghan C.A.; Zhang, X.; Greene, D.L.; Carpenter, G.B.; Sweigart D.A.; Camilletti, C.; Rajaseelan, E.; *Organometallics*, **1998**, *17*, 3316.

<sup>33</sup> García, J.J.; Mann, B.E.; Adams, H.; Maitlis, P.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2179.

## HIPÓTESIS

La formación de areno complejos provocará un cambio en la densidad electrónica del sistema aromático lo que activará el enlace C-N, haciéndolo susceptible de un ataque nucleofílico [Por ej.  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ ], lo que generará un metalacido. Esto es, por ejemplo:

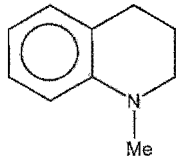


Por lo que:

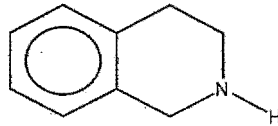
- Si se forma el metalacido la posterior HDN será vía hidrogenólisis.
- Tanto los metalaciclos como los complejos de tipo areno serán más susceptibles a hidrogenación.

## OBJETIVO

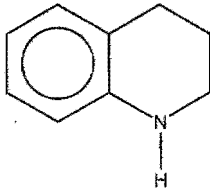
Aportar información de la química básica involucrada en las reacciones de aminas cíclicas (como, 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina y 1,2,3,4-tisoquinolina) y algunos heterociclos aromáticos nitrogenados para la formación de complejos arénicos como paso previo a la adición de un segundo metal, utilizándolas como modelos de reacciones potencialmente involucradas en procesos de HDN.



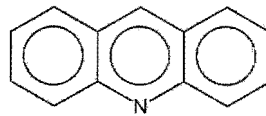
N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina



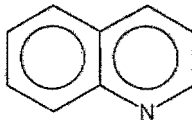
1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina



1,2,3,4-tetrahidroquinolina



Acridina



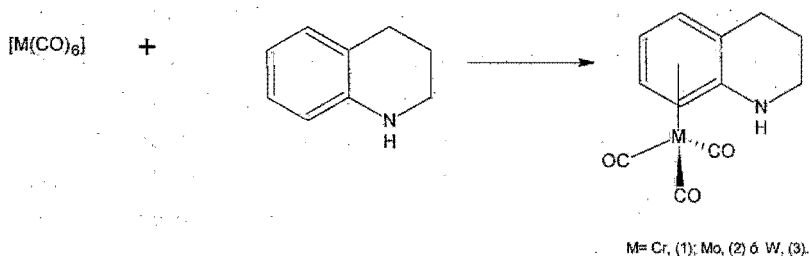
Quinolina

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 1. Formación de areno complejos

##### 1.1.1. Reactividad de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina con $[M(CO)_6]$ , donde M= Cr, Mo o W.

En la reacción térmica de  $[M(CO)_6]$  (M= Cr, Mo o W) con 1,2,3,4-tetrahidroquinolina se obtienen los correspondientes  $(\eta^6\text{-areno})\text{tricarbonilmetal (0)}$  (**1-3**).



En los espectros de RMN  $^1\text{H}$  en la zona de aromáticos se observa un desplazamiento hacia campo alto de aproximadamente 2 ppm de las señales del fragmento aromático, en comparación con el ligante libre<sup>34</sup> (figuras 3.1 y 3.2); por ejemplo, los desplazamientos para (**1**) son 4.80, 4.86, 5.50 y 5.64 ppm. En contraste, el desplazamiento de los hidrógenos alquílicos casi no se modifica, sin embargo sí se diferencian los hidrógenos en axiales y ecuatoriales, debido a la coordinación al fragmento  $[M(CO)_6]$ , en concreto para (**1**) son los desplazamientos químicos ubicados en 1.86, 1.94, 2.52, 3.05 y 3.28 ppm. En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (Figura 3.3) se confirma el cambio de la densidad electrónica alrededor de los carbonos bencénicos, éstos están aproximadamente 30 ppm más desplazados hacia campo alto<sup>35</sup>, para (**1**) los  $\delta$  son 78.85, 85.52, 95.63, 100.31, 102.05 y 136.54 ppm. De manera similar a lo que se observó en RMN  $^1\text{H}$  y a lo que se ha

<sup>34</sup> Elschenbroich, Ch.; Salzer, A.; In *Organometallics. A Concise Introduction*, 2<sup>a</sup> Ed., VCH, Alemania, 1992, p.p. 304.

<sup>35</sup> Crabtree, R.H.; In *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3<sup>a</sup> Ed. Wiley, N.Y., 2001, 138.

informado<sup>36</sup>, los desplazamientos químicos de los carbonos alifáticos permanecen prácticamente inalterados (figura 3.3), específicamente para (1)  $\delta$  22.45, 27.10 y 41.65. En los tres casos, las señales correspondientes a los ligantes carbonílicos se localizan alrededor de los 236 ppm (por ejemplo, para (1) es 236.45 ppm). En espectroscopía de infrarrojo, los compuestos 1-3 muestran dos bandas fuertes (A<sub>1</sub> + E) en la zona de carbonilos, en concordancia con la simetría local C<sub>3v</sub> (figura 3.4)<sup>37</sup>, concretamente para (1), bandas localizadas en 1954 y 1873 cm<sup>-1</sup>. Las estructuras de los complejos (1) y (2) se confirmaron por experimentos de difracción de rayos X de monocristal (figura 3.6). Los compuestos son esencialmente isoestructurales con el centro metálico (cromo o molibdeno), es decir que están unidos de igual manera a todos los carbonos aromáticos<sup>38</sup>. Las distancias del doble enlace C-C así como los ángulos del sistema aromático están dentro de los valores esperados<sup>39</sup> (en las tablas 3.1 y 3.2 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados). En los espectros de masas (E/I) (figuras 3.5, A2.4 y A2.8) se observan los iones moleculares esperados para estas propuestas estructurales: 269 m/z para (1), [Cr( $\eta^6$ -THQ)(CO)<sub>3</sub>]; 313 m/z para (2), [Mo( $\eta^6$ -THQ)(CO)<sub>3</sub>] y 401 m/z para (3), [W( $\eta^6$ -THQ)(CO)<sub>3</sub>]. Asimismo se observan varias fragmentaciones esperadas para la estructura propuesta, por ejemplo, para (1): las pérdidas sucesivas de CO (241, 213 y 185), el ligante nitrogenado libre además de sus fragmentaciones correspondientes (133, 118 y 77, entre otras).

En la sección experimental (p.p. 75-76), se encuentran los desplazamientos químicos para (2) y (3), mientras que en el anexo 2 se localizan los espectros de RMN, infrarrojo y masas, figuras A2.1 a A2.8.

<sup>36</sup> (a) Keller, L.; *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 27, 2361. (b) Emanuel, R.V.; Randall, E.W.; *J. Chem. Soc. A.*, **1969**, 3002.

<sup>37</sup> Elschenbroich, Ch.; Salzer, A.; in *Organometallics. A Concise Introduction*, 2<sup>a</sup>. Ed., VCH, Alemania, 1992, 231.

<sup>38</sup> (a) Para distancias esperadas ver: Hunter, A.D.; Shilliday, L.; *Organometallics*, **1992**, 11, 1550. (b) Ellas, A.; Brocard, J.; Surpateanu, G.; Bergoten, G.; *J. Mol. Struct. Theochem.*, **1999**, 446, 35.

<sup>39</sup> (a) Morrison, R.T.; Boyd, R.N.; in *Química Orgánica*, 5<sup>a</sup>. Ed., Addison Wesley Iberoamericana, EUA, 1990, 248 y 478. (b) Davis, M.; Hugel, H.M.; Lakhani, R.; Ternai, B.; *Aust. J. Chem.*, **1976**, 7, 29, 1445.



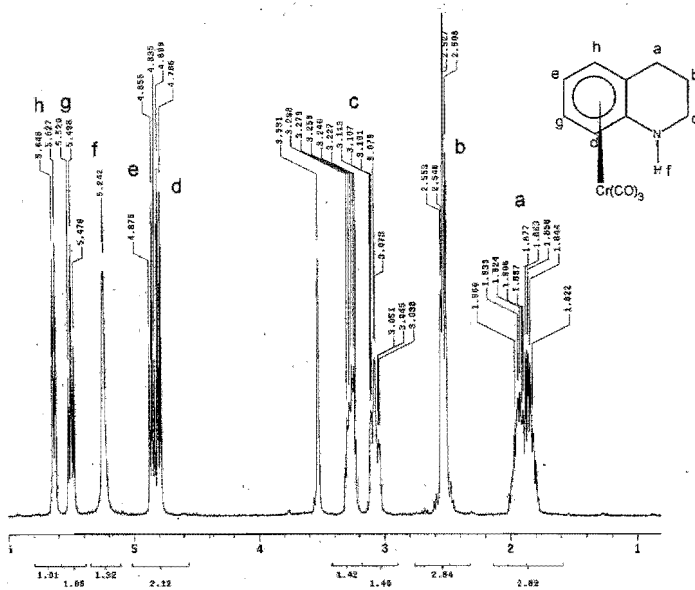


Figura 3.1 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de  $(\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolin})\text{tricarbonilcromo}(0)$

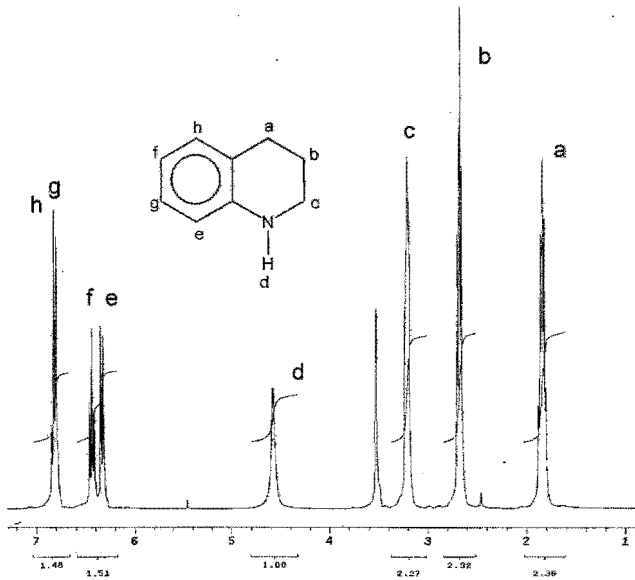


Figura 3.2 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la 1,2,3,4-tetrahydroquinolina

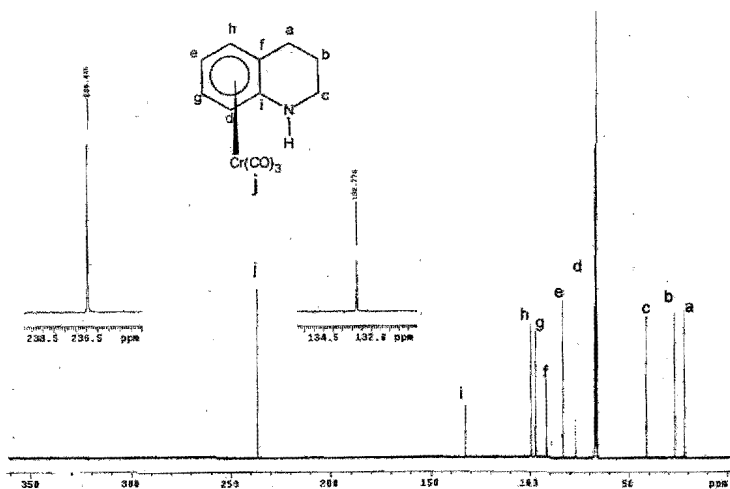


Figura 3.3 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolin})\text{tricarbonylchromo}(0)$

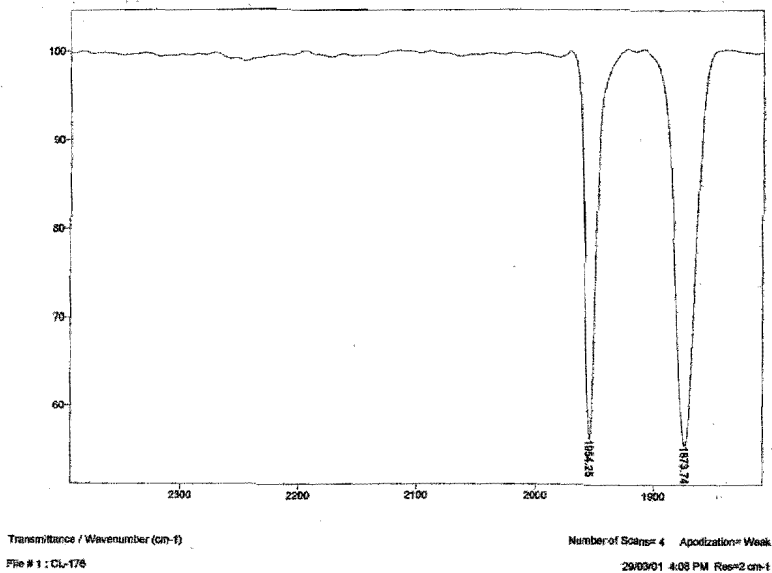


Figura 3.4 Espectro de IR de  $(\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolin})\text{tricarbonylchromo}(0)$

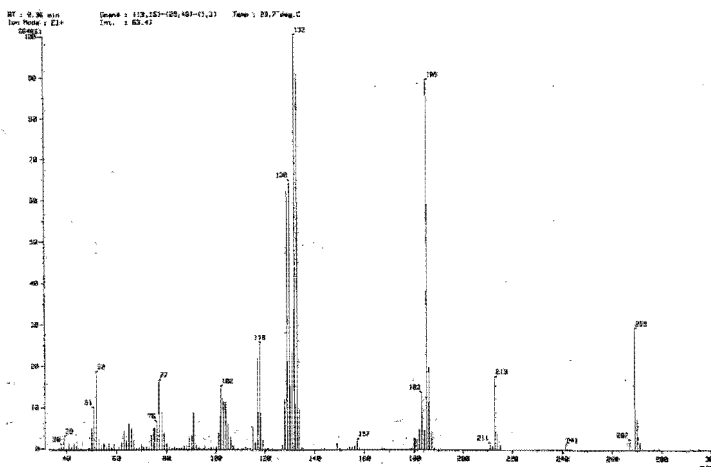


Figura 3.5 Espectro de Masas de ( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolin)tricarbonylcromo(0)

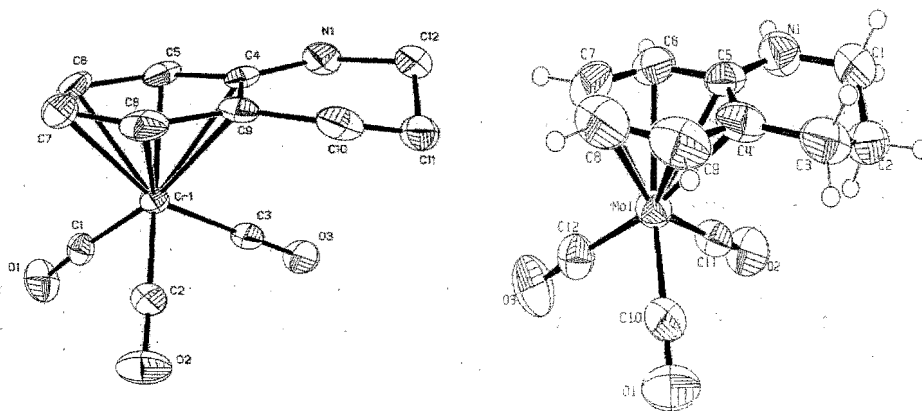


Figura 3.6 Estructuras de difracción de rayos X de monocristal de ( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolin)tricarbonylcromo(0) y de ( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolin)tricarbonylmolibdeno(0)

Tabla 3.1 Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para 1

<i>Distancias de enlace</i>			
Cr(1)-C(4)	2.368(6)	Cr(1)-C(8)	2.189(6)
Cr(1)-C(5)	2.243(6)	Cr(1)-C(9)	2.272(6)
Cr(1)-C(6)	2.195(6)	C(1)-N(1)	1.350(7)
Cr(1)-C(7)	2.207(6)		
<i>Ángulos de enlace</i>			
N(1)-C(4)-C(5)	120.0 (5)		

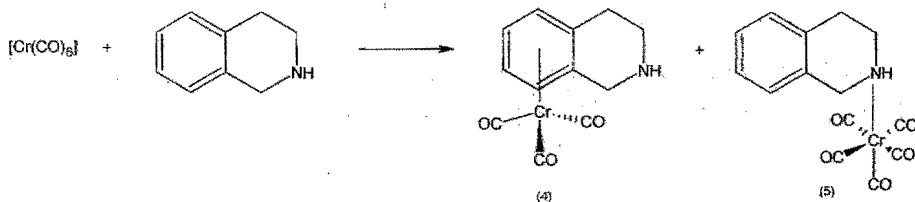
Tabla 3.2 Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para 2

<i>Distancias de enlace</i>			
Mo(1)-C(4)	2.438(4)	Mo(1)-C(8)	2.355(5)
Mo(1)-C(5)	2.511(4)	Mo(1)-C(9)	2.350(5)
Mo(1)-C(6)	2.409(4)	C(5)-N(1)	1.363(5)
Mo(1)-C(7)	2.351(5)		
<i>Ángulos de enlace</i>			
N(1)-C(4)-C(5)	119.4(4)		

## 1.2. Reactividad de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina

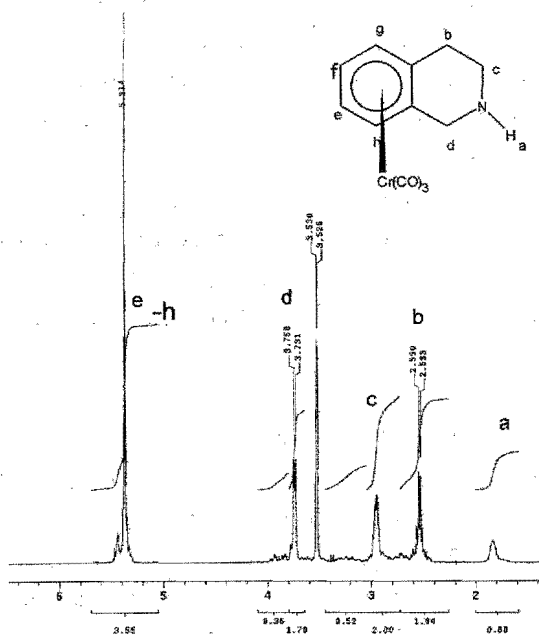
### 1.2.1. Con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .

La 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina reacciona con  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  para dar una mezcla de compuestos: un complejo de tipo arénico (**4**) y otro coordinado  $\sigma$  por nitrógeno (**5**) en una proporción 3:1; los cuales se ilustran a continuación:



El complejo (**4**) de manera análoga a los areno complejos discutidos previamente muestra en RMN el desplazamiento químico de los protones y carbonos aromáticos a campo alto, aproximadamente 2 ppm para  $^1\text{H}$  y 28 ppm para  $^{13}\text{C}$ ; en específico:  $^1\text{H}$ , 5.37 ppm y  $^{13}\text{C}$ , 92.65, 92.91, 93.26, 94.98, 109.48 y 111.12 ppm. Para este caso, nuevamente los protones alquílicos se tornan no equivalentes, señales ubicadas en 2.54, 2.95 y 3.74 ppm (figuras 3.7 y 3.8). En infrarrojo también se observan dos bandas intensas en la región de carbonilos (1969 y 1889  $\text{cm}^{-1}$ ) y en el espectro de masas de (**4**),  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-isoTHQ})(\text{CO})_3]$ , se ve al ion molecular esperado en  $m/z$  269 (anexo, figura A2.9) y algunas fragmentaciones: pérdidas sucesivas de CO (241, 213 y 185), el ligante nitrogenado libre así como iones relacionados (133, 118 y 77, entre otros).

En contraste para el compuesto (**5**) el espectro de RMN  $^1\text{H}$  muestra que no hay cambio en el desplazamiento de los hidrógenos aromáticos en comparación con el ligante libre ( $\delta$ , 7.10 ppm), pero los hidrógenos alquílicos se vuelven magnética y químicamente no equivalentes,  $\delta = 2.69, 2.84, 3.04, 3.28$  y  $3.94$  (figura 3.9). En el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de este compuesto se observa principalmente como los carbonos bencénicos permanecen inalterados ( $\delta = 126.54, 126.94, 127.73, 129.48, 133.30$  y  $135.61$ ) y se tienen dos tipos de carbonilos metálicos (215.28 y 220.42 ppm) (figura 3.10). En infrarrojo, en la zona de carbonilos, se tiene un espectro típico para compuestos con formulación  $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]$ , con simetría local  $\text{C}_{4v}$ , el cual está constituido por tres bandas ( $2A_1 + E$ ), localizadas en 2065 (s), 1933 (m) y 1900 (w)  $\text{cm}^{-1}$  (figura 3.11). La estructura de (**5**) se confirmó por difracción de rayos X de monocristal (figura 3.12), es importante destacar de este compuesto que en estado sólido el enlace N1-C3 presenta desorden, en la siguiente sección se discutirá con más detalle esta situación. En la tabla 3.3, se muestran algunos ángulos y distancias de enlace que se consideran relevante



3.7 Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de  $(\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahydroisoquinolin})\text{tricarbonylchromo}(0)$

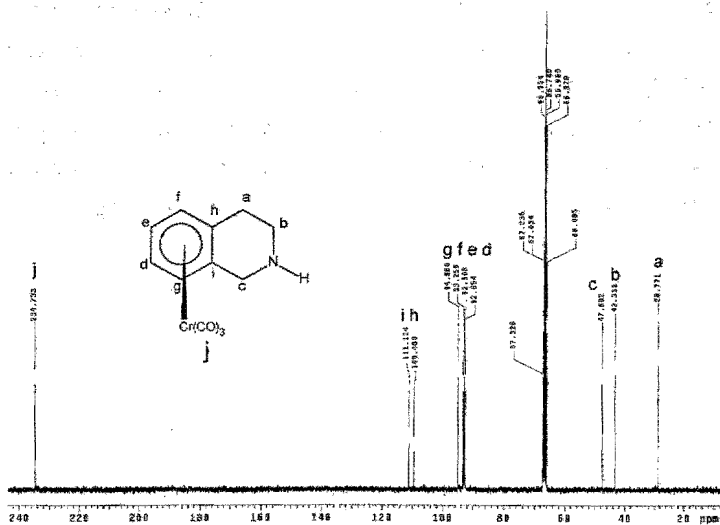


Figura 3.8 Espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  de  $(\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahydroisoquinolin})\text{tricarbonylchromo}(0)$

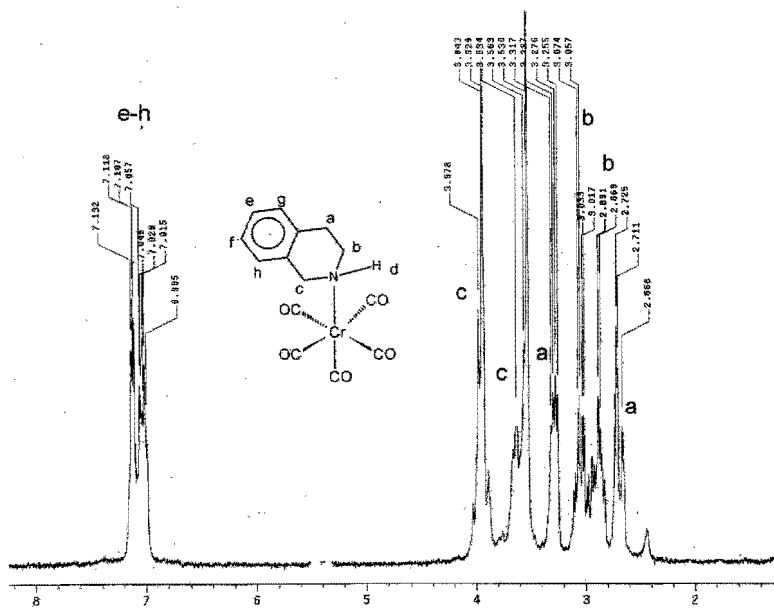


Figura 3.9 Espectro de RMN H de  $(\eta^1\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahydroisoquinolin})\text{pentacarbonylchromo}(0)$

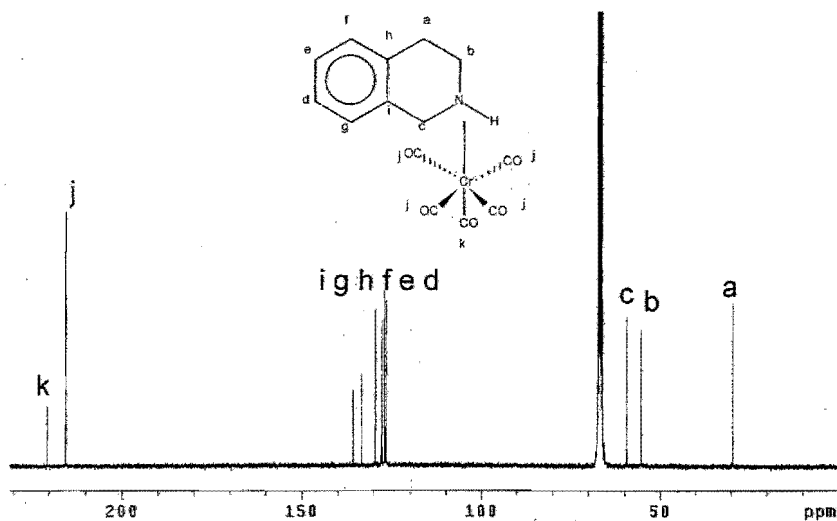


Figura 3.10 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de  $(\eta^1\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahydroisoquinolin})\text{pentacarbonylchromo}(0)$

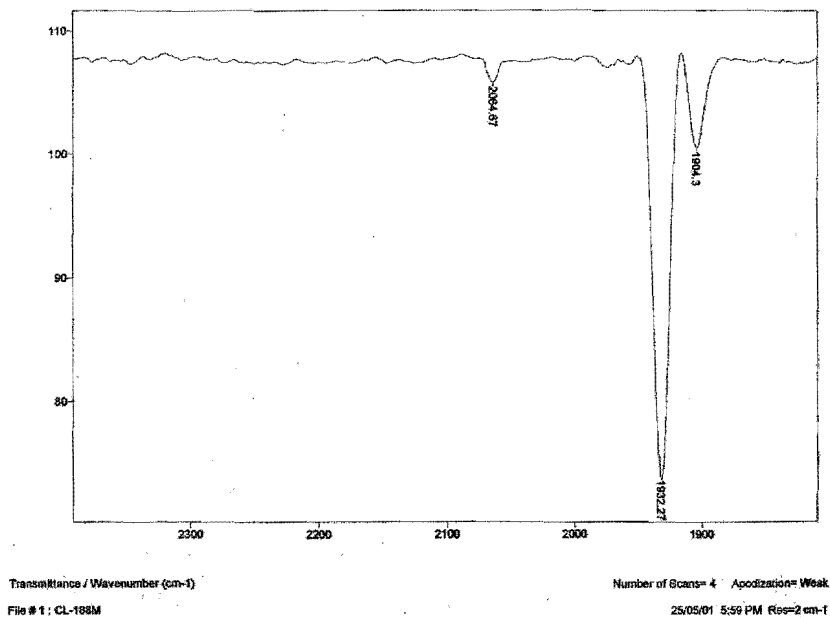


Figura 3.11 Espectro de IR de ( $\eta^1$ -1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin)pentacarbonylcromo(0)

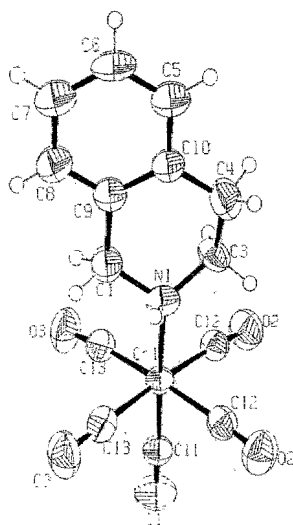


Figura 3.12 Estructura de difracción de rayos X de monocristal de ( $\eta^1$ -1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin)pentacarbonylcromo(0)

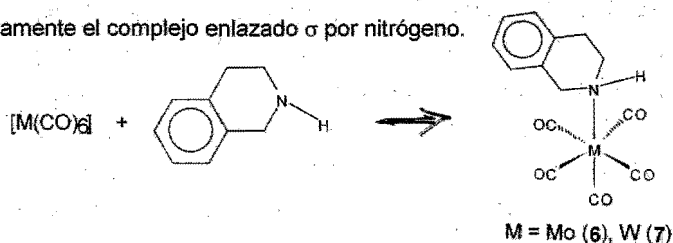


Tabla 3.3 Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para **5**

Distancias de enlace			
Cr(1)-N(1)	2.222(7)	Cr(1)-C(12)	1.906(5)
Cr(1)-C(11)	1.837(6)	Cr(1)-C(13)	1.898(5)
Ángulos de enlace			
C(13)-Cr(1)-C(12)	90.18(19)		

### 1.2.2. Con $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ y $[\text{W}(\text{CO})_6]$ .

En contraste, cuando interactúan la 1,2,3,4-tetrahidroisocualina con  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  o  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  en condiciones similares a las de los compuestos anteriormente discutidos, se obtiene únicamente el complejo enlazado  $\sigma$  por nitrógeno.



Así como se describió para **(5)** en la sección anterior, en este tipo de compuestos se observa:

- RMN  $^1\text{H}$ : No hay un cambio significativo en los hidrógenos aromáticos, pero sí una diferenciación entre los alquílicos en ecuatoriales y axiales. Para **(6)**: alquílicos, 2.45, 2.75, 2.90, 3.15 y 3.40 ppm; aromáticos, 7.10 ppm. Para **(7)**: alquílicos, 2.71, 2.92, 3.21, 3.40 y 4.17 ppm; aromáticos, 7.10 ppm. (en anexo, figuras A2.10 y A2.14)
- RMN  $^{13}\text{C}$ : No hay cambio en el desplazamiento químico de los carbonos bencénicos en comparación con el ligante libre y se observa la presencia de dos tipos de carbonilos metálicos. Para **(6)**: aromáticos, 127.95, 128.31, 129.04, 130.87, 134.46 y 136.82 ppm; carbonílicos, 206.60 y 214.89 ppm. Para **(7)**: aromáticos, 126.64,

126.68, 127.04, 127.11, 127.75, 127.88, 129.60, 132.67, 133.18, 135.56, 135.89; carbonílicos, 205.33 y 213.63 ppm. (anexo, figuras A2.11 y A2.15).

- c) IR: En la región de carbonilos la existencia de las tres bandas esperadas para este tipo de simetría ( $2A_1 + E$ ). Para (6): 2071.17, 1937 y 1908  $\text{cm}^{-1}$ ; mientras que para (7): 2069, 1928 y 1894  $\text{cm}^{-1}$  (anexo, figuras A2.12 y A2.16)
- d) Masas (IE/ID): La presencia de los iones moleculares esperados para (6),  $[\text{Mo}(\eta^1\text{-isoTHQ})(\text{CO})_5]$  y para (7),  $[\text{W}(\eta^1\text{-isoTHQ})(\text{CO})_5]$  m/z 369 y m/z 457, respectivamente y algunas fragmentaciones: pérdidas sucesivas de CO ((6): 341, 313, 285, 257 y 229; (7): 429, 401, 373, 345 y 317), el ligante nitrogenado libre y sus fragmentaciones (132, 104 y 77, entre otras). (anexo, figuras A2.13 y A2.17).

Los compuestos (6) y (7) presentan un equilibrio dinámico en el anillo alquílico, la inversión del mismo. En RMN  $^{13}\text{C}$  se puede observar, ya que ambos presentan seis señales en la región alquílica a temperatura ambiente (Ver valores en la parte experimental, incisos 1.2.2 y 1.2.3 y en el anexo figuras A2.11 y A2.15). En la literatura, se ha informado que un comportamiento similar se ha observado en compuestos análogos<sup>40</sup>. Cuando se calientan las disoluciones de (6) y (7) en 1,4-dioxano- $d^8$  las señales asignadas a los carbonos alquílicos comienzan a ensancharse hasta que se obtienen tres señales a 90°C para (6), mientras que para (7) no se observa la completa coalescencia ya que empieza a descomponerse el complejo. Al disminuir la temperatura de una disolución del compuesto (5) genera la precipitación del complejo debido a su baja solubilidad, por lo que una temperatura límite inferior no se pudo determinar<sup>41</sup>.

Posiblemente, relacionado con este proceso dinámico, es el desorden significativo que se observó en el fragmento alifático del ligante nitrogenado en los compuestos (5) y (7) en los estudios realizados por difracción de rayos X de monocristal (figura 3.13). Este desorden sólo se representa en la figura 3.13 para el compuesto (7), sin embargo, para ambas estructuras, el desorden se localiza en el enlace N(1)-C(3). Los carbonos alifáticos

<sup>40</sup> (a) Anderson, J.E.; Ijeh, A.I.; Storch, C.; *J. Org. Chem.*, 1998, 63, 3310. (b) Davies, M.; Hugel, H.M.; Lakhan, R.; Ternai, B.; *Aust. J. Chem.*, 1976, 7, 29, 1445.

<sup>41</sup> Adicionalmente a la precipitación de 5 otro limitante fue el 1,4-dioxano, ya que este se congela a 0°C. No fue posible realizar estos experimentos en otro disolvente deuterado en el cual fuera soluble el compuesto, porque este comenzaba a descomponerse.

C(1) y C(2) no presentan ningún desorden. La tabla 3.4 muestra algunas distancias y ángulos de enlace significativos del compuesto (7).

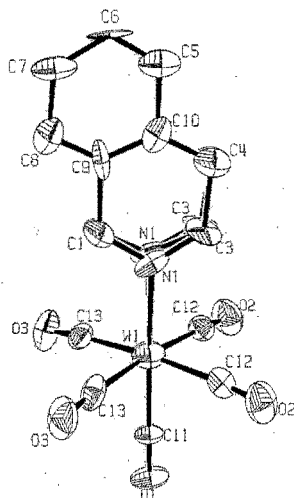


Figura 3.13 Estructura de difracción de rayos X de monocristal de ( $\eta^1$ -1,2,3,4-tetrahidroisoquinolin)pentacarboniltungsteno(0)

Tabla 3.4 Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace ( $^\circ$ ) seleccionados para 7

Distancias de enlace			
W(1)-N(1)	2.33(2)	W(1)-C(12)	2.050(16)
W(1)-C(11)	1.974(19)	W(1)-C(13)	2.041(17)
Ángulos de enlace			
C(13)-W(1)-C(12)	91.6(6)		

### 1.3. Comparación de la reactividad entre 1,2,3,4-tetrahidroquinolina y 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina con Cr, Mo y W.

La diferencia en reactividad entre los ligantes 1,2,3,4-tetrahidroquinolina y 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina en este sistema es un ejemplo de la competencia entre la formación de los enlaces  $\eta^6$ -areno-metal y la de los  $\eta^1$ -N-metal. Esta diferencia puede ser explicada considerando lo siguiente:

- a) La disponibilidad o accesibilidad al par libre del átomo de nitrógeno<sup>42</sup>. En 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina dicha disponibilidad es mayor, por lo tanto hay una mayor preferencia a la coordinación. Esto se debe a que el nitrógeno de la 1234-THQ es vecino del anillo bencénico y por ende puede establecerse una resonancia entre su par libre y los electrones  $\pi$  del anillo; situación que no sucede con la 1234-THisoQ.
- b) Aunque (4 y 5) se forman en condiciones de reflujo, un cambio en la temperatura de reacción favorece la formación de uno u otro. De hecho, (4) se favorece en periodos prolongados de reflujo, mientras que (5) se obtiene mediante calentamiento a 90°C, con alta pureza. Esto es congruente con lo informado en la literatura<sup>25a</sup>, ya que para formar cualquier complejo de tipo arénico a partir del carbonilo metálico es necesario aportar energía al sistema (ya sea luz ultravioleta o calor).

Es importante mencionar que al colocar (5) a reflujo en una disolución de heptano o de alguna mezcla heptano-dioxano, no se obtiene nunca la formación de (4) por lo que se cree que la formación de este tipo de compuestos es por rutas independientes.

Finalmente, los complejos de molibdeno se forman más rápidamente, pero de la triada son los menos estables.<sup>43</sup> También se observó como los complejos  $\sigma$ -N descomponen térmicamente, regenerando el ligante libre y  $[M(CO)_6]$ , además de formar otros productos de descomposición como se ha observado previamente en sistemas similares.<sup>44</sup>

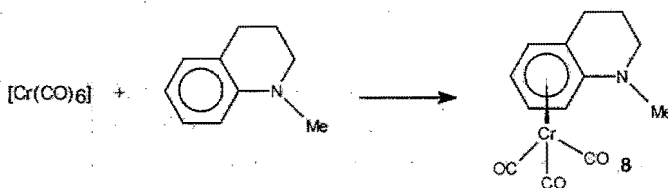
<sup>42</sup> (a) Kershner, D.L.; Basolo, F.; *Coord. Chem. Rev.*, **1987**, 79, 279. (b) Fish, R.H.; Kim, H.S.; Fong, R.H.; *Organometallics*, **1991**, 10, 770. (c) Tomasik, P.; Ratajewicz, Z.; In *Heterocyclic Comp.*, Vol. 14, 1985, 1.

<sup>43</sup> Wilkinson, G.; Stone, F.G.A.; Abel, E.W.; In *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, N.Y. EUA, 1982, 1097.

<sup>44</sup> (a) Darensbourg, D.J.; Brown, T.L.; *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1679. (b) Dennenberg, R.J.; Darensbourg, D.J.; *Inorg. Chem.*, **1972**, 11, 72.

#### 1.4. Reactividad de N-Metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .

La reacción térmica de  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  con 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina genera el correspondiente  $(\eta^6\text{-areno})\text{tricarbonilmetal}$  (**8**).



Así como se describió para los otros areno complejos, en este tipo de compuestos se observa:

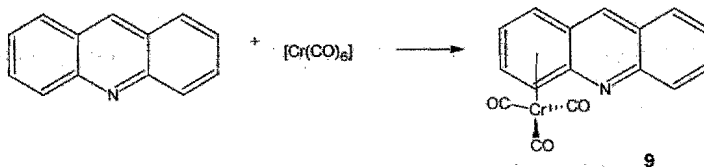
- RMN  $^1\text{H}$ : Hay un desplazamiento significativo en los protones aromáticos debido a la coordinación al fragmento metálico ( $\Delta\delta$  de 2 ppm en comparación con el ligante libre), en particular, con  $\delta = 4.92, 4.86, 5.54$  y  $5.63$ . Además, hay una diferenciación entre los protones alquílicos en ecuatoriales y axiales (señales en  $\delta = 1.86, 1.95, 2.58, 3.19$ . (anexo, figura A2.18).
- RMN  $^{13}\text{C}$ : En este espectro también se observa una diferencia importante en el desplazamiento químico de los carbonos bencénicos hacia campo alto debida al cambio en la densidad electrónica alrededor de estos átomos, por la coordinación, en comparación con el ligante libre<sup>45</sup> (aproximadamente 30 ppm, en específico:  $\delta = 74.84, 83.77, 92.64, 97.05, 99.44$  y  $133.66$  ppm) y se observa la presencia de un solo tipo de carbonilos metálicos en 236.33 ppm. (anexo, figura A2.19).
- IR: En la región de carbonilos la existencia de las dos bandas esperadas para este tipo de simetría ( $A_1 + E$ ) en  $1955$  y  $1876\text{ cm}^{-1}$ .

<sup>45</sup> Los carbonos bencénicos del ligante libre aparecen entre 100 y 160 ppm.

- d) Masas (IE/ID): La presencia del ion molecular esperado:  $m/z$  283 para la formulación  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-N-metilTHQ})(\text{CO})_3]$ . También se observan algunas fragmentaciones: pérdidas sucesivas de CO:  $m/z$  227 y  $m/z$  199; el ligante nitrogenado libre y sus fragmentaciones (147, 132, 118 y 77, entre otras). (Anexo, figura A2.20).

### 1.5. Reactividad de acridina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .

En la reacción térmica de  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  con acridina se obtiene el correspondiente  $(\eta^6\text{-areno})\text{tricarbonilmetal}$  (9). En esta reacción sólo se detecta la formación del areno complejo con un solo fragmento tricarbonilmetal coordinado.



Para este caso se tiene lo siguiente:

- a) Tanto en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  como en el de RMN  $^{13}\text{C}$  se observa un mayor número de señales (en comparación del ligante libre) debida a la coordinación al fragmento  $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ . También se observa cómo tanto los protones como carbonos aromáticos directamente unidos al fragmento metálico son los que presentan un mayor desplazamiento hacia campo alto (aproximadamente 3.5 ppm en  $^1\text{H}$  y 30 ppm en  $^{13}\text{C}$ ). En los espectros de RMN son las señales ubicadas en: RMN  $^1\text{H}$ , 4.84, 4.99, 5.14 y 5.59 ppm, mientras que en RMN  $^{13}\text{C}$ , 78.76, 85.02, 90.00, 93.39, 96.47 y 96.64 ppm. Los hidrógenos que no están directamente unidos al fragmento tricarbonilcromo también presentan un cambio en la densidad electrónica que los rodea pero en menor magnitud ( $\Delta\delta$  de 2 ppm en  $^1\text{H}$  y de 20 ppm en  $^{13}\text{C}$ ). En los espectros de RMN estas señales son las que se encuentran en: RMN  $^1\text{H}$ , 6.54, 6.84, 6.93, 7.14 y 7.29 ppm; RMN  $^{13}\text{C}$ , 114.91, 120.05, 122.95, 124.67, 128.83, 130.14 y 140.67 ppm. En el espectro de RMN2D COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  se ve claramente como cada serie de señales pertenece a un tipo de anillo aromático ( figuras 3.14, 3.15 y en anexo, figura A2.21). La señal ubicada en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  en 7.29, pertenece al anillo que contiene al heteroátomo y por ello en el espectro COSY no se observa interacción con ningún

otro hidrógeno. De forma análoga con los otros areno complejos presentados, sólo se observa un tipo de carbonilo metálico en 234.57 ppm.

- b) En el espectro de infrarrojo en la región de carbonílicos se observan las dos bandas esperadas para este tipo de simetría ( $A_1 + E$ ) en 1958 y 1888  $\text{cm}^{-1}$ . (anexo, figura A2.22).
- c) En el espectro de masas se observa el ion molecular esperado: 315  $m/z$  para la formulación  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-acridin})(\text{CO})_3]$ . También se observan algunas fragmentaciones: pérdidas sucesivas de CO: 259 y 231; el ligante nitrogenado libre y sus fragmentaciones (179, 152, 89 y 76, entre otras). (anexo, figura A2.23).

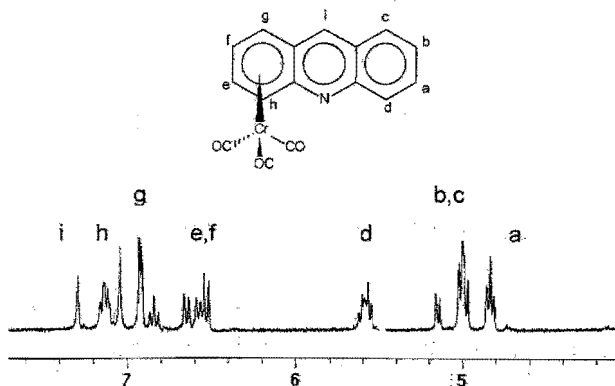


Figura 3.14 Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de  $(\eta^6\text{-1,2,3,4-acridin})\text{tricarbonylchromo}(0)$

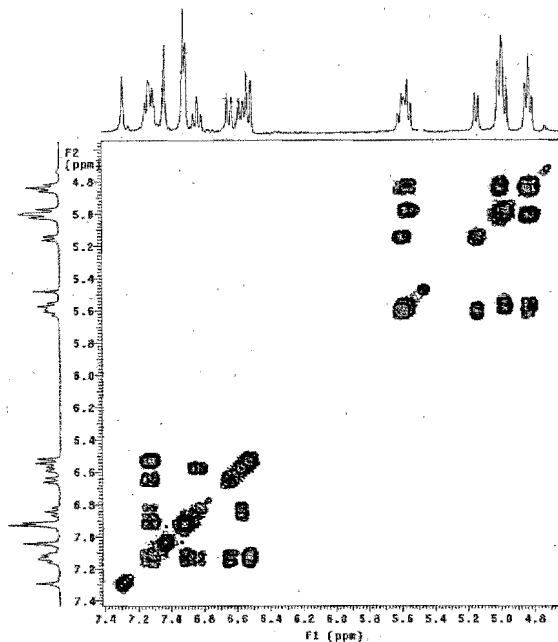
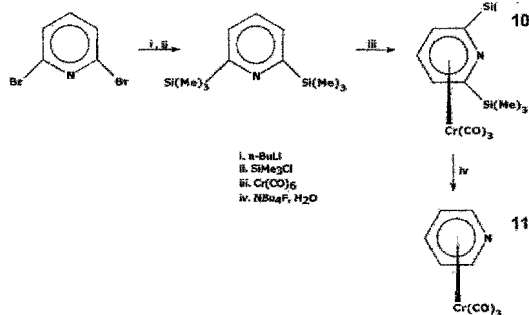


Figura 3.15 Espectro de RMN COSY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H de ( $\eta^6$ -acridin)tricarbonilcromo(0)

### 1.6. Reactividad de 2,6-bis(trimetil)sililpiridina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .

Siguiendo la misma estrategia sintética que se utilizó para preparar los derivados arénicos descritos anteriormente no fue posible obtener el correspondiente areno complejo de piridina, por lo que para obtenerlo se utilizó un método previamente informado en la literatura<sup>46</sup>. La ruta sintética fue la siguiente:



<sup>46</sup> Davis, S.G.; Shipton, M.R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1991**, *1*, 507.



En los anexos (figuras A2.24 a A2.30) se muestran los espectros de resonancia, infrarrojo y masas obtenidos para los areno complejos de la *bis*-trimetilsililpiridina y de la piridina; los cuales concuerdan con los informados. En estos espectros se observa:

- a) En RMN: un cambio de la densidad electrónica tanto de los hidrógenos como de los carbonos bencénicos, para **(10)**  $\delta$ : RMN  $^1\text{H}$ , 5.40 y 6.70;  $^{13}\text{C}$  95.32, 95.38 y 126.40; mientras que para **(11)**  $\delta$ :  $^1\text{H}$ , 5.42, 5.77 y 6.70; RMN  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ = 88.46, 99.25 y 114.48. La presencia de un solo tipo de carbonilo metálico: 233.20 y 231.47 ppm, respectivamente para **(10)** y **(11)**.
- b) En IR: las dos bandas fuertes en la zona de carbonilos: **(10)**, 1985 y 1919-1926  $\text{cm}^{-1}$  y **(11)**, 1964 y 1897-1890  $\text{cm}^{-1}$ .
- c) Sólo se obtuvo el espectro de masas de **(10)**, debido a que **(11)** es un complejo altamente inestable, que descompone rápidamente incluso en disolución de dioxano. En este espectro se observa un ion molecular ( $m/z$ ) en 359 que corresponde a la formulación  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-bistrimetilsililpiridil})(\text{CO})_3]$ , también se observan algunas fragmentaciones como pérdidas sucesivas de dos y tres carbonilos (303 y 275, respectivamente).

Adicionalmente se confirmó la estructura del areno complejo de la *bis*-trimetilsililpiridina por estudios de difracción de rayos X de monocristal (figura 3.16). En este compuesto el cromo está unido de igual manera a todos los carbonos aromáticos<sup>39</sup>. Las distancias del doble enlace C-C así como los ángulos del sistema aromático se encuentran dentro de los valores esperados<sup>39</sup>. En la tabla 3.5 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace relevantes.

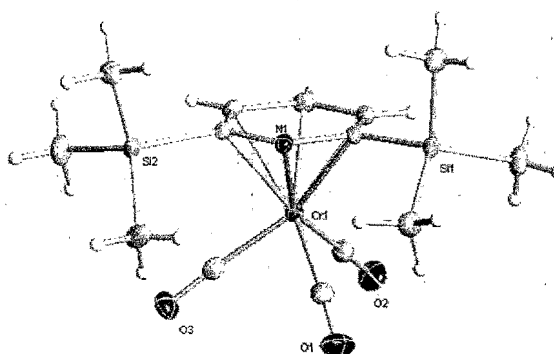


Figura 3.16 Estructura de difracción de rayos X de monocristal de  $(\eta^5$ -bistrimetilsililpiridil)tricarbonilcromo(0)

Tabla 3.5 Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para 10

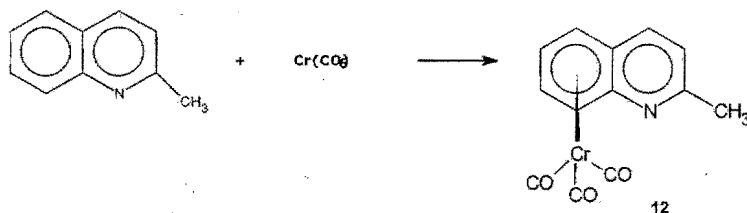
Distancias de enlace			
Cr(1)-C(1)	2.2011(16)	Cr(1)-C(4)	2.2164(16)
Cr(1)-C(2)	2.2036(16)	Cr(1)-C(5)	2.1910(15)
Cr(1)-C(3)	2.2200(17)	C(1)-N(1)	2.1850(13)
Ángulos de enlace			
N(1)-C(1)-C(2)	120.50 (14)		

### 1.7. Reactividad de quinaldina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .

La síntesis de este complejo de tipo arénico ya se había informado previamente, pero por un método sintético diferente, donde se utilizaban como materias primas tricarbonil( $\eta^5$ -1-metilpirrol)cromo o tricarbonil(tripropionitril)cromo<sup>47</sup>. De hecho Wolfgramm y Laschat, mencionan que no es posible obtener este complejo arénico a partir del  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  y la

<sup>47</sup> (a) Goti, A.; Semmelhack, M.F.; *J. Organomet. Chem.*, 1994, 470, C4. (b) Wolfgramm, R.; Laschat, S.; *J. Organomet. Chem.*, 1999, 575, 1, 141.

quinaldina a reflujo. Pero en el desarrollo de este trabajo se encontró que con la elección adecuada de disolvente sí fue posible sintetizarlo por el método directo<sup>48</sup>.



La razón principal por la cual se cree que se haya favorecido la formación de este compuesto, en la síntesis aquí presentada, en comparación con la informada previamente es que generalmente<sup>49</sup> se utiliza THF o mezclas de THF:éter n-butílico para hacer la reacción, lo que se cambió por 1,4-dioxano o mezclas de 1,4-dioxano-heptano como disolvente, lo cual permite un reflujo a mayor temperatura, lo cual es un factor vital en la salida de los ligantes carbonílicos. Adicionalmente, se observó que todos los areno complejos de ligantes nitrogenados sintetizados en 1,4-dioxano descomponen en disoluciones con THF, aún en atmósfera inerte a temperatura ambiente, por lo que utilizarlo como disolvente no es conveniente.

En el anexo (figuras A2.31, A2.32, A2.33 y A2.34) se muestran los espectros de resonancia, infrarrojo y masas obtenidos para este complejo de tipo arenico; los cuales concuerdan con los informados. En estos espectros se observa:

a) En RMN: una modificación de la densidad electrónica tanto de los hidrógenos como de los carbonos aromáticos, para (12) RMN <sup>1</sup>H,  $\delta$ = 5.45, 5.83, 6.23, 6.47, 7.18, 7.96; RMN <sup>13</sup>C  $\delta$ = 81.54, 92.28, 92.40, 96.18, 99.28, 124.27, 124.97, 139.54 y 166.50. La presencia de un solo tipo de carbonilo metálico: 232.64 ppm.

b) En IR: las dos bandas esperadas en la zona de carbonilos: 1979 y 1910  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>48</sup> Tanto en la reacción que se efectuó como en la informada el rendimiento del areno complejo es muy bajo, alrededor del 5%.

<sup>49</sup> C.A.L. Mahaffy, P.L. Pauson, *Inorg. Synth.*, 28, 1990, 136.

Adicionalmente, se confirmó la estructura de este areno complejo por estudios de difracción de rayos X de monocristal (figura 3.17). Las distancias del doble enlace C-C así como los ángulos del sistema aromático están dentro de los valores esperados<sup>39</sup> para sistemas de este tipo. En la tabla 3.6 se presentan algunas distancias y ángulos de enlace.

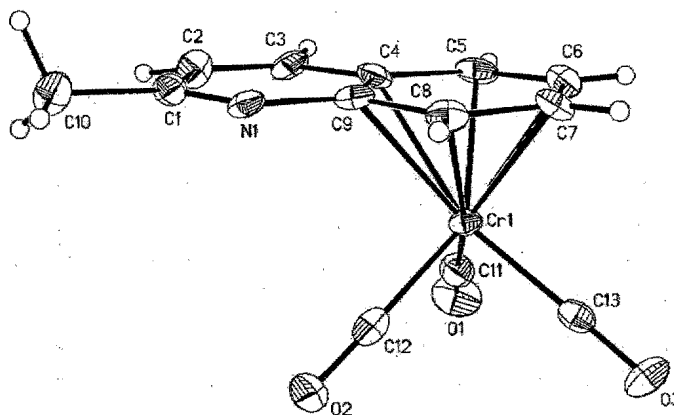


Figura 3.17 Estructura de rayos X de monocristal de ( $\eta^6$ -quinaldin)tricarbonilcromo(0)

Tabla 3.6 Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para 12

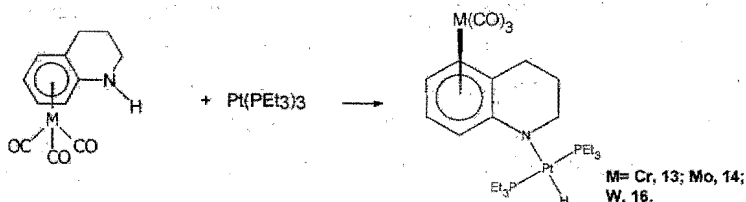
<i>Distancias de enlace</i>			
Cr(1)-C(4)	2.293(7)	Cr(1)-C(7)	2.227(8)
Cr(1)-C(5)	2.219(7)	Cr(1)-C(8)	2.239(8)
Cr(1)-C(6)	2.225(8)	Cr(1)-C(9)	2.308(9)
<i>Ángulos de enlace</i>			
Cr(1)-C(9)-N(1)	131.4 (5)	C(9)-C(8)-C(7)	120.8(7)

## 2. Interacción de areno complejos con $[Pt(PEt_3)_3]$

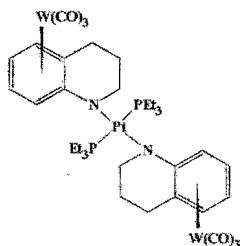
### 2.1 Reacciones térmicas

#### 2.1.1 Reactividad con tricarbonyl $[\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolina}]$ romo(0), tricarbonyl $[\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolina}]$ molibdeno(0), tricarbonyl $[\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolina}]$ tungsteno(0).

En la reacción de  $[Pt(PEt_3)_3]$  con los complejos de tipo arénico tricarbonyl $(\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolin})$ metal (donde  $M = Cr, Mo$  o  $W$ ) se forma un compuesto bimetalico que contiene un hidruro y fosfinas en posición *trans*, como se muestra en el esquema.



En particular, el hidruro (13) con cromo se forma después de varias horas de calentamiento a  $85^\circ C$ , mientras que cuando se hace la reacción del compuesto de  $Pt(0)$  con los areno complejos análogos de  $Mo$  y  $W$  la reacción es inmediata a temperatura ambiente, obteniéndose (14) y (16). Para estos dos metales se tiene, además del hidruro correspondiente, la formación de un producto bastante abundante que es iónico, donde el catión es  $[Pt(PEt_3)_3H]^+$  y el anión, que no contiene fragmento aromático alguno se propone sea  $[M(CO)_5]^-$  (15) y (17). Para el caso particular de  $W$ , adicionalmente a los dos compuestos mencionados se forma en pequeña cantidad una especie (18) que con base en los datos espectroscópicos se propone sea:



Para (13), (14), (16) y (18) se tiene lo siguiente:

- a) En RMN  $^1\text{H}$ : En campo alto se observan, salvo para (18), una señal que corresponde a un hidruro metálico ((13), -16.83 ppm ( $^1J_{\text{HPt}} = 946.15$  Hz); (14), -16.77 ppm ( $^1J_{\text{HPt}} = 950.37$  Hz) y (16), -16.76 ppm ( $^1J_{\text{HPt}} = 950.43$  Hz)) y que presenta un acoplamiento a un enlace a Pt(II); es decir se observan los satélites a Pt, cuya constante de acoplamiento está dentro de los valores esperados para un acoplamiento a un enlace. Considerando la multiplicidad se puede proponer que el hidruro está acoplado a dos fosfinas *cis* y el fragmento orgánico y el hidruro se encuentran mutuamente en posición *trans* (para (13), (14) y (16) los valores de la constante de acoplamiento H-P son: 16.48, 16.78 y 16.48 Hz). La señal correspondiente al N-H en el metalareno de partida, desaparece en estos compuestos, debido a la adición oxidativa de dicho enlace. Al observar las señales en la zona de aromáticos no se detecta la descomposición del fragmento metal arénico, ya que las señales de los protones bencénicos del ligante nitrogenado aún se encuentran a mayor campo alto que en el ligante libre. En los protones alquílicos se sigue observando la diferenciación entre axiales y ecuatoriales. (tabla 3.7 y figuras 3.18, A2.37, A2.39 (estas dos últimas en el anexo))<sup>50</sup>.

Tabla 3.7 Desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  (ppm) seleccionados de 13, 14, 16 y 18.

Protones aromáticos			
13	14	16	18
4.64 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.69$ Hz)	4.93 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.69$ Hz)	4.93 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.69$ Hz)	4.67 (m, 2H)
4.91 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz)	5.40 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz)	5.40 (d, CH, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz)	5.21 (m, 1H)
5.27 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.89$ Hz)	5.70 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.29$ Hz)	5.65 (d, CH, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.29$ Hz)	5.36 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.69$ Hz)
5.31 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.10$ Hz)	5.75 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.69$ Hz)	5.31 (d, CH, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.69$ Hz)	
Protones alquílicos			
13	14	16	18
1.03 (m, 18H)	1.08 (m, 18H)	1.10 (m, 18H)	1.08 (m, 18H)
1.65 (m, 12H)	1.67 (m, 12H)	1.67 (m, 12H)	1.67 (m, 12H)
2.02 (m, 2H)	2.02 (m, 2H)	2.00 (m, 2H)	2.00 (m, 2H)
2.41 (m, 2H)	2.43 (m, 2H)	2.40 (m, 2H)	2.56 (m, 2H)
2.59 (m, 2H)	3.20 (m, 2H)	3.18 (m, 2H)	3.20 (m, 2H)

<sup>50</sup> Adicionalmente los datos espectroscópicos completos se encuentran en la parte experimental.

b). En RMN  $^{31}\text{P}$ : se observa una señal que tiene asociadas dos más pequeñas, con el 33% de la intensidad respecto a la mayor (pseudotriplete) (para (13), (14), (16) y (18): 19.23, 17.40, 19.27 y 14.59 ppm, respectivamente). Esto es típico de los sistemas que contienen platino, pues este elemento contiene un isótopo activo en RMN ( $^{197}\text{Pt}$ , spín  $\frac{1}{2}$ ) con el 33% de abundancia; estas señales más pequeñas se conocen como satélites de platino. De esta información se propone que las fosfinas están acopladas a Pt(II); (13), (14) y (16): 2738, 2729 y 2746 Hz, respectivamente)). Debido a la multiplicidad observada (Señal triple), se propone la presencia de dos fosfinas equivalentes.

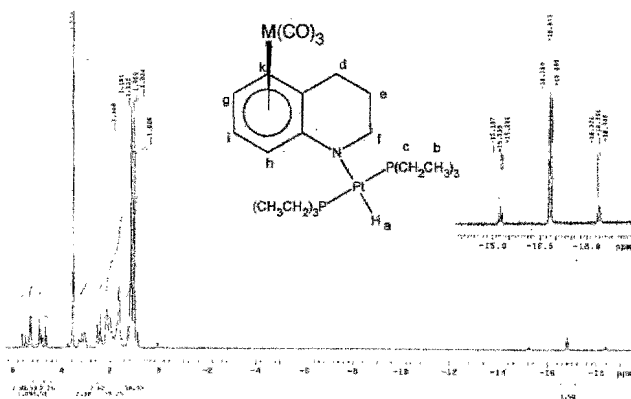


Figura 3.18 Espectro de RMN $^1\text{H}$  de (13)

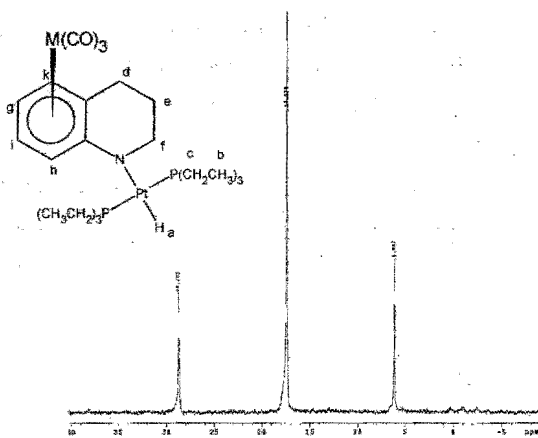


Figura 3.19 Espectro de RMN $^{31}\text{P}$  de (13)

- c) En el espectro de infrarrojo, en la región de carbonilos, se observan las dos bandas esperadas para este tipo de simetría ( $A_1 + E$ ) ((13), 1925 y 1823  $\text{cm}^{-1}$ ; (14), 1926 y 1820  $\text{cm}^{-1}$ ; (16), 1923 y 1818  $\text{cm}^{-1}$  y (18) 1924 y 1817  $\text{cm}^{-1}$ ). Además, con excepción de (18) en todos los casos, se observa una banda alrededor de 2100  $\text{cm}^{-1}$  asignada al estiramiento del enlace M-H del hidruro metálico (en específico, para (13), 2150  $\text{cm}^{-1}$ ; (14), 2150  $\text{cm}^{-1}$  y (16), 2149  $\text{cm}^{-1}$ ). ( figura 3.20).

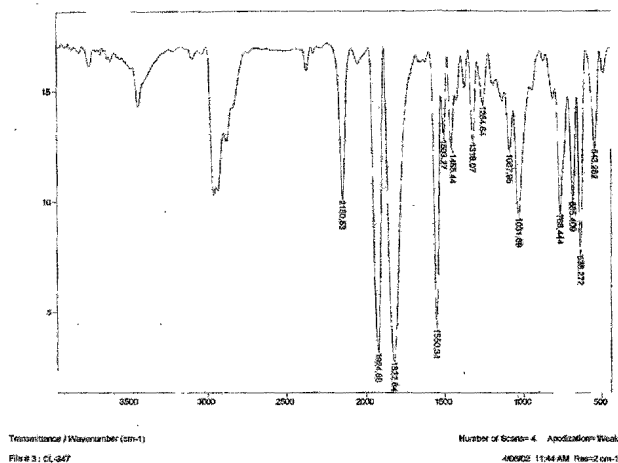


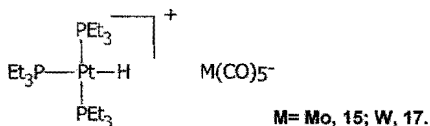
Figura 3.20 Espectro de infrarrojo de (13)

- d) En el espectro de masas de (13) y (14) se observa el ion molecular esperado para esta propuesta estructural: 700  $m/z$  y 743  $m/z$ , respectivamente. También en estos espectros se observan fragmentos que corresponden a: pérdidas sucesivas de carbonilos (por ej: 616, para (13)), pérdidas de fosfinas (por ej: 582, para (13)), pérdidas de los etilos de las fosfinas (por ej: 655, para (14)) y pérdida del fragmento  $\text{Mo}(\text{CO})_3$  (por ej: 563 para (14)). Desafortunadamente, no se pudieron obtener los espectros correspondientes a (16) y (18), por la inestabilidad de los complejos aislados.

Los espectros de resonancia de los compuestos (15) y (17) se obtuvieron en acetona- $d^6$  y los resultados son los siguientes (figuras 3.21, 3.22 y 3.23 y en el anexo-figura A2.38):



a) De los espectros de RMN<sup>31</sup>P y <sup>1</sup>H, se deduce que el protón que aparece en la región de hidruros (para (15), δ -5.99 y para (17), δ -6.00) tiene a dos fosfinas equivalentes en posición *cis* y una fosfina *trans* a él. Y que todos ellos están acoplados a Pt, debido a la presencia de los satélites correspondientes) ( figuras 3.21 y 3.22). En trabajos previos realizados por nuestro grupo, ya se había observado la formación de este producto<sup>51</sup>. El cual se propone sea del tipo:



Un dato importante para proponer que este compuesto es iónico fue el resultado de conductividad en acetona de 58 μS.<sup>51</sup> Este valor es menor que el que normalmente se encuentra en electrolitos 1:1 en acetona (100-120 μS), pero mayor que la que se encuentra para un no electrolito (0-10 μS); esto sugiere que el compuesto analizado es iónico y que posiblemente es un electrolito 1:1 en equilibrio con alguna(s) especie(s) neutra(s).<sup>52</sup>

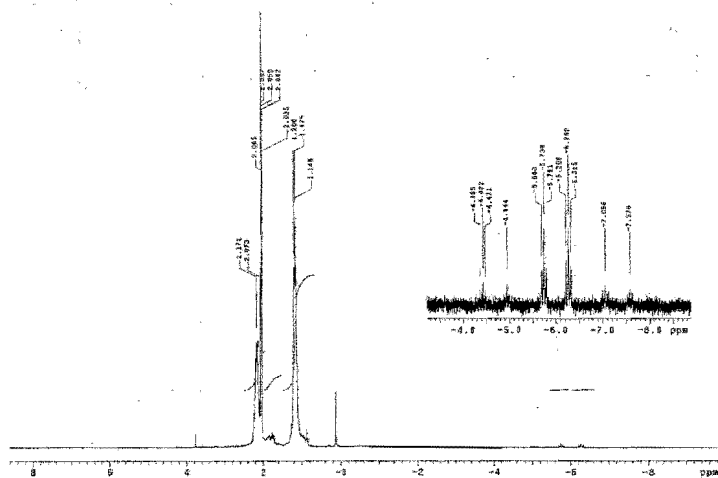


Figura 3.21 Espectro de RMN<sup>1</sup>H de (15)

<sup>51</sup> López, C. *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, UNAM. 1999.

<sup>52</sup> García, J.J.; Torrens, H.; Adams, H.; Bailey, N.H.; Shacklady, A.; Maitlis, P.M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1993, 1529.

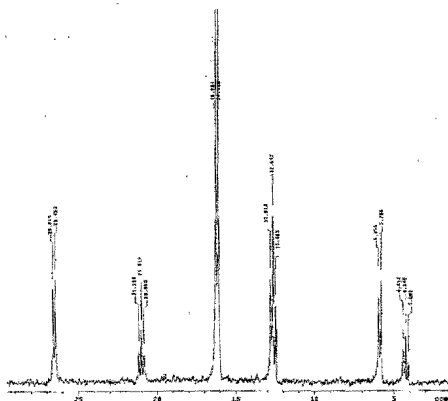


Figura 3.22 Espectro de RMN<sup>1</sup>H de (15)

b) En el espectro de infrarrojo (figura 3.23) no se observan señales en la región de aromáticos, pero si hay bandas en la región de alquíficos, en la zona de carbonilos (1978 y 1879  $\text{cm}^{-1}$ , para (15)) y también se observa una señal correspondiente a un hidruro metálico (2050  $\text{cm}^{-1}$ , para (15)). En el espectro de RMN <sup>13</sup>C tampoco se observan señales de carbonos aromáticos, pero si se observan las señales correspondientes a los carbonos alquíficos de las fosfinas y una señal en la zona de carbonilos (figura A2.38).

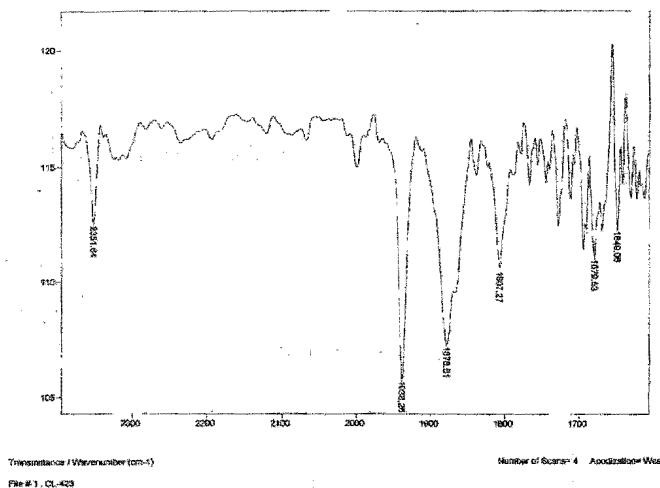
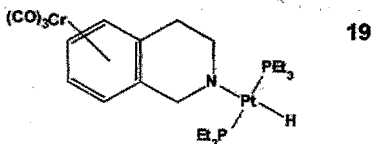


Figura 3.23 Espectro de infrarrojo de (15)

c) En el espectro de masas (FAB+) se observa al ion molecular esperado para la estructura propuesta del catión:  $m/z$  550 y algunas fragmentaciones del mismo, que corresponden a pérdidas sucesivas de etilos de las fosfinas o de fosfinas (por ej: 521, 492 y 432). Se intentó varias veces obtener el espectro de FAB<sup>-</sup>, para observar el anión, pero no se obtuvo el espectro correspondiente, esto tal vez se deba a la menor sensibilidad que tiene en comparación del FAB<sup>+</sup>.

### 2.1.2 Reactividad con tricarbonil[ $\eta^6$ -(1-Metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolin)]cromo(0) y tricarbonil[ $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroisoquinolin]cromo(0).

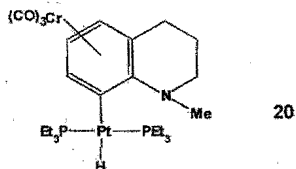
En la reacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  con el complejo de tipo arénico de tricarbonil[ $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroisoquinolin]cromo, a 35°C también se forma, aunque en muy bajo rendimiento, el hidruro correspondiente (**19**) con fosfinas en posición *trans*, -17.52 ppm,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1290.51$  Hz (siguiendo la reacción por RMN  $^1\text{H}$ , después de 40 h, menos del 2% del areno complejo de partida ha generado este hidruro, la mayoría de este compuesto se descompone a tiempos prolongados de calentamiento, aunque este sea moderado).



En este caso, también se forma en mayor proporción el complejo iónico donde el catión es  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3\text{H}]^+$ . Este es el único complejo de tipo arénico de Cr(0) que genera el compuesto iónico análogo a (**15**) y (**17**) al interaccionar con Pt(0) (anexo, figuras A2.42 y A2.43).

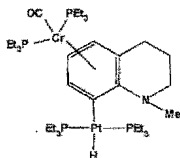
En la interacción de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  con  $[\eta^6$ -1-metil,1,2,3,4-tetrahidroquinolina]tricarbonilcromo(0) se produce también una adición oxidativa, debida a una activación C-H. En los espectros de resonancia de la mezcla de reacción (anexo, figuras A2.44, A2.45 y A2.46) se observa lo siguiente:

- a) Se forman dos tipos diferentes de hidruros en proporción 10:1, acoplados a Pt(II). Uno de ellos, el que se forma en mayor proporción (**20**) de los dos ( $\delta$  -16.79), tiene como en los compuestos descritos previamente dos fosfinas en posición *trans* entre sí (con  $^1J_{Pt,P} = 2731.08$ ,  $^1J_{Pt,H} = 948.03$  Hz y  $^2J_{P,H} = 16.21$  Hz). El otro complejo, (**21**) cuyo  $\delta$  es -17.30 ppm (con  $^1J_{Pt,H} = 1277.05$  Hz y  $^1J_{Pt,P} = 2561.22$  Hz), también sólo tiene un tipo de fosfinas, pero no es posible decir con certeza la geometría debido a que en protón las señales del hidruro son muy anchas, por lo que no puede observarse la multiplicidad.
- b) Del espectro de RMN  $^{13}C$  del compuesto (**20**) se puede proponer que el enlace C-H que se activa es uno bencénico. Una propuesta sería:



Esta estructura se propone básicamente por dos razones: que el hidrógeno que se activa es el más ácido del anillo bencénico y porque la evidencia que se tiene en RMN  $^{13}C$  es que la señal localizada en el intervalo de desplazamiento químico de esta señal ( $\delta$  130.45) (figura A2.47), presenta un acoplamiento a Pt ( $^1J_{Pt,C} = 76.33$  Hz). Este carbono sería ubicado en posición *trans* al hidruro.

- c) En los espectros de la mezcla de reacción también se observan señales en mucha menor proporción que es importante mencionar. En  $^{13}C$  en la zona de carbonilos, se ven unas pequeñas señales de dos tipos de carbonilos con acoplamiento a fosfinas (244.8 y 244.1 ppm). Mientras que en  $^{31}P$ , con tiempos prolongados de calentamiento aparecen señales muy pequeñas de fósforos no equivalentes acoplados entre sí. Se propone que esto sea un producto de una sustitución de dos carbonilos por fosfinas, un ejemplo sería lo que se observa en el dibujo. Esto se abordará más extensamente en la sección 2.2.



### 2.1.3 Reactividad de tricarbonyl[ $\eta^6$ -acridin]cromo(0) y tricarbonyl[ $\eta^6$ -2,6-bistrimetilsililpiridin]cromo(0) con $[Pt(PEt_3)_3]$ .

En la reacción de  $[Pt(PEt_3)_3]$  con tricarbonyl[ $\eta^6$ -acridin]cromo(0) a  $35^\circ C$  se forma una mezcla de hidruros con las fosfinas en posición *trans*; los cuales corresponden a productos de activación C-H (figuras 3.24 y 3.25). Se forman dos hidruros en mayor proporción en RMN<sup>1</sup>H,  $\delta$  -16.54 y -17.36, para los cuales se observan claramente los satélites correspondientes, y los valores de sus constantes de acoplamiento H-Pt son: 1007.60 y 1217.80 Hz, respectivamente y las Pt-P son de 2736.16 y 2699.53 Hz, respectivamente. Dentro de esta mezcla, también se observan dos hidruros en mucha menor proporción, ubicados en -16.74 y -16.68 ppm. Todos estos hidruros en disolución presentan descomposición, ya que con el tiempo, comienza a reorganizarse el fragmento tricarbonylmetal y aparece acridina libre, los enlaces C-H que se activan se proponen sean los más ácidos (posiciones 3, 8 y 13 en la acridina libre), por lo que se tienen las siguientes propuestas estructurales:

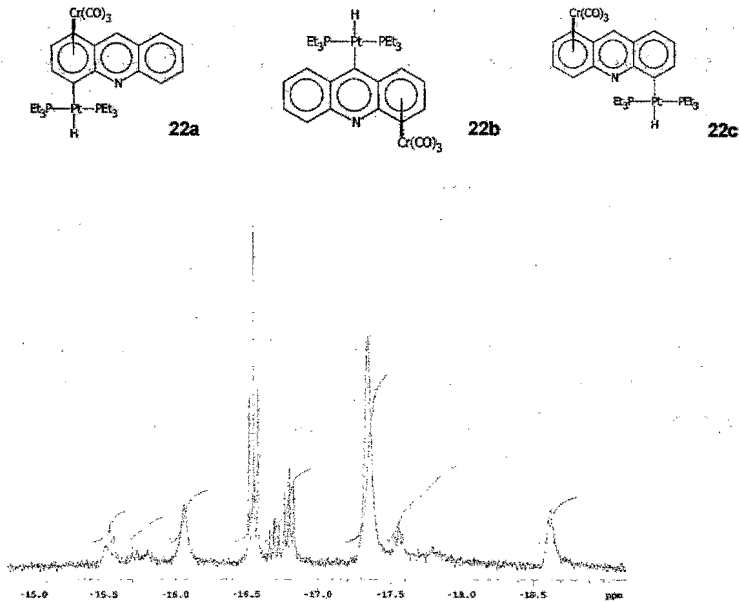


Figura 3.24 Espectro de RMN<sup>1</sup>H de (22)

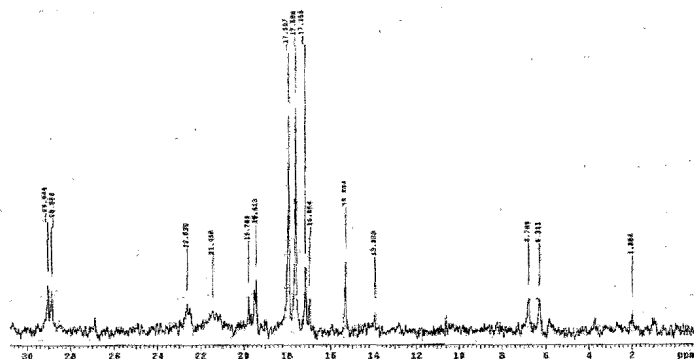


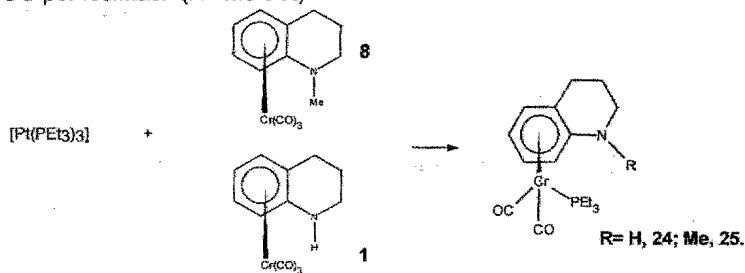
Figura 3.25 Espectro de RMN<sup>31</sup>P de (22)

En la reacción de [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] con el complejo de tipo arénico de la *bis*-trimetilsilipiridina se forma a 35°C el hidruro correspondiente, (23), en baja proporción (menos del 1% en el espectro de RMN <sup>1</sup>H), ya que al efectuarse la reacción la mayor parte del areno complejo de partida se descompone y libera el ligante libre. La señal de este hidruro en RMN de <sup>1</sup>H se localiza en -17.32 ppm, tiene una <sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 1273. 43 Hz, mientras que en RMN <sup>31</sup>P se localiza en -13.74 ppm y tiene una <sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 3500.96 Hz. ( en el anexo, figuras A2.48, A2.49 y A2.50).

## 2.2 Reacciones fotoquímicas

### 2.2.1 Reactividad de tricarbonil[η<sup>6</sup>-1,2,3,4-tetrahidroquinolina]cromo(0), y tricarbonil[η<sup>6</sup>-N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina]cromo(0), con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Cuando se irradia una disolución del complejo de tipo arénico y el compuesto de Pt(0) con luz ultravioleta, en vez de formarse los productos de activación C-H, C-C o C-N, lo que sucede es que los complejos de tipo arénico experimentan una reacción de sustitución, intercambiando CO por fosfinas. (R= Me o H)



Para estos casos los datos relevantes son los siguientes:

- a) No hay descoordinación del fragmento arénico. Esto es porque aparecen las señales en RMN<sup>1</sup>H en la zona arénica<sup>53</sup> (para **(24)**  $\delta$ = 4.26, 4.36, 4.78 y 5.03; mientras que para **(25)**  $\delta$ = 4.47, 4.79 y 4.93). Estos desplazamientos químicos se ubican aproximadamente 0.5 ppm hacia campo alto que el complejo de tipo arénico de partida. ( figura 3.26 y anexo figura A2.51); otra diferencia que es importante destacar es que al comparar las señales en esta zona, en particular, las localizadas en 4.36 y 4.78 ppm para **(24)**, éstas están más anchas, lo cual se debe al acoplamiento a <sup>31</sup>P. En la zona alquímica, se ven las señales correspondientes a metilos y metilenos de las fosfinas (para **(24)**  $\delta$ : 1.06 y 1.60; mientras que para **(25)**  $\delta$ : 1.04 y 1.54), también se observan los protones alquímicos del ligante nitrogenado y aunque no cambian mucho los desplazamientos químicos en comparación con el ligante libre, si se observa una diferenciación entre protones axiales y ecuatoriales (para **(24)**  $\delta$ : 2.01, 2.60 y 3.18; mientras que para **(25)**  $\delta$ : 1.90, 2.60 y 3.18). En el espectro de RMN <sup>1</sup>H de **(24)** se ve una señal en 4.48 ppm que pertenece al N-H; mientras que en el de **(25)** la señal de 2.77 ppm corresponde al N-Metil.

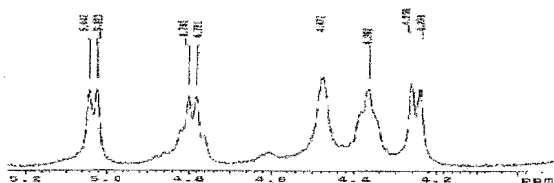


Figura 3.26 Espectro de RMN<sup>1</sup>H de **(24)**

- b) En RMN<sup>13</sup>C también se observa un corrimiento de las señales hacia campo alto, al comparar con el ligante libre y con el complejo de tipo arénico de partida (para **(24)**  $\delta$ = 72.86, 81.17, 85.90, 91.96, 92.65 y 126.58; mientras que para **(25)**  $\delta$ = 71.27, 82.79, 86.97, 91.03, 91.81, 127.81). En la zona de carbonilos se observa 4 señales simétricas que se localizan para **(24)** en 243.00 y 244.10 ppm y para **(25)** 242.81 y 243.75 ppm, que indican como los dos carbonilos no son simétricos, en ambos casos

<sup>53</sup> Las señales de protones aromáticos del ligante libre nitrogenado aparecen entre 6 y 7 ppm. Figura 3.2.

se ve el acoplamiento a un tipo de fósforo el cual es alrededor de los 20 Hz. ( figura 3.27 y anexo figura A2.52), la cual es consistente con las estructuras propuestas.

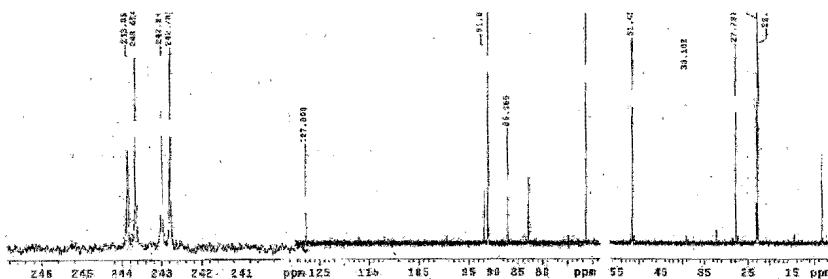


Figura 3.27 Espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  de (25)

c) En  $\text{RMN}^{31}\text{P}$  se ve una sola señal sin satélites de Pt en 73.35 ppm para (24) y 74.28 ppm para (25), lo cual indica la presencia de un solo tipo de fosfina. (figura 3.28 y anexo figura A2.53).

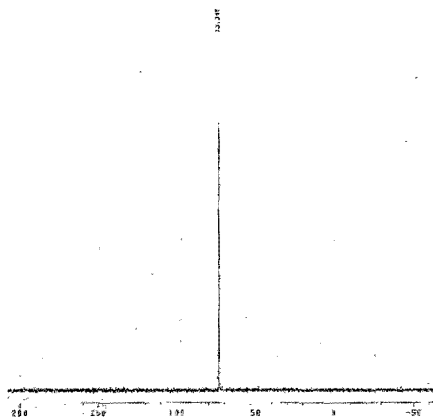


Figura 3.28 Espectro de  $\text{RMN}^{31}\text{P}$  de (24)



- d) En infrarrojo además de observar las bandas asociadas a las vibraciones C-C y C-H de los fragmentos aromáticos y alquílicos también se ven las bandas intensas: **(24)**, 1841 y 1773  $\text{cm}^{-1}$  y **(25)**, 1839 y 1775  $\text{cm}^{-1}$ , que indican la existencia de carbonilos metálicos terminales (anexo, figura A2.54). Cabe destacar, que en comparación con los tricarbonyl complejos de tipo arénico que se han descrito hasta este momento, las vibraciones de los enlaces C-O aparecen a menores valores de energía, lo cual es lo esperado, ya que al sustituir un carbonilo por una fosfina, éste ligante dona más densidad electrónica al metal, aumentándose así la retrodonación y por ende, generándose el debilitamiento del enlace C-O. Cuando se obtuvo un espectro de infrarrojo en disolución de la mezcla de reacción se observó la formación de los diferentes complejos de Pt(0) con carbonilos, los cuales se esperan por la sustitución de fosfinas por carbonilos en el complejo inicial  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ ; estos compuestos ya habían sido informados previamente<sup>54</sup>.
- e) En espectrometría de masas se ven los iones moleculares correspondientes: 359  $m/z$  y 373  $m/z$ , para las formulaciones  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-THQ})(\text{PEt}_3)(\text{CO})_2]$  y  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-1-metil,THQ})(\text{PEt}_3)(\text{CO})_2]$ , respectivamente. Además se observan algunas fragmentaciones como: pérdidas sucesivas de carbonilos (por ej: **(25)**, 345 y 317), pérdidas de etilos (por ej: **(24)**, 345 y 288) y pérdida del fragmento  $[\text{Cr}(\text{PEt}_3)(\text{CO})_2]$  (por ej: **(25)**, 199).
- f) Finalmente, se corroboró la estructura de **(24)** por difracción de rayos X de monocristal. En este compuesto el cromo está unido de igual manera a todos los carbonos aromáticos<sup>38</sup>. Las distancias del doble enlace C-C así como los ángulos del sistema aromático se encuentran dentro de los valores esperados<sup>39</sup> (figura 3.29). En la tabla 3.8 se muestran algunas distancias y ángulos de enlace seleccionados.

<sup>54</sup> Chini, P.; Longoni, G., *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 1542.

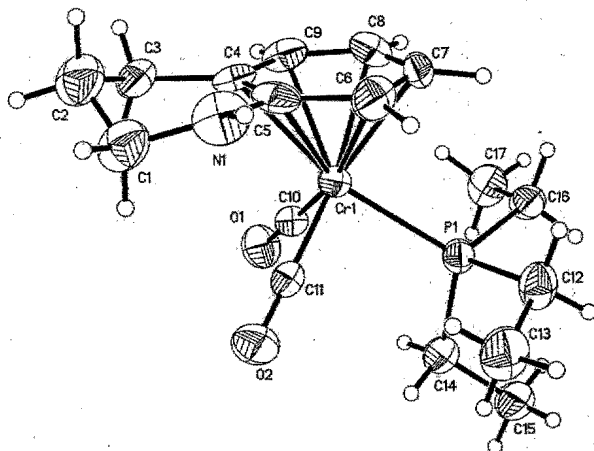


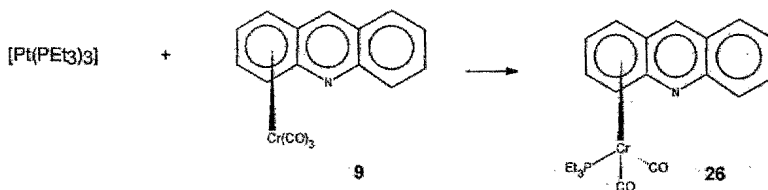
Figura 3.29 Estructura de difracción de rayos X de monocristal de (24)

Tabla 3.8 Distancias de enlace (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados para 24

Distancias de enlace			
Cr(1)-C(4)	2.256(9)	Cr(1)-C(7)	2.187(9)
Cr(1)-C(5)	2.303(10)	Cr(1)-C(8)	2.208(10)
Cr(1)-C(6)	2.203(9)	Cr(1)-C(9)	2.201(9)
Ángulos de enlace			
C(10)-Cr(1)-C(11)	86.4 (4)	C(11)-Cr(1)-P(1)	91.0(3)
C(10)-Cr(1)-P(1)	89.0(3)		

### 2.2.2 Reactividad de tricarbonil[η<sup>6</sup>-acridina]cromo(0) con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Con el objeto de evaluar si un complejo de tipo arénico de un ligante nitrogenado totalmente aromático presentaba una reactividad diferente a los análogos con aminas cíclicas se realizó esta reacción, pero los resultados fueron similares a los casos anteriores.



La reacción seguida por RMN  $^{31}\text{P}$  claramente muestra la formación de este compuesto, esto se propone con base en la señal simple que aparece en 69.43 ppm (anexo figura A2.57) y haciendo una analogía con los compuestos descritos en la sección anterior. Además en espectroscopía de masas de la mezcla de reacción se observa el ion molecular esperado para la formulación  $[\text{Cr}(\eta^6\text{-acridin})(\text{PEt}_3)(\text{CO})_2]$  : m/z 405. En el espectro de resonancia de  $^{31}\text{P}$ , también se observa la aparición de unas pequeñas señales localizadas aproximadamente en 63 ppm, las cuales pueden ser indicativas de la sustitución de dos carbonilos debido a la multiplicidad que presentan (esto mismo sucedió en el caso de 2.1.2), también en masas se observa el ion molecular correspondiente a esta sustitución.

### 3 Interacción de complejos de tipo arénico con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .

#### 3.1 Reactividad de $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ con tricarbonil $[\eta^6\text{-1,2,3,4-}$ tetrahidroquinolina]cromo(0), tricarbonil $[\eta^6\text{-1,2,3,4-}$ tetrahidroquinolina]molibdeno(0), tricarbonil $[\eta^6\text{-1,2,3,4-}$ tetrahidroquinolina]tungsteno(0), tricarbonil $[\eta^6\text{-acridina}]$ cromo(0) y tricarbonil $[\eta^6\text{-N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina}]$ cromo(0).

Como otra prueba más de reactividad, se probó la interacción de este complejo de Rh(III) con los diferentes complejos de tipo arénico en diversas condiciones de reacción. Estas fueron: i) irradiación con luz UV en un lapso de aproximadamente 30 h. (antes se había intentado la reacción térmica pero sin éxito); ii) temperatura ambiente iii) proporciones estequiométricas y con exceso de metal; iv) 1,4-dioxano como disolvente.

En todos los casos la reacción favorecida conduce a la liberación del ligante orgánico y a productos de descomposición. Lo anterior se comprobó por cromatografía de gases masas (EM-CFV) para tratar de identificar los fragmentos orgánicos liberados. Adicionalmente se aisló un compuesto muy parecido en todos los casos, bastante insoluble en prácticamente todos los disolventes orgánicos (un poco soluble en DMSO) con las siguientes características (figuras 3.30, 3.31 y en el anexo, figuras A2.58 a A2.65):

- a) En RMN de  $^1\text{H}$  no se observan señales en la zona de aromáticos, además del disolvente sólo se registraron tres señales entre 3 y 4.5 ppm (figura 3.30).

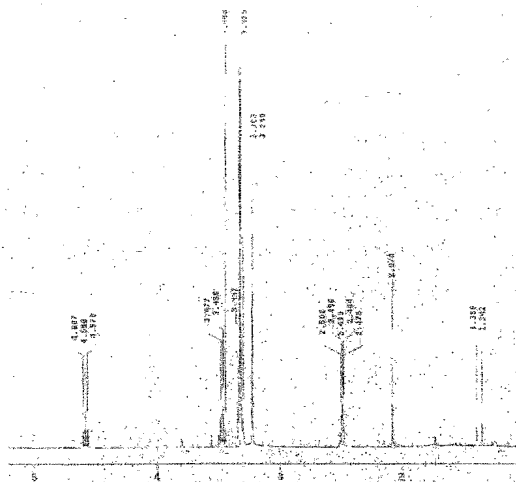


Figura 3.30 Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de (29)

b) Adicionalmente, en  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  sólo se tienen tres tipos diferentes de carbono, entre 55 y 75 ppm. No hay indicios de carbonilos metálicos, ni de ningún carbono aromático, lo cual es consistente con el espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$ . (figura 3.31)

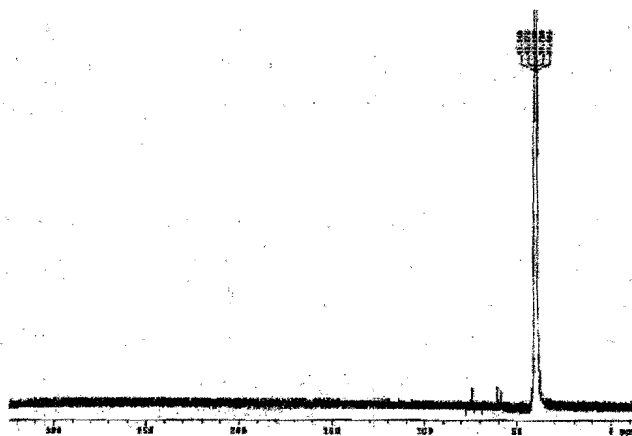
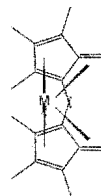


Figura 3.31 Espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  de (29)

- c) En infrarrojo, tampoco se observa la presencia de carbonilos, pero sí se tienen señales asociadas a vibraciones de metilos y metilenos.
- d) En el análisis realizado por cromatografía de EM-CFV se observa, además de los ligantes nitrogenados libres, la presencia de Cp\*-H libre y de fulveno correspondiente.

Con base a estos resultados se propone que la estructura sea:

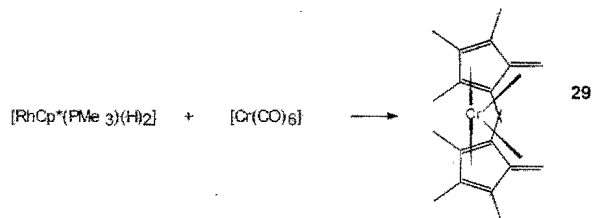


Donde M= Cr, Mo o W, según sea el areno complejo de partida.

Esta estructura se confirma con la síntesis y caracterización que se detalla en la siguiente sección. Se propone que su formación se deba a la eliminación de una molécula de H<sub>2</sub> proveniente de los metilos del Cp\*, promovida por la coordinación al centro metálico. Casos como este pero con otros metales transición han sido informados con anterioridad<sup>55</sup>.

### 3.2 Reactividad de [RhCp\*(PMe<sub>3</sub>)(H)<sub>2</sub>] con [Cr(CO)<sub>6</sub>].

Con el objeto de sintetizar el complejo descrito previamente, partiendo de compuestos que no tuvieran ningún ligante nitrogenado en su estructura, se realizó la siguiente reacción:



<sup>55</sup> Fan, L.; Wei, C.; Aigbhiho, F.I.; Turner, M.L.; Guser, G.V.; Morozova, L.N.; Knowles, D.R.T.; Maitlis, P.M., *Organometallics*, **1996**, 15, 98. y referencias que ahí se encuentran.

También se obtuvo el mismo compuesto que en las reacciones descritas en el inciso anterior (anexo, figuras A2.66, A2.67 y A2.68 (espectros de RMN e IR)). A continuación, en la tabla 3.9 se resumen los datos de RMN para el compuesto aislado (29).

**Tabla 3.9 Desplazamientos químicos de RMN  $^1\text{H}$  y RMN  $^{13}\text{C}$  de 29**

<i>Protón</i>	<i>Desplazamiento químico (<math>\delta</math>)</i>	<i>Multiplicidad</i>	<i>Constante de Acoplamiento</i>	<i>Integración</i>
H <sub>a</sub>	3.23	Señal múltiple	-	6
H <sub>b</sub>	3.46	Señal múltiple	-	6
H <sub>c</sub>	4.58	Señal múltiple	-	2
<i>Protón</i>	<i>Desplazamiento químico (<math>\delta</math>)</i>	<i>Multiplicidad</i>	<i>Constante de Acoplamiento</i>	<i>Integración</i>
C <sub>a</sub>	57.98	Señal simple		
C <sub>b</sub>	59.96	Señal simple		
C <sub>c</sub>	73.85	Señal simple		

Adicionalmente se realizó el análisis elemental para el complejo aquí descrito, esto es para la formulación  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{Cr}$ : análisis calculado, %C 74.96, %H 8.81, mientras que el análisis experimental, %C 74.96, %H 8.85, lo cual es consistente con la formulación propuesta.

#### 4. Interacción de complejos de tipo arénico con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

##### 4.1 Reactividad de tricarbonil $[\eta^6\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahidroquinolina}]$ romo(0), tricarbonil $[\eta^6\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahidroquinolina}]$ molibdeno(0), tricarbonil $[\eta^6\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahidroquinolina}]$ tungsteno(0), tricarbonil $[\eta^6\text{-}N\text{-metil-}1,2,3,4\text{-tetrahidroquinolina}]$ romo(0) y tricarbonil $[\eta^6\text{-acridin}]$ romo(0) con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

En forma análoga se exploró la reactividad de  $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  con (1), (2), (3), (8) y (9). Las condiciones de reacción en las cuales se observó un mejor resultado fueron: i) calentamiento a 95°C por periodos largos, 2 a 10 días; ii) disolvente: 1,4-dioxano; iii) relación complejo Rh:areno complejo, 5:1. iv) atmósfera de hidrógeno<sup>56</sup>.

Del análisis con cromatografía de EM-CFV de las reacciones de (1), (2), (3) y (8) con este complejo de Rh(I) se observó que no hubo modificaciones en el ligante nitrogenado. Todos ellos, con excepción del areno complejo de acridina produjeron la liberación del ligante libre. En estos casos también se observa la formación del fulveno, proveniente de la deshidrogenación del Cp\*. Para el complejo de tipo arénico de acridina se obtuvieron dos resultados diferentes, dependiendo de las condiciones de reacción:

- a) Al realizar la reacción a 100°C en un tubo de RMN cerrado se observó la transferencia de deuterio del disolvente al complejo de tipo arénico, esto se confirmó tanto por cromatografía de EM-CFV como por resonancia magnética nuclear de deuterio. Debido a la isotopía del ion molecular encontrado y a los diferentes tipos de deuterios observados en RMN, se propone que lo que se tiene no es sólo uno de los productos deuterados de la acridina, sino una mezcla de varios. Por esto, se realizó del ion un modelaje del ion molecular que se obtendría para las diferentes contribuciones isotópicas, de acuerdo al número de hidrógenos que se intercambiaron 1, 2, 3 ó 4 hidrógenos (figura 3.32). Se encontró que la abundancia relativa en el orden mencionado son 0.25:0.63:1:0.8.

<sup>56</sup> Los experimentos se realizaron bajo atmósfera de hidrógeno porque lo que se buscaba era la hidrogenación del ligante nitrogenado (acridina).

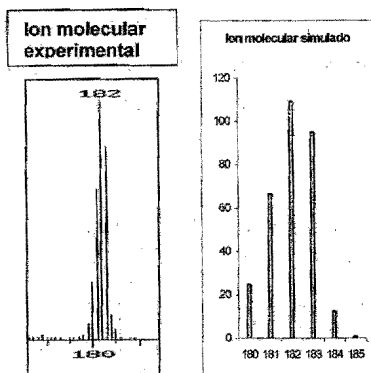
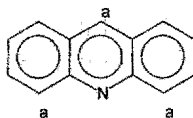


Figura 3.32 Espectros de masas experimental y simulado

Los hidrógenos más ácidos de la acridina, marcados con una "a" en el dibujo, son:



b) Cuando la reacción se realizó a una temperatura de 70°C se aisló un compuesto que presenta las siguientes características:

b.1) En RMN (DMSO- $d_6$ ) (figuras 3.33 y A2.69), se observa que el nuevo compuesto aislado tiene: una alta simetría, ya que muestra únicamente cinco tipos de protones aromáticos; además no posee carbonilos, tiene grupos alquilo en su estructura, ubicados en  $\delta$  2.0. Los protones aromáticos ( $\delta$ = 3.81, 6.23, 6.50, 6.69 y 7.00) han perdido carácter aromático debido a una coordinación directa a un centro metálico. En particular, en las siguientes páginas se darán argumentos que justifican esta asignación. Esto mismo se observa en los espectros de RMN  $^{13}C$ : alquílicos, 14.46, 22.57 y 31.47 ppm; aromáticos, 68.00 ppm ( $Cp^*$ ), 50.53, 113.22, 119.10, 120.75, 127.25, 129.83 y 141.36 ppm (acridina coordinada).



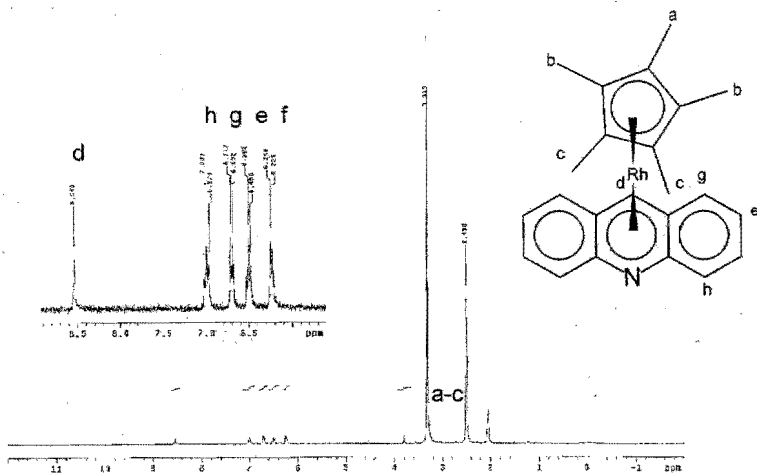
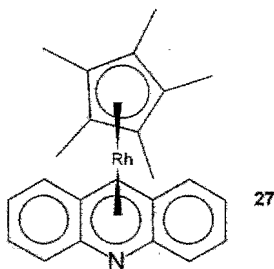


Figura 3.33 Espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  de (27)

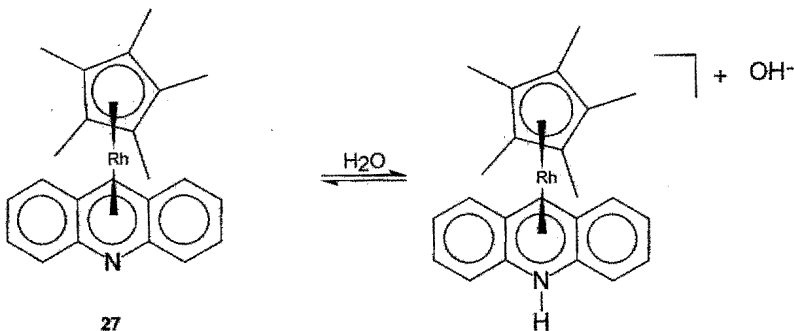
b.2) En Infrarrojo (figura A2.70) se observa que no hay carbonilos metálicos, pero hay bandas asignadas a vibraciones C-C y C-H de grupos alquilo (2963  $\text{cm}^{-1}$ ) y aromáticos (3372, 1600-1029 y 804-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

Por lo que, de acuerdo a la espectroscopía se sugiere la formación de un complejo de tipo arénico, cuya estructura se propone sea:



Este compuesto es un sólido insoluble en la mayoría de los disolventes utilizados comúnmente, sólo resultó ser poco soluble en DMSO.

La señal localizada en RMN  $^1\text{H}$  en 8.54 ppm se asignó al producto de protonación del N por activación de las trazas de agua del disolvente, generando así al ion acridonio, es decir:



Para corroborar la naturaleza ácida de este protón y la asignación en RMN  $^1\text{H}$ , se realizaron experimentos de RMN, intercambiando con agua deuterada ( figura 3.34). Este resultado es consistente con los antecedentes de activación de agua para formar acridonios o quinolonios de experimentos realizados al inicio del desarrollo del proyecto (para mayor detalle ver Anexo 3). Estos resultados se obtuvieron al tratar de formar los complejos de tipo arénico de manganeso con  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  y  $\text{AgBF}_4$ . De hecho, las estructuras del quinolonio y acridonio se pudieron confirmar por espectroscopía de Rayos X de monocristal ( figura 3.35).

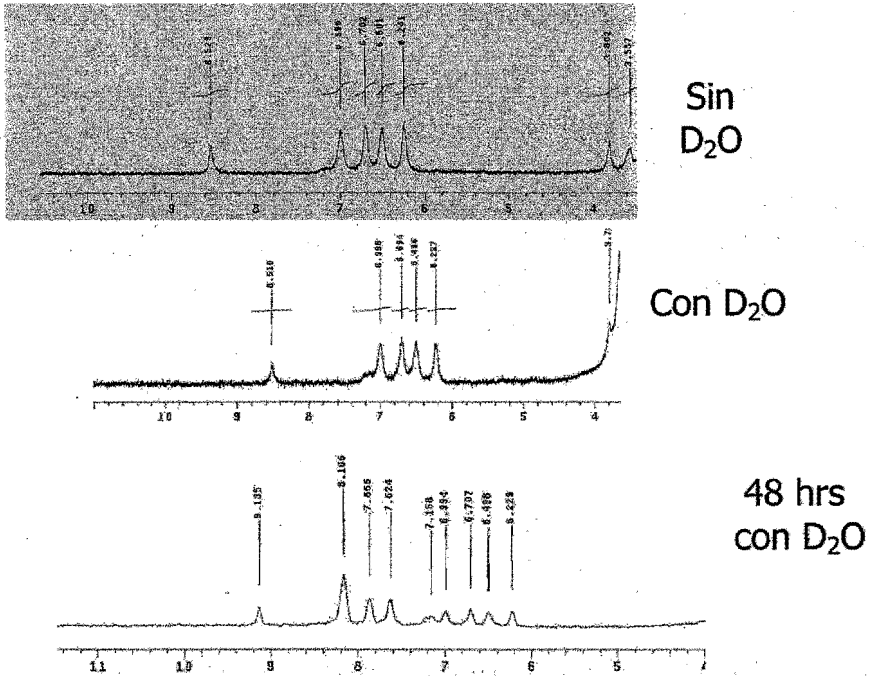


Figura 3.34 Espectro de RMN<sup>1</sup>H de (27), intercambio con D<sub>2</sub>O

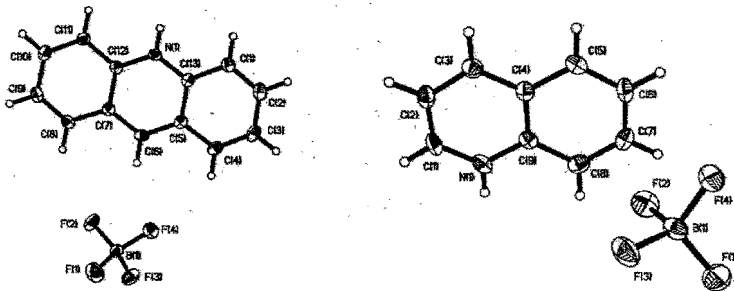


Figura 3.35 Estructuras de difracción de rayos X de monocristal de los iones acridonio (izquierda) y quinolonio (derecha)

5. Interacción de complejos de tipo arénico con  $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Se estudió la reactividad de  $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  con (1), (2), (3), (8) y (9). El calentamiento no produce reacción alguna, sólo después de tiempos prolongados de reacción se observa la descomposición del complejo de tipo arénico y la liberación del ligante libre. Esto se siguió por RMN y cromatografía de gases acoplado a masas. Cuando se probó la reactividad fotoquímicamente, sólo (9) forma un compuesto diferente. El cual tiene características muy similares a las que se describieron en el inciso anterior con el análogo de Rh. En la tabla 3.10 se resumen los datos de RMN.

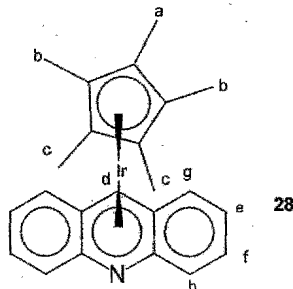
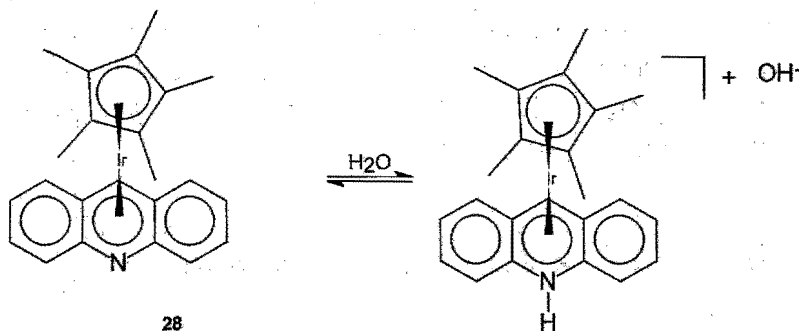


Tabla 3.10 Desplazamientos químicos de  $\text{RMN}^1\text{H}$  y  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  de 28 en  $\text{DMSO-d}_6$

Protón	Desplazamiento químico ( $\delta$ )	Multiplicidad	Constante de Acoplamiento	Integración
$\text{H}_a, \text{H}_b$ y $\text{H}_c$	3.23	Señal múltiple	-	6
$\text{H}_d$	3.80	Señal simple	-	1
$\text{H}_e$	6.23	Señal doble	$^3J_{\text{H-H}} = 7.19 \text{ Hz}$	2
$\text{H}_f$	6.50	Señal triple	$^3J_{\text{H-H}} = 7.49 \text{ Hz}$	2
$\text{H}_g$	6.70	Señal doble	$^3J_{\text{H-H}} = 7.79 \text{ Hz}$	2
$\text{H}_h$	7.00	Señal triple	$^3J_{\text{H-H}} = 7.19 \text{ Hz}$	2
$\text{H}_i$	8.54	Señal simple	-	1
Protón	Desplazamiento químico ( $\delta$ )	Multiplicidad		
$\text{C}_a$	14.46	Señal simple		
$\text{C}_b$	22.05	Señal simple		
$\text{C}_c$	30.95	Señal simple		
C (cuaternario, $\text{Cp}^*$ )	66.34	Señal simple		

C <sub>d</sub>	50.03	Señal simple
C <sub>e</sub>	112.71	Señal simple
C <sub>f</sub>	118.59	Señal simple
C (cuaternario, acridina)	120.24	Señal simple
C <sub>g</sub>	126.74	Señal simple
C <sub>h</sub>	129.31	Señal simple
C (cuaternario, acridina)	140.84	Señal simple

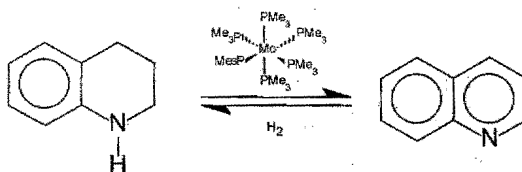
También para éste se propone la formación de un complejo de tipo arénico, coordinado por el anillo heteroaromático y también se observa la protonación del nitrógeno, es decir con la formación del ion acridonio correspondiente:



## 6. Interacción de complejos de tipo arénico con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$

### 6.1 Reactividad de tricarbnil $[\eta^6\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolina}]$ cromo(0) y tricarbnil $[\eta^6\text{-N-metil-}1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolina}]$ cromo(0) con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .

De la interacción de  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$  con (1) se observa que al descoordinarse el ligante libre se observa la deshidrogenación de la 1,2,3,4-tetrahydroquinolina para generar quinolina, es decir se tiene el siguiente equilibrio:

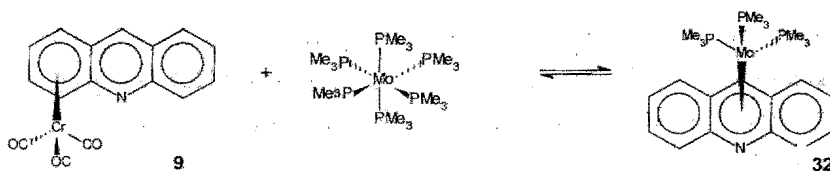


Esta reacción se siguió por cromatografía de EM-CFV y por resonancia magnética nuclear (anexo figura A2.71). También se realizó una prueba partiendo de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina libre en lugar del complejo de tipo arénico y se presenta la misma reacción de deshidrogenación.

Al hacer la reacción análoga con (8), el cual tiene el ligante N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina, no se observa un equilibrio similar. Lo único que se observa es la liberación del ligante libre por la descomposición del complejo de tipo arénico, sin presentarse su deshidrogenación. Esto indica la importancia de la coordinación al nitrógeno en la deshidrogenación de este tipo de ligantes heteroaromáticos, como ya se ha informado previamente por otros grupos de investigación.<sup>42b</sup>

## 6.2 Reactividad de tricarbonil[η<sup>6</sup>-acridin]cromo(0) con [Mo(PMe<sub>3</sub>)<sub>6</sub>].

Finalmente al realizar la reacción térmica de (9) con hexakis-trimetilfosfina molibdeno(0) se obtiene el siguiente complejo de tipo arénico:



Esto se propone con base a los siguientes datos espectroscópicos:

- a) Tanto en RMN <sup>13</sup>C, como en RMN <sup>1</sup>H ( figura 3.35 y 3.36) se observa un menor número de señales, en comparación con el complejo de tipo arénico de partida) y que las señales correspondientes a los aromáticos se encuentran a mayor campo

alto ( $^1\text{H}$ ,  $\delta$ : 3.99, 6.63, 6.75 y 7.02;  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ : 65.85, 113.98, 120.71, 120.82, 127.56, 129.25 y 141.64). Adicionalmente, en RMN  $^1\text{H}$  se observa que la señal ubicada en la zona alquílica (específicamente en 1.34 ppm) corresponde a los metilos de las fosfinas, mientras que la que se encuentra en 7.29 ppm corresponde a la protonación del nitrógeno de la acridina, por la activación de las trazas de agua del disolvente deuterado. Por otro lado en  $^{13}\text{C}$  no se observa la presencia de carbonilos metálicos.

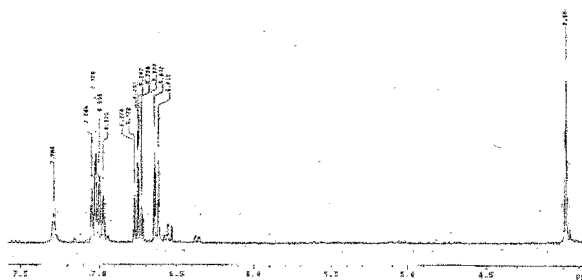


Figura 3.35 Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de (32)

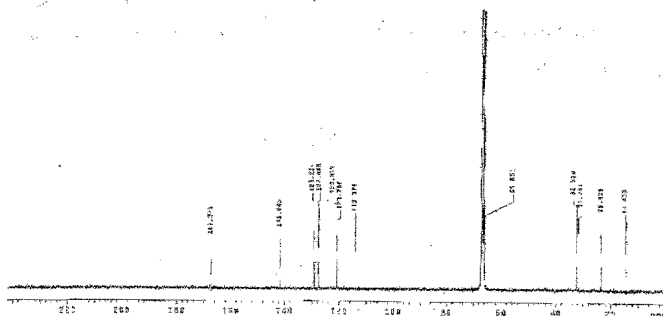


Figura 3.36 Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de (32)

- b) Por otro lado, en RMN  $^{31}\text{P}$  sólo se tiene una señal simple en 2.22 ppm, lo que indica que sólo hay un tipo de fosfina (figura 3.37).

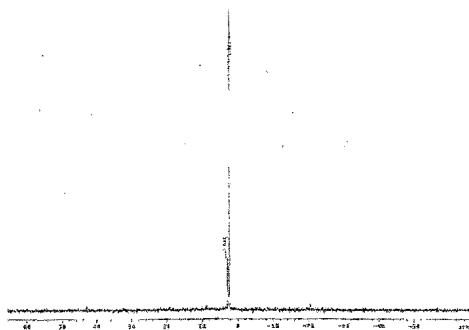
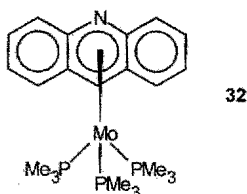


Figura 3.37 Espectro de RMN<sup>31</sup>P de (32)

c) En Infrarrojo se observa que no hay carbonilos metálicos, pero hay bandas asignadas a vibraciones C-C y C-H de grupos alquilos ( $2963\text{ cm}^{-1}$ ) y aromáticos ( $3372$ ,  $1600$ - $1029$  y  $804$ - $400\text{ cm}^{-1}$ ).

Por todo lo anterior y dada la alta simetría que posee la molécula, se propone que la estructura de este compuesto aislado es el complejo de tipo arénico coordinado por el anillo que contiene al heteroátomo, es decir:



Este complejo también puede ser sintetizado de manera independiente a partir acridina libre y  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$  en dioxano.

En los antecedentes en el inciso 2.2, se mencionó la reactividad que Parkin y colaboradores han informado, en este trabajo se observa que cuando ellos realizan la reacción de acridina libre con  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$  obtienen al complejo de tipo arénico coordinado por uno de los anillos aromáticos que no contiene al nitrógeno, lo cual es contrastante con el resultado obtenido en el presente trabajo. Esta diferencia se atribuye



principalmente al cambio de disolvente para efectuar la síntesis, en nuestro caso se utilizó uno más coordinante, el 1,4-dioxano<sup>57</sup>. En este mismo trabajo, se menciona que sintetizaron para la quinolina tanto el complejo de tipo arénico coordinado por el anillo que contiene al heteroátomo como el coordinado por el otro, pero que sólo el primero presenta una hidrogenación. Con base a este resultado se realizaron algunas pruebas de hidrogenación con el complejo de tipo arénico aislado (32), en las mismas condiciones que Parkin y colaboradores informan, es decir, en tubo de RMN a 80°C y 1 atm de H<sub>2</sub>, pero bajo estas condiciones no se observó la hidrogenación de la acridina, sin embargo creemos que tal vez podría llegarse a un resultado favorable si se probaran en condiciones más drásticas de presión y temperatura.

<sup>57</sup> Parkin y colaboradores utilizaron diclorometano.

## 7. Resumen de reactividad observada.

De los resultados obtenidos en la sección 1 de este capítulo se puede decir que para las aminas cíclicas, mientras más disponible se encuentra el par libre del nitrógeno mayor será la preferencia por formar complejos  $\eta^1$  en vez de complejo de tipo arénico y que el orden de estabilidad de los derivados obtenidos de Cr, Mo y W con 1,2,3,4-THQ es Cr > W > Mo. Este orden de estabilidad es el informado por varios autores<sup>58</sup> y se debe a que la eficiencia en el traslape de los orbitales participantes en la formación del enlace es mayor para Cr > W > Mo.

De los resultados de la sección 2, se puede observar que la naturaleza del metal del areno complejo, influye en la reactividad. Mo y W reaccionan más rápido que su análogo de Cr.

Aunque en ninguna prueba con los nucleófilos metálicos que se probaron se observó la ruptura del enlace C-N, que era el objetivo inicial del proyecto, se observó que gracias a la coordinación a un fragmento  $[M(CO)_3]$ , se favorecía la activación de los protones ácidos, ya sean N-H o C-H. Lo cual se observó obteniendo los hidruros o intercambiando hidruros por deuterios del disolvente. También se corroboró lo que otros autores<sup>42b</sup> han informado para sistemas análogos que la disponibilidad del nitrógeno juega un papel clave en la hidrogenación del ligante heteroaromático.

<sup>58</sup> Kündig, E.P.; Fabritius, C.H.; Grossheimann, G.; Romanens, P.; *Organometallics*, 2004 y referencias que ahí se encuentran.

## IV. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las reacciones y las purificaciones se efectuaron bajo argón usando técnicas Schlenck y/o la caja seca. Los disolventes utilizados se secaron y destilaron antes de usarse. Los disolventes deuterados (Cambridge Isotope) utilizados en los experimentos de RMN se secaron sobre malla molecular. La 1,2,3,4-tetrahidroquinolina, la 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina y la quinaldeína se destilaron a presión reducida, se guardaron bajo argón y se secaron sobre malla molecular. La acridina utilizada se sublimó y almacenó bajo argón. Todos los otros reactivos utilizados eran grado reactivo analítico y se usaron tal cual se recibieron. Los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , COSY y HETCOR se obtuvieron en un Varian VXR-300 en 1,4-dioxano- $d^6$ , a menos que se especifique otro disolvente; los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) son relativos al disolvente deuterado (en  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) y en los espectros de  $^{31}\text{P}$  son relativos a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  usado como referencia externa. Los experimentos de infrarrojo se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer 1600 FT. Las determinaciones de espectrometría de masas (alta y baja resolución) se efectuaron en un espectrómetro JEOL SX-102, utilizando IE (impacto electrónico) o FAB bombardeo con átomos rápidos (alcohol nitrobenílico como matriz) como técnica de ionización y las de análisis elemental en un EAGER 200. Los experimentos fotoquímicos se realizaron utilizando una lámpara de UV Spectro Line ENS-260C, a temperatura ambiente y que irradia energía con frecuencias que abarcan todo el intervalo del ultravioleta.

La síntesis de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ,<sup>59</sup> de 2,6-bis(trimetilsilil)piridina y de [2,6-bis(trimetilsilil)piridiltricarbonilcromo]<sup>60</sup> se realizaron utilizando el procedimiento previamente informado.

<sup>59</sup> Yoshida, T.; Matsuda, T.; Otsuka, S. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 119.

<sup>60</sup> (a) Heilbronner, E.; Hornung, V.; Pinkerton, F.H.; Thames, S.F., *Helv. Chim. Acta*, **1972**, *55*, 289. (b) Davies, S. G.; Shipton, M.R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1991**, 501

Para los complejos **1**, **2**, **5** y **7** se obtuvieron cristales únicos apropiados para estudios de Rayos X. Los datos de difracción se colectaron en un Bruker APEX, utilizando una radiación de grafito monocromada Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Se realizó una corrección de absorción utilizando SADABS. Las estructuras se resolvieron por métodos directos. El refinamiento se llevó a cabo utilizando análisis de mínimos cuadrados de matriz-completa con parámetros de anisotropía térmica para todos los átomos diferentes a hidrógeno. La posición de los átomos de hidrógeno se calculó y refinó con un modelo con parámetros térmicos isotrópicos. Los cálculos para la colección y reducción de datos se hicieron con el programa SMART, mientras que para la solución y el refinamiento se utilizó SHELXTL.<sup>60</sup>

## 1. Síntesis de complejos arénicos.

### 1.1 Reacción con 1,2,3,4-tetrahidroquinolina

#### 1.1.1 Síntesis de $[(\eta^6\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahidroquinolina})\text{tricarbonilcromo}(0)]$ , (**1**)

Una mezcla de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (0.25 mL, 1.95 mmol) y de hexacarbonilcromo (0.65g, 2.93 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano bajo argón hasta que aparece un precipitado verde (38 h). Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celita, posteriormente el disolvente se evapora a vacío y se obtiene un aceite. Este se lava con hexano a temperatura ambiente, quedando un sólido amarillo, el cual se seca a vacío. Rendimiento del complejo puro: 53%. El compuesto se cristaliza de éter butílico-hexano a  $-30^\circ\text{C}$ .

Anal. Calc. para  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NCrO}_3$ : C, 53.54; H, 4.12%. Encontrado: C, 52.99; H, 4.19%. IR en éter:  $\nu(\text{C-O})$  1954 y 1874  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 269 ( $M^+$ ). Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.86 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 1H); 1.94 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 1H), 2.52 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.05 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.28 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 1H), 4.80 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.89 \text{ Hz}$ ), 4.86 (*t*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.29 \text{ Hz}$ ), 5.24 (*s*, NH, 1H), 5.50 (*t*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.60 \text{ Hz}$ ), 5.64 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.29$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  21.92 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 26.80 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 41.46

<sup>60</sup> Programas SMART SYSTEM V 5.163 y SHELXTL V 6.10; Bruker AXS Analytical X-ray Instruments Inc.: Madison, WI, 2000.

(s, CH<sub>2</sub>), 77.04 (s, CH), 83.36 (s, CH), 91.57 (s, C), 97.15 (s, CH), 99.50 (s, CH), 132.78 (s, C) y 236.45 (s, CO).

### 1.1.2 Síntesis de $[(\eta^6\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolina})\text{tricarbonilmolibdeno}(0)]$ , (2)

Una mezcla de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (0.19 mL, 1.48 mmol) y de hexacarbonilmolibdeno (0.61g, 2.26 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano-heptano (2:1) bajo argón hasta que aparece un precipitado café oscuro (40 h). Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celita, posteriormente el disolvente se evapora a vacío y se obtiene un aceite. Este se lava con hexano a temperatura ambiente, quedando un sólido amarillo, el cual se calienta a 80°C a vacío. Rendimiento del complejo puro: 48%. El compuesto se cristaliza de éter butílico-hexano a -30°C.

Masas AR: Calc. 314.9796 Encontrado 314.9764; composición elemental C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NMo. IR en éter:  $\nu(\text{C-O})$  1955 y 1870 cm<sup>-1</sup>.  $m/z$ : 315 (M<sup>+</sup>). Datos RMN, <sup>1</sup>H:  $\delta$  1.89 (*m*, CH<sub>2</sub>, 2H), 2.53 (*m*, CH<sub>2</sub>, 2H), 3.11 (*m*, CH<sub>2</sub>, 1H), 3.24 (*m*, CH<sub>2</sub>, 1H), 5.18 (*m*, CH, 2H), 5.41 (s, NH, 1H), 5.89 (*t*, CH, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.59 Hz), 6.09 (*d*, CH, 1H, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 6.29 Hz). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta$  22.45 (s, CH<sub>2</sub>), 27.10 (s, CH<sub>2</sub>), 41.64 (s, CH<sub>2</sub>), 78.85 (s, CH), 85.52 (s, CH), 95.63 (s, C), 100.31 (s, CH), 102.05 (s, CH), 136.54 (s, C) y 225.27 (s, CO).

### 1.1.3 Síntesis de $[(\eta^6\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahydroquinolin})\text{tricarboniltungsteno}(0)]$ , (3)

Una mezcla de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (0.16 mL, 1.25 mmol) y de hexacarboniltungsteno (0.69g, 1.96 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano-heptano (4:1) bajo argón hasta que aparece un precipitado café oscuro (36 h). Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celita, posteriormente el disolvente se evapora a vacío y se obtiene un aceite. Este se lava con hexano a temperatura ambiente, quedando un sólido amarillo, el cual se calienta a 80°C a vacío. Rendimiento del complejo puro: 37%. El compuesto se cristaliza de éter butílico-hexano a -30°C.

Masas Alta resolución: Calc. 401.0250. Encontrado 401.0284; composición elemental  $C_{12}H_{11}O_3NW$ . IR in éter:  $\nu(C-O)$  1952 y 1868  $cm^{-1}$ .  $m/z$ : 401 ( $M^+$ ). Los datos de RMN son:  $^1H$ :  $\delta$  1.86 (*m*,  $CH_2$ , 2H); 2.56 (*m*,  $CH_2$ , 2H), 3.19 (*m*,  $CH_2$ , 1H), 3.29 (*m*,  $CH_2$ , 1H), 5.11 (*td*, CH, 2H,  $^3J_{H-H} = 5.40$ ;  $^4J_{H-H} = 1.20$ ), 5.40 (*s*, NH, 1H), 5.70 (*td*, CH, 1H,  $^3J_{H-H} = 6.44$  Hz;  $^4J_{H-H} = 1.20$  Hz), 5.90 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{H-H} = 5.99$  Hz).  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta$  22.28 (*s*,  $CH_2$ ), 27.19 (*s*,  $CH_2$ ), 41.52 (*s*,  $CH_2$ ), 74.04 (*s*, CH), 82.66 (*s*, CH), 91.43 (*s*, C), 95.84 (*s*, CH), 97.36 (*s*, CH), 134.33 (*s*, C) y 214.72 (*s*, CO).

## 1.2 Reacción con 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina

### 1.2.1 Síntesis de $[(\eta^6-1,2,3,4\text{-tetrahidroisoquinolin})\text{tricarbonilcromo}(0)]$ , (4) y de $[(\eta^1-1,2,3,4\text{-tetrahidroisoquinolin})\text{pentacarbonilcromo}(0)]$ , (5)

Una mezcla de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (0.30 mL, 2.30 mmol) y de hexacarbonilcromo (1.53 g, 6.90 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano-heptano (2:1) bajo argón hasta que aparece un precipitado verde (40 h). Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celita, posteriormente el disolvente se evapora a vacío y se obtiene un aceite naranja. Este se lava con hexano y se realiza una extracción con éter etílico, el extracto es rico en 5, el disolvente se evapora a vacío y 5 se cristaliza de acetona-hexano. Al sólido no-soluble en éter se añade heptano y se calienta a reflujo<sup>61</sup> durante 24 h, se evapora el disolvente a vacío y se lava con hexano a  $-10^\circ C$  para obtener 4. Rendimiento de 4: 31%.

El compuesto 5 también puede obtenerse con un buen rendimiento y alta pureza si en vez de poner la mezcla a reflujo, ésta se calienta a  $90^\circ C$  por varias horas.

4: Rendimiento: 31%. Anal. Calc. para  $C_{12}H_{11}NCrO_3$ : C, 53.54; H, 4.12%. Encontrado: C, 51.54; H, 4.42%. Masas AR: Calc. 269.0144. Encontrado 269.0157; composición elemental  $C_{12}H_{11}O_3NCr$ . IR in éter:  $\nu(C-O)$  1969 y 1889  $cm^{-1}$ .  $m/z$ : 269 ( $M^+$ ). Los datos de RMN son:  $^1H$ :  $\delta$  1.83 (*s*, NH, 1H); 2.54 (*m*,  $CH_2$ , 2H), 2.95 (*m*,  $CH_2$ , 2H), 3.74 (*m*,  $CH_2$ , 2H), 5.37 (*m*, CH, 4H).  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta$  28.77 (*s*,  $CH_2$ ), 43.31 (*s*,  $CH_2$ ), 47.60 (*s*,  $CH_2$ ), 92.65 (*s*,

<sup>61</sup> El reflujo se realiza no con el objetivo de formar el complejo arénico a partir del  $\eta^1$ , pues como se comentó en la discusión esto no sucede, sino para descomponer el poco complejo  $\sigma$  aún presente en éste sólido y así poder purificar exitosamente el arenó complejo.

CH), 92.91 (s, CH), 93.26 (s, CH), 94.98 (s, CH), 109.48 (s, C), 111.12 (s, C) y 234.73 (s, CO).

5: Rendimiento: 10%. Anal. Calc. para  $C_{14}H_{11}NCrO_5$ : C, 51.69; H, 3.38%. Encontrado: C, 50.48; H, 3.30%. Masas AR: Calc. 325.0042 Encontrado 325.0074; composición elemental  $C_{14}H_{11}O_5N$ Cr. IR en éter:  $\nu(C-O)$  2065, 1933 y 1900  $cm^{-1}$ .  $m/z$ : 325 ( $M^+$ ). Espectros de RMN.  $^1H$ :  $\delta$  2.69 (*m*,  $CH_2$ , 1H); 2.84 (*m*,  $CH_2$ , 1H), 3.04 (*m*,  $CH_2$ , 1H), 3.28 (*m*,  $CH_2$ , 1H), 3.64 (s, NH, 1H), 3.94 (*m*,  $CH_2$ , 2H), 7.10 (*m*, CH, 4H).  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta$  29.49 (s,  $CH_2$ ), 55.23 (s,  $CH_2$ ), 59.32 (s,  $CH_2$ ), 126.54 (s, CH), 126.94 (s, CH), 127.73 (s, CH), 129.48 (s, CH), 133.30 (s, C), 135.61 (s, C), 215.28 (s,CO) y 220.42 (s, CO).

### 1.2.2 Síntesis de $[(\eta^1-1,2,3,4\text{-tetrahidroisoquinolin})\text{pentacarbonilmolibdeno}(0)]$ , (6)

Una mezcla de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (0.16 mL, 1.23 mmol) y de hexacarbonilmolibdeno (1 g, 3.71 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano-heptano (4:1) bajo argón hasta que aparece un precipitado café oscuro (20 h). Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celita, posteriormente el disolvente se evapora a vacío y se obtiene un aceite. Este se lava con hexano a temperatura ambiente, quedando un sólido amarillo, 6. Rendimiento del complejo puro: 54%.

Masas AR: Calc. 370.9694 Encontrado: 370.9721; composición elemental  $C_{14}H_{11}O_5N$ Mo. IR en éter:  $\nu(C-O)$  2071, 1937 y 1908  $cm^{-1}$ .  $m/z$ : 371 ( $M^+$ ). Datos RMN:  $^1H$ :  $\delta$  2.45 (s, NH, 1H); 2.75 (*m*,  $CH_2$ , 1H), 2.90 (*m*,  $CH_2$ , 1H), 3.15 (*m*,  $CH_2$ , 1H), 3.40 (*m*,  $CH_2$ , 1H), 4.05 (*m*,  $CH_2$ , 2H), 7.10 (*m*, CH, 4H).  $^{13}C\{^1H\}$  (temperatura ambiente):  $\delta$  30.62 (s,  $CH_2$ ), 30.67 (s,  $CH_2$ ), 56.08 (s,  $CH_2$ ), 56.22 (s,  $CH_2$ ), 60.21 (s,  $CH_2$ ), 60.34 (s,  $CH_2$ ), 127.95 (s, CH), 128.31 (s, CH), 129.04 (s, CH), 130.87 (s, CH), 134.46 (s, C), 136.82 (s, C), 206.60 (s, CO) y 214.89 (s,CO).  $^{13}C\{^1H\}$  (90°C):  $\delta$  30.65 (s,  $CH_2$ ), 56.15 (s,  $CH_2$ ), 60.27 (s,  $CH_2$ ), 127.95 (s, CH), 128.31 (s, CH), 129.04 (s, CH), 130.87 (s, CH), 134.46 (s, C), 136.82 (s, C), 206.60 (s, CO) y 214.89 (s,CO).

### 1.2.3 Síntesis de $[(\eta^1\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahidroisoquinolin})\text{pentacarboniltungsteno}(0)]$ , (7)

Una mezcla de 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolina (0.12 mL, 0.92 mmol) y de hexacarboniltungsteno (1 g, 2.81 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano-heptano (4:1) bajo argón hasta que aparece un precipitado café oscuro (20 h). Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celita, posteriormente el disolvente se evapora a vacío y se obtiene un aceite. Este se lava con hexano a temperatura ambiente, quedando un sólido amarillo, 7. Rendimiento del complejo puro: 50%. El compuesto se cristaliza de acetona-hexano a  $-30^\circ\text{C}$ .

Masas AR: Calc. 457.0149 Encontrado: 457.0115; composición elemental  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NW}$ . IR en éter:  $\nu(\text{C-O})$  2069, 1929 y  $1895\text{ cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 457 ( $\text{M}^+$ ). Datos de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  2.71 (s,  $\text{CH}_2$ , 1H); 2.92 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.21 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.40 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 4.17 (m,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.46 (s, NH, 1H), 7.10 (m, CH, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  29.40 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.96 (s,  $\text{CH}_2$ ), 54.95 (s,  $\text{CH}_2$ ), 56.75 (s,  $\text{CH}_2$ ), 59.06 (s,  $\text{CH}_2$ ), 60.82 (s,  $\text{CH}_2$ ), 126.64 (s, CH), 126.68 (s, CH), 127.04 (s, CH), 127.11 (s, CH), 127.75 (s, CH), 127.88 (s, CH), 129.60 (s, CH), 132.67 (s, C), 133.18 (s, C), 135.56 (s, C), 135.89 (s, C), 205.33 (s, CO) y 213.63 (s, CO).

### 1.3 Reacción de N-Metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ .

#### Síntesis de N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina

A 10 mL de éter etílico se le agrega 1 mL de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina y se enfría a  $-78^\circ\text{C}$ , posteriormente se le agregan 3.5 mL de butillitio (8.75 mmoles, 2.5 M) y se deja agitando una hora a esta temperatura. Después se agrega yodometano y se deja que el baño vaya alcanzando lentamente la temperatura ambiente. Se deja 15 horas agitando bajo argón (la disolución es amarilla con un precipitado blanco). La disolución se filtra y se le agregan 5 mL de agua destilada. Se extrae con hexano el compuesto deseado, se lleva a sequedad y se destila a presión reducida. Rendimiento del ligante puro= 72%.



**Síntesis de  $[\eta^6\text{-}(1\text{-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina})\text{tricarbonilcromo}(0)]$ , (8)**

Una mezcla de hexacarbonilcromo (1.4 g, 6.30 mmol) y de 1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina (0.62 g, 4.22 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano hasta que aparece un precipitado verde (44 h). Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celita, posteriormente, se evapora a sequedad y se obtiene un sólido amarillo, **8**. Este producto se lava con hexano a temperatura ambiente y se seca a vacío en la línea. El rendimiento del compuesto puro es 67%.

Para  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NCrO}_3$  IR en éter:  $\nu(\text{C-O})$  1955 y 1876  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 283 ( $\text{M}^+$ ). Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.86 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 1H); 1.95 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 1H), 2.58 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.85 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 3H), 3.19 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.86 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.19$  Hz), 4.92 (*t*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.29$  Hz), 5.54 (*t*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.89$  Hz), 5.63 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.29$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  22.23 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 27.32 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 38.62 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 51.03 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 74.84 (*s*, CH), 83.77 (*s*, CH), 92.64 (*s*, C), 97.05 (*s*, CH), 99.44 (*s*, CH), 133.66 (*s*, C) y 236.33 (*s*, CO).

**1.4 Síntesis de  $[\eta^6\text{-acridin})\text{tricarbonilcromo}(0)]$ , (9)**

Una mezcla de acridina (0.450 g, 2.51 mmol) y de hexacarbonilcromo (0.85 g, 3.83 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano durante 40 horas. Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celita, posteriormente el disolvente se evapora a vacío y se obtiene un aceite amarillo. Este se lava con hexano a temperatura ambiente y se purifica por cromatografía. El complejo se purifica por cromatografía en columna bajo argón, utilizando alúmina neutra como fase estacionaria y mezclas de hexano-acetona como eluyente, obteniéndose el producto en la tercera fracción colectada con 100% de acetona, la disolución de color amarillo pálido se concentró a vacío en la línea, quedando un aceite amarillo. Este se agita con hexano bajo argón, obteniéndose un sólido amarillo, **9**. El rendimiento del complejo puro es 12%.

Masas AR. para  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NCrO}_3$ : Calc. 315.0066 Encontrado: 316.0064; composición elemental  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{NCrO}_3$  IR en éter:  $\nu(\text{C-O})$  1958 y 1887  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 316 ( $\text{M}^+ + 1$ ). Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  4.84 (*m*, CH, 1H); 4.99 (*m*, CH, 1H), 5.14 (*m*, CH, 1H), 5.59 (*m*, CH, 1H), 6.54 (*m*, CH, 1H), 6.84 (*m*, CH, 1H), 6.93 (*m*, CH, 1H), 7.14 (*m*, CH, 1H), 7.29 (*s*, CH, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  78.76 (s, CH), 85.02 (s, CH), 90.00 (s, C), 93.39 (s, C), 96.47 (s, CH), 96.64 (s, CH), 114.91 (s, CH), 120.05 (s, C), 122.95 (s, CH), 124.67 (s, C), 128.83 (s, CH), 130.14 (s, CH), 140.67 (s, CH) y 234.57 (s, CO).

### 1.5 Reactividad de 2,6-bistrimetilsililpiridina con $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$

#### Síntesis de 2,6-bistrimetilsililpiridina

A una disolución de butillitio (220 mmol) en éter-hexano a  $-78^\circ\text{C}$  se le adiciona 2,6-dibromopiridina (25g, 105 mmol) y se deja agitando a esta temperatura durante 1 hr 30 min. Después de transcurrido este tiempo se le adiciona gota a gota una disolución de cloruro de trimetilsilano (24g, 220 mmol) en éter etílico, después de transcurrida la adición se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se deja agitando toda la noche. Se filtra la disolución, el disolvente se evapora y se obtiene un líquido amarillo. Se destila a presión reducida para separar la 2,6-bistrimetilsililpiridina. El rendimiento es del 80%.

#### Síntesis de $[(\eta^6\text{-}2,6\text{-bistrimetilsililpiridil})\text{tricarbonilcromo}(0)]$ , (10) y de $[(\eta^6\text{-piridil})\text{tricarbonilcromo}(0)]$ , (11)

Una mezcla de 2,6-bistrimetilsililpiridina (1.9 g, 8.52 mmol) y de hexacarbonilcromo (2.88 g, 12.96 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano durante 30 horas. Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celifa, posteriormente el disolvente se evapora a vacío y se obtiene un aceite amarillo-naranja. A éste se le adiciona hexano y se enfría a  $-78^\circ\text{C}$ , se observa la precipitación de un sólido amarillo-naranja el cual se separa y se seca a vacío en la línea. El rendimiento es del 65%. 17 mg del compuesto (10) se disuelven en 10 mL de THF seco y se enfría a  $-78^\circ\text{C}$  y se agregan 2 ó 3 gotas de fluoruro de tetra(n-butil)amonio. Se agita la disolución a baja temperatura durante cinco minutos y luego se retira el baño y se deja que alcance la temperatura ambiente y se agita durante 1 hora 30 minutos. Se lleva a sequedad y se obtiene un aceite negro-café, el cual se purifica por una columna corta de alúmina neutra,

eluyendo con éter etílico. Se lleva a sequedad y se seca a vacío en la línea, se obtiene un sólido cristalino (11) con un rendimiento del 50%.

10: IR en hexano:  $\nu(\text{C-O})$  1985 y 1919-1926  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 359 ( $M^+$ ). Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  0.31 (s,  $\text{CH}_3$ , 18H); 5.40 (m, CH, 2H), 6.70 (d, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.40$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  -1.75 (s,  $\text{CH}_3$ ), 95.32 (s, CH), 95.38 (s, CH), 126.40 (s, C) y 233.20 (s, CO).

11: IR en hexano:  $\nu(\text{C-O})$  1964 y 1897-1890  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  5.42 (m, CH, 2H); 5.77 (m, CH, 1H), 6.70 (m, CH, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  88.46 (s, CH), 99.25 (s, CH), 114.48 (s, CH) y 231.47 (s, CO).

### 1.6 Síntesis de $[(\eta^6\text{-2-metilquinolin})\text{trícarbonilcromo}(0)]$ , (12)

Una mezcla de 2-metilquinolina (0.21 mL, 1.51 mmol) y de hexacarbonilcromo (0.49 g, 2.20 mmol) se calienta a reflujo de 1,4-dioxano hasta que aparecen precipitados verdes (aprox. 40 h). Después se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se filtra a través de celita, se evapora el disolvente y queda un residuo rojo aceitoso. El complejo se purifica por cromatografía en columna bajo argón, utilizando alúmina neutra como fase estacionaria y mezclas de hexano-1,4-dioxano como eluyente, obteniéndose el producto en la tercera fracción (10:1). Se evapora el disolvente y queda un sólido rojo intenso. El rendimiento del complejo ya puro es de 4 %

IR en hexano:  $\nu(\text{C-O})$  1979 y 1910  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  2.61 (s,  $\text{CH}_3$ , 3H), 5.45 (t, CH, 1H); 5.83 (t, CH, 1H), 6.23 (d, CH, 1H), 6.47 (d, CH, 1H), 7.18 (d, CH, 1H), 7.96 (d, CH, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  38.60 (s,  $\text{CH}_3$ ), 81.54 (s, CH), 92.28 (s, CH), 92.40 (s, CH), 96.18 (s, CH), 99.28 (s, C), 124.27 (s, CH), 124.97 (s, C), 139.54 (s, CH), 166.50 (s, C) y 232.64 (s, CO).

## 2. Interacción de areno complejos con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

### 2.1. Reacciones térmicas

2.1.1 Reactividad de [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)], [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)molibdeno(0)], [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)tungsteno(0)], [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroisquinolina)cromo(0)] y [tricarbonil( $\eta^6$ -N-Metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)], con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ .

Interacción de [ $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina]tricarbonilcromo(0) con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

101 mg (0.37 mmol) de areno complejo se disuelven en 1,4-dioxano (6 mL), y se añaden 0.43 mmol de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ . Se agita la disolución a 85 °C durante 14 h. Después de transcurrido este tiempo se lleva a sequedad (es importante que la evaporación se efectúe a la temperatura de reacción). Se lava con hexano a temperatura ambiente y se seca en la línea a vacío. Se tiene un sólido amarillo (13). Rendimiento del complejo puro: 60%

Masas AR. para 13: Calc. 700.6181 Encontrado: 700.6203; composición elemental  $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{NCrO}_3\text{PtP}_2$  IR:  $\nu(\text{C-O})$  1925 y 1823  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Pt-H})$  2151  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 700 ( $\text{M}^+$ ). Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -16.83 (*pseudot*, MH, 1H,  $^2J_{\text{P-H}} = 16.48$  Hz  $^1J_{\text{Pt-H}} = 946.15$  Hz); 1.03 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 18H), 1.65 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 12H), 2.02 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.41 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.59 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.64 (*t*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.69$  Hz), 4.91 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.89$  Hz), 5.27 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.89$  Hz), 5.31 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.10$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  8.85 (*m*,  $\text{CH}_3$ ), 18.80 (*m*,  $\text{CH}_2$ ), 23.11 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 28.47 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 51.87 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 77.01 (*s*, CH), 78.03 (*s*, CH), 92.43 (*s*, C), 98.69 (*s*, CH), 98.80 (*s*, CH), 150.72 (*s*, C) y 239.18 (*s*, CO).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  19.23 (*pseudot*,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2737.52$  Hz)

Interacción de [ $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina]tricarbonilmolibdeno(0) con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

94 mg (0.30 mmol) de areno complejo se disuelven en 1,4-dioxano (5 mL) y se añaden 190 mg (0.34 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  a temperatura ambiente. Inmediatamente que entran

en contacto, se efectúa un cambio de color de la disolución amarilla a naranja y aparece un precipitado aceitoso. Después de 5 minutos de agitación se lleva a sequedad y se extrae con éter etílico. El extracto se concentra a un volumen de 4 ó 5 mL, precipita un sólido amarillo (14), el cual se filtra y se seca a vacío varias horas. Después al aceite insoluble en éter etílico se le añade hexano seco y destilado y se agita la suspensión durante varias horas, hasta que éste se rompe y se obtiene un sólido color café rojizo (15), el cual se seca a vacío en la línea varias horas. El rendimiento del hidruro de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina es del 34%. El rendimiento del otro producto es del 45%.

Para 14: IR:  $\nu(\text{C-O})$  1926 y 1820  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{Pt-H})$  2150  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 743 ( $M^+$ ). Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -16.77 (*pseudot*, MH, 1H,  $^2J_{\text{P-H}} = 16.78$  Hz  $^1J_{\text{Pt-H}} = 950.37$  Hz); 1.08 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 18H), 1.67 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 12H), 2.02 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.43 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.20 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.93 (*t*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.69$  Hz), 5.40 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.89$  Hz), 5.70 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 6.29$  Hz), 5.75 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.69$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  8.85 (*m*,  $\text{CH}_3$ ), 18.83 (*m*,  $\text{CH}_2$ ), 23.33 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 28.79 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 52.22 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 79.75 (*s*, CH), 80.29 (*s*, CH), 97.82 (*s*, C), 101.81 (*s*, CH), 102.65 (*s*, CH), 152.63 (*s*, C) y 228.18 (*s*, CO).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  17.40 (*pseudot*,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2728.64$  Hz)

Para 15: IR:  $\nu(\text{C-O})$  1938 y 1879  $\text{cm}^{-1}$ , no hay bandas en la región de aromáticos.  $m/z$ , FAB+: 550 ( $M^+$ ). Espectro de RMN (acetona- $d_6$ ):  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -5.99 (*pseudot*, MH, 1H,  $^2J_{\text{PcisH}} = 15.88$  Hz,  $^2J_{\text{PtransH}} = 157.34$  Hz  $^1J_{\text{Pt-H}} = 789.41$  Hz); 1.23 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 27H), 2.11 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 18H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  9.13 (*m*,  $\text{CH}_3$ ), 21.80 (*m*,  $\text{CH}_2$ ), y 235.38 (*s*, CO).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  16.20 (*pseudot*,  $P_{\text{cis}}$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 19.77$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2505.94$  Hz), 12.65 (*pseudot*,  $P_{\text{trans}}$ ,  $^2J_{\text{PP}} = 19.41$  Hz,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2034.08$  Hz)

#### Interacción de $[(\eta^5\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahidroquinolina})\text{tricarboniltungsteno}(0)]$ con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

110 mg (0.27 mmol) de areno complejo se disuelven en 1,4-dioxano (5 mL) y se añaden 165 mg (0.3 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  a temperatura ambiente. Inmediatamente que entran en contacto, se efectúa un cambio de color de la disolución amarilla a naranja y aparece un precipitado aceitoso. Después de 5 minutos de agitación se lleva a sequedad y se extrae con éter etílico. El extracto se lleva a sequedad y se seca a vacío varias horas. Después

tanto al extracto como al aceite insoluble en éter etílico se les añade hexano seco y destilado y se agita la suspensión durante varias horas, hasta que los aceites se rompen y se tienen sólidos insolubles. Se aíslan los dos polvos diferentes, el que fue insoluble en éter y hexano tienen un color café rojizo (**17**) (rendimiento del 40%, mientras que el que sólo fue insoluble en hexano tiene un color amarillo claro (**16**) (rendimiento del 37 %). Las aguas madres de hexano se concentran y se enfría la disolución a  $-78^{\circ}\text{C}$ , precipita un sólido amarillo café (**18**), en muy bajo rendimiento, 2%.

Para **16**: IR:  $\nu(\text{C-O})$  1923 y 1818  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{P-H})$  2149  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -16.76 (*pseudot*, MH, 1H,  $^2J_{\text{P-H}}=16.48$  Hz,  $^1J_{\text{P-H}}=950.43$  Hz); 1.10 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 18H), 1.67 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 12H), 2.00 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.40 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.18 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.93 (*t*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}=5.69$  Hz), 5.40 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.89$  Hz), 5.65 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}=6.29$  Hz), 5.31 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}=5.69$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  8.89 (*m*,  $\text{CH}_3$ ), 18.80 (*m*,  $\text{CH}_2$ ), 23.34 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 28.78 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 52.23 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 79.76 (*s*, CH), 80.25 (*s*, CH), 97.84 (*s*, C), 101.82 (*s*, CH), 102.67 (*s*, CH), 152.63 (*s*, C) y 228.18 (*s*, CO).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  19.27 (*pseudot*,  $^1J_{\text{P-P}}=2746$  Hz)

Para **17**: IR:  $\nu(\text{C-O})$  1942 y 1876  $\text{cm}^{-1}$ , no hay bandas en la región de aromáticos. *m/z*, FAB+: 550 ( $\text{M}^+$ ). Espectro de RMN (acetona- $d_6$ ):  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -6.00 (*pseudot*, MH, 1H,  $^2J_{\text{PcisH}}=16.48$  Hz,  $^2J_{\text{PtransH}}=157.04$  Hz,  $^1J_{\text{P-H}}=789.41$  Hz); 1.18 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 27H), 2.10 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 18H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  9.16 (*m*,  $\text{CH}_3$ ), 21.79 (*m*,  $\text{CH}_2$ ), y 205.71 (*s*, CO).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  16.30 (*pseudot*,  $\text{P}_{\text{cis}}$ ,  $^2J_{\text{P-P}}=19.77$  Hz,  $^1J_{\text{P-P}}=2507.03$  Hz), 12.75 (*pseudot*,  $\text{P}_{\text{trans}}$ ,  $^2J_{\text{P-P}}=20.26$  Hz,  $^1J_{\text{P-P}}=2040.14$  Hz)

Para **18**: IR:  $\nu(\text{C-O})$  1924 y 1817  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.08 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 18H), 1.67 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 12H), 2.00 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.56 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.20 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.67 (*m*, CH, 2H), 5.21 (*m*, CH, 1H), 5.36 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}}=5.69$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  8.48 (*m*,  $\text{CH}_3$ ), 21.57 (*m*,  $\text{CH}_2$ ), 22.85 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 27.58 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 41.96 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 72.45 (*s*, CH), 82.05 (*s*, CH), 88.35 (*s*, C), 91.35 (*s*, CH), 93.57 (*s*, CH), 129.86 (*s*, C) y 212.42 (*s*, CO).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  14.59 (*s*)

**Interacción de  $[(\eta^6\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahidroisoquinolina})\text{tricarbonilcromo}(0)]$  con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$** 

50 mg (0.19 mmol) de areno complejo se disuelven en 1,4-dioxano (0.7 mL) se añaden 0.40 mmol de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ . Posteriormente se agita la disolución a 35°C durante 40 h. Después de transcurrido este tiempo se observa en RMN  $^1\text{H}$  que menos del 5% del areno complejo de partida ha formado un hidruro (**19**), casi todo se ha descoordinado y se ha liberado el ligante libre.

Para **19**: Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -17.52 (*pseudot*, MH, 1H,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1290.51$  Hz); 4.60 (*m*, CH, 4H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  23.88 (*pseudot*,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2323.50$  Hz)

**Interacción de  $[(\eta^6\text{-}1\text{-metil-}1,2,3,4\text{-tetrahidroquinolina})\text{tricarbonilcromo}(0)]$  con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$** 

Se pesan 52 mg de areno complejo (0.18 mmol) y se disuelven en 5 mL de 1,4-dioxano, se añaden 100 mg (0.18 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  se pone a reflujo durante 4 h. Después se lleva a sequedad en caliente y se seca a vacío en la línea durante varias horas. Se hace una RMN  $^1\text{H}$  y de  $^{31}\text{P}$  se observa la formación de 2 tipos diferentes de hidruros principalmente, con un rendimiento no mayor al 10% (**20** y **21**).

Para **20**: Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -16.79 (*pseudot*, MH, 1H,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1290.51$  Hz,  $^2J_{\text{P-H}} = 32.7$  Hz), 4.90 (*m*, CH), 5.06 (*m*, CH).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  17.81 (*pseudot*,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2731.08$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , desplazamientos relevantes asociados: 130.45 (*pseudot*,  $^1J_{\text{Pt-C}} = 57.61$  Hz), 240.37 (*s*, CO)

Para **21**: Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -17.30 (*pseudot*, MH, 1H,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1264.50$  Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  20.04 (*pseudot*,  $^1J_{\text{Pt-P}} = 2426$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , desplazamientos relevantes asociados: 244 (*d*, CO,  $^2J_{\text{Pt-C}} = 15.93$  Hz), 244.80 (*d*, CO,  $^2J_{\text{Pt-C}} = 15.25$  Hz).

### 2.1.2 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -acridina)cromo(0)] y [tricarbonil( $\eta^6$ -2,6-bistrimetilsililpiridina)cromo(0)] con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

#### Interacción de [( $\eta^6$ -acridin)tricarbonilcromo(0)] con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

115 mg de areno complejo (0.37 mmol) se disuelven en una mezcla de 1,4-dioxano-THF (5:1), se añaden 0.73 mmol de [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] y se agita la disolución a 35°C durante 40 h. Se lleva a sequedad la disolución. Posteriormente el sólido-aceitoso se lava con hexano a temperatura ambiente. El sólido amarillo-naranja remanente (100 mg) (**22**) se seca a vacío en la línea (rendimiento del 35%).

Masas AR. para **22** (mezcla de hidruros): Calc. 747.1536 Encontrado: 747.1591; composición elemental C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>NCrO<sub>3</sub>PtP<sub>2</sub> m/z: 747 (M<sup>+</sup>). Espectro de RMN: <sup>1</sup>H:  $\delta$  -16.54 (*pseudot*, MH, 1H, <sup>2</sup>J<sub>P-H</sub>= 14.40 Hz, <sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 1007.60 Hz), -17.36 (*pseudot*, MH, 1H, <sup>1</sup>J<sub>Pt-H</sub>= 1217.80 Hz), -16.68 (*pseudot*, MH), -16.74 (*pseudot*, MH, 1H), 1.02 (*m*, CH<sub>3</sub>), 1.53 (*m*, CH<sub>2</sub>), 3.77 (*m*, CH), 3.93 (*m*, CH), 4.14 (*m*, CH), 4.71 (*m*, CH), 4.94 (*m*, CH), 5.34 (*m*, CH), 5.52 (*m*, CH), 5.74 (*m*, CH), 6.36 (*m*, CH), 6.57 (*m*, CH), 6.83 (*m*, CH), 6.97 (*m*, CH), 7.08 (*m*, CH). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}:  $\delta$  17.16 (*pseudot*, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 2736.16 Hz), 17.91 (*pseudot*, <sup>1</sup>J<sub>Pt-P</sub>= 2699.53 Hz)

#### Interacción de [( $\eta^6$ -2,6-bistrimetilsililpiridil)tricarbonilcromo(0)] con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

30 mg (0.10 mmol) de areno complejo se disuelven en 1,4-dioxano (0.7 mL) se añaden 0.11 mmol de [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. Posteriormente, se agita la disolución a 35°C durante 40 h. Después de transcurrido este tiempo se observa en RMN <sup>1</sup>H que menos del 5% del areno complejo de partida ha formado el hidruro (**23**) derivado de la activación C-H, casi todo se ha descoordinado y se ha liberado el ligante libre.



23: Espectros de RMN (señales relevantes, mezcla de reacción):  $^1\text{H}$ :  $\delta$  -17.32 (*pseudot*, MH,  $^1J_{\text{Pt-H}} = 1273.43$  Hz); 4.62 (*m*, CH), 5.26 (*m*, CH).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  -13.74 (*pseudot*,  $^2J_{\text{P-Pt}} = 3500.96$  Hz).

## 2.2 Reacciones fotoquímicas

2.2.1 Reactividad de [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)], y [tricarbonil( $\eta^6$ -N-Metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)], con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].

Interacción de [( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)tricarbonilcromo(0)] con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

Se disuelven 120 mg (0.44 mmol) de areno complejo y 244 mg (0.44 mmol) de [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] en 1,4-dioxano. La disolución se irradia con luz ultravioleta (UV) durante 35 h. Después de transcurrido este tiempo se filtró y el filtrado se lleva a sequedad y el aceite amarillento se lava con hexano seco y destilado. Finalmente se obtiene un sólido amarillo (**24**) que se seca a vacío en la línea durante varias horas. Rendimiento= 15%

Se realizó además otra ruta alterna. 40 mg de areno complejo (0.15 mmol) y 42  $\mu\text{L}$  de trimetilfosfina se disolvieron en 1 mL de 1,4-dioxano. Después la disolución es irradiada durante 18 h al concluir este tiempo se filtra y el filtrado se lleva a sequedad y se lava con hexano a temperatura ambiente. Queda un sólido amarillo (**24**). Rendimiento del compuesto puro: 75%

Para **24**: IR en pastilla:  $\nu(\text{C-O})$  1841 y 1773  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.06 (*m*, CH<sub>3</sub>, 18H), 1.60 (*m*, CH<sub>2</sub>, 12H), 2.01 (*m*, CH<sub>2</sub>, 2H), 2.60 (*m*, CH<sub>2</sub>, 2H), 3.18 (*m*, CH<sub>2</sub>, 2H), 4.48 (*s*, NH, 1H), 4.26 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.69$  Hz), 4.36 (*m*, CH, 1H), 4.78 (*m*, CH, 1H), 5.03 (*d*, CH, 1H,  $^3J_{\text{H-H}} = 5.69$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  8.26 (*m*, CH<sub>3</sub>), 22.88 (*m*, CH<sub>2</sub>), 23.07 (*s*, CH<sub>2</sub>), 27.29 (*s*, CH<sub>2</sub>), 41.83 (*s*, CH<sub>2</sub>), 72.86 (*s*, CH), 81.17 (*s*, CH), 85.90 (*s*, C), 91.96 (*s*, CH), 92.65 (*s*, CH), 126.58 (*s*, C), 243.00 (*d*, CO,  $^2J_{\text{PC}} = 21.22$  Hz) y 244.10 (*d*, CO,  $^2J_{\text{PC}} = 19.71$  Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  73.35 (*s*)

Interacción de [( $\eta^6$ -1-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)tricarbonilcromo(0)] con [Pt(PEt<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]

Se disuelven 120 mg (0.22 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  y 62 mg (0.22 mmol) de areno complejo en 1,4-dioxano y se irradia con luz ultravioleta a temperatura ambiente durante 40 horas. Después de transcurrido este tiempo se filtra bajo argón y el filtrado se lleva a sequedad y se la lava con hexano seco y destilado. El sólido naranja (**25**) que queda se seca a vacío en línea durante varias horas. Rendimiento del compuesto puro: 10%

Se realizó además otra ruta alterna. 40 mg de areno complejo (0.14 mmol) y 42  $\mu\text{L}$  de trimetilfosfina se disolvieron en 1 mL de 1,4-dioxano. Después la disolución es irradiada durante 25 h al concluir este tiempo se filtra y el filtrado se lleva a sequedad y se lava con hexano a temperatura ambiente. Queda un sólido naranja (**25**). Rendimiento del compuesto puro: 70%

Para **25**: IR:  $\nu(\text{C-O})$  1839 y 1775  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.04 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 18H), 1.54 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 12H), 1.90 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.60 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.18 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H), 2.77 (*s*,  $\text{CH}_3$ , 3H), 4.47 (*m*,  $\text{CH}$ , 2H), 4.79 (*m*,  $\text{CH}$ , 1H), 4.93 (*m*,  $\text{CH}$ , 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  8.25 (*m*,  $\text{CH}_3$ ), 22.83 (*m*,  $\text{CH}_2$ ), 23.02 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 27.80 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 39.11 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 51.45 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 71.27 (*s*,  $\text{CH}$ ), 82.79 (*s*,  $\text{CH}$ ), 86.97 (*s*,  $\text{C}$ ), 91.03 (*s*,  $\text{CH}$ ), 91.81 (*s*,  $\text{CH}$ ), 127.81 (*s*,  $\text{C}$ ), 242.81 (*d*,  $\text{CO}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 21.62$  Hz) y 243.75 (*d*,  $\text{CO}$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 20.01$  Hz).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  74.28 (*s*)

### 2.2.2 Interacción de $[(\eta^6\text{-acridin})\text{tricarbonilcromo}(0)]$ con $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$

45 mg (0.08 mmol) de  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$  y 24 mg de areno complejo (0.08 mmol) se agregan 3 mL de 1,4-dioxano y se irradia la suspensión durante 45 h con luz UV. Después de transcurrido este tiempo se filtra y se lleva a sequedad y se lava con hexano. Adicionalmente se realizó otra ruta alterna para obtener el mismo derivado, la cual consistió en colocar 20 mg de areno complejo y 21  $\mu\text{L}$  de  $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$  y 0.7 mL de 1,4-dioxano- $d^6$ ; esta mezcla se irradia durante 30 horas y se efectúa un experimento de resonancia magnética nuclear. En ella se observa la formación de trazas de un compuesto análogo de los dos incisos anteriores (**26**), pero este complejo no se aisló. En  $^{31}\text{P}$ : 69.45 ppm. Masas FAB+ de la mezcla de reacción:  $m/z$  405, incluso se observan la pérdida de los dos carbonilos y la fosfina, 377, 349, 231, respectivamente; o la pérdida inicial de una fosfina en  $m/z$  287.

### 3. Interacción de areno complejos con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

#### 3.1 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)], [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)molibdeno(0)], [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)tungsteno(0)] y [tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)] con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

De manera general, cuando se exploró la reactividad de estos sustratos, se siguieron las reacciones por cromatografía de gases masas y por RMN, se obtuvieron espectros a diferentes tiempos.

Se utilizó 1,4-dioxano como disolvente, se probaron diferentes proporciones complejo de Rh:areno complejo y diferentes temperaturas de reacciones. En todos los casos, se obtuvo el mismo resultado, la descoordinación del ligante nitrogenado del areno complejo.

#### 3.1 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0)] con $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

**3.1.1 Experimento A.** Se mezclaron 12 mg de areno complejo (0.04 mmol) y 47 mg (0.16) de  $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  en 0.7 mL de 1,4-dioxano- $d^8$ . Luego se desgasifica el disolvente y se satura con  $\text{H}_2$ . El tubo de resonancia se calienta a  $95^\circ\text{C}$ . Después de 48 horas de calentamiento parte de la mezcla de reacción se inyecta en el cromatógrafo de GM ( $1 \mu\text{L}$ ), el resto se lleva a sequedad y se hace una columna utilizando como fase estacionaria alúmina neutra y como fase móvil diferentes mezclas de acetona:hexano. Comenzando con la mezcla menos polar y terminando con la más polar. Las diferentes fracciones que se obtuvieron se llevaron a sequedad y se inyectaron en el cromatógrafo de gases masas y sólo a algunas se les hizo RMN de deuterio. Una de las fracciones tenía un solo tipo de deuterio cuyo desplazamiento químico es:  $-2.12 \text{ ppm}$ ; otra fracción tienen los siguientes tres tipos con  $\delta$   $-0.318$ ,  $-1.802$  y  $-2.12 \text{ ppm}$ .

**3.1.2 Experimento B.** Se mezclaron 12 mg de areno complejo (0.04 mmol) y 47 mg (0.16) de  $[\text{RhCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  en 0.7 mL de 1,4-dioxano- $d^8$ . Luego se desgasifica el disolvente y se satura con  $\text{H}_2$ . El tubo de resonancia se calienta a  $70^\circ\text{C}$ . Después de 24 horas de reacción se observa la aparición de un precipitado. La disolución se filtra, el sólido (**27**) se lava con hexano, acetona y éter etílico. Se seca a vacío en la línea durante varias horas. El rendimiento del producto puro es del 7%.

Para **27**: IR:  $\nu(\text{C-H, arom\u00e1tico})$  3372 y 1600-1029  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C-H, alqu\u00edlico})$  2962  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.23 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 15H), 3.81 (*s*, CH, 1H), 6.23 (*d*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.19$  Hz), 6.50 (*f*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.49$ ), 6.69 (*d*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.79$  Hz), 7.00 (*t*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.19$  Hz), 8.54 (*s*, NH, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  14.46 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 22.57 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 31.47 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 68.00 (*s*, C), 50.53 (*s*, CH), 113.22 (*s*, CH), 119.10 (*s*, CH), 120.75 (*s*, C), 127.25 (*s*, CH), 129.83 (*s*, CH), 141.36 (*s*, C).

#### 4. Interacci\u00f3n de areno complejos con $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

##### 4.1 Reacci\u00f3n de [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)] y [tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)] con $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

De manera general, cuando se explor\u00f3 la reactividad de estos sustratos, se siguieron las reacciones por Cromatograf\u00eda de GM y por RMN, se obtuvieron espectros a diferentes tiempos.

Se utiliz\u00f3 1,4-dioxano como disolvente, se probaron diferentes proporciones complejo de Ir:areno complejo y diferentes temperaturas de reacciones o tiempos de irradiaci\u00f3n con luz UV. En todos los casos, se obtuvo el mismo resultado, la decoordinaci\u00f3n del ligante nitrogenado del areno complejo.

##### 4.2 Reacci\u00f3n de [tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0)] con $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ .

Se mezclan 50 mg (0.13 mmol) de  $[\text{IrCp}^*(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$  y 8.2 mg (0.026 mmol) de areno complejo en 1 ml de 1,4-dioxano. Se tiene una suspensi\u00f3n amarillo claro. Esta mezcla se pone a irradiar con luz UV por un total de 36 horas. Despu\u00e9s de este tiempo se observa la desaparici\u00f3n del precipitado inicial y la aparici\u00f3n de uno nuevo. Este nuevo s\u00f3lido (**28**) se filtra y se lava con hexano, acetona y \u00e9ter et\u00edlico y se seca a vac\u00edo en la l\u00ednea durante varias horas.

Para **28**: IR:  $\nu(\text{C-H, aromático})$  3372 y 1600-1029  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C-H, alquílico})$  2962  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.25 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 15H), 3.80 (*s*, CH, 1H), 6.23 (*d*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.19$  Hz), 6.50 (*t*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.49$ ), 6.70 (*d*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.79$  Hz), 7.00 (*t*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.19$  Hz), 8.54 (*s*, NH, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  14.46 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 22.05 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 30.95 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 66.34 (*s*, C), 50.03 (*s*, CH), 112.71 (*s*, CH), 118.59 (*s*, CH), 120.24 (*s*, C), 126.74 (*s*, CH), 129.31 (*s*, CH), 140.84 (*s*, C).

## 5. Interacción de areno complejos con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .

De manera general, cuando se exploró la reactividad de estos sustratos, se siguieron las reacciones por cromatografía de EM-GFV y por RMN, se obtuvieron espectros a diferentes tiempos. Todas las reacciones que se mencionan en esta sección se hicieron bajo atmósfera de hidrógeno.

### 5.1 Reacción de $[(\text{tricarbonil}(\eta^5\text{-}1,2,3,4\text{-tetrahidroquinolina})\text{cromo(0)})]$ con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .

A 13.6 mg de areno complejo (0.05 mmol) y 77 mg (0.25 mmol) de  $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$  recién preparado se les agregan 5 ml de 1,4-dioxano. Después se irradia la suspensión durante 36 h. Después de transcurrido este tiempo se lleva a sequedad la mezcla de reacción. El aceite que se obtiene se lava con éter etílico, acetona y hexano a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido **29** prácticamente insoluble en todos los disolventes orgánicos, sólo se observa un poco de solubilidad en dimetilsulfóxido (DMSO). Rendimiento del 15%.

Para **29**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cr}$ : A.E. Teórico: %C= 74.96, %H 8.81; Experimental: %C= 74.96, %H 8.85. IR:  $\nu(\text{C-H, aromático})$  3500 y 1618-1025  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C-H, alquílico})$  2885  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  3.23 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 6H), 3.46 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 6H), 4.58 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  57.98 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 59.96 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 73.85 (*s*, C).

### 5.2 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)molibdeno(0)] con [RhCp\*(PMe<sub>3</sub>)(H)<sub>2</sub>].

A 15.8 mg de areno complejo (0.05 mmol) y 77 mg (0.25 mmol) de [RhCp\*(PMe<sub>3</sub>)(H)<sub>2</sub>] recién preparado se les agregan 5 ml de 1,4-dioxano. Después se irradia la suspensión durante 40 h. Después de transcurrido este tiempo se lleva a sequedad la mezcla de reacción. El aceite que se obtiene se lava con éter etílico, acetona y hexano a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido **30** prácticamente insoluble en todos los disolventes orgánicos, sólo se observa un poco de solubilidad en DMSO. Rendimiento del 15%.

Para **30**, IR:  $\nu$ (C-H, aromático) 3500 y 1618-1025 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (C-H, alquílico) 2885 cm<sup>-1</sup>. Espectro de RMN en DMSO-d<sub>6</sub>: <sup>1</sup>H:  $\delta$  3.33 (*m*, CH<sub>3</sub>, 6H), 3.46 (*m*, CH<sub>3</sub>, 6H), 4.65 (*m*, CH<sub>2</sub>, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta$  58.49 (*s*, CH<sub>3</sub>), 60.44 (*s*, CH<sub>2</sub>), 74.35 (*s*, C).

### 5.3 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)tungsteno(0)] con [RhCp\*(PMe<sub>3</sub>)(H)<sub>2</sub>].

A 20.3 mg de areno complejo (0.05 mmol) y 77 mg (0.25 mmol) de [RhCp\*(PMe<sub>3</sub>)(H)<sub>2</sub>] recién preparado se les agregan 5 ml de 1,4-dioxano. Después se irradia la suspensión durante 40 h. Después de transcurrido este tiempo se lleva a sequedad la mezcla de reacción. El aceite que se obtiene se lava con éter etílico, acetona y hexano a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido **31** prácticamente insoluble en todos los disolventes orgánicos, sólo se observa un poco de solubilidad en DMSO. Rendimiento del 15%.

Para **31**: IR:  $\nu$ (C-H, aromático) 3500 y 1618-1025 cm<sup>-1</sup>;  $\nu$ (C-H, alquílico) 2885 cm<sup>-1</sup>. Espectro de RMN: <sup>1</sup>H:  $\delta$  3.32 (*m*, CH<sub>3</sub>, 6H), 3.46 (*m*, CH<sub>3</sub>, 6H), 4.60 (*m*, CH<sub>2</sub>, 2H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}:  $\delta$  54.50 (*s*, CH<sub>3</sub>), 59.00 (*s*, CH<sub>2</sub>), 73.34 (*s*, C).

#### 5.4 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0)] con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .

A 14 mg de areno complejo (0.044 mmol) y 71 mg (0.22 mmol) de  $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$  recién preparado se les agregan 5 ml de 1,4-dioxano. Después se irradia la suspensión durante 48 h. Después de transcurrido este tiempo se lleva a sequedad la mezcla de reacción. El aceite que se obtiene se lava con éter etílico, acetona y hexano a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido (**29**) prácticamente insoluble en todos los disolventes orgánicos, sólo se observa un poco de solubilidad en DMSO. Rendimiento del 10%

Para **29**,  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cr}$ : A.E. Teórico: %C= 74.96, %H 8.81; Experimental: %C= 74.96, %H 8.85. IR:  $\nu(\text{C-H, aromático})$  3500 y 1618-1025  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\nu(\text{C-H, alquílico})$  2885  $\text{cm}^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  3.23 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 6H), 3.46 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 6H), 4.58 (*m*,  $\text{CH}_2$ , 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  57.98 (*s*,  $\text{CH}_3$ ), 59.96 (*s*,  $\text{CH}_2$ ), 73.85 (*s*, C).

#### 5.5 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)] con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .

A 14.3 mg de areno complejo (0.05 mmol) y 77 mg (0.25 mmol) de  $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$  recién preparado se les agregan 5 ml de 1,4-dioxano. Después se irradia la suspensión durante 36 h. Después de transcurrido este tiempo se lleva a sequedad la mezcla de reacción. El aceite que se obtiene se lava con éter etílico, acetona y hexano a temperatura ambiente. Se obtiene un sólido (**29**) prácticamente insoluble en todos los disolventes orgánicos, sólo se observa un poco de solubilidad en DMSO. Rendimiento del 15%

#### 5.6 Reactividad de $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ con $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$ .

A 60 mg (0.19 mmol) de  $[\text{RhCp}^*(\text{PMe}_3)(\text{H})_2]$  recién preparado se añaden 5 ml de 1,4-dioxano y 9 mg (0.04 mmol). La suspensión se irradia durante 36 h. Después de transcurrido este tiempo se lleva a sequedad la mezcla de reacción. El aceite que se

obtiene se lava con éter etílico, acetona y hexano a temperatura ambiente, se calienta ligeramente a vacío, para sublimar las trazas del hexacarbonilmetal de partida que aún estuviera presente. Se obtiene un sólido (29) prácticamente insoluble en todos los disolvente orgánicos, sólo se observa un poco de solubilidad en DMSO. Rendimiento 35%

Para 29,  $C_{20}H_{26}Cr$ . A.E. Teórico: %C= 74.96, %H 8.81; Experimental: %C= 74.96, %H 8.85. IR:  $\nu(C-H, \text{aromático})$  3500 y 1618-1025  $cm^{-1}$ ;  $\nu(C-H, \text{alquílico})$  2885  $cm^{-1}$ . Espectro de RMN:  $^1H$ :  $\delta$  3.23 (m,  $CH_3$ , 6H), 3.46 (m,  $CH_3$ , 6H), 4.58 (m,  $CH_2$ , 2H).  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta$  57.98 (s,  $CH_3$ ), 59.96 (s,  $CH_2$ ), 73.85 (s, C).

## 6. Interacción de areno complejos con $[Mo(PMe_3)_6]$

### 6.1 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo(0)] con $[Mo(PMe_3)_6]$ .

Se mezclaron 30 mg de areno complejo (0.11 mmol) y 60 mg (0.11 mmol) de  $[Mo(PMe_3)_6]$  en 1,4-dioxano. Se calentó la mezcla a 80°C durante 48 horas. A lo largo de este tiempo se registraron varios espectros de RMN  $^1H$ , al final del mismo se inyectó 1  $\mu L$  de la mezcla de reacción en el cromatógrafo de EM-CFV. Se observó la formación de quinolina.

Se hizo una prueba adicional. Se colocaron 18 mg (0.033 mmol) de  $[Mo(PMe_3)_6]$  y 4.2  $\mu L$  de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina en 1,4-dioxano. Se calentó la mezcla a 80°C durante 48 horas. Se obtuvo el mismo resultado que en la prueba anterior.

### 6.2 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -N-metil-1,2,3,4-tetrahidroquinolina)cromo] con $[Mo(PMe_3)_6]$ .

Se utilizó 1,4-dioxano como disolvente, se probaron diferentes proporciones complejo de Mo:areno complejo y diferentes temperaturas de reacción. En todos los casos, se obtuvo el mismo resultado, la descomposición del areno complejo por calentamiento prolongado.



### 6.3 Reacción de [tricarbonil( $\eta^6$ -acridin)cromo(0)] con $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$ .

Se mezclaron 30 mg de areno complejo (0.095 mmol) y 53 mg (0.095 mmol) de  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$  en 1,4-dioxano. Se calentó la mezcla a 80°C durante 48 horas. Concluido este tiempo se lleva a sequedad la mezcla y se lava el sólido (**32**) con hexano. Se seca a vacío en la línea durante varias horas. El rendimiento es del 70%

Se hizo una prueba adicional. Se colocaron 45 mg (0.081 mmol) de  $[\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6]$  y 4.9 mg de acridina en 1,4-dioxano. Se calentó la mezcla a 80°C durante 48 horas. Se obtuvo el mismo resultado que en la prueba anterior.

Para **32**. Espectro de RMN:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.34 (*m*,  $\text{CH}_3$ , 27H), 3.99 (*m*, CH, 1H), 6.63 (*d*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 8.09$  Hz), 6.75 (*td*, CH, 2H,  $^3J_{\text{H-H}} = 7.49$  Hz,  $^4J_{\text{H-H}} = 1.20$  Hz), 7.02 (*m*, CH, 4H), 7.29 (*s*, NH, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  32.0 (*d*,  $\text{CH}_3$ ,  $^2J_{\text{PC}} = 41$  Hz), 65.85 (*s*, CH), 113.98 (*s*, CH), 120.71 (*s*, C), 120.82 (*s*, CH), 127.56 (*s*, CH), 129.25 (*s*, CH), 141.64 (*s*, C).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 2.22 (*s*,  $\text{PMe}_3$ ).

## CONCLUSIONES

- En el caso de las aminas cíclicas se observó que mientras más disponible se encuentra el par libre del nitrógeno mayor será la preferencia por formar complejos  $\sigma$ -N en vez de tipo arénico. Así mismo, cuando existe una clara competencia por formar una u otra coordinación, la naturaleza del metal que participa en el enlace químico es una pieza clave; por ejemplo, en los experimentos con 1,2,3,4-THisoQ, de los tres metales de la triada, el cromo fue el que favoreció más la generación de los complejos  $\eta^6$ .
- Se encontró que la formación de complejos arénicos con ligantes nitrogenados se ve favorecida al llevar a cabo la reacción a mayor temperatura.
- Se encontró que en los sistemas estudiados la polaridad del disolvente es un factor importante en la estabilidad de los complejos arénicos. Estos son estables en 1,4-dioxano e inestables en disolventes como THF, diclorometano y acetona.
- Se encontró que el orden de estabilidad para los sistemas arénicos análogos de Cr, Mo y W con 1,2,3,4-THQ, varía de la siguiente forma: Cr > W > Mo.
- La naturaleza del metal del complejo arénico, influye de manera importante en su reactividad. Mo y W reaccionan más rápido que su análogo de Cr. (Reactividad con  $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$ ).
- Se observó que la coordinación al fragmento  $[\text{M}(\text{CO})_3]$ , favorece la activación de los hidrógenos ácidos del sustrato, tanto los N-H como los C-H. Lo anterior se observó al obtener los hidruros correspondientes, así como la observación del intercambio isotópico al utilizar un disolvente deuterado.
- La sustitución en el átomo de nitrógeno juega un papel clave en la hidrogenación del ligante heteroaromático.
- No se encontró evidencia de apertura de anillo en ninguno de los sistemas estudiados.

**ANEXO 1.**  
**Publicación**



# Synthesis of ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylmetal and ( $\sigma$ -nitrogen)pentacarbonylmetal complexes of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline with chromium, molybdenum and tungsten

Carolina López<sup>a</sup>, Miguel Angel Muñoz-Hernández<sup>b</sup>, David Morales-Morales<sup>c</sup>,  
Federico del Rio<sup>c</sup>, Simón Hernández-Ortega<sup>c</sup>, Ruben A. Toscano<sup>c</sup>,  
Juventino J. García<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. 04510 Mexico City, Mexico

<sup>b</sup> Centro de Investigaciones Químicas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Morelos, 62210, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. 04510 Mexico City, Mexico

Received 27 November 2002; received in revised form 21 February 2003; accepted 24 February 2003

## Abstract

Thermal reactions of  $[M(CO)_6]$  with 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (**1**) afford the corresponding ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylmetal complex ( $M = Cr$ , **3**;  $M = Mo$ , **4**; and  $M = W$ , **5**). In contrast, thermolysis of the same hexacarbonyl complexes with 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (**2**) affords the ( $\sigma$ -nitrogen)pentacarbonylmetal derivatives ( $M = Cr$ , **7**;  $M = Mo$ , **8**; and  $M = W$ , **9**). For chromium the ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylmetal complex (**6**) was also isolated. X-ray crystal structures are reported for **3**, **4**, **7** and **9**.  
© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Arene; Tetrahydroquinoline; Tetrahydroisoquinoline; Chromium; Molybdenum; Tungsten

## 1. Introduction

Among the most important processes in the treatment of petroleum, are those denominated as hydrotreating, i.e. hydrodesulfurization, hydrodeoxygenation, hydrodenitrogenation and hydrodemetallation. These processes are used to reduce the presence of several contaminants such as sulfur, oxygen, nitrogen and metalloporphyrins. The importance of the elimination of these components is that they not only poison catalysts used in refining processes but also, if present in fuels, pollutants as sulfur and nitrogen oxides ( $SO_x$ ,  $NO_x$ ) produced during the combustion are released to the atmosphere. Therefore, increased research efforts have been made to reduce these pollutant emissions [1]. In the case of nitrogen, this exists in crude oil as aromatic heterocycles, aliphatic and aromatic amines

and nitriles. Among these the aromatic heterocycles (e.g. quinoline and isoquinoline) are the most difficult to treat [2]. Since removal of nitrogen from these compounds requires hydrogenation of at least the heterocyclic ring, compounds **1** and **2** can be considered as possible intermediates in HDN reactions [3]. Thus, the study of the reactivity of heterocyclic species towards metal fragments in order to establish the bonding modes of such compounds to metal centers becomes very important with respect to HDN chemistry.

Recent reviews in the area [4] have established that nitrogen containing ligands can coordinate to metal fragments in different fashions; for example, as  $\eta^1(N)$ ,  $\eta^6(\pi C)$  and  $\eta^2(N=C)$ . The  $\eta^1(N)$  complexes are obtained when a lone-pair in the heteroatom is available [4–6] or when a product of N–H bond activation is isolated; regarding the latter example our group has reported examples on this kind of reactivity [7]. There are several examples for the  $\eta^6(\pi C)$  coordination mode with metal carbonyls and nitrogen based ligands [8–10].

\* Corresponding author. Tel./fax: +52-5-55622-3514.

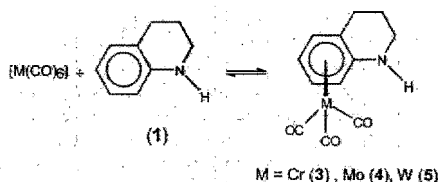
E-mail address: [juvent@servidor.unam.mx](mailto:juvent@servidor.unam.mx) (J.J. García).

The methods for preparing these compounds vary from reactions in ether like solvents at elevated temperatures and/or the use of UV light to assist CO removal [10], to synthesis using reagents able to transfer the tricarbonyl moiety to aromatic systems under relatively mild conditions [11]. Among the complexes containing the carbonylchromium moiety, the arene derivatives of aniline and *N*-methyl analogues [12], mono-, di and tri-benzylpyrroles [13], 1-aminonaftalene [14], cyclic amines and their *N*-aliphatic analogues [15], and several *N*-heteroaromatic compounds (indole, carbazole, benzoacridine, benzoquinolines, phenyl and silylpyridines and quinaldine) [11,16] have been reported. In contrast to chromium, analogous examples with the carbonylmolybdenum and carbonyltungsten moieties [17] are less common.

Here we wish to report the preparation of  $\eta^1(N)$  compounds and  $\eta^6$ -arenes containing hydrogenated heterocyclic rings, species which may be possible intermediates in the HDN reaction.

## 2. Results and discussion

The thermolysis of  $[M(CO)_6]$  ( $M = Cr, Mo$  or  $W$ ) with **1** affords the corresponding ( $\eta^6$ -arene)tricarbonylmetal complexes **3–5** (Scheme 1). As expected, the  $^1H$ -NMR spectra of the compounds display aromatic protons that are shifted to high field, ca. 2 ppm in comparison with the free ligand [18]. In contrast, the chemical shifts of the aliphatic protons do not change significantly; however, there is a clear differentiation of the protons in the equatorial and axial positions due to coordination to the  $[M(CO)_3]$  moiety. Moreover, the  $^{13}C$ -NMR spectra confirm the loss of aromatic character in the benzene ring with chemical shifts for these carbons located in the range of  $\delta$  77–136; a shift of about 30 ppm to high field with respect to the free ligand [19]. The aliphatic carbons, however, are virtually unaffected by the complexation as has been observed previously in similar complexes [20]. In all cases signals corresponding to the carbonyl ligands are located at 236 ppm. Compounds **3–5** each show two strong bands ( $A_1 + E$ ) for the carbonyl ligands in the IR spectra in agreement with the local  $C_{3v}$  symmetry [21]. In complex **3**, for instance, these absorptions are located at 1954 and 1874  $cm^{-1}$ .



Scheme 1.

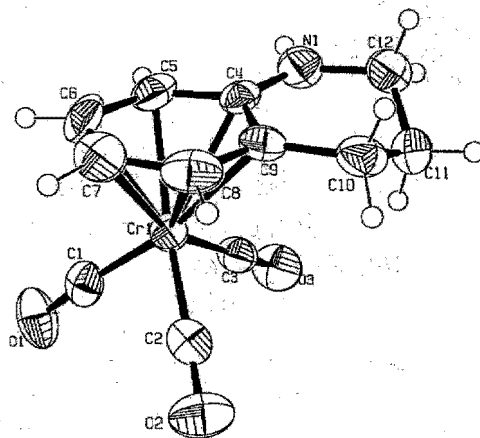


Fig. 1. Molecular structure of complex **3** with thermal ellipsoids at the 50% level.

The molecular structures of complexes **3** and **4** were confirmed by single crystal X-ray diffraction experiments (Figs. 1 and 2 and Tables 1 and 2, respectively). Both complexes exhibit typical three-legged piano stool geometry and selected bond lengths and angles are given in Tables 1 and 2. The compounds are essentially isostructural with the metal center (chromium or molybdenum) bound equally to all of the aromatic carbons [22]. The C–C double bond distances and bond angles of the aromatic system all fall within the expected values [23].

Ligand **2** reacts with  $[Cr(CO)_6]$  to yield a mixture of two complexes: the  $\eta^6$  arene type complex **6**, and the  $\sigma$ -

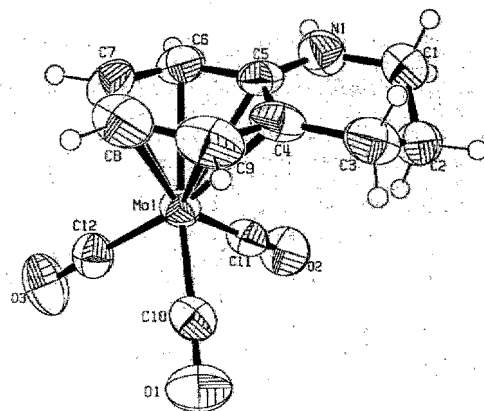


Fig. 2. Molecular structure of complex **4** with thermal ellipsoids at the 50% level.

Table 1  
Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for 3

Bond lengths			
Cr(1)–C(4)	2.368(6)	Cr(1)–C(8)	2.189(6)
Cr(1)–C(5)	2.243(6)	Cr(1)–C(9)	2.272(6)
Cr(1)–C(6)	2.195(6)	C(4)–N(1)	1.350(7)
Cr(1)–C(7)	2.207(6)		
Bond angles			
N(1)–C(4)–C(5)	120.0(5)		

Table 2  
Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for 4

Bond lengths			
Mo(1)–C(4)	2.438(4)	Mo(1)–C(8)	2.355(5)
Mo(1)–C(5)	2.511(4)	Mo(1)–C(9)	2.350(5)
Mo(1)–C(6)	2.409(4)	C(5)–N(1)	1.363(5)
Mo(1)–C(7)	2.351(5)		
Bond angles			
N(1)–C(5)–C(6)	119.4(4)		

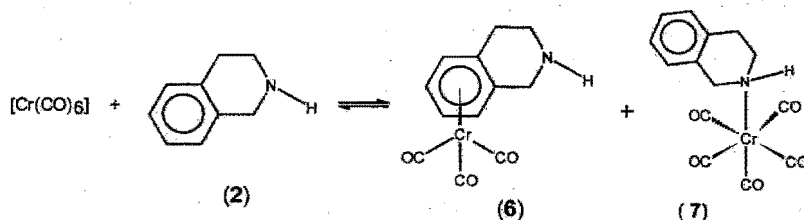
N bonded derivative **7** (Scheme 2). The  $^1\text{H-NMR}$  spectrum for complex **6** shows the shifting of the aromatic protons and carbons to high field (ca. 2 ppm for  $^1\text{H}$  and 28 ppm for  $^{13}\text{C}$ ) and the aliphatic protons again become inequivalent. In contrast, reaction of **2** with  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  or  $[\text{W}(\text{CO})_6]$  under similar conditions generates only the mono  $\sigma$ -N bonded derivatives **8** and **9**, respectively (Scheme 3). The  $^1\text{H-NMR}$  spectra of **7**, **8** and **9** show virtually no change in the chemical shift of the aromatic protons in comparison with the free ligand; but the aliphatic protons become chemically and magnetically inequivalent. Moreover, in the  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra of **7**, **8** and **9** two important features can be observed; first, the aromaticity of the benzene protons remains unaltered and second, the existence of two types of carbonyl ligands is evident. Also, a dynamic ring inversion process can be observed in the  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra of **8** and **9** as both complexes exhibit six signals for the aliphatic moiety at room temperature. Similar behavior has been observed previously in related compounds [24]. Upon warming solutions of **8** or **9** all signals assigned to the alkyl moiety begin broadening,

eventually leading to three signals at 90 °C in the case of **8**, whereas complete coalescence could not be observed for **9** and some decomposition appeared. Cooling a solution of compound **7** results in precipitation and consequently a low-temperature limit could not be determined.

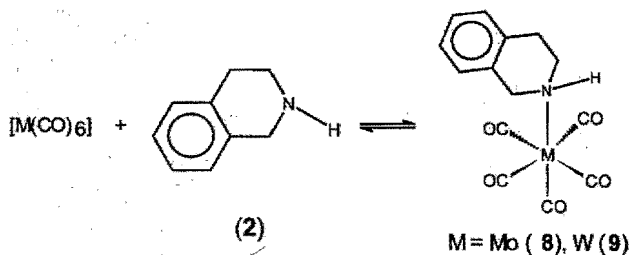
Likely associated with this dynamic process a significant disorder was observed in the aliphatic portion of the ligand for compounds **7** and **9** in the solid state via X-ray crystallographic studies (Figs. 3 and 4 and Tables 3 and 4, respectively). The disorder is depicted only for compound **9**; however, in both structures the disorder is primarily associated with the N(1)–C(3) bond. In contrast, atoms C(1) and C(4) do not present any disorder. The characteristic IR spectra for complexes of the type  $[\text{M}(\text{CO})_3\text{L}]$ , with a local  $C_{4v}$  symmetry is observed, constituted by three bands ( $2A_1 + E$ ) for the carbonyl ligands. For complex **7**, for instance, these absorptions are located at 2065 (s), 1933 (m) and 1900 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

The difference in reactivity between ligands **1** and **2** in this system is an example of the competitive formation of  $\eta^6$ -arene-metal bonds versus  $\eta^1$ -N-metal bonds. This difference can be explained considering the following: (a) the availability or accessibility of the unbound lone pair on the nitrogen atom in **2** [8,9a,25]; and (b) both compounds (**6** and **7**) are formed in the reaction mixture under reflux. A change in the reaction temperature, however, favors either one or the other. For instance, **6** is favored under reflux for long periods of reaction while **7** is produced in pure form by gentle warming at 90 °C. Refluxing pure **7** in heptane or a solvent mixture of dioxane–heptane does not result in the formation of compound **6**. Consequently, we propose that the complexes are formed via independent pathways. It is noteworthy that similarly to **7**, complexes **8** and **9** do not lead to the formation of the corresponding  $\eta^6$ -arene complexes.

Finally, the molybdenum compounds are formed faster but among the triad are the least stable [26]. It was also observed that the  $\eta^1$ -N complexes decompose thermally, regenerating the free ligand and  $[\text{M}(\text{CO})_6]$  and other decomposition products as previously observed in similar systems [27].



Scheme 2.



Scheme 3.

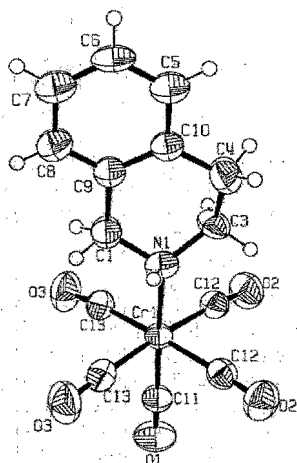


Fig. 3. Molecular structure of complex 7 with thermal ellipsoids at the 50% level.

### 3. Conclusions

It was demonstrated that the direct interaction of hexacarbonyl–metals of Group 6 with 1 generates in all cases the  $\eta^6$ -arene type complexes. While the reaction with 2 affords mainly the  $\eta^1$ -N bonded compounds; only in the case of chromium were both type of compounds isolated.

Work aimed to explore the reactivity of the complexes reported here with a variety of nucleophiles, including the attack by a second electron rich metal center is currently under process.

### 4. Experimental

All reactions and purifications were carried out under argon atmosphere using vacuum line, Schlenk tube and drybox techniques. Solvents were dried and distilled

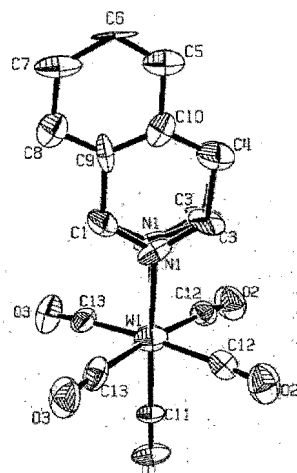


Fig. 4. Molecular structure of complex 9 with thermal ellipsoids at the 50% level. H atoms omitted for clarity, with a disorder depicted at C3 and N1.

Table 3  
Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for 7

<i>Bond lengths</i>			
Cr(1)–N(1)	2.222(7)	Cr(1)–C(12)	1.906(5)
Cr(1)–C(11)	1.837(6)	Cr(1)–C(13)	1.898(5)
<i>Bond angles</i>			
C(13)–Cr(1)–C(12)	90.18(19)		

Table 4  
Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for 9

<i>Bond lengths</i>			
W(1)–N(1)	2.33(2)	W(1)–C(12)	2.050(16)
W(1)–C(11)	1.974(19)	W(1)–C(13)	2.041(17)
<i>Bond angles</i>			
C(13)–W(1)–C(12)	91.6(6)		

before use. Deuterated solvents (Cambridge Isotope) for NMR experiments were dried over molecular sieves. 1,2,3,4-tetrahydroquinoline and 1,2,3,4-tetrahydroisquinoline were distilled under reduced pressure, stored under argon and dried over molecular sieves. All other chemicals were reagent grade and used as received.  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spectra were recorded on a Varian VXR-300 spectrometer in 1,4-dioxane- $d_6$ , unless otherwise stated; chemical shifts ( $\delta$ ) are related to deuterated solvent. Infrared spectra were obtained on a Perkin-Elmer 1600 FT spectrophotometer and mass determinations (LR and HR) on a JEOL SX-102 A, using EI as ionization technique. Elemental analyses were done in an EAGER 200 for the most stable compounds and high resolution mass spectroscopy for the most unstable ones.

#### 4.1. Preparation of tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinoline]chromium (3)

A mixture of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (0.25 ml, 1.95 mmol) and hexacarbonylchromium (0.65 g, 2.93 mmol) was heated to reflux in 10 ml of 1,4-dioxane under argon atmosphere until a greenish brown precipitate appeared (38 h). The solution was then allowed to cool and then filtered through Celite. The solvent was removed in vacuo (20 °C/0.2 mmHg); the remaining yellow oil was washed with hexanes at room temperature (r.t.). The complex was crystallized from ether-hexane. Pure compound yield: 53%. Anal. Calc. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NCrO}_3$ : C, 53.54; H, 4.12. Found: C, 52.99; H, 4.19%. IR in ether:  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1954 and 1874  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 269  $[\text{M}^+]$ . NMR spectra are as follows,  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.86 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H); 1.94 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 2.52 (m,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.05 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.28 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 4.80 (d, CH, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.89$  Hz), 4.86 (t, CH, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.29$  Hz), 5.24 (s, NH, 1H), 5.50 (t, CH, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.60$  Hz), 5.64 (d, CH, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.29$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  21.92 (s,  $\text{CH}_2$ ), 26.80 (s,  $\text{CH}_2$ ), 41.46 (s,  $\text{CH}_2$ ), 77.04 (s, CH), 83.36 (s, CH), 91.57 (s, C), 97.15 (s, CH), 99.50 (s, CH), 132.78 (s, C) and 236.45 (s, CO).

#### 4.2. Preparation of tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinoline]molybdenum (4)

A mixture of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (0.19 ml, 1.48 mmol) and hexacarbonylmolybdenum (0.61 g, 2.26 mmol) was heated to reflux in a mixture of 1,4-dioxane-heptane (15:7) under an argon atmosphere until a dark brown precipitate appeared (40 h). The solution was then allowed to cool and filtered through Celite. The solvent was removed in vacuum (20 °C/0.2 mmHg); the remaining yellow oil was washed with hexanes and the yellow powder was warmed to 80 °C under vacuum and dried. Pure compound yield: 48%. HR mass: Calc. 314.9796. Found 314.9764; elemental composition

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NMo}$ . IR in ether:  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1955 and 1870  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 315  $[\text{M}^+]$ . NMR spectra are as follows,  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.89 (m,  $\text{CH}_2$ , 2H); 2.53 (m,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.11 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.24 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 5.18 (m, CH, 2H), 5.41 (s, NH, 1H), 5.89 (t, CH, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.59$  Hz), 6.09 (d, CH, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.29$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  22.45 (s,  $\text{CH}_2$ ), 27.10 (s,  $\text{CH}_2$ ), 41.64 (s,  $\text{CH}_2$ ), 78.85 (s, CH), 85.52 (s, CH), 95.63 (s, C), 100.31 (s, CH), 102.05 (s, CH), 136.54 (s, C) and 225.27 (s, CO).

#### 4.3. Preparation of tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroquinoline]tungsten (5)

A mixture of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline (0.16 ml, 1.25 mmol) and hexacarbonyltungsten (0.69 g, 1.96 mmol) was heated to reflux in 15 ml of mixture of 1,4-dioxane-*n*-heptane (4:1) under an argon atmosphere until a dark brown precipitate appeared (36 h). The solution was allowed to cool, filtered through Celite and the solvent was removed in vacuo (20 °C/0.2 mmHg); a yellow powder was obtained. The residue was then washed with hexanes at r.t. and the remaining solid was warmed to 80 °C under vacuum. The complex was isolated as a yellow powder. Pure compound yield: 37%. HR mass: Calc. 401.0250. Found 401.0284; elemental composition  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NW}$ . IR in ether:  $\nu(\text{C}-\text{O})$  1952 and 1868  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 401  $[\text{M}^+]$ . NMR spectra are as follows,  $^1\text{H}$ :  $\delta$  1.86 (m,  $\text{CH}_2$ , 2H); 2.56 (m,  $\text{CH}_2$ , 2H), 3.19 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.29 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 5.11 (td, CH, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.40$ ;  $^4J_{\text{HH}} = 1.20$ ), 5.40 (s, NH, 1H), 5.70 (td, CH, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 6.44$  Hz;  $^4J_{\text{HH}} = 1.20$  Hz), 5.90 (d, CH, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 5.99$  Hz).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  22.28 (s,  $\text{CH}_2$ ), 27.19 (s,  $\text{CH}_2$ ), 41.52 (s,  $\text{CH}_2$ ), 74.04 (s, CH), 82.66 (s, CH), 91.43 (s, C), 95.84 (s, CH), 97.36 (s, CH), 134.33 (s, C) and 214.72 (s, CO).

#### 4.4. Preparation of tricarbonyl[ $\eta^6$ -1,2,3,4-tetrahydroisquinoline]chromium (6) and pentacarbonyl[ $\eta^4$ -1,2,3,4-tetrahydroisquinoline]chromium (7)

A mixture of 1,2,3,4-tetrahydroisquinoline (0.30 ml, 2.30 mmol) and hexacarbonylchromium (1.53 g, 6.90 mmol) was heated to reflux in 15 ml of 1,4-dioxane and 2 ml of heptane under an argon atmosphere until a greenish brown precipitate appeared (40 h). The solution was allowed to cool and filtered through Celite. The solvent was removed in vacuum (20 °C/0.2 mmHg); the remaining orange oil was washed with ether at r.t. The filtrate is rich in 7; the solvent was evaporated and the complex was crystallized from acetone and hexane. Heptane was added to the residue, i.e. to the solid non-soluble in ether and was refluxed for 24 h; the solvent was removed and the remaining solid was washed with hexane at -10 °C to yield 6.



Complex 7 can also be prepared in high purity if instead of refluxing conditions the mixture is gently warmed at 90 °C for 12 h.

6: yield, 31%. Anal. Calc. for  $C_{12}H_{11}NCrO_3$ : C, 53.54; H, 4.12. Found: C, 51.54; H, 4.42%. HR mass: Calc. 269.0144. Found 269.0157; elemental composition  $C_{12}H_{11}O_3NCr$ . IR in ether:  $\nu(C-O)$  1969 and 1889  $cm^{-1}$ .  $mlz$ : 269  $[M^+]$ . NMR spectra are as follows.  $^1H$ :  $\delta$  1.83 (s, NH, 1H); 2.54 (m,  $CH_2$ , 2H), 2.95 (m,  $CH_2$ , 2H), 3.74 (m,  $CH_2$ , 2H), 5.37 (m, CH, 4H).  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta$  28.77 (s,  $CH_2$ ), 43.31 (s,  $CH_2$ ), 47.60 (s,  $CH_2$ ), 92.65 (s, CH), 92.91 (s, CH), 93.26 (s, CH), 94.98 (s, CH), 109.48 (s, C), 111.12 (s, C) and 234.73 (s, CO).

7: yield, 10%. Anal. Calc. for  $C_{14}H_{11}NCrO_5$ : C, 51.69; H, 3.38. Found: C, 50.48; H, 3.30%. HR mass: Calc. 325.0042. Found 325.0074; elemental composition  $C_{14}H_{11}O_5NCr$ . IR in ether:  $\nu(C-O)$  2065, 1933 and 1900  $cm^{-1}$ .  $mlz$ : 325  $[M^+]$ . NMR spectra are as follows.  $^1H$ :  $\delta$  2.69 (m,  $CH_2$ , 1H); 2.84 (m,  $CH_2$ , 1H), 3.04 (m,  $CH_2$ , 1H), 3.28 (m,  $CH_2$ , 1H), 3.64 (s, NH,

1H), 3.94 (m,  $CH_2$ , 2H), 7.10 (m, CH, 4H).  $^{13}C\{^1H\}$ :  $\delta$  29.49 (s,  $CH_2$ ), 55.23 (s,  $CH_2$ ), 59.32 (s,  $CH_2$ ), 126.54 (s, CH), 126.94 (s, CH), 127.73 (s, CH), 129.48 (s, CH), 133.30 (s, C), 135.61 (s, C), 215.28 (s, CO) and 220.42 (s, CO).

#### 4.5. Preparation of pentacarbonyl[ $\eta$ -1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline]molybdenum (8)

A mixture of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (0.16 ml, 1.23 mmol) and hexacarbonylmolybdenum (1 g, 3.71 mmol) was heated to reflux in 15 ml of 1,4-dioxane and 5 ml of heptane under an argon atmosphere until a dark brown precipitate appeared (20 h). The solution was then allowed to cool and filtered through Celite. The solvent was removed in vacuo (20 °C/0.2 mmHg); the remaining oil was washed with hexanes and the yellow powder was dried. Pure compound yield: 54%. HR mass: Calc. 370.9694. Found 370.9721; elemental composition  $C_{14}H_{11}O_5NM_o$ . IR in ether:  $\nu(C-O)$  2071,

Table 5  
Summary of crystallographic results of 3, 4, 7 and 9

Complexes	3	4	7	9
Empirical formula	$C_{12}H_{11}CrNO_3$	$C_{12}H_{11}MoNO_3$	$C_{14}H_{11}CrNO_5$	$C_{14}H_{11}MoNO_5$
Formula weight	268.21	313.16	325.24	457.09
Temperature	293(2) K	298(2) K	293(2) K	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pnma</i>	<i>Pnma</i>
Unit cell dimensions				
<i>a</i> (Å)	12.386(6)	12.4326(13)	13.824(1)	14.006(2)
<i>b</i> (Å)	12.423(6)	12.6218(13)	7.974(1)	8.003(1)
<i>c</i> (Å)	14.693(7)	15.1165(15)	12.665(1)	12.792(2)
$\alpha$ (°)	90	90	90	90
$\beta$ (°)	90	90	90	90
$\gamma$ (°)	90	90	90	90
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2260.8(18)	2372.1(4)	1396.1(2)	1433.9(4)
<i>Z</i>	8	8	4	4
<i>D</i> <sub>calc</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.576	1.754	1.547	2.117
Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )	1.005	1.100	0.839	8.076
<i>F</i> (000)	1096	1248	664	864
Crystal size (mm <sup>3</sup> )	0.24 × 0.15 × 0.11	0.24 × 0.14 × 0.08	0.312 × 0.090 × 0.078	0.250 × 0.024 × 0.022
$\theta$ Range for data collection (°)	2.70–22.99	2.67–26.99	2.18–24.97	2.16–25.07
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-16 \leq l \leq 16$	$-15 \leq h \leq 15$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-17 \leq l \leq 19$	$-16 \leq h \leq 16$ , $-9 \leq k \leq 9$ , $-15 \leq l \leq 14$	$-16 \leq h \leq 16$ , $-9 \leq k \leq 9$ , $-15 \leq l \leq 15$
Reflections collected	16969	11959	10850	11348
Independent reflections	1570 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1036]	2582 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0344]	1323 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0571]	1374 [ <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.1088]
Completeness to $\theta = 22.99^\circ$ (%)	100.0	99.9	99.9	99.9
Refinement method	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>	Full-matrix least-squares on <i>F</i> <sup>2</sup>
Data/restraints/parameters	1570/0/154	2582/0/154	1323/0/124	1374/0/121
Goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.116	0.857	1.051	0.924
Final <i>R</i> indices [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0642, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1297	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0335, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0850	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0706, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1544	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0744, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1771
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0823, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1376	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0616, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1032	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0889, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1643	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1132, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1940
Largest difference peak and hole (e Å <sup>-3</sup> )	0.431 and -0.322	0.585 and -0.239	1.522 and -0.244	4.310 (0.81 Å from W1) and -0.677

1937 and 1908  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 371  $[\text{M}^+]$ . NMR spectra are as follows:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  2.45 (s, NH, 1H); 2.75 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 2.90 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.15 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.40 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 4.05 (m,  $\text{CH}_2$ , 2H), 7.10 (m, CH, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  30.62 (s,  $\text{CH}_2$ ); 30.67 (s,  $\text{CH}_2$ ), 56.08 (s,  $\text{CH}_2$ ), 56.22 (s,  $\text{CH}_2$ ), 60.21 (s,  $\text{CH}_2$ ); 60.34 (s,  $\text{CH}_2$ ), 127.95 (s, CH), 128.31 (s, CH), 129.04 (s, CH), 130.87 (s, CH), 134.46 (s, C), 136.82 (s, C), 206.60 (s, CO) and 214.89 (s, CO).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  at 90°C:  $\delta$  30.65 (s,  $\text{CH}_2$ ), 56.15 (s,  $\text{CH}_2$ ), 60.27 (s,  $\text{CH}_2$ ), 127.95 (s, CH), 128.31 (s, CH), 129.04 (s, CH), 130.87 (s, CH), 134.46 (s, C), 136.82 (s, C), 206.60 (s, CO) and 214.89 (s, CO).

#### 4.6. Preparation of pentacarbonyl[ $\eta$ -1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline]tungsten (9)

A mixture of 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (0.12 ml, 0.92 mmol) and hexacarbonyltungsten (1 g, 2.81 mmol) was heated to reflux in 15 ml of 1,4-dioxane and 5 ml of heptane under an argon atmosphere until a dark brown precipitate appeared (21 h). The solution was then allowed to cool and filtered through Celite. The solvent was removed in vacuo (20 °C/0.2 mmHg); the remaining powder was then purified by chromatography in a neutral alumina column eluting from hexane to hexane–acetone (1:1). Any unchanged starting material eluted first and the corresponding tungsten complex was isolated as a yellow powder. Pure compound yield: 50%. HR mass: Calc. 457.0149. Found 457.0115; elemental composition  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NW}$ . IR in ether:  $\nu(\text{C}=\text{O})$  2069, 1929 and 1895  $\text{cm}^{-1}$ .  $m/z$ : 457  $[\text{M}^+]$ . NMR spectra are as follows:  $^1\text{H}$ :  $\delta$  2.71 (s,  $\text{CH}_2$ , 1H); 2.92 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.21 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 3.40 (m,  $\text{CH}_2$ , 1H), 4.17 (m,  $\text{CH}_2$ , 2H), 4.46 (s, NH, 1H), 7.10 (m, CH, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta$  29.40 (s,  $\text{CH}_2$ ), 29.96 (s,  $\text{CH}_2$ ), 54.95 (s,  $\text{CH}_2$ ), 56.75 (s,  $\text{CH}_2$ ), 59.06 (s,  $\text{CH}_2$ ), 60.82 (s,  $\text{CH}_2$ ), 126.64 (s, CH), 126.68 (s, CH), 127.04 (s, CH), 127.11 (s, CH), 127.75 (s, CH), 127.88 (s, CH), 129.60 (s, CH), 132.67 (s, C), 133.18 (s, C), 135.56 (s, C), 135.89 (s, C), 205.33 (s, CO) and 213.63 (s, CO).

#### 5. Crystallographic studies

Single crystals suitable for X-ray studies were obtained for compounds 3, 4, 7 and 9. The first two were isolated by crystallization of an *n*-butylic ether–hexane solution, at –30 °C and the latter two by crystallization of an acetone–hexane solution. A summary of relevant crystallographic results is listed in Table 5. Diffraction data were collected on a Bruker APEX diffractometer, using a graphite monochromatized Mo–K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å). An absorption correction was applied using SADABS. The structures were solved by direct methods. Refinement was carried out by full-matrix least-squares analysis with anisotropic thermal para-

eters for all non-hydrogen atoms. Hydrogen atoms were placed into calculated positions and refined using a riding model with a fixed isotropic thermal parameters. Calculations were carried out with SMART software for data collection and data reduction and SHELXTL for solution and refinement [28].

#### 6. Supplementary material

Crystallographic data for the structural analysis have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC nos. 198370–198373 for 3, 4, 7 and 9, respectively. Copies of this information may be obtained free of charge from The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk or www: http://www.ccdc.cam.ac.uk).

#### Acknowledgements

We thank the CONACYT project 34322-E and the UNAM-DGAPA project IN208101 for funding. Also, we thank UNAM (DGEP) and IMP for the grant to C.L. We thank Oscar Yáñez, Georgina Duarte and Dr. Carl N. Iverson for technical assistance.

#### References

- [1] C. Hogue, Chem. Eng. News 79 (2001) 57.
- [2] H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Hydrotreating Catalysis, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [3] C. Bianchini, P. Barbaro, M. Macchi, A. Meli, F. Vizza, Helv. Chim. Acta 84 (2001) 2895.
- [4] (a) R.A. Sánchez-Delgado, Organometallic Models of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions (and references therein), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002; (b) C. Bianchini, A. Meli, F. Vizza, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 43 and references therein.
- [5] A. Hameed, A. Rbarczyk-Pirek, J. Zakrzewski, J. Organomet. Chem. 656 (2002) 102.
- [6] (a) J. Fornies, M. Green, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1977) 1006; (b) K. Jonas, G. Wilke, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8 (1969) 519.
- [7] (a) C. López, G. Barón, A. Arévalo, M.A. Muñoz-Hernández, J.J. García, J. Organomet. Chem. 664 (2002) 170; (b) J.J. García, A.L. Casado, A. Iretskii, H. Adams, P.M. Maitlis, J. Organomet. Chem. 558 (1998) 189.
- [8] D.L. Kershner, F. Basolo, Coord. Chem. Rev. 79 (1987) 279.
- [9] (a) R.H. Fish, H.S. Kim, R.H. Fong, Organometallics 10 (1991) 770; (b) R.H. Fish, E. Baralt, H.S. Kim, Organometallics 10 (1991) 1965.
- [10] C.A.L. Mahaffy, P.L. Pauson, Inorg. Synth. 28 (1990) 136.
- [11] A. Goti, M.F. Semmelhack, J. Organomet. Chem. 470 (1994) C4.
- [12] (a) E.O. Fisher, K. Öfele, Z. Naturforsch. Teil B 13 (1958) 458; (b) G. Natta, F. Calderazzo, E. Santambrogio, Chim. Ind. (Milan) 40 (1958) 1003; (c) B. Nicholls, M. Whiting, Proc. Chem. Soc. (1958) 152;

- (d) B. Nicholls, M. Whiting, *J. Chem. Soc.* (1959) 551.;  
(e) B. Nicholls, M. Whiting, *J. Chem. Soc.* (1959) 469.
- [13] (a) K.J. Coleman, C.S. Davies, N.J. Gogan, *Chem. Commun.* (1970) 1414.;  
(b) J. Deberitz, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) 271.
- [14] O.L. Carter, A.T. McPhail, G.A. Sim, *J. Chem. Soc. A* (1968) 1866.
- [15] (a) M. Landman, T. Isenburg, P.H. Van Roooyen, S. Lotz, *Inorg. Chim. Acta* 310 (2000) 147;  
(b) M.F.D. Costa, R.G. da Costa, M.M.J. Curto, *J. Organomet. Chem.* 626 (2001) 233;  
(c) M.C.P. Yeh, C.N. Chuang, C.H. Yiu, *Tetrahedron Lett.* 38 (1997) 7387;  
(d) S.G. Davies, *J. Organomet. Chem.* 400 (1990) 223.
- [16] (a) E.O. Fisher, H.A. Goodwin, C.G. Kreiter, H.D. Simmons, K. Sonogashira, S.B. Wild, *J. Organomet. Chem.* 14 (1968) 359;  
(b) S.G. Davies, M.R. Shipton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* (1991) 50L.;  
(c) R. Wolfram, S. Laschat, *J. Organomet. Chem.* 575 (1999) 141;  
(d) M.D. Rausch, *Pure Appl. Chem.* 30 (1972) 523.
- [17] (a) For some examples see: A. Pidcock, J.D. Smith, B.W. Taylor, *J. Chem. Soc. A* (1967) 872.;  
(b) H.P. Fritz, C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* 7 (1967) 427;  
(c) A. Pidcock, J.D. Smith, B.W. Taylor, *J. Chem. Soc. A* (1969) 1604.
- [18] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, 2nd ed., VCH, Germany, 1992, p. 304.
- [19] R.H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 3rd ed., Wiley, New York, 2001, p. 138.
- [20] (a) L. Keller, *Tetrahedron Lett.* 27 (1978) 2361;  
(b) R.V. Emanuel, E.W. Randall, *J. Chem. Soc. A* (1969) 3002.
- [21] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, 2nd ed., VCH, Germany, 1992, p. 231.
- [22] (a) The distance is as expected for an arene type compound see for instance: A.D. Hunter, L. Shilliday, *Organometallics* 11 (1992) 1550;  
(b) A. Ellas, J. Brocard, G. Surpateanu, G. Vergoten, *J. Mol. Struct. Theochem.* 466 (1999) 35.
- [23] (a) R.T. Morrison, R.N. Boyd, *Química Orgánica*, 5th ed., Addison Wesley Iberoamericana, USA, 1990, pp. 248, 478.;  
(b) P. Le Maguères, S.V. Lindeman, J.K. Kochi, *Organometallics* 20 (2001) 115.
- [24] (a) J.E. Anderson, A.I. Ijeh, C. Storch, *J. Org. Chem.* 63 (1998) 3310;  
(b) M. Davis, H.M. Hugel, R. Laxhan, B. Ternai, *Aust. J. Chem.* 7 29 (1976) 1445.
- [25] P. Tomasik, Z. Ratajczak, *Heterocyclic Comp.* 14 (1985) 1.
- [26] G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 3, Pergamon Press, New York, USA, 1982, p. 1097.
- [27] (a) D.J. Darensbourg, T.L. Brown, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 1679;  
(b) R.J. Dennenberg, D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 72.
- [28] Software for the SMART System v. 5.163 and SHEXLXTL v. 6.10, Bruker AXS Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, WI, 2000.

## **ANEXO 2.**

### **Espectros relevantes**

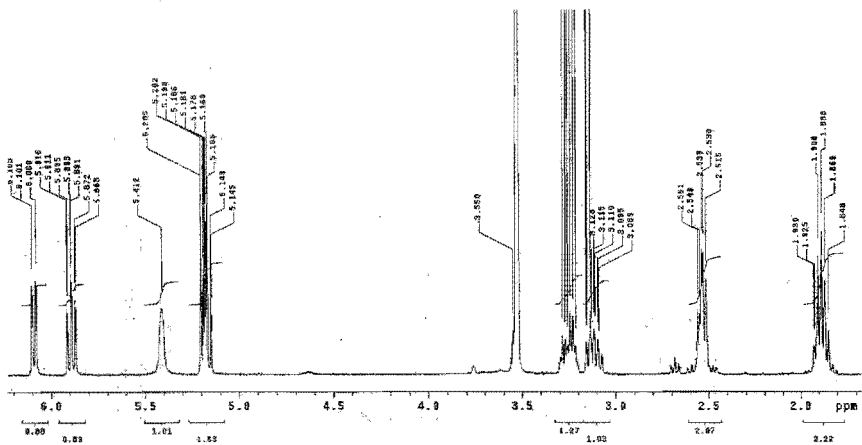


Figura A2.1 Espectro de RMN <sup>1</sup>H de (2)

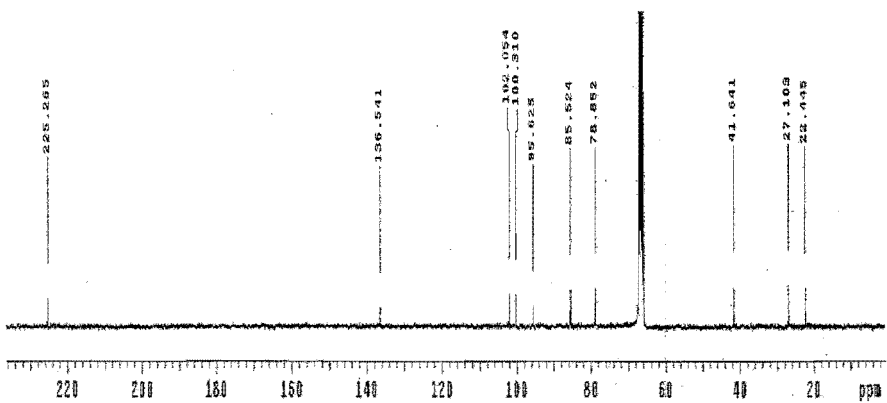


Figura A2.2 Espectro de RMN <sup>13</sup>C de (2)

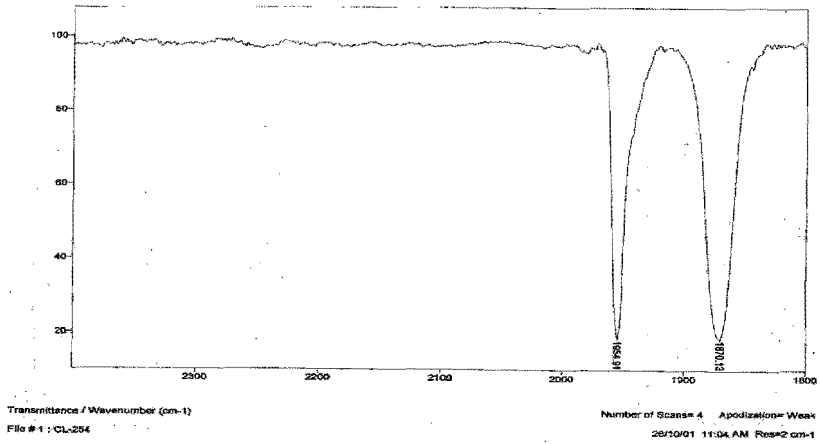


Figura A2.3 Espectro de IR de (2)

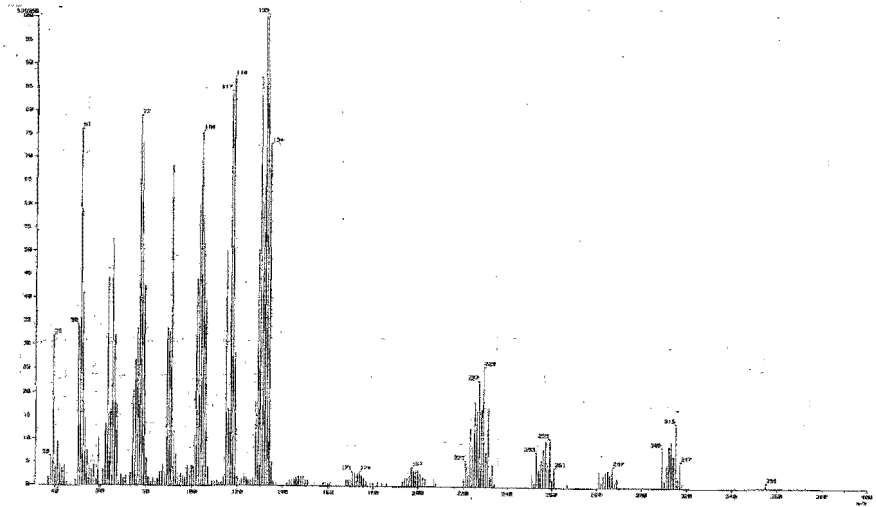


Figura A2.4 Espectro de Masas de (2)

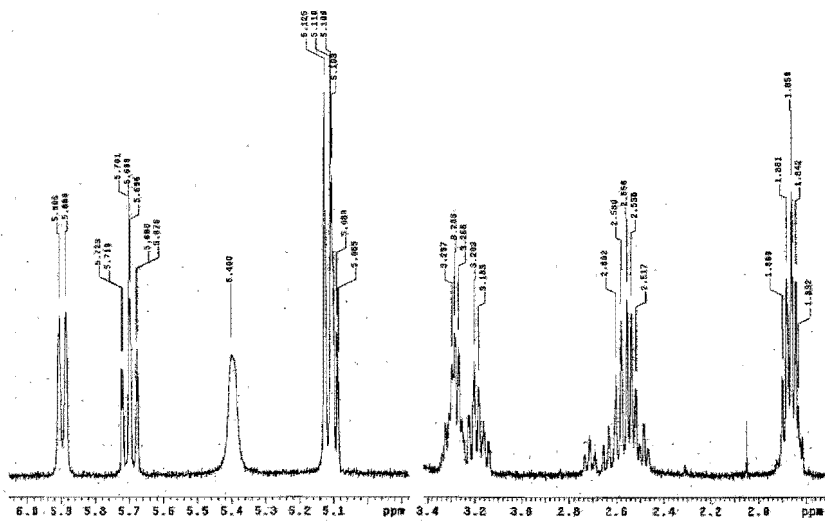


Figura A2.5 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (3)

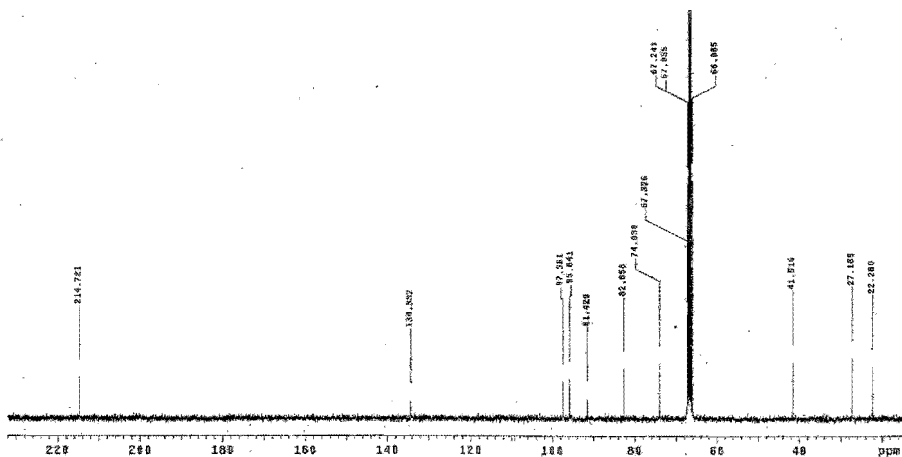


Figura A2.6 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de (3)

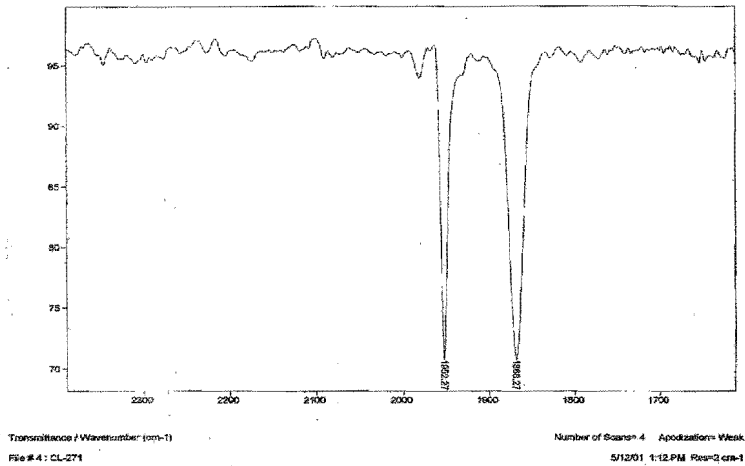


Figura A2.7 Espectro de IR de (3)

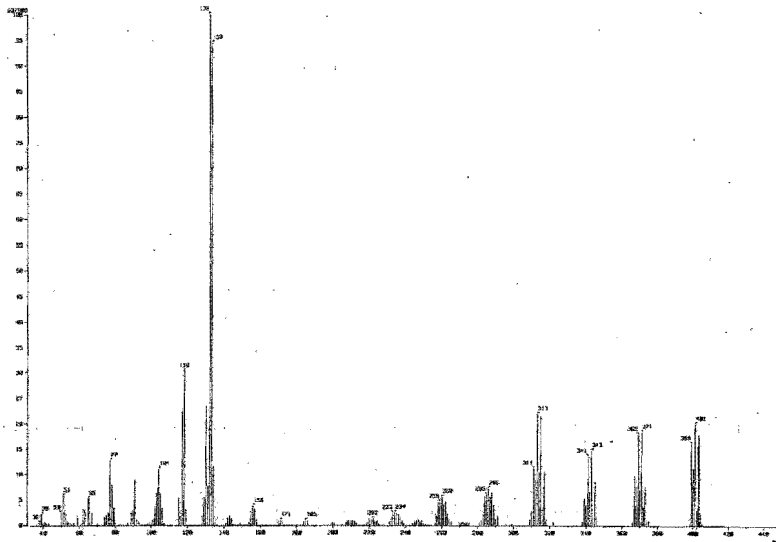


Figura A2.8 Espectro de Masas de (3)



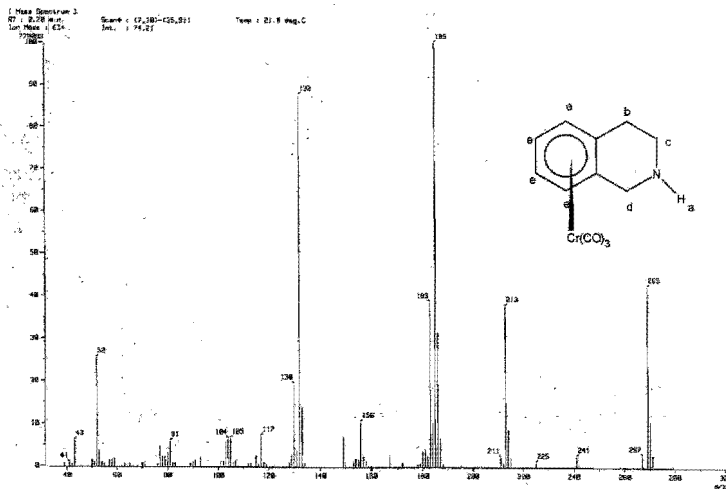


Figura A2.9 Espectro de Masas de (4)

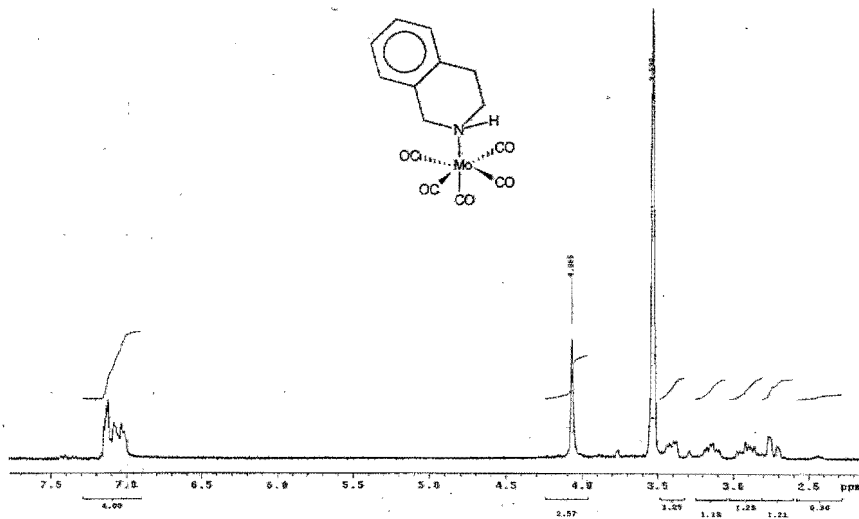


Figura A2.10 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de (6)

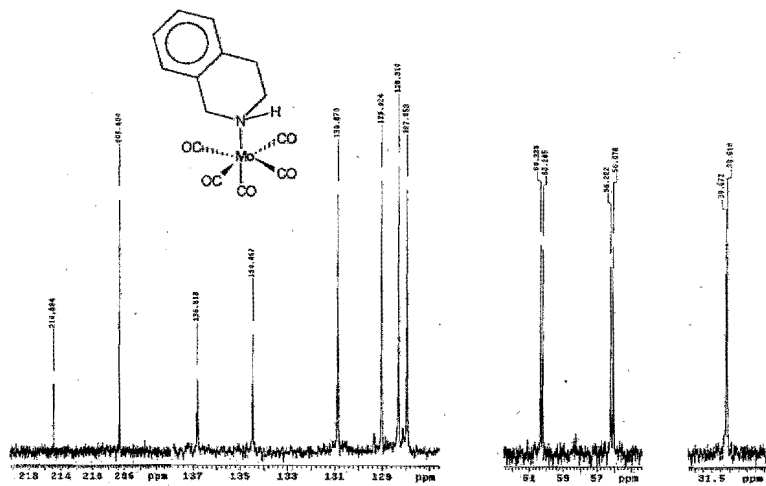
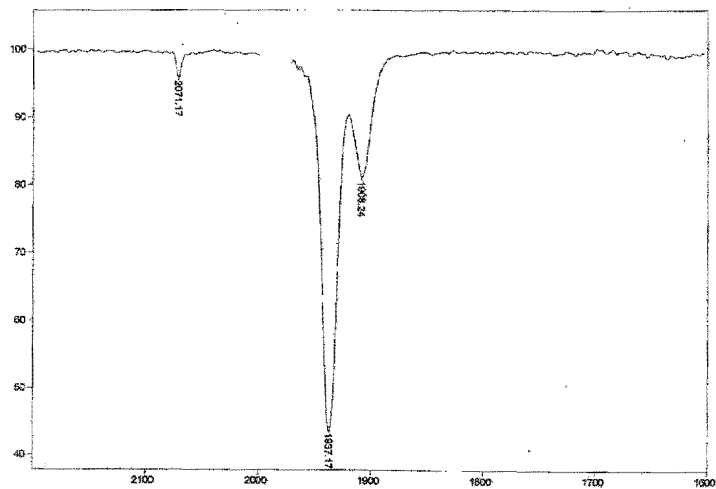


Figura A2.11 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de (6)



Transmittance / Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)

Number of Scans: 4 Apodization: Weak

File # 3 : CL-206D

21/02/02 2:52 PM Rev#2 cm-1

Figura A2.12 Espectro de IR de (6)

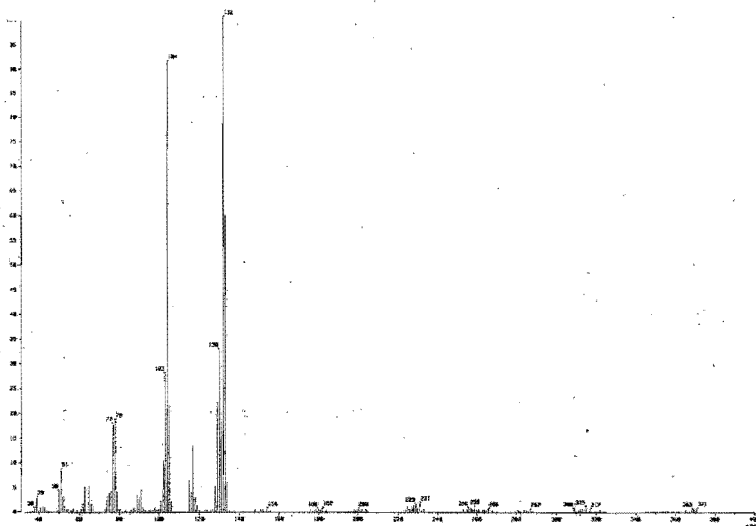


Figura A2.13 Espectro de Masas de (6)

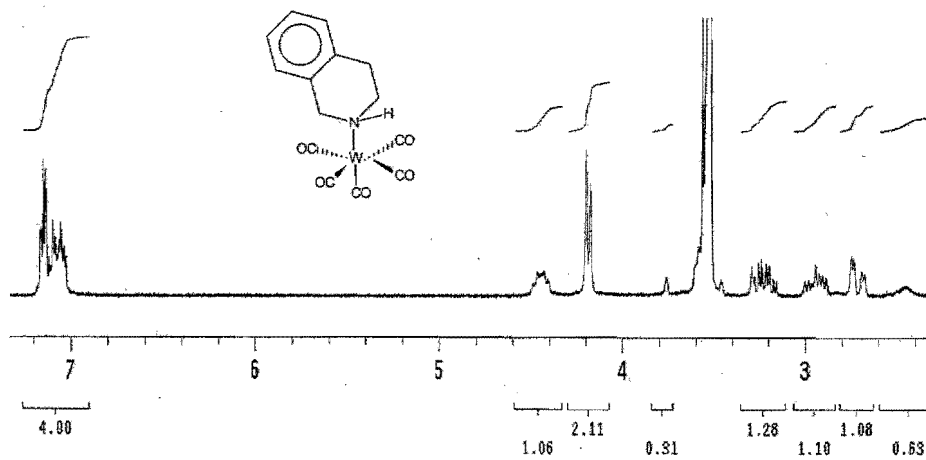


Figura A2.14 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (7)

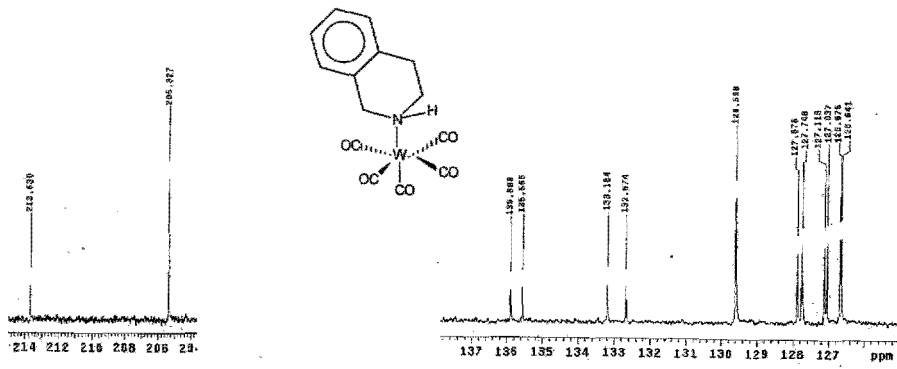


Figura A2.15 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (7)

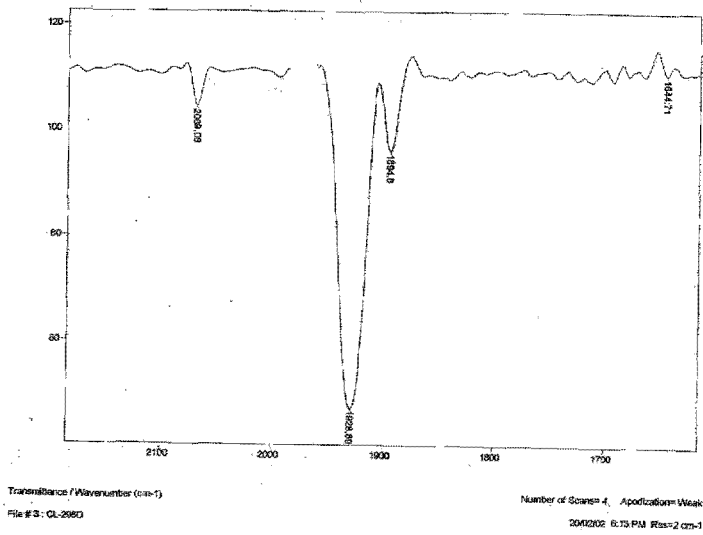


Figura A2.16 Espectro de IR de (7)

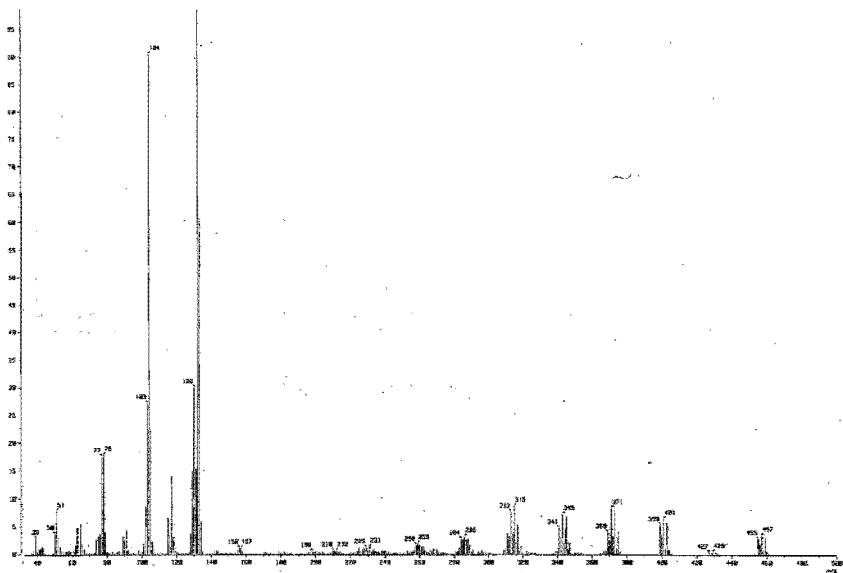


Figura A2.17 Espectro de Masas de (7)

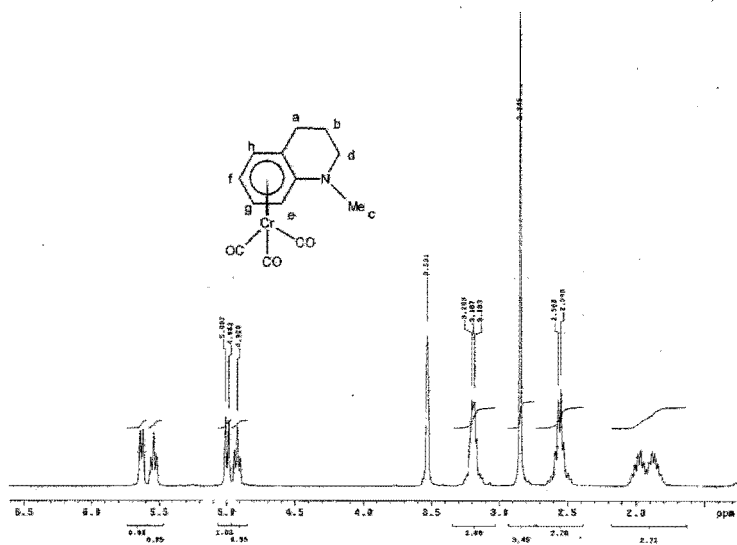


Figura A2.18 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (8)

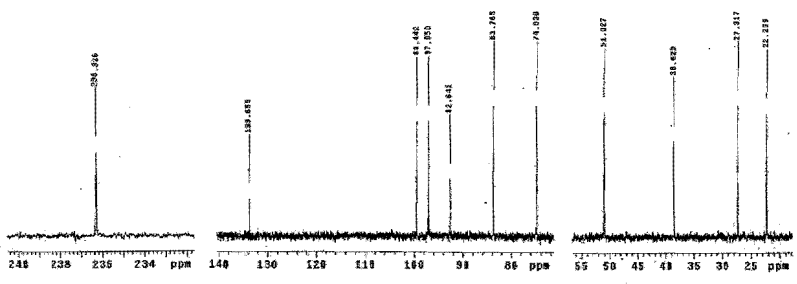


Figura A2.19 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (8)

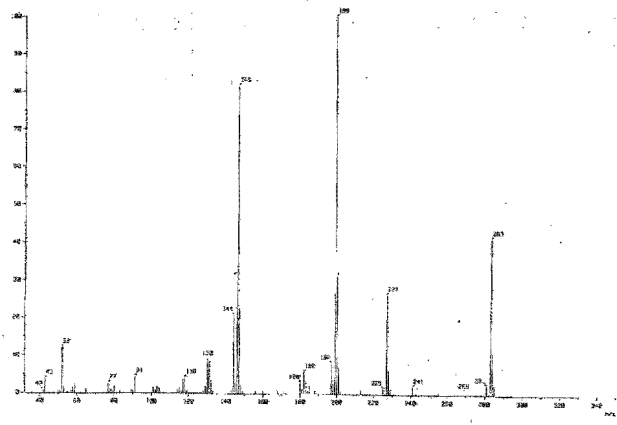


Figura A2.20 Espectro de Masas de (8)

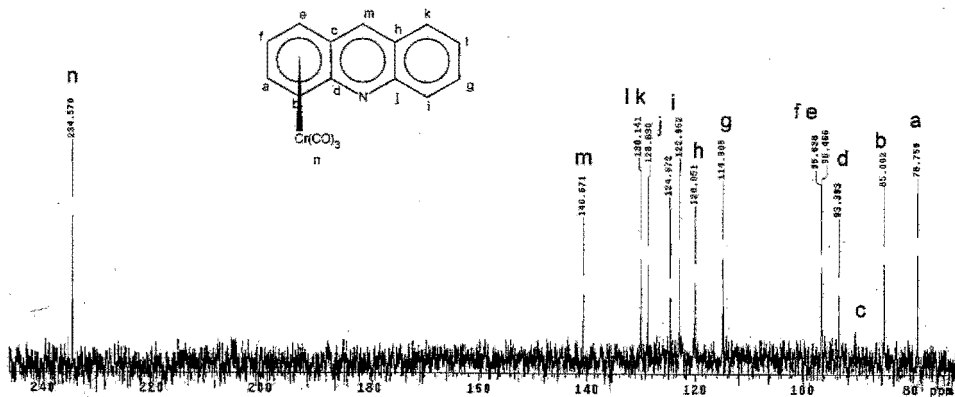


Figura A2.21 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de (9)

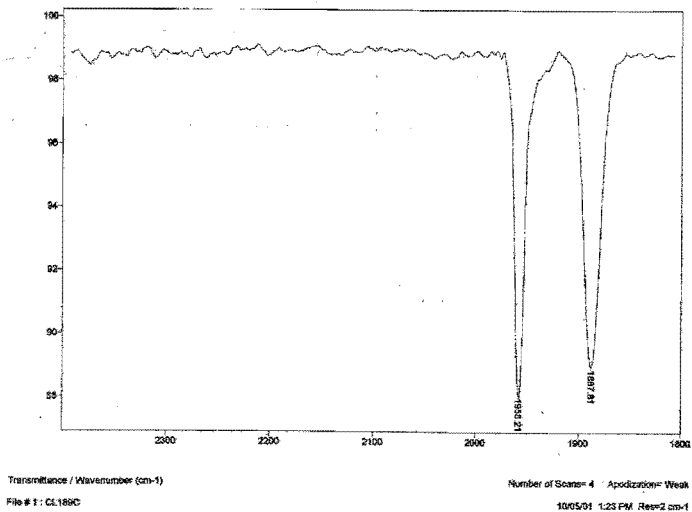


Figura A2.22 Espectro de Infrarrojo de (9)

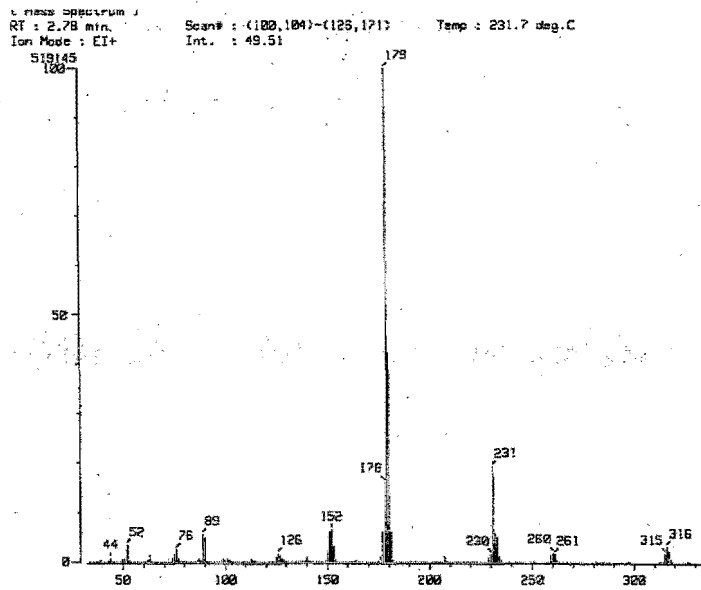


Figura A2.23 Espectro de Masas de (9)

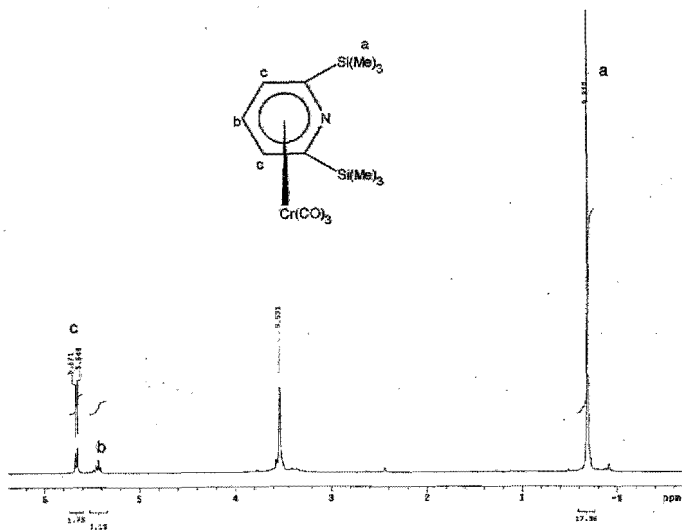


Figura A2.24 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (10)



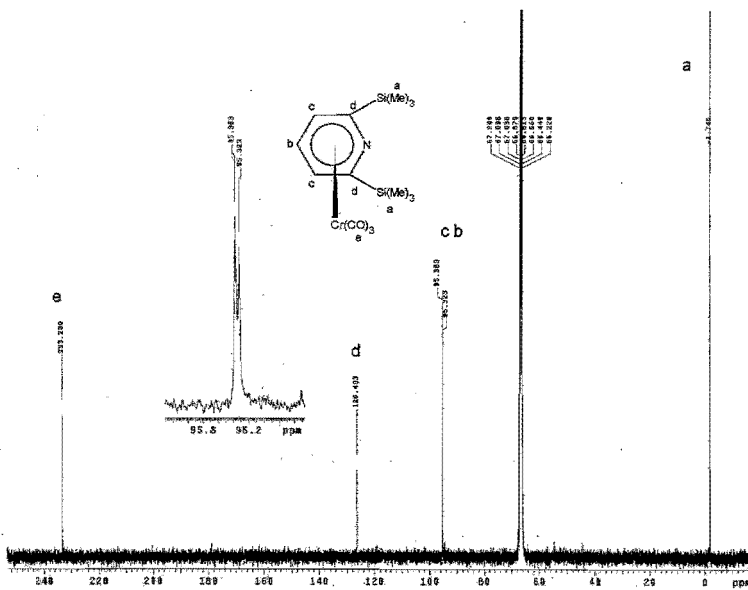


Figura A2.25 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (10)

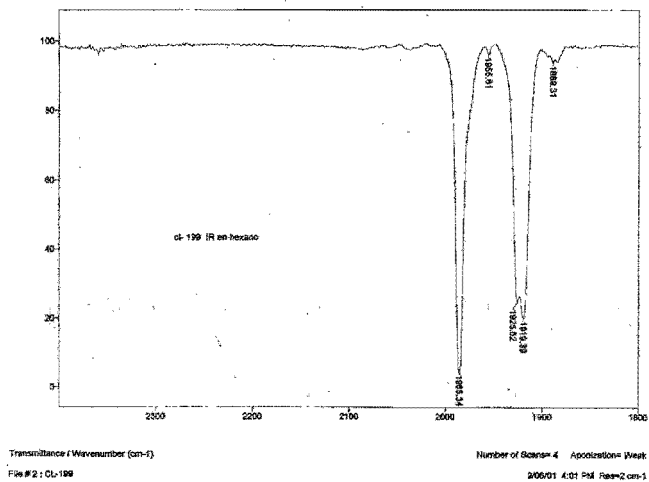


Figura A2.26 Espectro de Infrarrojo de (10)

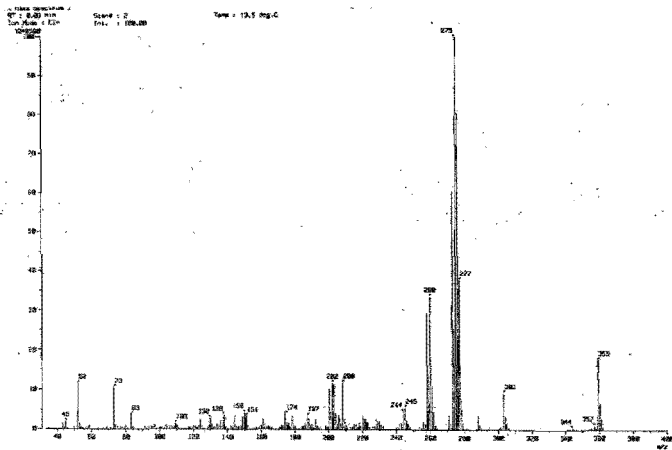


Figura A2.27 Espectro de Masas de (10)

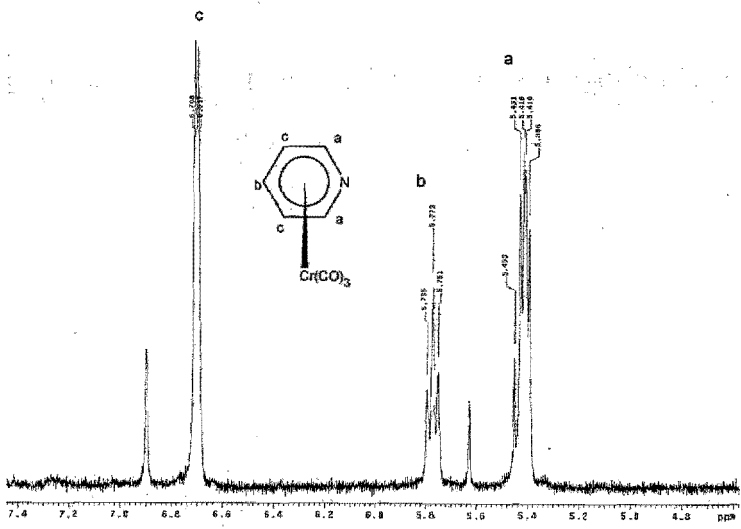


Figura A2.28 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (11)

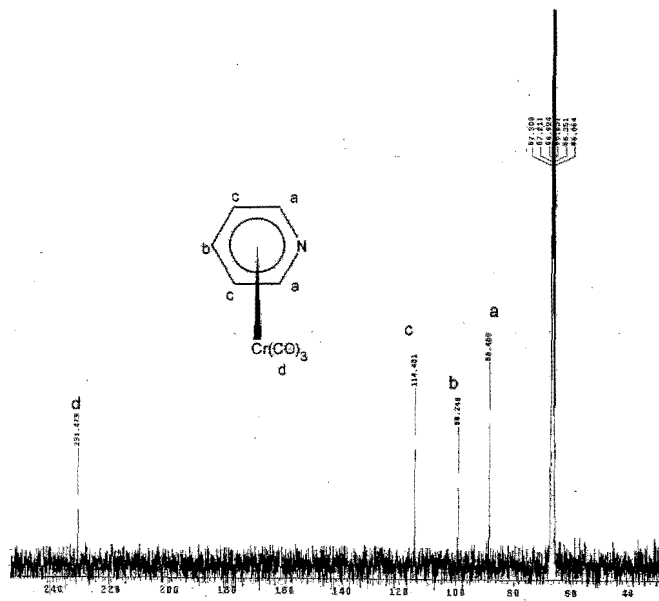


Figura A2.29 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de (11).

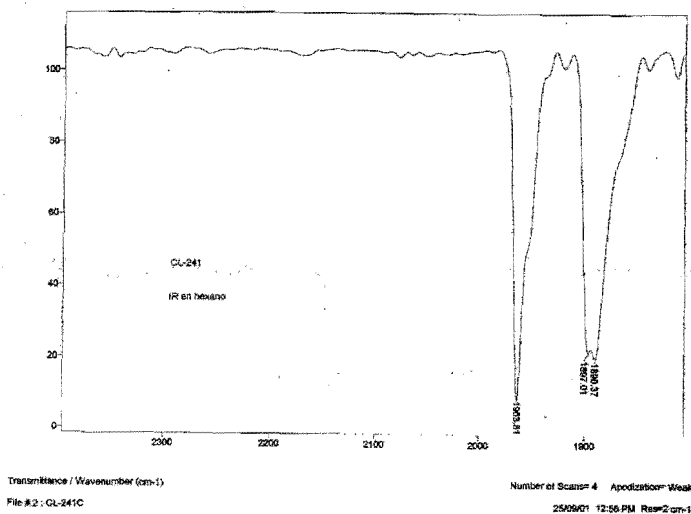


Figura A2.30 Espectro de Infrarrojo de (11)

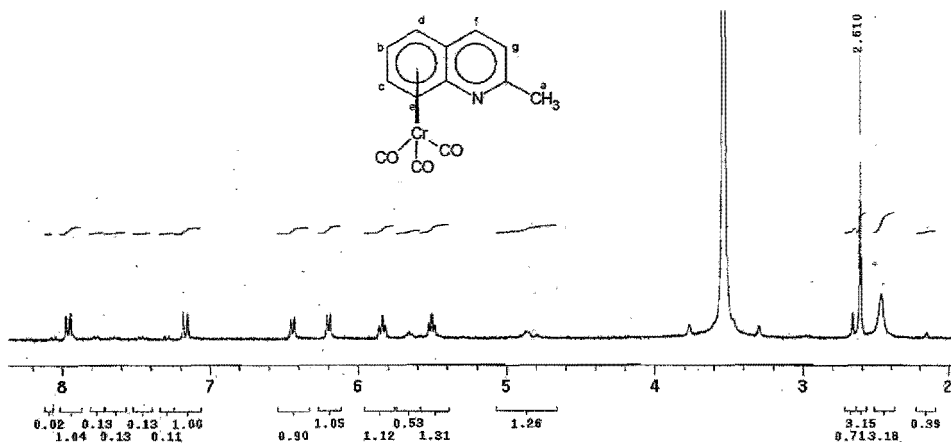


Figura A2.31 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de (12)

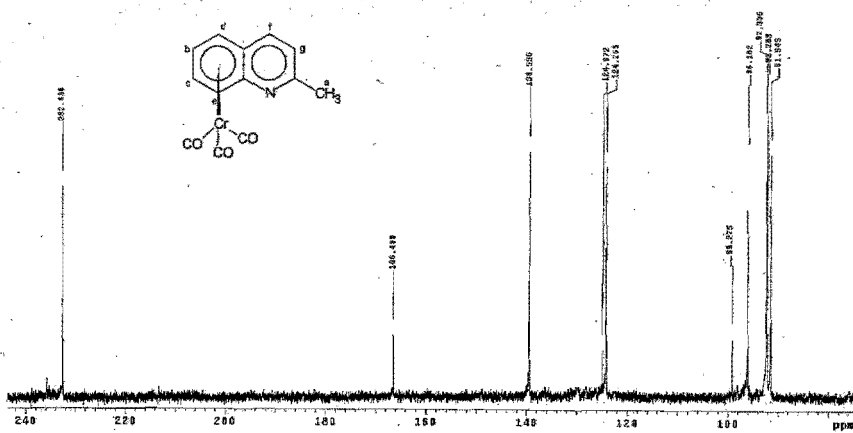
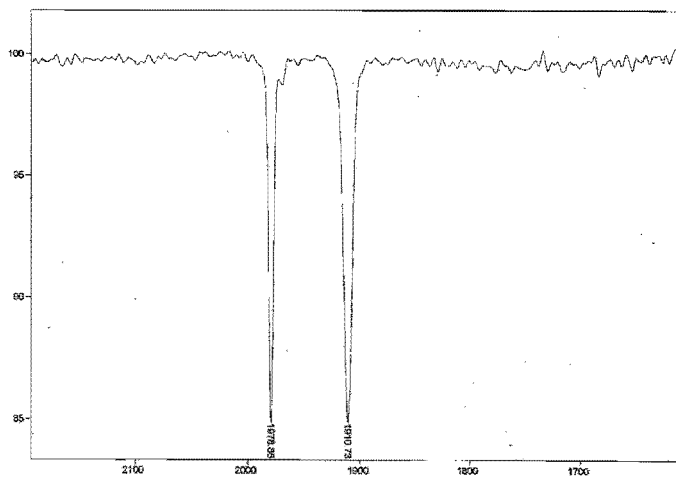


Figura A2.32 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (12)



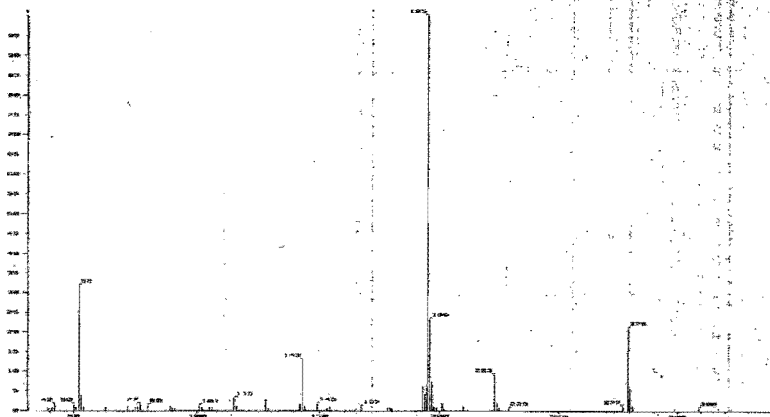
Transmittance / Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)

Number of Scans=4 Apodization=Wentz

File #0 : CL-3420

24/05/02 11:57 AM Res=2 cm-1

**Figura A2.33 Espectro de Infrarrojo de (12)**



**Figura A2.34 Espectro de Masas de (12)**

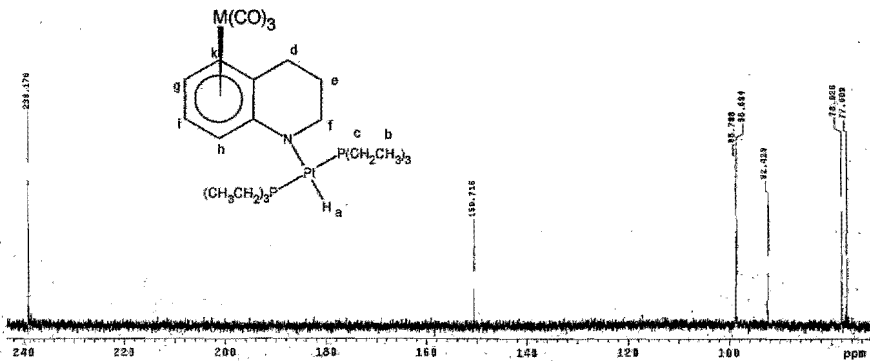


Figura A2.35 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (13)

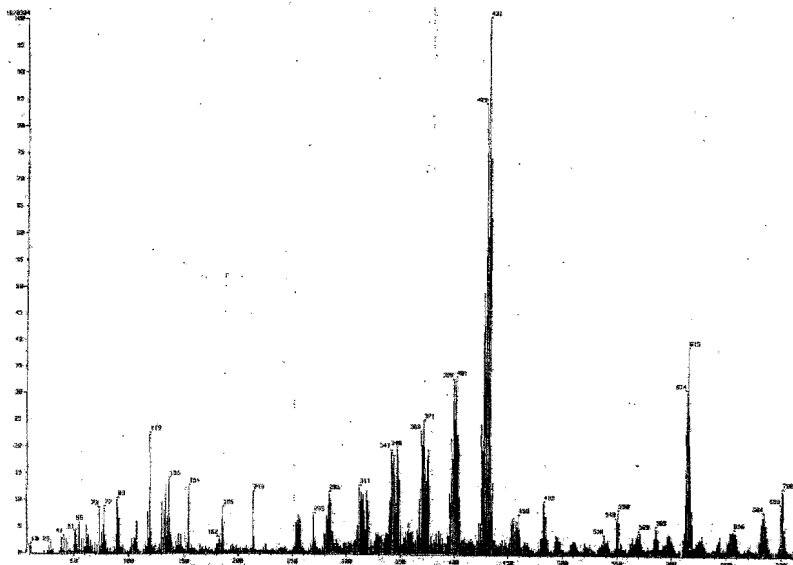


Figura A2.36 Espectro de masas de (13)

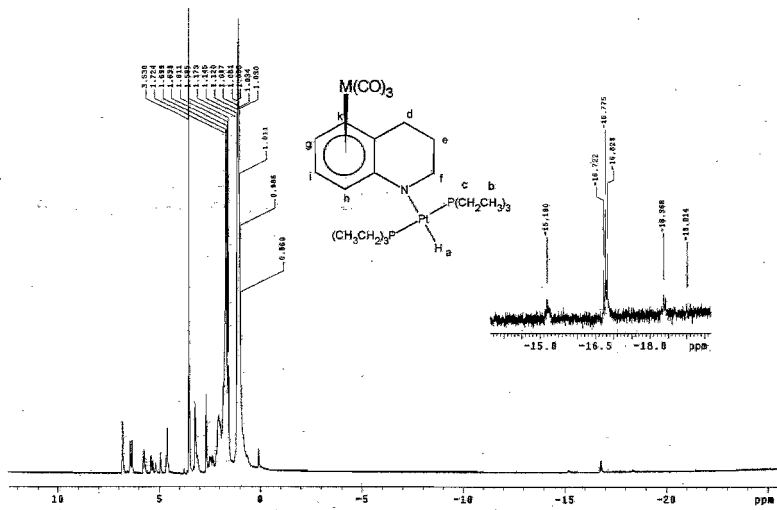


Figura A2.37 Espectro de RMN- ${}^1\text{H}$  de (14)

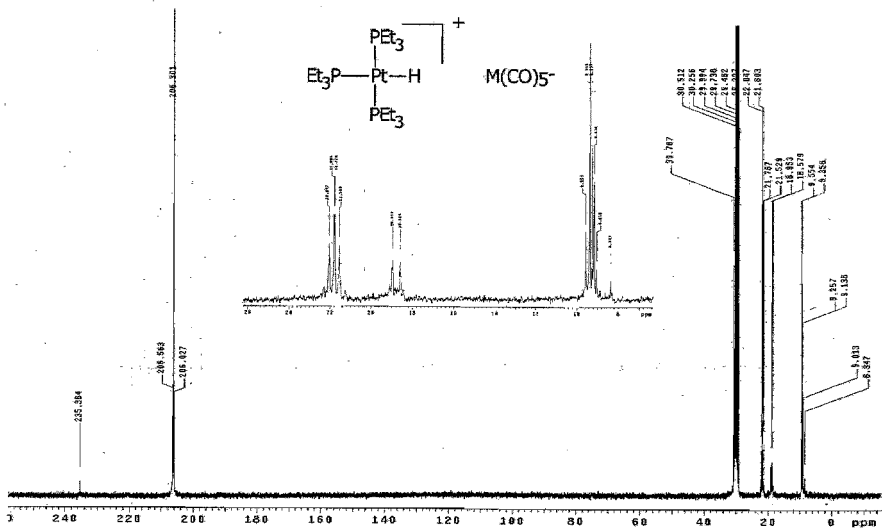


Figura A2.38 Espectro de RMN- ${}^{13}\text{C}$  de (15)

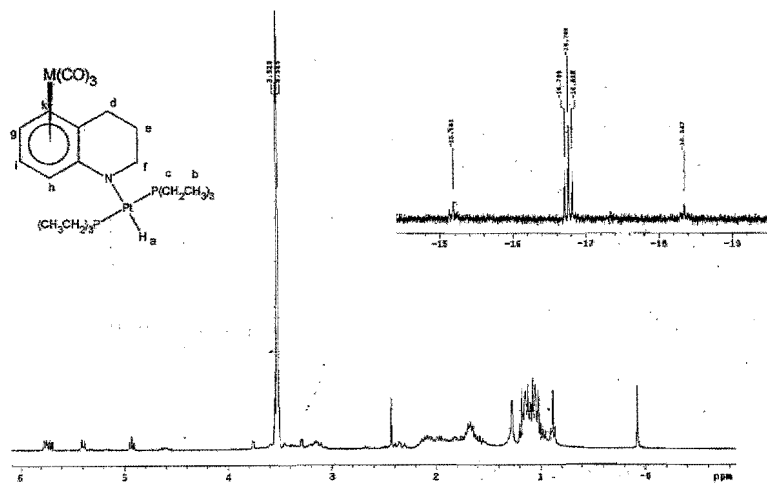


Figura A2.39 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (16)

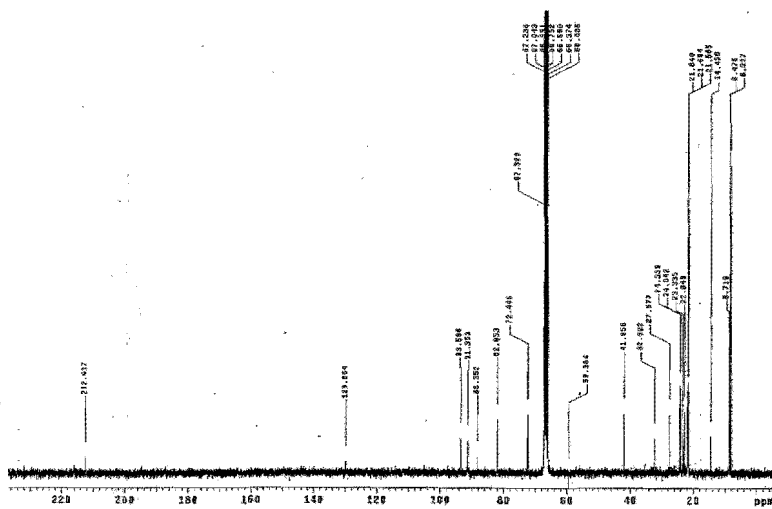


Figura A2.40 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de (16)



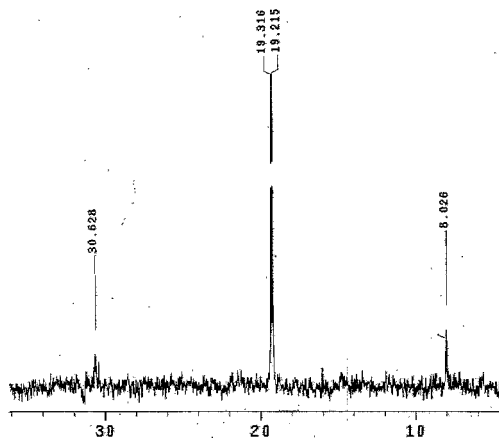


Figura A2.41 Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de (16)

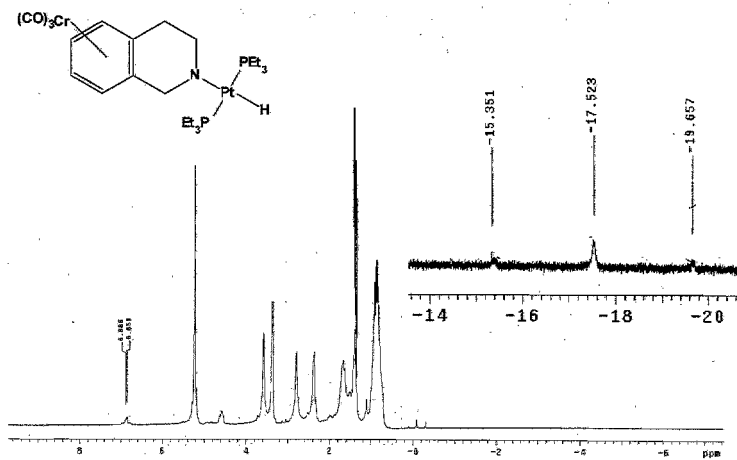


Figura A2.42 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (19)

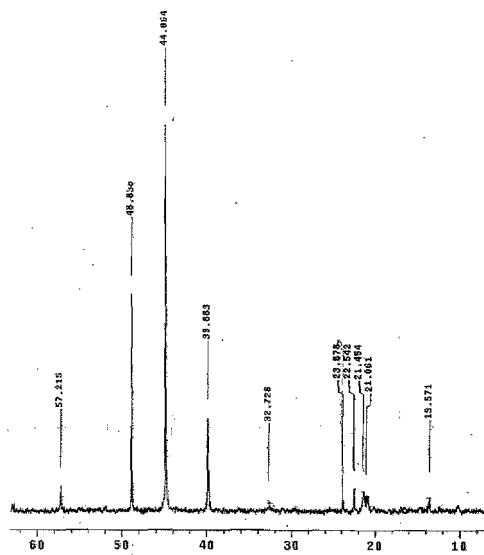


Figura A2.43 Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  de (19)

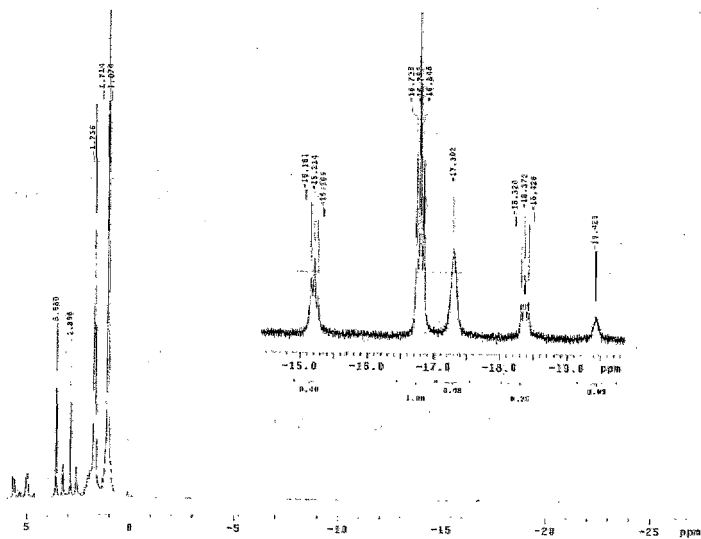


Figura A2.44 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de la mezcla de reacción para obtener (20) y (21)

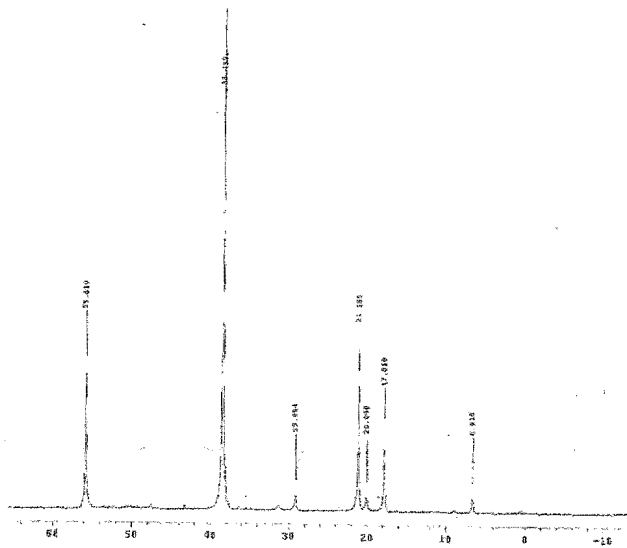


Figura A2.45 Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de la mezcla de reacción para obtener (20) y (21)

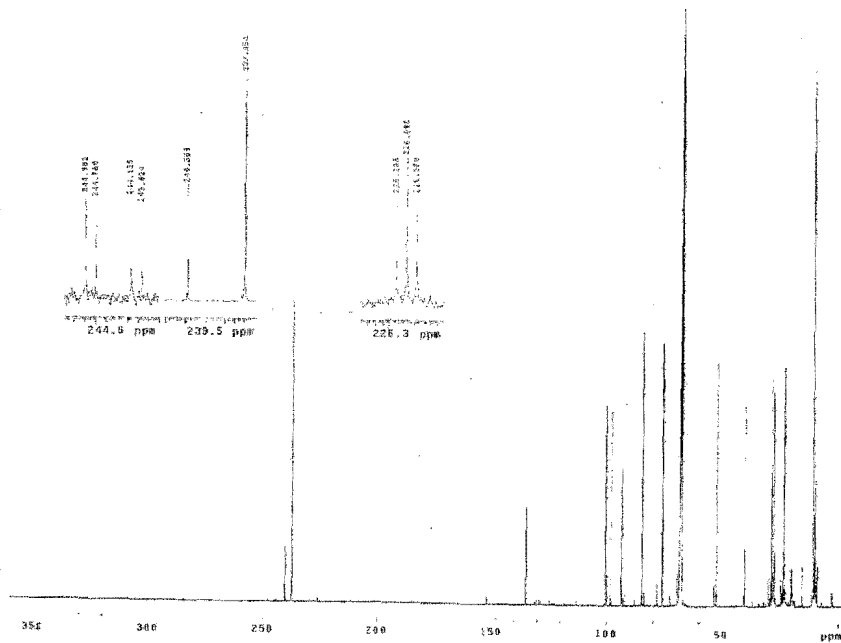


Figura A2.46 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de la 132 mezcla de reacción para obtener (20) y (21)

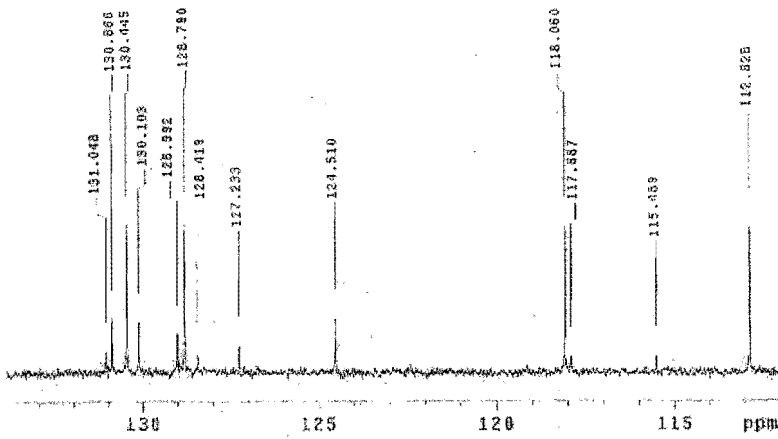


Figura A2.47 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de la mezcla de reacción para obtener (20) y (21)

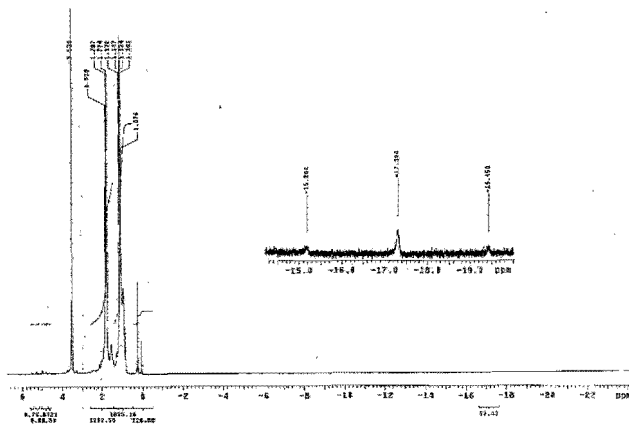


Figura A2.48 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (23)

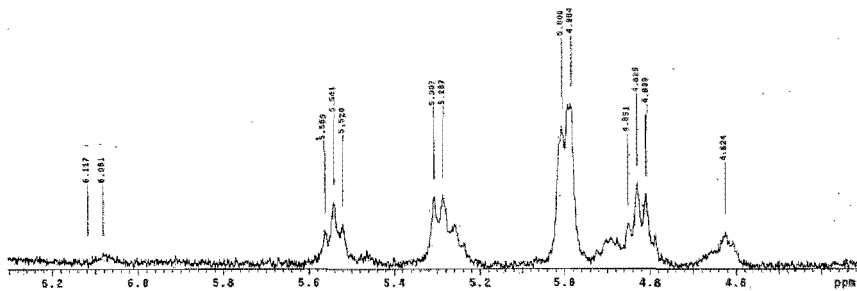


Figura A2.49 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (ampliación, zona de aromáticos) de (23)

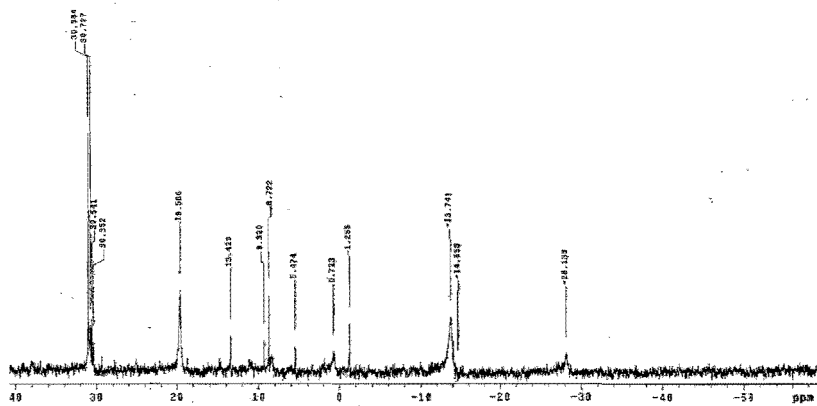


Figura A2.50 Espectro de RMN-<sup>31</sup>P de (23)

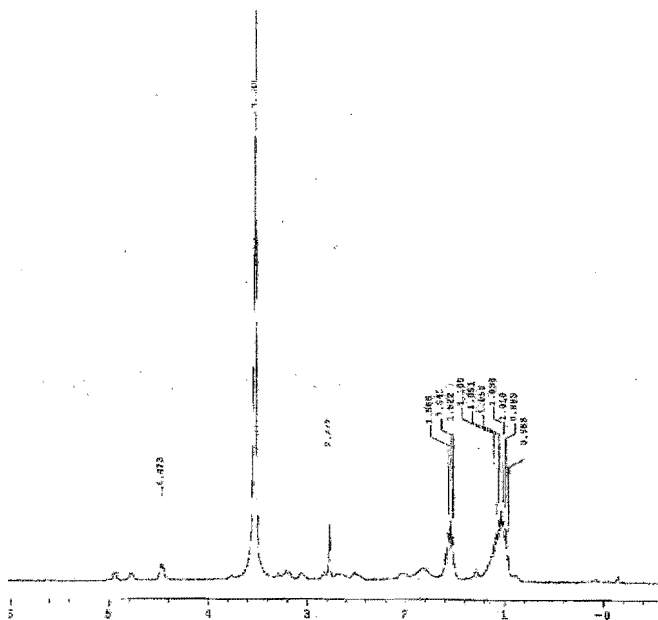


Figura A2.51 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (25)

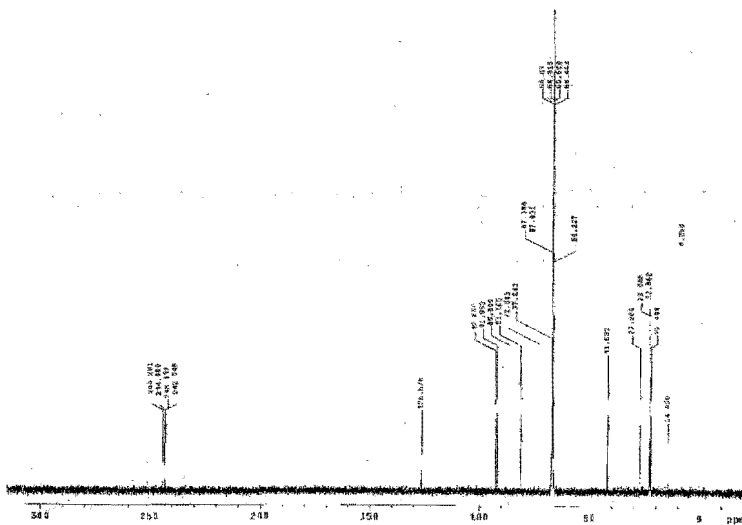


Figura A2.52 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de (25)

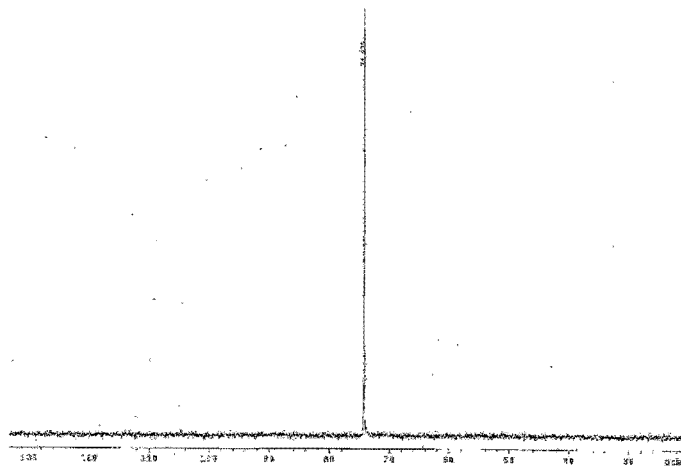


Figura A2.53 Espectro de RMN- $^{31}\text{P}$  de (25)

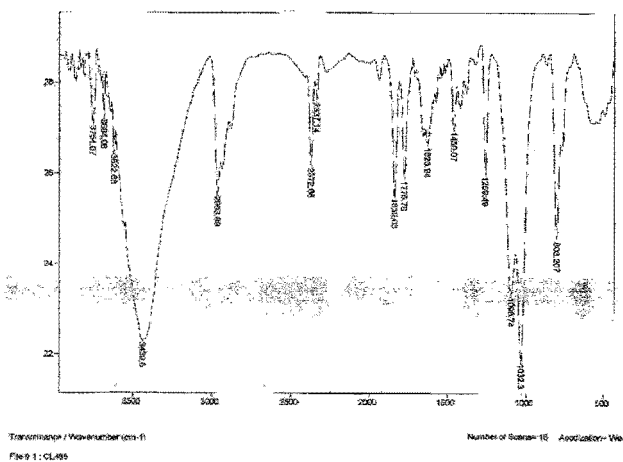


Figura A2.54 Espectro de Infrarrojo de (25)

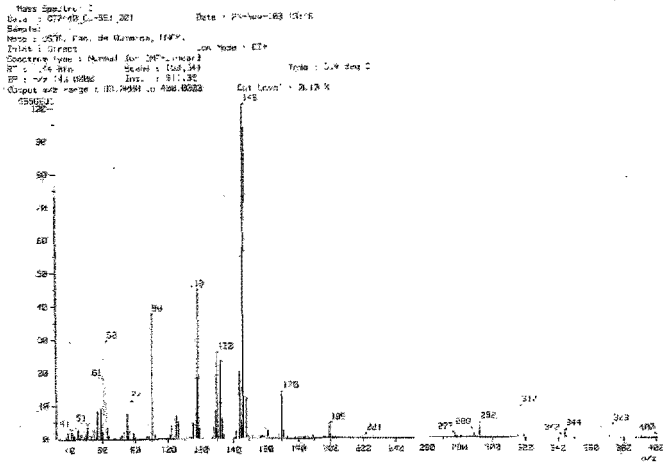


Figura A2.55 Espectro de Masas de (25)

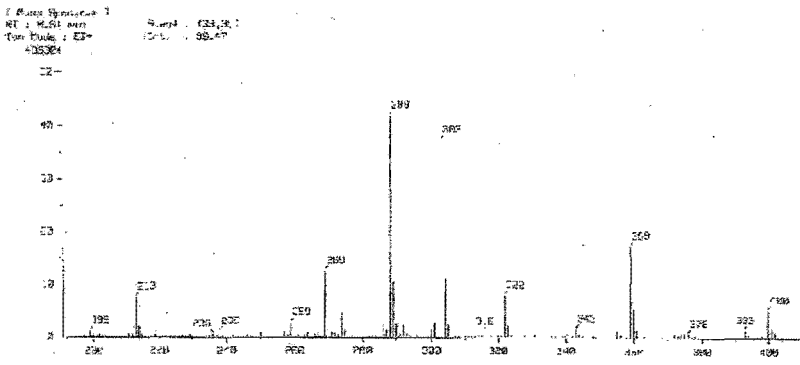


Figura A2.56 Espectro de Masas de (24)



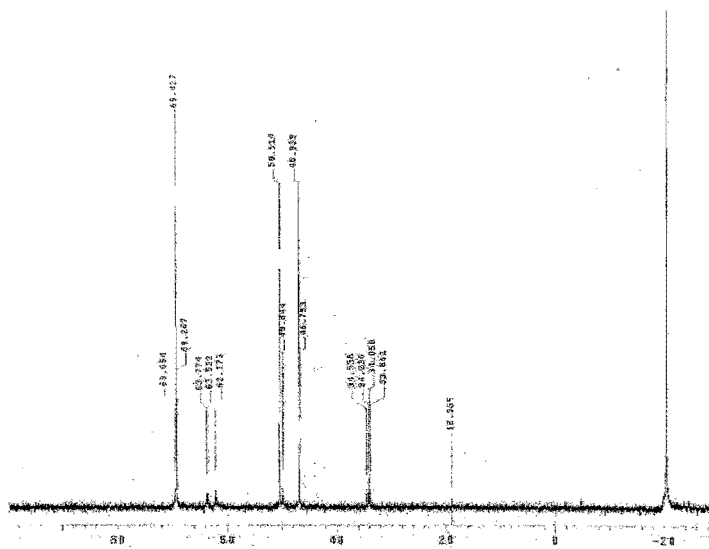


Figura A2.57 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (26)

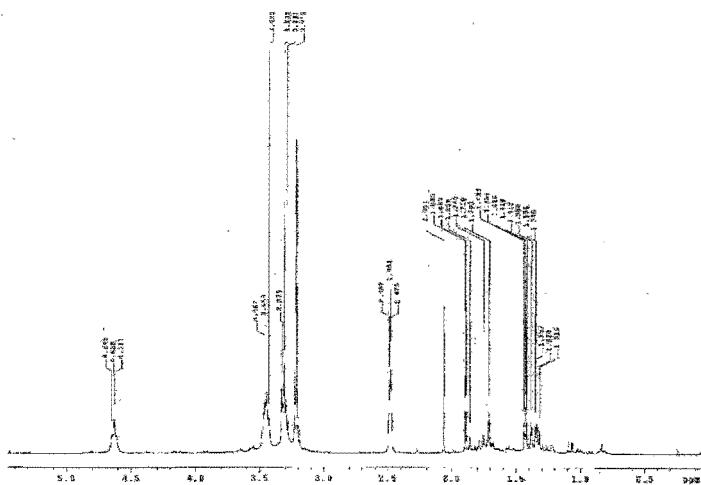


Figura A2.58 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de (30) proveniente de la reacción con (2)

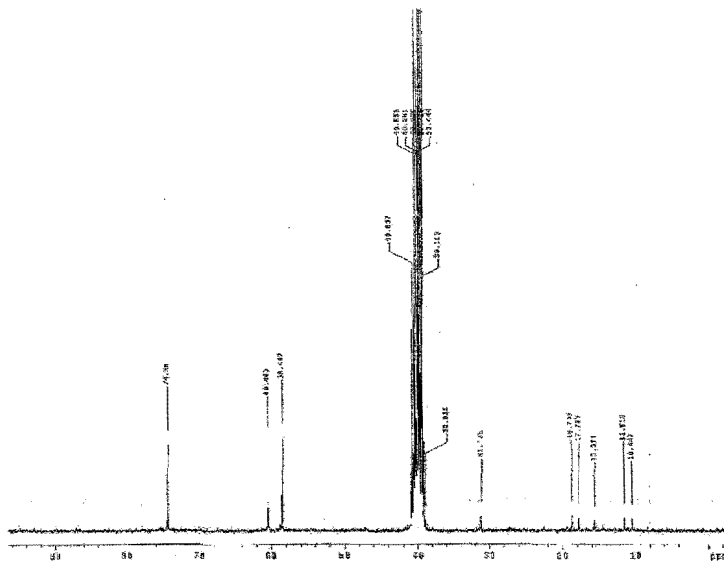


Figura A2.59 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (30) proveniente de la reacción con (2)

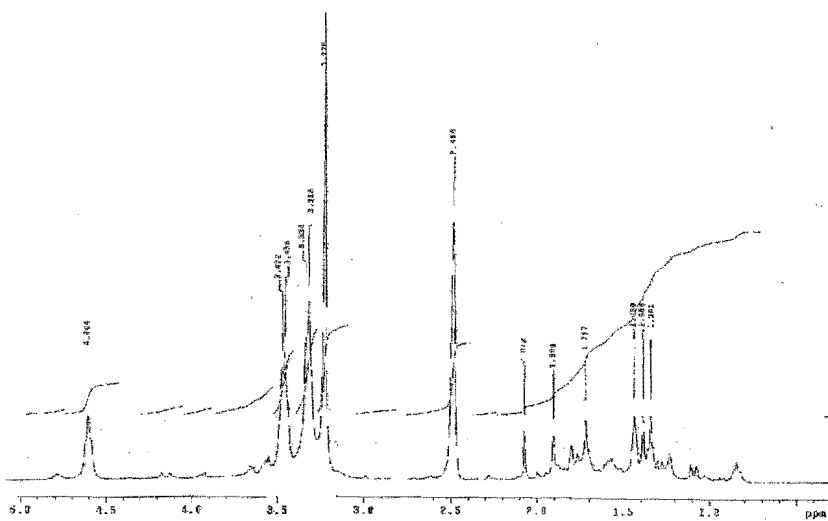


Figura A2.60 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (31) proveniente de la reacción con (3)

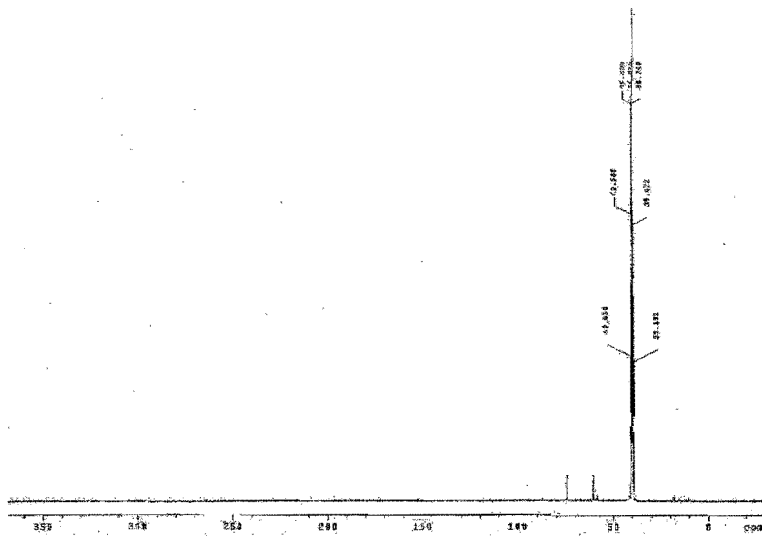


Figura A2.61 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de (31) proveniente de la reacción con (3)

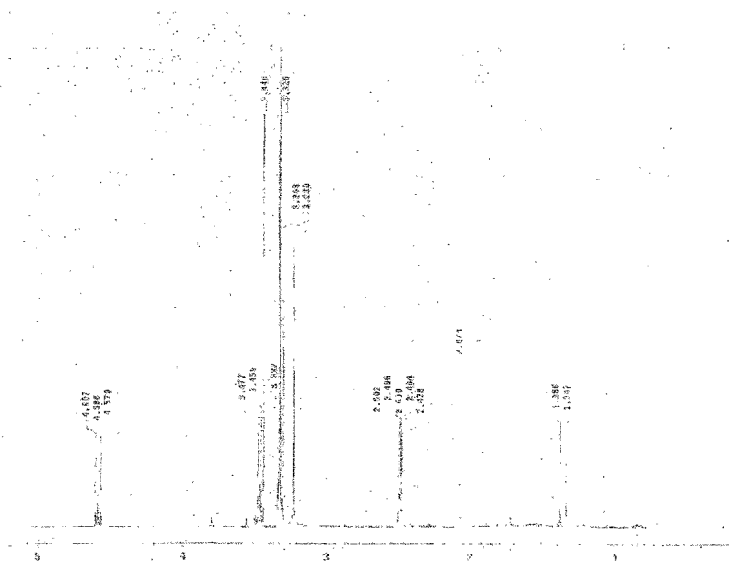


Figura A2.62 Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de (29) proveniente de la reacción con (9)

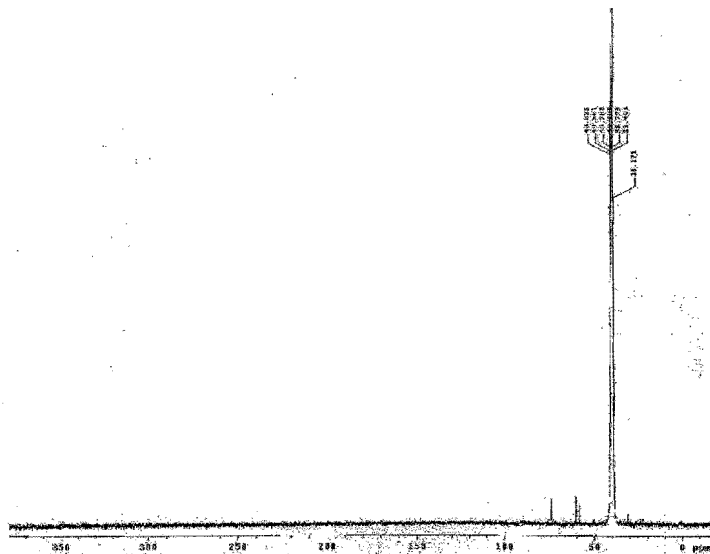


Figura A2.63 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (29) proveniente de la reacción con (9)

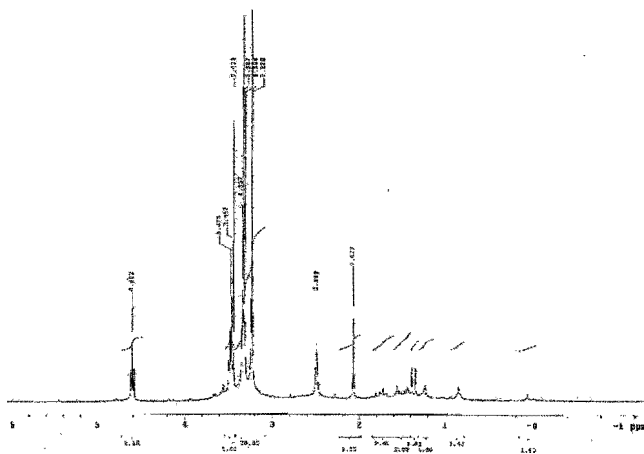


Figura A2.64 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de (29) proveniente de la reacción con (8)

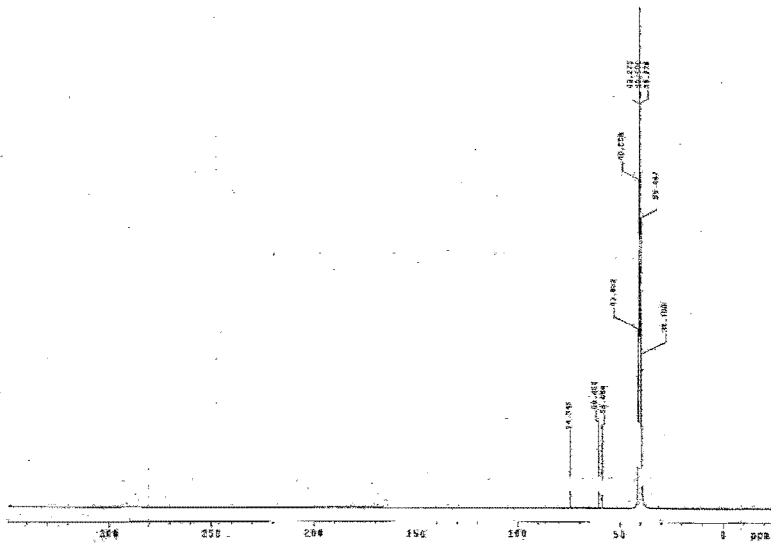


Figura A2.65 Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de (29) proveniente de la reacción con (8)

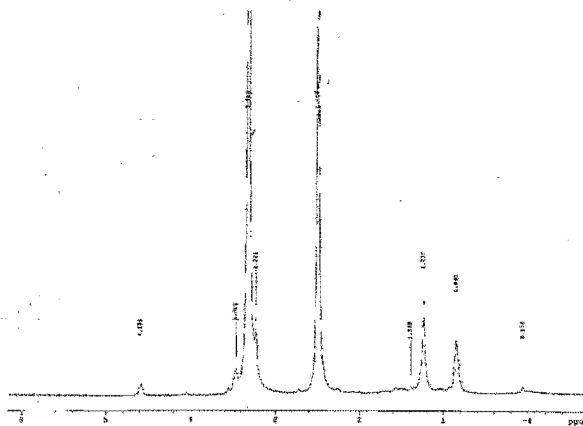


Figura A2.66 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de (29)

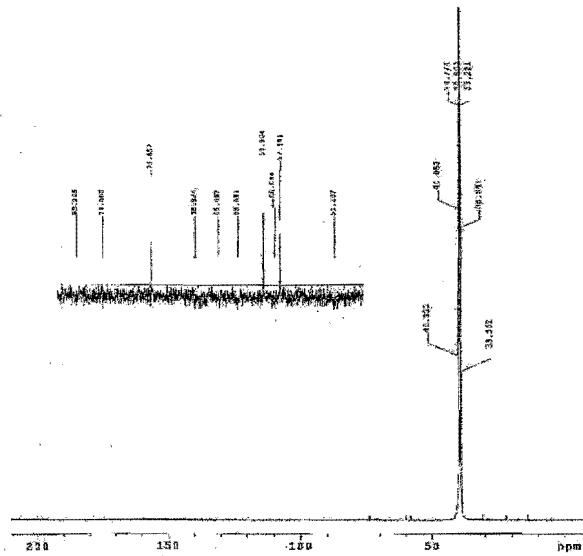


Figura A2.67 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de (29)

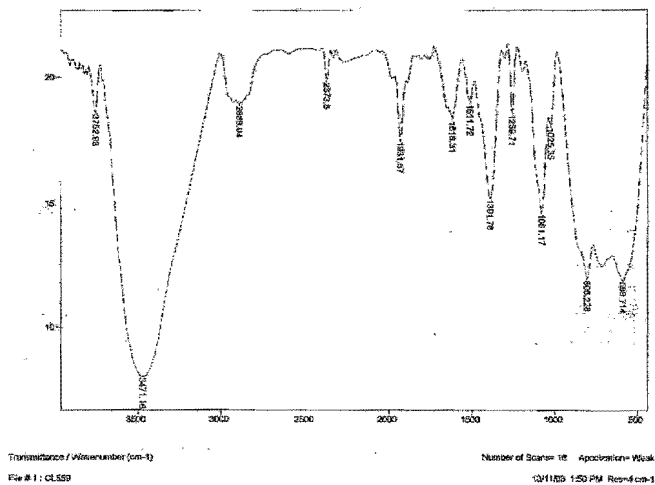


Figura A2.68 Espectro de Infrarrojo de (29)

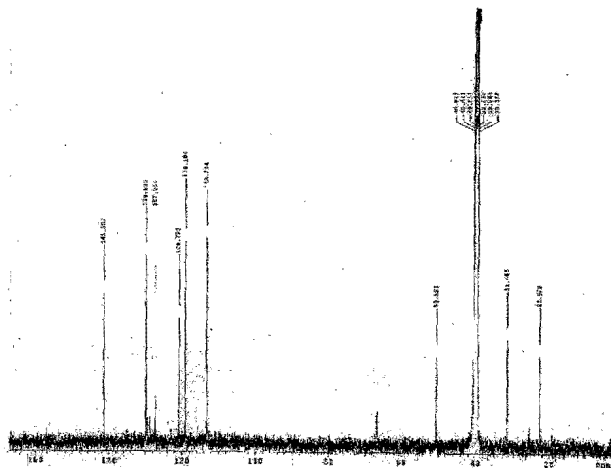
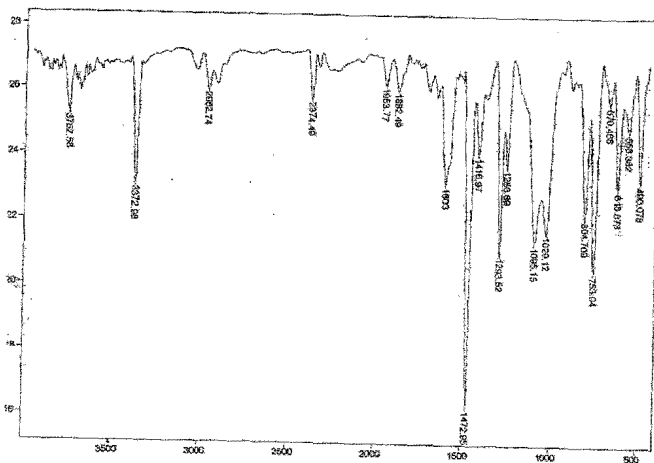


Figura A2.69 Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de (27)



Filename: /Wavenumber (cm-1)  
File # 2: CL884

Number of Scans: 16 Apodization: Weak  
3/11/03 2:03 PM Room 4 cm-1

Figura A2.70 Espectro de Infrarrojo de (27)

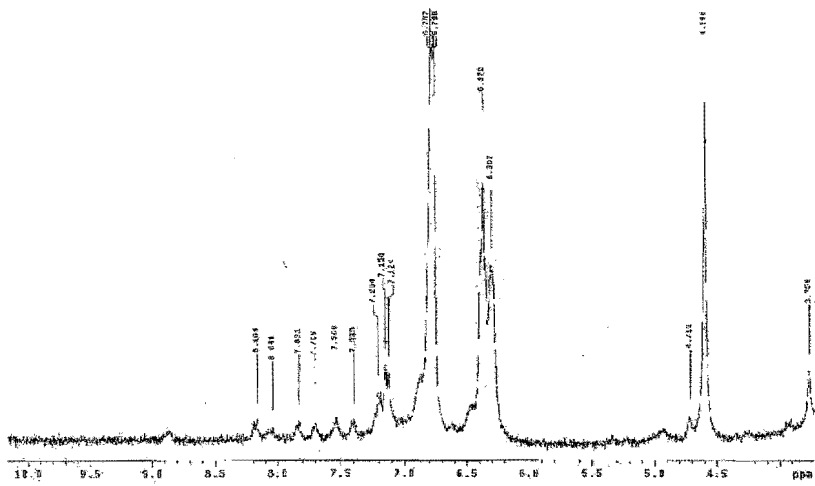
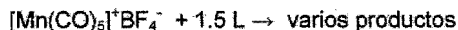
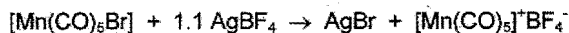


Figura A2.71 Espectro de RMN- $^1\text{H}$  de la mezcla de reacción de (1) con  $\text{Mo}(\text{PMe}_3)_6$



### ANEXO 3. Síntesis y caracterización de los iones acridonio y quinolonio

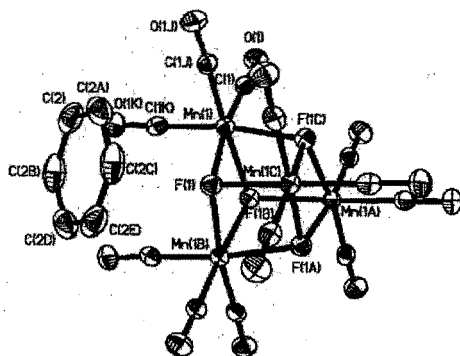
Ruta sintética.



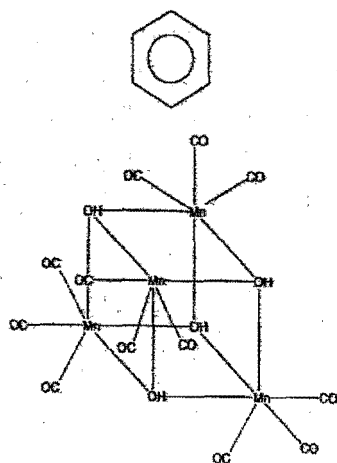
L= quinolina, acridina o piridina.

Se disuelven 100 mg (0.36 mmol) de  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}]$  en 12 mL de THF seco y destilado. Luego se añaden 78 mg de  $\text{AgBF}_4$  y se deja agitando durante 30 minutos. Después se adicionan 0.55 mmol de ligante nitrogenado y se deja agitando durante 2 horas 30 minutos a reflujo. La disolución se filtra y se lleva a sequedad. El aceite naranja remanente se lava con éter etílico, el extracto se lleva a sequedad y se lava con hexano. Queda un sólido amarillo pálido (33). El sólido insoluble en éter etílico ahora se lava con THF, el extracto se concentra y se enfría, aparecen unas agujas (34) cuando L= acridina, (35) L=quinolina y (36) L=piridina, las cuales se filtran y se secan a vacío durante varias horas.

Adicionalmente a las estructuras de rayos X presentadas en el capítulo III de (34) y (35), se obtuvo la correspondiente a (33), la cual es un producto común, es decir, se obtiene tanto para L= acridina, como quinolina y piridina, y este es:



Al realizar la búsqueda en la base de datos de Cambridge, se encontró que más bien, lo que se había obtenido correspondía a:



## ANEXO 4. Datos cristalográficos

Table 1. Crystal data and structure refinement for  $C_{12}H_{10}CrNO_3$ , (1)

Identification code	cd1952	
Empirical formula	$C_{12}H_{10}CrNO_3$	
Formula weight	268.21	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 12.386(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.423(6) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 14.693(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2260.8(18) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.576 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.005 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1096	
Crystal size	0.24 x 0.15 x 0.11 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.70 to 22.99°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	16969	
Independent reflections	1570 [R(int) = 0.1036]	
Completeness to theta = 22.99°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1570 / 0 / 154	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.116	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0642, wR <sub>2</sub> = 0.1297	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0823, wR <sub>2</sub> = 0.1376	
Largest diff. peak and hole	0.431 and -0.322 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CrNO}_3$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	4179(1)	626(1)	2626(1)	36(1)
O(1)	3226(4)	-406(4)	985(3)	70(1)
O(2)	5835(4)	1421(4)	1322(3)	69(1)
O(3)	2753(3)	2506(4)	2251(3)	62(1)
C(11)	4464(5)	3084(5)	4336(4)	56(2)
C(1)	3588(5)	-37(5)	1636(4)	44(2)
C(2)	5197(5)	1118(5)	1838(4)	41(1)
C(3)	3300(5)	1780(5)	2394(4)	43(1)
C(10)	5320(5)	2232(5)	4268(4)	53(2)
C(9)	4855(4)	1164(5)	3990(4)	40(1)
C(8)	5472(5)	349(6)	3615(4)	55(2)
C(7)	5050(7)	-640(6)	3382(4)	64(2)
C(6)	3938(7)	-809(5)	3473(4)	64(2)
C(5)	3289(5)	2(5)	3846(4)	48(2)
C(4)	3758(4)	957(4)	4173(4)	37(1)
N(1)	3140(4)	1701(4)	4594(3)	51(1)
C(12)	3550(5)	2705(5)	4929(4)	55(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CrNO<sub>3</sub>.

Cr(1)-C(2)	1.817(7)	Cr(11)-C(10)	1.501(8)
Cr(1)-C(1)	1.826(7)	Cr(11)-C(12)	1.504(8)
Cr(1)-C(3)	1.833(6)	C(10)-C(9)	1.504(8)
Cr(1)-C(8)	2.189(6)	C(9)-C(8)	1.382(8)
Cr(1)-C(6)	2.195(6)	C(9)-C(4)	1.408(8)
Cr(1)-C(7)	2.207(6)	C(8)-C(7)	1.378(9)
Cr(1)-C(5)	2.243(6)	C(7)-C(6)	1.400(10)
Cr(1)-C(9)	2.272(6)	C(6)-C(5)	1.400(9)
Cr(1)-C(4)	2.368(6)	C(5)-C(4)	1.405(8)
O(1)-C(1)	1.151(7)	C(4)-N(1)	1.350(7)
O(2)-C(2)	1.158(6)	N(1)-C(12)	1.434(7)
O(3)-C(3)	1.147(7)		
C(2)-Cr(1)-C(1)	85.5(3)	C(2)-Cr(1)-C(9)	102.0(2)
C(2)-Cr(1)-C(3)	91.8(2)	C(1)-Cr(1)-C(9)	169.6(2)
C(1)-Cr(1)-C(3)	88.1(2)	C(3)-Cr(1)-C(9)	98.8(2)
C(2)-Cr(1)-C(8)	88.2(2)	C(8)-Cr(1)-C(9)	36.0(2)
C(1)-Cr(1)-C(8)	138.7(3)	C(6)-Cr(1)-C(9)	77.8(2)
C(3)-Cr(1)-C(8)	132.9(3)	C(7)-Cr(1)-C(9)	65.5(2)
C(2)-Cr(1)-C(6)	136.8(3)	C(5)-Cr(1)-C(9)	65.0(2)
C(1)-Cr(1)-C(6)	91.8(3)	C(2)-Cr(1)-C(4)	134.9(2)
C(3)-Cr(1)-C(6)	131.3(3)	C(1)-Cr(1)-C(4)	139.0(2)
C(8)-Cr(1)-C(6)	66.2(3)	C(3)-Cr(1)-C(4)	84.9(2)
C(2)-Cr(1)-C(7)	102.8(3)	C(8)-Cr(1)-C(4)	63.3(2)
C(1)-Cr(1)-C(7)	106.0(3)	C(6)-Cr(1)-C(4)	64.3(2)
C(3)-Cr(1)-C(7)	160.3(3)	C(7)-Cr(1)-C(4)	75.4(2)
C(8)-Cr(1)-C(7)	36.5(2)	C(5)-Cr(1)-C(4)	35.4(2)
C(6)-Cr(1)-C(7)	37.1(3)	C(9)-Cr(1)-C(4)	35.26(19)
C(2)-Cr(1)-C(5)	165.1(2)	C(10)-C(11)-C(12)	110.4(5)
C(1)-Cr(1)-C(5)	106.5(2)	O(1)-C(1)-Cr(1)	176.3(6)
C(3)-Cr(1)-C(5)	97.3(2)	O(2)-C(2)-Cr(1)	178.6(6)
C(8)-Cr(1)-C(5)	77.0(2)	O(3)-C(3)-Cr(1)	179.6(6)
C(6)-Cr(1)-C(5)	36.8(2)	C(11)-C(10)-C(9)	111.8(5)
C(7)-Cr(1)-C(5)	65.9(3)	C(8)-C(9)-C(4)	118.4(6)

C(8)-C(9)-C(10)	122.9(6)	C(5)-C(6)-Cr(1)	73.5(3)
C(4)-C(9)-C(10)	118.6(5)	C(6)-C(5)-C(4)	120.3(6)
C(8)-C(9)-Cr(1)	68.7(3)	C(6)-C(5)-Cr(1)	69.8(3)
C(4)-C(9)-Cr(1)	76.1(3)	C(4)-C(5)-Cr(1)	77.2(3)
C(10)-C(9)-Cr(1)	129.8(4)	N(1)-C(4)-C(5)	120.0(5)
C(7)-C(8)-C(9)	122.8(6)	N(1)-C(4)-C(9)	120.6(5)
C(7)-C(8)-Cr(1)	72.4(4)	C(5)-C(4)-C(9)	119.2(6)
C(9)-C(8)-Cr(1)	75.2(3)	N(1)-C(4)-Cr(1)	133.1(4)
C(8)-C(7)-C(6)	118.9(6)	C(5)-C(4)-Cr(1)	67.4(3)
C(8)-C(7)-Cr(1)	71.0(3)	C(9)-C(4)-Cr(1)	68.6(3)
C(6)-C(7)-Cr(1)	71.0(4)	C(4)-N(1)-C(12)	123.5(5)
C(7)-C(6)-C(5)	119.6(6)	N(1)-C(12)-C(11)	109.9(5)
C(7)-C(6)-Cr(1)	71.9(4)		

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CrNO}_3$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cr(1)	39(1)	34(1)	33(1)	1(1)	-3(1)	5(1)
O(1)	73(3)	68(3)	69(3)	-29(3)	-27(3)	1(3)
O(2)	51(3)	93(4)	63(3)	17(3)	10(2)	-6(3)
O(3)	65(3)	58(3)	63(3)	9(2)	1(2)	32(3)
C(11)	67(4)	52(4)	49(4)	-5(3)	-2(3)	-15(3)
C(1)	38(3)	36(3)	58(4)	-1(3)	1(3)	12(3)
C(2)	35(3)	48(4)	41(4)	-1(3)	-9(3)	13(3)
C(3)	48(3)	49(4)	34(3)	0(3)	2(3)	-2(3)
C(10)	47(4)	75(5)	38(4)	-2(3)	3(3)	-20(3)
C(9)	38(3)	54(4)	28(3)	5(3)	-2(3)	1(3)
C(8)	49(4)	72(5)	43(4)	19(3)	-5(3)	16(4)
C(7)	89(6)	52(4)	50(4)	11(4)	-5(4)	34(4)
C(6)	106(7)	28(4)	58(4)	14(3)	-14(4)	-7(4)
C(5)	54(4)	44(4)	44(4)	16(3)	-5(3)	-7(3)
C(4)	43(3)	37(3)	31(3)	11(3)	-5(3)	-2(3)
N(1)	42(3)	60(3)	51(3)	-2(3)	10(3)	-11(3)
C(12)	62(4)	56(5)	47(4)	-3(3)	2(3)	2(3)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{CrNO}_3$ .

	x	y	z	U(eq)
H(11A)	4192	3251	3734	68
H(11B)	4774	3735	4591	68
H(10A)	5677	2158	4852	64
H(10B)	5857	2453	3825	64
H(8A)	6215	514	3435	66
H(7A)	5496	-1164	3055	76
H(6A)	3604	-1455	3212	77
H(5A)	2501	-67	3826	57
H(1A)	2465	1565	4666	61
H(12A)	3804	2615	5550	66
H(12B)	2979	3239	4931	66



Table 6. Torsion angles [°] for C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>CrNO<sub>3</sub>.

C(2)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-43(8)
C(3)-Cr(1)-C(1)-O(1)	49(8)
C(8)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-125(8)
C(6)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-180(100)
C(7)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-145(8)
C(5)-Cr(1)-C(1)-O(1)	146(8)
C(9)-Cr(1)-C(1)-O(1)	-179(100)
C(4)-Cr(1)-C(1)-O(1)	129(8)
C(1)-Cr(1)-C(2)-O(2)	0(23)
C(3)-Cr(1)-C(2)-O(2)	-88(23)
C(8)-Cr(1)-C(2)-O(2)	139(23)
C(6)-Cr(1)-C(2)-O(2)	88(23)
C(7)-Cr(1)-C(2)-O(2)	105(23)
C(5)-Cr(1)-C(2)-O(2)	145(23)
C(9)-Cr(1)-C(2)-O(2)	173(100)
C(4)-Cr(1)-C(2)-O(2)	-173(100)
C(2)-Cr(1)-C(3)-O(3)	-66(100)
C(1)-Cr(1)-C(3)-O(3)	-152(100)
C(8)-Cr(1)-C(3)-O(3)	23(100)
C(6)-Cr(1)-C(3)-O(3)	118(100)
C(7)-Cr(1)-C(3)-O(3)	72(100)
C(5)-Cr(1)-C(3)-O(3)	102(100)
C(9)-Cr(1)-C(3)-O(3)	36(100)
C(4)-Cr(1)-C(3)-O(3)	69(100)
C(12)-C(11)-C(10)-C(9)	51.9(7)
C(11)-C(10)-C(9)-C(8)	159.8(6)
C(11)-C(10)-C(9)-C(4)	-24.5(7)
C(11)-C(10)-C(9)-Cr(1)	71.1(7)
C(2)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-69.7(4)
C(1)-Cr(1)-C(9)-C(8)	65.7(13)
C(3)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-163.5(4)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(8)	66.0(4)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(8)	29.0(4)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(8)	102.6(4)

C(4)-Cr(1)-C(9)-C(8)	128.5(5)
C(2)-Cr(1)-C(9)-C(4)	161.8(3)
C(1)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-62.8(13)
C(3)-Cr(1)-C(9)-C(4)	68.1(4)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-128.5(5)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-62.5(4)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-99.5(4)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-25.9(3)
C(2)-Cr(1)-C(9)-C(10)	46.0(6)
C(1)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-178.6(11)
C(3)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-47.7(5)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(10)	115.7(7)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-178.3(6)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(10)	144.7(6)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-141.7(6)
C(4)-Cr(1)-C(9)-C(10)	-115.8(7)
C(4)-C(9)-C(8)-C(7)	2.5(9)
C(10)-C(9)-C(8)-C(7)	178.3(5)
Cr(1)-C(9)-C(8)-C(7)	-57.2(5)
C(4)-C(9)-C(8)-Cr(1)	59.8(5)
C(10)-C(9)-C(8)-Cr(1)	-124.5(5)
C(2)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-114.5(4)
C(1)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-33.3(6)
C(3)-Cr(1)-C(8)-C(7)	154.8(4)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(7)	29.7(4)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(7)	66.9(4)
C(9)-Cr(1)-C(8)-C(7)	132.2(6)
C(4)-Cr(1)-C(8)-C(7)	101.8(4)
C(2)-Cr(1)-C(8)-C(9)	113.3(4)
C(1)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-165.5(4)
C(3)-Cr(1)-C(8)-C(9)	22.6(5)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-102.4(4)
C(7)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-132.2(6)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-65.2(4)
C(4)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-30.4(3)
C(9)-C(8)-C(7)-C(6)	4.2(9)

Cr(1)-C(8)-C(7)-C(6)	-54.3(5)
C(9)-C(8)-C(7)-Cr(1)	58.5(5)
C(2)-Cr(1)-C(7)-C(8)	68.9(4)
C(1)-Cr(1)-C(7)-C(8)	157.8(4)
C(3)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-67.9(10)
C(6)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-131.2(6)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-100.9(4)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-28.6(4)
C(4)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-64.7(4)
C(2)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-159.9(4)
C(1)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-70.9(4)
C(3)-Cr(1)-C(7)-C(6)	63.3(10)
C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6)	131.2(6)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(6)	30.3(4)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(6)	102.6(4)
C(4)-Cr(1)-C(7)-C(6)	66.5(4)
C(8)-C(7)-C(6)-C(5)	-3.7(9)
Cr(1)-C(7)-C(6)-C(5)	-58.0(5)
C(8)-C(7)-C(6)-Cr(1)	54.4(5)
C(2)-Cr(1)-C(6)-C(7)	29.3(6)
C(1)-Cr(1)-C(6)-C(7)	114.6(4)
C(3)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-156.4(4)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-29.3(4)
C(5)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-129.7(6)
C(9)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-65.3(4)
C(4)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-99.9(4)
C(2)-Cr(1)-C(6)-C(5)	159.0(4)
C(1)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-115.7(4)
C(3)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-26.7(5)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(5)	100.3(4)
C(7)-Cr(1)-C(6)-C(5)	129.7(6)
C(9)-Cr(1)-C(6)-C(5)	64.4(4)
C(4)-Cr(1)-C(6)-C(5)	29.7(3)
C(7)-C(6)-C(5)-C(4)	-3.5(9)
Cr(1)-C(6)-C(5)-C(4)	-60.8(5)
C(7)-C(6)-C(5)-Cr(1)	57.3(5)

C(2)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-73.0(11)
C(1)-Cr(1)-C(5)-C(6)	69.9(4)
C(3)-Cr(1)-C(5)-C(6)	160.1(4)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-67.4(4)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-30.6(4)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-103.6(4)
C(4)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-129.4(6)
C(2)-Cr(1)-C(5)-C(4)	56.4(11)
C(1)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-160.7(3)
C(3)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-70.5(4)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(4)	62.0(4)
C(6)-Cr(1)-C(5)-C(4)	129.4(6)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(4)	98.8(4)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(4)	25.9(3)
C(6)-C(5)-C(4)-N(1)	-174.9(5)
Cr(1)-C(5)-C(4)-N(1)	128.0(5)
C(6)-C(5)-C(4)-C(9)	10.2(8)
Cr(1)-C(5)-C(4)-C(9)	-46.9(5)
C(6)-C(5)-C(4)-Cr(1)	57.1(5)
C(8)-C(9)-C(4)-N(1)	175.5(5)
C(10)-C(9)-C(4)-N(1)	-0.4(8)
Cr(1)-C(9)-C(4)-N(1)	-128.4(5)
C(8)-C(9)-C(4)-C(5)	-9.7(8)
C(10)-C(9)-C(4)-C(5)	174.4(5)
Cr(1)-C(9)-C(4)-C(5)	46.4(4)
C(8)-C(9)-C(4)-Cr(1)	-56.0(4)
C(10)-C(9)-C(4)-Cr(1)	128.0(5)
C(2)-Cr(1)-C(4)-N(1)	86.9(6)
C(1)-Cr(1)-C(4)-N(1)	-81.7(6)
C(3)-Cr(1)-C(4)-N(1)	-0.5(6)
C(8)-Cr(1)-C(4)-N(1)	143.5(6)
C(6)-Cr(1)-C(4)-N(1)	-141.6(6)
C(7)-Cr(1)-C(4)-N(1)	-179.4(6)
C(5)-Cr(1)-C(4)-N(1)	-110.7(7)
C(9)-Cr(1)-C(4)-N(1)	112.5(7)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-162.4(4)

C(1)-Cr(1)-C(4)-C(5)	29.0(5)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(5)	110.2(4)
C(8)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-105.8(4)
C(6)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-30.9(4)
C(7)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-68.8(4)
C(9)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-136.8(5)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(9)	-25.6(5)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(9)	165.8(4)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(9)	-113.0(4)
C(8)-Cr(1)-C(4)-C(9)	31.0(4)
C(6)-Cr(1)-C(4)-C(9)	105.9(4)
C(7)-Cr(1)-C(4)-C(9)	68.0(4)
C(5)-Cr(1)-C(4)-C(9)	136.8(5)
C(5)-C(4)-N(1)-C(12)	-178.6(5)
C(9)-C(4)-N(1)-C(12)	-3.8(8)
Cr(1)-C(4)-N(1)-C(12)	-92.3(7)
C(4)-N(1)-C(12)-C(11)	31.9(8)
C(10)-C(11)-C(12)-N(1)	-55.0(7)

---

Table 1. Crystal data and structure refinement for (2).

Identification code	CL389	
Empirical formula	$C_{12}H_{11}MoNO_3$	
Formula weight	313.16	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 12.4326(13) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 12.6218(13) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 15.1165(15) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2372.1(4) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.754 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.100 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1248	
Crystal size	0.24 x 0.14 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.67 to 26.99°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	11959	
Independent reflections	2582 [R(int) = 0.0344]	
Completeness to theta = 26.99°	99.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2582 / 0 / 154	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.857	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0335, wR <sub>2</sub> = 0.0850	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0616, wR <sub>2</sub> = 0.1032	
Largest diff. peak and hole	0.585 and -0.239 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cl389.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mo(1)	822(1)	649(1)	7453(1)	43(1)
C(11)	1735(3)	1867(4)	7702(3)	50(1)
C(10)	-252(3)	1189(3)	8263(3)	50(1)
C(12)	1429(3)	-3(3)	8505(3)	54(1)
C(5)	1207(3)	929(3)	5839(2)	49(1)
O(1)	-897(2)	1491(3)	8749(2)	79(1)
C(4)	114(3)	1130(4)	6004(3)	57(1)
N(1)	1809(3)	1666(3)	5404(2)	64(1)
O(3)	1773(3)	-364(3)	9147(3)	85(1)
O(2)	2281(3)	2584(3)	7817(2)	75(1)
C(3)	-362(4)	2186(4)	5715(3)	73(2)
C(2)	501(4)	3027(4)	5681(3)	70(1)
C(1)	1421(4)	2670(4)	5111(3)	69(1)
C(8)	-71(6)	-640(5)	6599(3)	86(2)
C(6)	1697(4)	-1(4)	6138(3)	63(1)
C(7)	1051(6)	-814(4)	6508(4)	85(2)
C(9)	-493(4)	344(5)	6366(3)	77(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for cl389.

Mo(1)-C(10)	1.936(4)	C(5)-N(1)	1.363(5)
Mo(1)-C(12)	1.943(5)	C(5)-C(6)	1.397(6)
Mo(1)-C(11)	1.947(4)	C(5)-C(4)	1.406(6)
Mo(1)-C(9)	2.350(5)	C(4)-C(9)	1.362(7)
Mo(1)-C(7)	2.351(5)	C(4)-C(3)	1.522(7)
Mo(1)-C(8)	2.355(5)	N(1)-C(1)	1.426(5)
Mo(1)-C(6)	2.409(4)	C(3)-C(2)	1.509(7)
Mo(1)-C(4)	2.438(4)	C(2)-C(1)	1.502(6)
Mo(1)-C(5)	2.511(4)	C(8)-C(9)	1.393(8)
C(11)-O(2)	1.145(5)	C(8)-C(7)	1.418(8)
C(10)-O(1)	1.153(5)	C(6)-C(7)	1.419(8)
C(12)-O(3)	1.155(5)		
C(10)-Mo(1)-C(12)	84.24(17)	C(10)-Mo(1)-C(4)	103.34(15)
C(10)-Mo(1)-C(11)	90.12(17)	C(12)-Mo(1)-C(4)	168.88(17)
C(12)-Mo(1)-C(11)	87.15(17)	C(11)-Mo(1)-C(4)	100.80(17)
C(10)-Mo(1)-C(9)	91.12(19)	C(9)-Mo(1)-C(4)	32.98(17)
C(12)-Mo(1)-C(9)	140.6(2)	C(7)-Mo(1)-C(4)	72.17(18)
C(11)-Mo(1)-C(9)	132.1(2)	C(8)-Mo(1)-C(4)	60.62(19)
C(10)-Mo(1)-C(7)	138.1(2)	C(6)-Mo(1)-C(4)	60.44(16)
C(12)-Mo(1)-C(7)	96.7(2)	C(10)-Mo(1)-C(5)	134.12(15)
C(11)-Mo(1)-C(7)	131.8(2)	C(12)-Mo(1)-C(5)	141.34(16)
C(9)-Mo(1)-C(7)	62.0(2)	C(11)-Mo(1)-C(5)	88.01(15)
C(10)-Mo(1)-C(8)	105.3(2)	C(9)-Mo(1)-C(5)	58.44(17)
C(12)-Mo(1)-C(8)	109.8(2)	C(7)-Mo(1)-C(5)	59.85(17)
C(11)-Mo(1)-C(8)	157.81(17)	C(8)-Mo(1)-C(5)	69.81(16)
C(9)-Mo(1)-C(8)	34.4(2)	C(6)-Mo(1)-C(5)	32.91(14)
C(7)-Mo(1)-C(8)	35.1(2)	C(4)-Mo(1)-C(5)	32.96(13)
C(10)-Mo(1)-C(6)	162.32(16)	O(2)-C(11)-Mo(1)	177.6(4)
C(12)-Mo(1)-C(6)	110.86(18)	O(1)-C(10)-Mo(1)	178.7(4)
C(11)-Mo(1)-C(6)	99.49(17)	O(3)-C(12)-Mo(1)	177.7(4)
C(9)-Mo(1)-C(6)	71.42(19)	N(1)-C(5)-C(6)	119.4(4)
C(7)-Mo(1)-C(6)	34.65(19)	N(1)-C(5)-C(4)	119.6(4)
C(8)-Mo(1)-C(6)	61.7(2)	C(6)-C(5)-C(4)	121.0(4)



N(1)-C(5)-Mo(1)	132.1(3)	C(9)-C(8)-C(7)	118.9(5)
C(6)-C(5)-Mo(1)	69.6(2)	C(9)-C(8)-Mo(1)	72.5(3)
C(4)-C(5)-Mo(1)	70.7(2)	C(7)-C(8)-Mo(1)	72.3(3)
C(9)-C(4)-C(5)	118.4(5)	C(5)-C(6)-C(7)	119.3(5)
C(9)-C(4)-C(3)	122.6(5)	C(5)-C(6)-Mo(1)	77.5(2)
C(5)-C(4)-C(3)	118.9(4)	C(7)-C(6)-Mo(1)	70.4(3)
C(9)-C(4)-Mo(1)	70.0(3)	C(8)-C(7)-C(6)	118.9(5)
C(5)-C(4)-Mo(1)	76.4(2)	C(8)-C(7)-Mo(1)	72.6(3)
C(3)-C(4)-Mo(1)	128.1(3)	C(6)-C(7)-Mo(1)	74.9(3)
C(5)-N(1)-C(1)	124.8(4)	C(4)-C(9)-C(8)	122.9(5)
C(2)-C(3)-C(4)	110.5(4)	C(4)-C(9)-Mo(1)	77.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)	110.5(4)	C(8)-C(9)-Mo(1)	73.0(3)
N(1)-C(1)-C(2)	110.2(4)		

---

Table 1. Crystal data and structure refinement for 02mmd037. (5)

Identification code	02mmd037
Empirical formula	C14 H11 Cr N O5
Formula weight	325.24
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pnma
Unit cell dimensions	a = 13.824(1) Å    alpha = 90 deg. b = 7.974(1) Å    beta = 90 deg. c = 12.665(1) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1396.1(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.547 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.839 mm <sup>-1</sup>
F(000)	664
Crystal size	0.312 x 0.090 x 0.078 mm
Theta range for data collection	2.18 to 24.97 deg.
Index ranges	-16<=h<=16, -9<=k<=9, -15<=l<=14
Reflections collected	10850
Independent reflections	1323 [R(int) = 0.0571]
Absorption correction	Analytical: face-indexed
Max. and min. transmission	0.9405 and 0.8581
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1323 / 0 / 124
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0706, wR2 = 0.1544
R indices (all data)	R1 = 0.0889, wR2 = 0.1643
Largest diff. peak and hole	1.522 and -0.244 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 02mm037.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cr(1)	1662(1)	2500	4847(1)	41(1)
O(1)	-491(3)	2500	5050(4)	79(2)
O(2)	1379(2)	-146(5)	3144(3)	76(1)
O(3)	1611(3)	-162(5)	6552(3)	80(1)
C(1)	3794(4)	2500	5626(5)	57(2)
N(2)	3247(5)	2089(8)	4790(6)	44(2)
C(3)	3666(5)	2871(16)	3748(6)	51(4)
C(4)	4702(4)	2500	3516(5)	69(2)
C(5)	6331(4)	2500	4371(6)	56(2)
C(6)	6894(4)	2500	5260(5)	54(2)
C(7)	6480(4)	2500	6248(6)	60(2)
C(8)	5469(4)	2500	6365(5)	58(2)
C(9)	4914(4)	2500	5481(5)	45(1)
C(10)	5308(4)	2500	4472(5)	45(1)
C(11)	337(5)	2500	4956(4)	47(2)
C(12)	1531(3)	831(6)	3778(3)	50(1)
C(13)	1674(3)	807(6)	5900(3)	52(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [deg] for O2mmd037.

---

Cr(1)-C(11)	1.837(6)
Cr(1)-C(13)#1	1.898(5)
Cr(1)-C(13)	1.898(5)
Cr(1)-C(12)	1.906(5)
Cr(1)-C(12)#1	1.906(5)
Cr(1)-N(2)	2.222(7)
Cr(1)-N(2)#1	2.222(7)
O(1)-C(11)	1.152(7)
O(2)-C(12)	1.139(5)
O(3)-C(13)	1.134(5)
C(1)-N(2)	1.434(9)
C(1)-N(2)#1	1.434(9)
C(1)-C(9)	1.559(8)
C(1)-H(1A)	0.9600
N(2)-C(3)	1.477(11)
N(2)-H(2A)	0.81(11)
C(3)-C(4)	1.491(8)
C(3)-H(3A)	0.9700
C(3)-H(3B)	0.9700
C(4)-C(10)	1.473(8)
C(4)-C(3)#1	1.491(8)
C(4)-H(4A)	0.9600
C(5)-C(6)	1.369(10)
C(5)-C(10)	1.420(8)
C(5)-H(5)	0.9300
C(6)-C(7)	1.375(9)
C(6)-H(6)	0.9300
C(7)-C(8)	1.407(8)
C(7)-H(7)	0.9300
C(8)-C(9)	1.358(8)
C(8)-H(8)	0.9300
C(9)-C(10)	1.389(8)
C(11)-Cr(1)-C(13)#1	87.45(17)
C(11)-Cr(1)-C(13)	87.45(17)
C(13)#1-Cr(1)-C(13)	90.7(3)
C(11)-Cr(1)-C(12)	87.62(16)
C(13)#1-Cr(1)-C(12)	174.95(17)
C(13)-Cr(1)-C(12)	90.18(19)
C(11)-Cr(1)-C(12)#1	87.62(16)
C(13)#1-Cr(1)-C(12)#1	90.18(19)
C(13)-Cr(1)-C(12)#1	174.95(17)
C(12)-Cr(1)-C(12)#1	88.5(3)
C(11)-Cr(1)-N(2)	171.50(16)
C(13)#1-Cr(1)-N(2)	98.9(2)
C(13)-Cr(1)-N(2)	86.9(2)
C(12)-Cr(1)-N(2)	86.1(2)
C(12)#1-Cr(1)-N(2)	97.9(2)
C(11)-Cr(1)-N(2)#1	171.50(16)
C(13)#1-Cr(1)-N(2)#1	86.9(2)
C(13)-Cr(1)-N(2)#1	98.9(2)
C(12)-Cr(1)-N(2)#1	97.9(2)
C(12)#1-Cr(1)-N(2)#1	86.1(2)

N(2)-Cr(1)-N(2)#1	17.0(3)
N(2)-C(1)-N(2)#1	26.4(5)
N(2)-C(1)-C(9)	115.3(6)
N(2)#1-C(1)-C(9)	115.3(6)
N(2)-C(1)-H(1A)	108.5
N(2)#1-C(1)-H(1A)	128.1
C(9)-C(1)-H(1A)	108.1
C(1)-N(2)-C(3)	111.4(6)
C(1)-N(2)-Cr(1)	114.7(5)
C(3)-N(2)-Cr(1)	113.1(5)
C(1)-N(2)-H(2A)	85(6)
C(3)-N(2)-H(2A)	121(6)
Cr(1)-N(2)-H(2A)	109(6)
N(2)-C(3)-C(4)	117.0(7)
N(2)-C(3)-H(3A)	108.1
C(4)-C(3)-H(3A)	108.0
N(2)-C(3)-H(3B)	108.0
C(4)-C(3)-H(3B)	108.0
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.3
C(10)-C(4)-C(3)#1	112.6(5)
C(10)-C(4)-C(3)	112.6(5)
C(3)#1-C(4)-C(3)	22.9(10)
C(10)-C(4)-H(4A)	108.8
C(3)#1-C(4)-H(4A)	123.7
C(3)-C(4)-H(4A)	105.1
C(6)-C(5)-C(10)	119.4(7)
C(6)-C(5)-H(5)	120.3
C(10)-C(5)-H(5)	120.3
C(5)-C(6)-C(7)	120.8(6)
C(5)-C(6)-H(6)	119.6
C(7)-C(6)-H(6)	119.6
C(6)-C(7)-C(8)	120.6(6)
C(6)-C(7)-H(7)	119.7
C(8)-C(7)-H(7)	119.7
C(9)-C(8)-C(7)	118.3(6)
C(9)-C(8)-H(8)	120.9
C(7)-C(8)-H(8)	120.8
C(8)-C(9)-C(10)	122.5(6)
C(8)-C(9)-C(1)	117.6(5)
C(10)-C(9)-C(1)	119.9(5)
C(9)-C(10)-C(5)	118.3(6)
C(9)-C(10)-C(4)	122.2(5)
C(5)-C(10)-C(4)	119.5(6)
O(1)-C(11)-Cr(1)	178.3(5)
O(2)-C(12)-Cr(1)	174.8(4)
O(3)-C(13)-Cr(1)	174.6(4)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:  
#1 x, -y+1/2, z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 02mmd037. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cr(1)	29(1)	49(1)	43(1)	0	0(1)	0
O(1)	33(3)	95(4)	108(5)	0	6(2)	0
O(2)	89(3)	69(2)	69(2)	-14(2)	-2(2)	1(2)
O(3)	113(3)	70(2)	57(2)	14(2)	-6(2)	0(2)
C(1)	43(3)	80(5)	47(4)	0	0(3)	0
N(2)	40(3)	31(6)	61(4)	3(3)	-3(3)	2(3)
C(3)	36(4)	63(13)	54(5)	8(4)	11(3)	3(4)
C(4)	58(4)	99(6)	50(4)	0	7(3)	0
C(5)	43(3)	53(4)	73(5)	0	-1(3)	0
C(6)	29(3)	42(3)	92(5)	0	0(3)	0
C(7)	46(4)	52(4)	82(5)	0	-6(3)	0
C(8)	50(4)	58(4)	64(4)	0	-6(3)	0
C(9)	48(3)	38(3)	51(3)	0	0(3)	0
C(10)	43(3)	39(3)	52(3)	0	-1(3)	0
C(11)	42(4)	47(4)	52(4)	0	1(3)	0
C(12)	46(3)	52(3)	50(3)	2(2)	3(2)	3(2)
C(13)	51(2)	58(3)	47(3)	-5(2)	-6(2)	3(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 02mm037.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3636	1709	6171	68
H(2A)	3370(60)	1130(150)	4860(60)	53
H(3A)	3596	4077	3813	61
H(3B)	3285	2523	3143	61
H(4A)	4911	3392	3061	83
H(5)	6617	2500	3706	68
H(6)	7564	2500	5196	65
H(7)	6873	2500	6844	72
H(8)	5187	2500	7032	69

Table 1. Crystal data and structure refinement for **1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-pentacarbonyl-tungsten (7)**

Identification code	R2082 (Solved by: R. A. Toscano)	
Empirical formula	$C_{14}H_{11}N O_5 W$	
Formula weight	457.09	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pnma	
Unit cell dimensions	$a = 14.006(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.003(1)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 12.792(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1433.9(4)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	2.117 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	8.076 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	864	
Crystal size / colour / shape	0.250 x 0.024 x 0.022 mm <sup>3</sup> / yellow / needle	
Theta range for data collection	2.16 to 25.07°	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$ , $-9 \leq k \leq 9$ , $-15 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	11348	
Independent reflections	1374 [R(int) = 0.1088]	
Completeness to theta = 25.07°	99.9 %	
Measurement device	Bruker Smart Apex CCD diffractometer	
Absorption correction	Analytical: face-indexed	
Max. and min. transmission	0.8457 and 0.3944	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1374 / 0 / 121	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.924	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0744, wR2 = 0.1771	
R indices (all data)	R1 = 0.1132, wR2 = 0.1940	
Largest diff. peak and hole	4.310 (0.81 Å from W1) and -0.677 e.Å <sup>-3</sup>	



Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-pentacarbonyl-tungsten**.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1)	1656(1)	2500	4903(1)	53(1)
O(1)	-536(10)	2500	5033(12)	58(5)
O(2)	1408(9)	-246(17)	3141(9)	68(4)
O(3)	1551(10)	-261(18)	6644(9)	70(4)
C(1)	3800(17)	2500	5640(20)	53(7)
N(2)	3299(16)	2100(20)	4765(17)	38(7)
C(3)	3714(19)	2830(140)	3800(20)	60(30)
C(4)	4760(19)	2500	3560(19)	68(8)
C(5)	6385(17)	2500	4390(30)	55(7)
C(6)	6897(13)	2500	5215(19)	43(7)
C(7)	6480(16)	2500	6200(20)	60(7)
C(8)	5453(19)	2500	6390(19)	58(7)
C(9)	4980(20)	2500	5509(14)	41(5)
C(10)	5287(17)	2500	4510(17)	42(6)
C(11)	249(13)	2500	4995(14)	31(4)
C(12)	1531(11)	738(19)	3748(11)	40(4)
C(13)	1629(12)	710(20)	6038(12)	46(4)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-pentacarbonyl-tungsten.

W(1)-C(11)	1.974(19)	C(3)-H(3A)	0.9700
W(1)-C(13)#1	2.041(17)	C(3)-H(3B)	0.9700
W(1)-C(13)	2.041(17)	C(4)-C(10)	1.42(3)
W(1)-C(12)	2.050(16)	C(4)-H(4A)	0.9665
W(1)-C(12)#1	2.050(16)	C(5)-C(6)	1.28(4)
W(1)-N(2)	2.33(2)	C(5)-C(10)	1.55(3)
O(1)-C(11)	1.10(2)	C(5)-H(5)	0.9300
O(2)-C(12)	1.120(18)	C(6)-C(7)	1.39(3)
O(3)-C(13)	1.102(19)	C(6)-H(6)	0.9300
C(1)-N(2)	1.36(3)	C(7)-C(8)	1.46(3)
C(1)-C(9)	1.66(4)	C(7)-H(7)	0.9300
C(1)-H(1A)	0.9672	C(8)-C(9)	1.31(3)
N(2)-C(3)	1.48(5)	C(8)-H(8)	0.9300
N(2)-H(2A)	0.9034	C(9)-C(10)	1.35(3)
C(3)-C(4)	1.52(4)		
C(11)-W(1)-C(13)#1	86.5(6)	C(1)-N(2)-C(3)	113(3)
C(11)-W(1)-C(13)	86.5(6)	C(1)-N(2)-W(1)	114.5(17)
C(13)#1-W(1)-C(13)	89.3(8)	C(3)-N(2)-W(1)	113(2)
C(11)-W(1)-C(12)	87.6(6)	C(1)-N(2)-H(2A)	106.0
C(13)#1-W(1)-C(12)	173.9(6)	C(3)-N(2)-H(2A)	103.8
C(13)-W(1)-C(12)	91.6(6)	W(1)-N(2)-H(2A)	105.1
C(11)-W(1)-C(12)#1	87.6(6)	N(2)-C(3)-C(4)	119(4)
C(13)#1-W(1)-C(12)#1	91.6(6)	N(2)-C(3)-H(3A)	107.7
C(13)-W(1)-C(12)#1	173.9(6)	C(4)-C(3)-H(3A)	107.5
C(12)-W(1)-C(12)#1	86.9(8)	N(2)-C(3)-H(3B)	107.7
C(11)-W(1)-N(2)	172.0(5)	C(4)-C(3)-H(3B)	107.7
C(13)#1-W(1)-N(2)	99.8(7)	H(3A)-C(3)-H(3B)	107.1
C(13)-W(1)-N(2)	88.6(7)	C(10)-C(4)-C(3)	109(2)
C(12)-W(1)-N(2)	86.3(7)	C(10)-C(4)-H(4A)	110.9
C(12)#1-W(1)-N(2)	97.2(7)	C(3)-C(4)-H(4A)	106.7
N(2)-C(1)-C(9)	116(2)	C(6)-C(5)-C(10)	118(3)
N(2)-C(1)-H(1A)	108.7	C(6)-C(5)-H(5)	120.6
C(9)-C(1)-H(1A)	107.5	C(10)-C(5)-H(5)	121.2

C(5)-C(6)-C(7)	121(2)	C(8)-C(9)-C(10)	131(3)
C(5)-C(6)-H(6)	119.4	C(8)-C(9)-C(1)	115(2)
C(7)-C(6)-H(6)	119.5	C(10)-C(9)-C(1)	114.4(19)
C(6)-C(7)-C(8)	124(2)	C(9)-C(10)-C(5)	114(2)
C(6)-C(7)-H(7)	117.9	C(9)-C(10)-C(4)	130(2)
C(8)-C(7)-H(7)	117.7	C(5)-C(10)-C(4)	115(2)
C(9)-C(8)-C(7)	111(2)	O(1)-C(11)-W(1)	179.1(19)
C(9)-C(8)-H(8)	124.3	O(2)-C(12)-W(1)	175.7(14)
C(7)-C(8)-H(8)	124.8	O(3)-C(13)-W(1)	175.4(17)

---

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 x,-y+1/2,z

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-pentacarbonyl-tungsten. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$$

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
W(1)	35(1)	56(1)	67(1)	0	0(1)	0
O(1)	13(8)	69(12)	91(14)	0	-5(8)	0
O(2)	86(10)	60(9)	58(7)	-14(7)	10(6)	7(7)
O(3)	91(10)	72(9)	48(7)	16(7)	-17(7)	-2(9)
C(1)	38(15)	70(18)	49(16)	0	14(12)	0
N(2)	25(11)	20(20)	70(15)	-10(10)	-18(12)	9(10)
C(3)	16(13)	90(90)	70(18)	0(20)	18(12)	-20(20)
C(4)	40(18)	90(20)	74(17)	0	9(13)	0
C(5)	33(15)	39(14)	90(20)	0	4(14)	0
C(6)	1(9)	22(10)	110(20)	0	-1(10)	0
C(7)	21(14)	52(16)	110(20)	0	1(12)	0
C(8)	60(19)	63(18)	51(15)	0	-14(12)	0
C(9)	86(17)	23(11)	15(9)	0	7(12)	0
C(10)	62(17)	18(11)	48(12)	0	-16(11)	0
C(11)	18(11)	26(10)	49(12)	0	1(9)	0
C(12)	43(10)	33(8)	43(8)	4(7)	7(7)	7(8)
C(13)	45(10)	55(10)	38(8)	-9(8)	-14(8)	16(10)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for 1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline-pentacarbonyl-tungsten.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3642	1709	6184	63
H(2A)	3374	986	4677	46
H(3A)	3624	4027	3832	71
H(3B)	3342	2421	3212	71
H(4A)	4970	3392	3105	81
H(5)	6666	2500	3728	66
H(6)	7559	2500	5156	51
H(7)	6883	2500	6779	72
H(8)	5172	2500	7048	70

Table 1. Crystal data and structure refinement for (10).

Identification code	c1337	
Empirical formula	$C_{14}H_{21}CrNO_3Si_2$	
Formula weight	359.50	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 7.5739(8) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 22.831(2) Å	$\beta = 97.580(2)^\circ$ .
	c = 10.2516(10) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	1757.2(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.359 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.795 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	752	
Crystal size	0.28 x 0.14 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.78 to 27.03°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -26 ≤ k ≤ 29, -10 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	7567	
Independent reflections	3656 [R(int) = 0.0172]	
Completeness to theta = 27.03°	95.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3656 / 0 / 274	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0282, wR <sub>2</sub> = 0.0708	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0305, wR <sub>2</sub> = 0.0719	
Largest diff. peak and hole	0.403 and -0.327 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cI337.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr(1)	2487(1)	1261(1)	4660(1)	12(1)
Si(2)	3714(1)	2758(1)	3873(1)	13(1)
Si(1)	3279(1)	596(1)	1435(1)	15(1)
O(3)	3733(2)	1885(1)	7190(1)	26(1)
O(1)	6051(2)	662(1)	5173(1)	32(1)
N(1)	3082(2)	1647(1)	2817(1)	13(1)
O(2)	998(2)	348(1)	6323(1)	30(1)
C(14)	3242(2)	1653(1)	6210(2)	18(1)
C(4)	624(2)	1975(1)	3945(2)	16(1)
C(11)	2730(3)	3187(1)	5144(2)	25(1)
C(12)	4682(2)	883(1)	4945(2)	19(1)
C(8)	2302(3)	-147(1)	1590(2)	24(1)
C(6)	2749(3)	877(1)	-279(2)	23(1)
C(5)	2312(2)	2071(1)	3506(2)	14(1)
C(1)	2187(2)	1119(1)	2518(2)	14(1)
C(13)	1568(2)	695(1)	5682(2)	19(1)
C(9)	6031(2)	2516(1)	4447(2)	25(1)
C(7)	5730(2)	605(1)	1924(2)	22(1)
C(10)	3667(3)	3201(1)	2346(2)	21(1)
C(2)	535(2)	1010(1)	2965(2)	16(1)
C(3)	-258(2)	1441(1)	3695(2)	17(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for cf337.

Cr(1)-C(14)	1.8478(17)	Si(1)-C(7)	1.8583(19)
Cr(1)-C(13)	1.8552(17)	Si(1)-C(6)	1.8634(18)
Cr(1)-C(12)	1.8619(17)	Si(1)-C(8)	1.8661(18)
Cr(1)-N(1)	2.1850(13)	Si(1)-C(1)	1.8939(16)
Cr(1)-C(5)	2.1910(15)	O(3)-C(14)	1.153(2)
Cr(1)-C(1)	2.2011(16)	O(1)-C(12)	1.149(2)
Cr(1)-C(2)	2.2036(16)	N(1)-C(5)	1.373(2)
Cr(1)-C(4)	2.2164(16)	N(1)-C(1)	1.3972(19)
Cr(1)-C(3)	2.2200(17)	O(2)-C(13)	1.149(2)
Si(2)-C(9)	1.8597(19)	C(4)-C(3)	1.397(2)
Si(2)-C(10)	1.8606(18)	C(4)-C(5)	1.427(2)
Si(2)-C(11)	1.8617(19)	C(1)-C(2)	1.410(2)
Si(2)-C(5)	1.9024(16)	C(2)-C(3)	1.417(2)
C(14)-Cr(1)-C(13)	87.07(7)	C(1)-Cr(1)-C(2)	37.33(6)
C(14)-Cr(1)-C(12)	85.49(7)	C(14)-Cr(1)-C(4)	92.24(7)
C(13)-Cr(1)-C(12)	89.02(7)	C(13)-Cr(1)-C(4)	115.38(7)
C(14)-Cr(1)-N(1)	118.15(6)	C(12)-Cr(1)-C(4)	155.38(7)
C(13)-Cr(1)-N(1)	154.77(6)	N(1)-Cr(1)-C(4)	67.17(5)
C(12)-Cr(1)-N(1)	92.34(6)	C(5)-Cr(1)-C(4)	37.77(6)
C(14)-Cr(1)-C(5)	92.55(6)	C(1)-Cr(1)-C(4)	78.50(6)
C(13)-Cr(1)-C(5)	153.15(7)	C(2)-Cr(1)-C(4)	66.36(6)
C(12)-Cr(1)-C(5)	117.74(7)	C(14)-Cr(1)-C(3)	117.31(7)
N(1)-Cr(1)-C(5)	36.58(5)	C(13)-Cr(1)-C(3)	88.94(7)
C(14)-Cr(1)-C(1)	155.29(7)	C(12)-Cr(1)-C(3)	156.96(7)
C(13)-Cr(1)-C(1)	117.63(7)	N(1)-Cr(1)-C(3)	80.07(6)
C(12)-Cr(1)-C(1)	93.49(6)	C(5)-Cr(1)-C(3)	67.43(6)
N(1)-Cr(1)-C(1)	37.15(5)	C(1)-Cr(1)-C(3)	67.36(6)
C(5)-Cr(1)-C(1)	66.09(6)	C(2)-Cr(1)-C(3)	37.38(6)
C(14)-Cr(1)-C(2)	154.63(7)	C(4)-Cr(1)-C(3)	36.72(6)
C(13)-Cr(1)-C(2)	90.08(7)	C(9)-Si(2)-C(10)	109.85(9)
C(12)-Cr(1)-C(2)	119.69(7)	C(9)-Si(2)-C(11)	112.52(10)
N(1)-Cr(1)-C(2)	67.46(5)	C(10)-Si(2)-C(11)	109.74(9)
C(5)-Cr(1)-C(2)	78.89(6)	C(9)-Si(2)-C(5)	107.28(8)



C(10)-Si(2)-C(5)	109.47(8)	C(4)-C(5)-Si(2)	124.37(12)
C(11)-Si(2)-C(5)	107.89(8)	N(1)-C(5)-Cr(1)	71.47(8)
C(7)-Si(1)-C(6)	109.50(9)	C(4)-C(5)-Cr(1)	72.08(9)
C(7)-Si(1)-C(8)	112.36(9)	Si(2)-C(5)-Cr(1)	126.61(8)
C(6)-Si(1)-C(8)	110.78(9)	N(1)-C(1)-C(2)	120.50(14)
C(7)-Si(1)-C(1)	109.44(8)	N(1)-C(1)-Si(1)	115.83(11)
C(6)-Si(1)-C(1)	106.25(8)	C(2)-C(1)-Si(1)	123.61(12)
C(8)-Si(1)-C(1)	108.32(8)	N(1)-C(1)-Cr(1)	70.80(8)
C(5)-N(1)-C(1)	119.63(13)	C(2)-C(1)-Cr(1)	71.44(9)
C(5)-N(1)-Cr(1)	71.95(8)	Si(1)-C(1)-Cr(1)	133.00(8)
C(1)-N(1)-Cr(1)	72.05(8)	O(2)-C(13)-Cr(1)	179.42(16)
O(3)-C(14)-Cr(1)	178.24(15)	C(1)-C(2)-C(3)	120.28(15)
C(3)-C(4)-C(5)	120.23(15)	C(1)-C(2)-Cr(1)	71.24(9)
C(3)-C(4)-Cr(1)	71.78(9)	C(3)-C(2)-Cr(1)	71.94(9)
C(5)-C(4)-Cr(1)	70.15(9)	C(4)-C(3)-C(2)	118.50(15)
O(1)-C(12)-Cr(1)	176.94(15)	C(4)-C(3)-Cr(1)	71.50(9)
N(1)-C(5)-C(4)	120.80(14)	C(2)-C(3)-Cr(1)	70.68(9)
N(1)-C(5)-Si(2)	114.77(11)		

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cl337. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cr(1)	13(1)	11(1)	13(1)	1(1)	3(1)	0(1)
Si(2)	16(1)	10(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
Si(1)	20(1)	11(1)	13(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
O(3)	36(1)	27(1)	17(1)	-4(1)	3(1)	-4(1)
O(1)	26(1)	43(1)	25(1)	0(1)	0(1)	14(1)
N(1)	16(1)	11(1)	12(1)	1(1)	3(1)	0(1)
O(2)	36(1)	25(1)	29(1)	10(1)	8(1)	-7(1)
C(14)	19(1)	17(1)	19(1)	4(1)	6(1)	0(1)
C(4)	16(1)	14(1)	17(1)	1(1)	3(1)	4(1)
C(11)	33(1)	18(1)	24(1)	-6(1)	9(1)	-1(1)
C(12)	23(1)	21(1)	14(1)	0(1)	3(1)	2(1)
C(8)	37(1)	14(1)	23(1)	-2(1)	8(1)	-5(1)
C(6)	32(1)	20(1)	17(1)	1(1)	4(1)	3(1)
C(5)	17(1)	12(1)	12(1)	2(1)	2(1)	2(1)
C(1)	18(1)	12(1)	12(1)	0(1)	1(1)	0(1)
C(13)	20(1)	18(1)	20(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(9)	17(1)	20(1)	37(1)	5(1)	-1(1)	-3(1)
C(7)	22(1)	23(1)	20(1)	-2(1)	6(1)	3(1)
C(10)	26(1)	18(1)	20(1)	4(1)	2(1)	-5(1)
C(2)	16(1)	13(1)	17(1)	1(1)	0(1)	-3(1)
C(3)	13(1)	19(1)	20(1)	3(1)	3(1)	-1(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cI337.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	-1330(30)	1361(8)	4039(19)	17(5)
H(2)	0(20)	653(8)	2806(17)	10(4)
H(4)	130(20)	2273(8)	4420(18)	16(5)
H(10C)	2520(30)	3342(9)	2031(19)	23(5)
H(10A)	4400(30)	3527(11)	2510(20)	36(6)
H(7B)	6120(30)	1004(10)	2100(20)	29(5)
H(11A)	3390(30)	3522(11)	5340(20)	37(6)
H(11B)	2730(30)	2963(11)	5960(20)	43(6)
H(10B)	4120(30)	2986(10)	1650(20)	37(6)
H(6C)	3210(30)	1254(10)	-390(20)	32(6)
H(8B)	1110(30)	-166(10)	1240(20)	34(6)
H(7C)	6310(30)	469(10)	1240(20)	39(6)
H(11C)	1550(30)	3310(10)	4830(20)	36(6)
H(8C)	2420(30)	-262(10)	2420(20)	36(6)
H(7A)	6060(30)	373(10)	2670(20)	37(6)
H(8A)	2930(30)	-434(11)	1110(20)	46(7)
H(6B)	3230(30)	645(11)	-820(30)	47(7)
H(6A)	1560(40)	922(11)	-560(20)	45(7)
H(9B)	6810(40)	2833(13)	4540(30)	54(8)
H(9A)	6090(40)	2342(14)	5210(30)	67(9)
H(9C)	6400(50)	2245(16)	3910(40)	88(11)

Table 6. Torsion angles [°] for cl337.

C(14)-Cr(1)-N(1)-C(5)	-50.47(11)
C(13)-Cr(1)-N(1)-C(5)	130.73(16)
C(12)-Cr(1)-N(1)-C(5)	-136.60(10)
C(1)-Cr(1)-N(1)-C(5)	130.70(13)
C(2)-Cr(1)-N(1)-C(5)	102.08(10)
C(4)-Cr(1)-N(1)-C(5)	29.32(9)
C(3)-Cr(1)-N(1)-C(5)	65.30(9)
C(14)-Cr(1)-N(1)-C(1)	178.83(9)
C(13)-Cr(1)-N(1)-C(1)	0.03(18)
C(12)-Cr(1)-N(1)-C(1)	92.70(10)
C(5)-Cr(1)-N(1)-C(1)	-130.70(13)
C(2)-Cr(1)-N(1)-C(1)	-28.62(9)
C(4)-Cr(1)-N(1)-C(1)	-101.38(10)
C(3)-Cr(1)-N(1)-C(1)	-65.41(9)
C(13)-Cr(1)-C(14)-O(3)	50(5)
C(12)-Cr(1)-C(14)-O(3)	-39(5)
N(1)-Cr(1)-C(14)-O(3)	-130(5)
C(5)-Cr(1)-C(14)-O(3)	-157(5)
C(1)-Cr(1)-C(14)-O(3)	-128(5)
C(2)-Cr(1)-C(14)-O(3)	134(5)
C(4)-Cr(1)-C(14)-O(3)	165(5)
C(3)-Cr(1)-C(14)-O(3)	137(5)
C(14)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-135.70(11)
C(13)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-47.89(12)
C(12)-Cr(1)-C(4)-C(3)	140.26(16)
N(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	104.57(10)
C(5)-Cr(1)-C(4)-C(3)	133.02(14)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	67.40(10)
C(2)-Cr(1)-C(4)-C(3)	30.22(10)
C(14)-Cr(1)-C(4)-C(5)	91.28(10)
C(13)-Cr(1)-C(4)-C(5)	179.09(9)
C(12)-Cr(1)-C(4)-C(5)	7.2(2)
N(1)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-28.45(9)
C(1)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-65.62(9)

C(2)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-102.80(10)
C(3)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-133.02(14)
C(14)-Cr(1)-C(12)-O(1)	5(3)
C(13)-Cr(1)-C(12)-O(1)	-82(3)
N(1)-Cr(1)-C(12)-O(1)	123(3)
C(5)-Cr(1)-C(12)-O(1)	96(3)
C(1)-Cr(1)-C(12)-O(1)	160(3)
C(2)-Cr(1)-C(12)-O(1)	-172(3)
C(4)-Cr(1)-C(12)-O(1)	91(3)
C(3)-Cr(1)-C(12)-O(1)	-167(3)
C(1)-N(1)-C(5)-C(4)	1.4(2)
Cr(1)-N(1)-C(5)-C(4)	-54.71(13)
C(1)-N(1)-C(5)-Si(2)	178.62(11)
Cr(1)-N(1)-C(5)-Si(2)	122.55(10)
C(1)-N(1)-C(5)-Cr(1)	56.07(12)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	0.9(2)
Cr(1)-C(4)-C(5)-N(1)	54.43(13)
C(3)-C(4)-C(5)-Si(2)	-176.04(12)
Cr(1)-C(4)-C(5)-Si(2)	-122.56(12)
C(3)-C(4)-C(5)-Cr(1)	-53.49(14)
C(9)-Si(2)-C(5)-N(1)	-44.50(14)
C(10)-Si(2)-C(5)-N(1)	74.66(13)
C(11)-Si(2)-C(5)-N(1)	-165.96(12)
C(9)-Si(2)-C(5)-C(4)	132.65(14)
C(10)-Si(2)-C(5)-C(4)	-108.19(14)
C(11)-Si(2)-C(5)-C(4)	11.18(16)
C(9)-Si(2)-C(5)-Cr(1)	40.15(12)
C(10)-Si(2)-C(5)-Cr(1)	159.31(10)
C(11)-Si(2)-C(5)-Cr(1)	-81.31(11)
C(14)-Cr(1)-C(5)-N(1)	137.10(10)
C(13)-Cr(1)-C(5)-N(1)	-134.36(14)
C(12)-Cr(1)-C(5)-N(1)	50.86(11)
C(1)-Cr(1)-C(5)-N(1)	-30.05(8)
C(2)-Cr(1)-C(5)-N(1)	-66.98(9)
C(4)-Cr(1)-C(5)-N(1)	-132.54(13)
C(3)-Cr(1)-C(5)-N(1)	-104.29(10)

C(14)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-90.36(10)
C(13)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-1.82(19)
C(12)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-176.60(10)
N(1)-Cr(1)-C(5)-C(4)	132.54(13)
C(1)-Cr(1)-C(5)-C(4)	102.48(10)
C(2)-Cr(1)-C(5)-C(4)	65.56(10)
C(3)-Cr(1)-C(5)-C(4)	28.25(9)
C(14)-Cr(1)-C(5)-Si(2)	29.56(11)
C(13)-Cr(1)-C(5)-Si(2)	118.10(15)
C(12)-Cr(1)-C(5)-Si(2)	-56.68(12)
N(1)-Cr(1)-C(5)-Si(2)	-107.54(13)
C(1)-Cr(1)-C(5)-Si(2)	-137.60(11)
C(2)-Cr(1)-C(5)-Si(2)	-174.52(11)
C(4)-Cr(1)-C(5)-Si(2)	119.92(14)
C(3)-Cr(1)-C(5)-Si(2)	148.17(11)
C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-2.6(2)
Cr(1)-N(1)-C(1)-C(2)	53.38(13)
C(5)-N(1)-C(1)-Si(1)	174.66(11)
Cr(1)-N(1)-C(1)-Si(1)	-129.33(10)
C(5)-N(1)-C(1)-Cr(1)	-56.02(12)
C(7)-Si(1)-C(1)-N(1)	39.74(14)
C(6)-Si(1)-C(1)-N(1)	-78.40(13)
C(8)-Si(1)-C(1)-N(1)	162.55(12)
C(7)-Si(1)-C(1)-C(2)	-143.07(14)
C(6)-Si(1)-C(1)-C(2)	98.80(15)
C(8)-Si(1)-C(1)-C(2)	-20.26(16)
C(7)-Si(1)-C(1)-Cr(1)	-47.50(13)
C(6)-Si(1)-C(1)-Cr(1)	-165.63(11)
C(8)-Si(1)-C(1)-Cr(1)	75.31(13)
C(14)-Cr(1)-C(1)-N(1)	-2.5(2)
C(13)-Cr(1)-C(1)-N(1)	-179.99(9)
C(12)-Cr(1)-C(1)-N(1)	-89.26(9)
C(5)-Cr(1)-C(1)-N(1)	29.62(8)
C(2)-Cr(1)-C(1)-N(1)	133.15(13)
C(4)-Cr(1)-C(1)-N(1)	67.23(9)
C(3)-Cr(1)-C(1)-N(1)	103.96(9)

C(14)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-135.62(16)
C(13)-Cr(1)-C(1)-C(2)	46.86(11)
C(12)-Cr(1)-C(1)-C(2)	137.58(10)
N(1)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-133.15(13)
C(5)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-103.54(10)
C(4)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-65.92(9)
C(3)-Cr(1)-C(1)-C(2)	-29.19(9)
C(14)-Cr(1)-C(1)-Si(1)	105.35(17)
C(13)-Cr(1)-C(1)-Si(1)	-72.16(13)
C(12)-Cr(1)-C(1)-Si(1)	18.56(12)
N(1)-Cr(1)-C(1)-Si(1)	107.82(14)
C(5)-Cr(1)-C(1)-Si(1)	137.44(13)
C(2)-Cr(1)-C(1)-Si(1)	-119.03(15)
C(4)-Cr(1)-C(1)-Si(1)	175.05(12)
C(3)-Cr(1)-C(1)-Si(1)	-148.22(13)
C(14)-Cr(1)-C(13)-O(2)	21(17)
C(12)-Cr(1)-C(13)-O(2)	107(17)
N(1)-Cr(1)-C(13)-O(2)	-160(100)
C(5)-Cr(1)-C(13)-O(2)	-69(17)
C(1)-Cr(1)-C(13)-O(2)	-160(100)
C(2)-Cr(1)-C(13)-O(2)	-134(17)
C(4)-Cr(1)-C(13)-O(2)	-70(17)
C(3)-Cr(1)-C(13)-O(2)	-96(17)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	1.6(2)
Si(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-175.44(12)
Cr(1)-C(1)-C(2)-C(3)	54.73(14)
N(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	-53.09(13)
Si(1)-C(1)-C(2)-Cr(1)	129.84(12)
C(14)-Cr(1)-C(2)-C(1)	136.97(15)
C(13)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-139.72(10)
C(12)-Cr(1)-C(2)-C(1)	-50.81(11)
N(1)-Cr(1)-C(2)-C(1)	28.49(8)
C(5)-Cr(1)-C(2)-C(1)	64.92(9)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(1)	102.42(10)
C(3)-Cr(1)-C(2)-C(1)	132.14(14)
C(14)-Cr(1)-C(2)-C(3)	4.8(2)

C(13)-Cr(1)-C(2)-C(3)	88.14(10)
C(12)-Cr(1)-C(2)-C(3)	177.06(10)
N(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-103.65(10)
C(5)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-67.22(10)
C(1)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-132.14(14)
C(4)-Cr(1)-C(2)-C(3)	-29.72(9)
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	-1.9(2)
Cr(1)-C(4)-C(3)-C(2)	-54.65(13)
C(5)-C(4)-C(3)-Cr(1)	52.74(14)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.7(2)
Cr(1)-C(2)-C(3)-C(4)	55.05(14)
C(1)-C(2)-C(3)-Cr(1)	-54.40(13)
C(14)-Cr(1)-C(3)-C(4)	51.76(12)
C(13)-Cr(1)-C(3)-C(4)	137.91(11)
C(12)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-137.11(17)
N(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-64.90(10)
C(5)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-29.01(9)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-101.41(10)
C(2)-Cr(1)-C(3)-C(4)	-130.57(14)
C(14)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-177.67(9)
C(13)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-91.52(10)
C(12)-Cr(1)-C(3)-C(2)	-6.5(2)
N(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	65.67(9)
C(5)-Cr(1)-C(3)-C(2)	101.56(10)
C(1)-Cr(1)-C(3)-C(2)	29.16(9)
C(4)-Cr(1)-C(3)-C(2)	130.57(14)

---



Table 1. Crystal data and structure refinement for (12).

Identification code	cl342	
Empirical formula	$C_{13}H_9CrNO_3$	
Formula weight	279.21	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.1285(16) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.617(2) Å	$\beta = 97.340(3)^\circ$
	c = 12.808(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1199.6(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.546 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.951 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	568	
Crystal size	0.18 x 0.11 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.38 to 23.99°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	5917	
Independent reflections	1847 [R(int) = 0.0402]	
Completeness to theta = 23.99°	98.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1847 / 0 / 199	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.482	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0873, wR <sub>2</sub> = 0.1757	
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0887, wR <sub>2</sub> = 0.1764	
Largest diff. peak and hole	0.604 and -0.628 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for c1342.  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr(1)	8220(1)	2051(1)	6152(1)	15(1)
O(2)	8873(7)	3774(5)	4486(4)	29(1)
C(4)	5473(9)	2174(6)	6381(6)	19(2)
O(1)	9542(8)	3722(5)	7861(5)	37(2)
C(11)	9016(9)	3111(7)	7194(6)	24(2)
C(12)	8637(9)	3114(7)	5125(6)	21(2)
N(1)	4717(7)	2489(5)	4459(5)	17(1)
C(7)	7392(10)	238(7)	5862(6)	21(2)
C(9)	5562(8)	1871(6)	5287(6)	20(2)
C(3)	4506(8)	3162(7)	6579(6)	21(2)
C(8)	6574(9)	922(6)	5053(6)	19(2)
C(5)	6386(9)	1483(7)	7188(6)	22(2)
C(1)	3813(9)	3377(7)	4676(6)	20(2)
C(6)	7290(9)	520(6)	6939(6)	21(2)
C(2)	3668(10)	3733(7)	5745(6)	24(2)
O(3)	11712(6)	1167(5)	6158(4)	29(1)
C(13)	10376(9)	1509(6)	6169(6)	19(2)
C(10)	2857(11)	4021(9)	3775(7)	27(2)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for cl342.

Cr(1)-C(13)	1.860(8)	C(4)-C(9)	1.456(10)
Cr(1)-C(12)	1.866(8)	O(1)-C(11)	1.151(9)
Cr(1)-C(11)	1.869(8)	N(1)-C(1)	1.317(9)
Cr(1)-C(5)	2.219(7)	N(1)-C(9)	1.388(9)
Cr(1)-C(6)	2.225(8)	C(7)-C(8)	1.404(11)
Cr(1)-C(7)	2.227(8)	C(7)-C(6)	1.431(11)
Cr(1)-C(8)	2.239(7)	C(9)-C(8)	1.431(10)
Cr(1)-C(4)	2.293(7)	C(3)-C(2)	1.363(11)
Cr(1)-C(9)	2.308(7)	C(5)-C(6)	1.397(11)
O(2)-C(12)	1.156(9)	C(1)-C(2)	1.449(11)
C(4)-C(3)	1.432(10)	C(1)-C(10)	1.505(11)
C(4)-C(5)	1.438(11)	O(3)-C(13)	1.158(9)
C(13)-Cr(1)-C(12)	88.7(3)	C(13)-Cr(1)-C(4)	162.0(3)
C(13)-Cr(1)-C(11)	88.6(3)	C(12)-Cr(1)-C(4)	108.4(3)
C(12)-Cr(1)-C(11)	89.4(3)	C(11)-Cr(1)-C(4)	97.0(3)
C(13)-Cr(1)-C(5)	126.6(3)	C(5)-Cr(1)-C(4)	37.1(3)
C(12)-Cr(1)-C(5)	144.6(3)	C(6)-Cr(1)-C(4)	66.4(3)
C(11)-Cr(1)-C(5)	88.1(3)	C(7)-Cr(1)-C(4)	78.6(3)
C(13)-Cr(1)-C(6)	95.6(3)	C(8)-Cr(1)-C(4)	66.7(3)
C(12)-Cr(1)-C(6)	162.1(3)	C(13)-Cr(1)-C(9)	142.9(3)
C(11)-Cr(1)-C(6)	108.0(3)	C(12)-Cr(1)-C(9)	88.0(3)
C(5)-Cr(1)-C(6)	36.7(3)	C(11)-Cr(1)-C(9)	128.3(3)
C(13)-Cr(1)-C(7)	86.9(3)	C(5)-Cr(1)-C(9)	66.5(3)
C(12)-Cr(1)-C(7)	125.9(3)	C(6)-Cr(1)-C(9)	78.1(3)
C(11)-Cr(1)-C(7)	144.2(3)	C(7)-Cr(1)-C(9)	65.8(3)
C(5)-Cr(1)-C(7)	66.8(3)	C(8)-Cr(1)-C(9)	36.6(3)
C(6)-Cr(1)-C(7)	37.5(3)	C(4)-Cr(1)-C(9)	36.9(3)
C(13)-Cr(1)-C(8)	107.2(3)	C(3)-C(4)-C(5)	124.4(7)
C(12)-Cr(1)-C(8)	95.3(3)	C(3)-C(4)-C(9)	117.4(6)
C(11)-Cr(1)-C(8)	163.6(3)	C(5)-C(4)-C(9)	118.2(7)
C(5)-Cr(1)-C(8)	79.0(3)	C(3)-C(4)-Cr(1)	129.7(5)
C(6)-Cr(1)-C(8)	66.8(3)	C(5)-C(4)-Cr(1)	68.6(4)
C(7)-Cr(1)-C(8)	36.6(3)	C(9)-C(4)-Cr(1)	72.1(4)

O(1)-C(11)-Cr(1)	176.8(7)	C(7)-C(8)-Cr(1)	71.2(4)
O(2)-C(12)-Cr(1)	179.1(6)	C(9)-C(8)-Cr(1)	74.3(4)
C(1)-N(1)-C(9)	118.6(6)	C(6)-C(5)-C(4)	121.4(7)
C(8)-C(7)-C(6)	120.2(7)	C(6)-C(5)-Cr(1)	71.9(4)
C(8)-C(7)-Cr(1)	72.1(4)	C(4)-C(5)-Cr(1)	74.2(4)
C(6)-C(7)-Cr(1)	71.1(4)	N(1)-C(1)-C(2)	122.6(7)
N(1)-C(9)-C(8)	118.7(7)	N(1)-C(1)-C(10)	118.4(7)
N(1)-C(9)-C(4)	122.0(6)	C(2)-C(1)-C(10)	119.1(7)
C(8)-C(9)-C(4)	119.3(7)	C(5)-C(6)-C(7)	120.0(7)
N(1)-C(9)-Cr(1)	131.4(5)	C(5)-C(6)-Cr(1)	71.5(4)
C(8)-C(9)-Cr(1)	69.1(4)	C(7)-C(6)-Cr(1)	71.4(4)
C(4)-C(9)-Cr(1)	71.0(4)	C(3)-C(2)-C(1)	120.6(7)
C(2)-C(3)-C(4)	118.8(7)	O(3)-C(13)-Cr(1)	178.6(6)
C(7)-C(8)-C(9)	120.8(7)		

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for cl342. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ .

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cr(1)	14(1)	20(1)	13(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
O(2)	28(3)	33(3)	27(3)	12(3)	3(2)	-1(3)
C(4)	20(4)	16(4)	22(4)	3(3)	9(3)	-4(3)
O(1)	45(4)	37(4)	28(3)	-12(3)	1(3)	-15(3)
C(11)	25(4)	23(4)	24(4)	2(4)	1(3)	-2(3)
C(12)	16(4)	25(4)	23(4)	-5(4)	0(3)	3(3)
N(1)	11(3)	26(3)	15(3)	0(3)	3(2)	-3(2)
C(7)	25(4)	15(4)	23(4)	3(3)	7(3)	-6(3)
C(9)	13(3)	23(4)	24(4)	-1(3)	4(3)	-6(3)
C(3)	12(3)	33(5)	19(4)	-4(3)	7(3)	1(3)
C(8)	20(4)	21(4)	18(4)	-5(3)	5(3)	-5(3)
C(5)	24(4)	29(4)	13(4)	1(3)	7(3)	-11(3)
C(1)	18(4)	27(4)	14(4)	5(3)	3(3)	-2(3)
C(6)	24(4)	18(4)	20(4)	3(3)	2(3)	-4(3)
C(2)	24(4)	22(4)	26(4)	-6(3)	4(3)	5(3)
O(3)	19(3)	40(3)	30(3)	-7(3)	7(2)	4(3)
C(13)	25(4)	19(4)	12(4)	1(3)	3(3)	-5(3)
C(10)	23(5)	39(6)	19(5)	0(4)	5(3)	6(4)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) for cl342.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	4400(90)	3300(70)	7320(60)	20(20)
H(6)	7810(90)	110(60)	7480(60)	15(19)
H(7)	7970(120)	-380(80)	5750(70)	50(30)
H(5)	6410(90)	1650(60)	7870(60)	20(20)
H(8)	6640(120)	720(80)	4380(80)	50(30)
H(10C)	3150(90)	3780(60)	3120(60)	20(20)
H(10A)	1680(110)	3830(70)	3690(60)	30(20)
H(10B)	2930(150)	4760(110)	3880(90)	80(40)
H(2)	3180(90)	4440(70)	5830(50)	13(18)

Table 6. Torsion angles [°] for cl342.

C(13)-Cr(1)-C(4)-C(3)	147.3(9)
C(12)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-51.5(7)
C(11)-Cr(1)-C(4)-C(3)	40.2(7)
C(5)-Cr(1)-C(4)-C(3)	117.7(9)
C(6)-Cr(1)-C(4)-C(3)	146.9(7)
C(7)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-175.8(7)
C(8)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-139.3(7)
C(9)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-111.1(8)
C(13)-Cr(1)-C(4)-C(5)	29.6(11)
C(12)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-169.2(5)
C(11)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-77.5(5)
C(6)-Cr(1)-C(4)-C(5)	29.2(4)
C(7)-Cr(1)-C(4)-C(5)	66.5(5)
C(8)-Cr(1)-C(4)-C(5)	103.0(5)
C(9)-Cr(1)-C(4)-C(5)	131.2(6)
C(13)-Cr(1)-C(4)-C(9)	-101.6(10)
C(12)-Cr(1)-C(4)-C(9)	59.6(5)
C(11)-Cr(1)-C(4)-C(9)	151.3(5)
C(5)-Cr(1)-C(4)-C(9)	-131.2(6)
C(6)-Cr(1)-C(4)-C(9)	-102.0(5)
C(7)-Cr(1)-C(4)-C(9)	-64.7(4)
C(8)-Cr(1)-C(4)-C(9)	-28.2(4)
C(13)-Cr(1)-C(11)-O(1)	-50(13)
C(12)-Cr(1)-C(11)-O(1)	-139(13)
C(5)-Cr(1)-C(11)-O(1)	77(13)
C(6)-Cr(1)-C(11)-O(1)	46(13)
C(7)-Cr(1)-C(11)-O(1)	33(13)
C(8)-Cr(1)-C(11)-O(1)	114(13)
C(4)-Cr(1)-C(11)-O(1)	113(13)
C(9)-Cr(1)-C(11)-O(1)	134(13)
C(13)-Cr(1)-C(12)-O(2)	162(45)
C(11)-Cr(1)-C(12)-O(2)	-110(45)
C(5)-Cr(1)-C(12)-O(2)	-24(45)
C(6)-Cr(1)-C(12)-O(2)	58(45)

C(7)-Cr(1)-C(12)-O(2)	77(45)
C(8)-Cr(1)-C(12)-O(2)	55(45)
C(4)-Cr(1)-C(12)-O(2)	-12(45)
C(9)-Cr(1)-C(12)-O(2)	19(44)
C(13)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-124.6(5)
C(12)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-38.5(6)
C(11)-Cr(1)-C(7)-C(8)	152.1(5)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(8)	103.1(5)
C(6)-Cr(1)-C(7)-C(8)	132.0(7)
C(4)-Cr(1)-C(7)-C(8)	66.1(5)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(8)	29.6(4)
C(13)-Cr(1)-C(7)-C(6)	103.4(5)
C(12)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-170.5(4)
C(11)-Cr(1)-C(7)-C(6)	20.1(8)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-28.9(4)
C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-132.0(7)
C(4)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-65.9(5)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-102.4(5)
C(1)-N(1)-C(9)-C(8)	-178.6(6)
C(1)-N(1)-C(9)-C(4)	0.2(10)
C(1)-N(1)-C(9)-Cr(1)	-92.1(8)
C(3)-C(4)-C(9)-N(1)	-1.6(10)
C(5)-C(4)-C(9)-N(1)	179.8(6)
Cr(1)-C(4)-C(9)-N(1)	-127.6(6)
C(3)-C(4)-C(9)-C(8)	177.2(6)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-1.4(10)
Cr(1)-C(4)-C(9)-C(8)	51.2(6)
C(3)-C(4)-C(9)-Cr(1)	126.0(6)
C(5)-C(4)-C(9)-Cr(1)	-52.6(6)
C(13)-Cr(1)-C(9)-N(1)	-93.8(8)
C(12)-Cr(1)-C(9)-N(1)	-8.7(7)
C(11)-Cr(1)-C(9)-N(1)	79.0(8)
C(5)-Cr(1)-C(9)-N(1)	146.0(8)
C(6)-Cr(1)-C(9)-N(1)	-177.3(7)
C(7)-Cr(1)-C(9)-N(1)	-139.9(8)
C(8)-Cr(1)-C(9)-N(1)	-110.4(8)



C(4)-Cr(1)-C(9)-N(1)	116.3(9)
C(13)-Cr(1)-C(9)-C(8)	16.5(7)
C(12)-Cr(1)-C(9)-C(8)	101.7(5)
C(11)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-170.7(5)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-103.6(5)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-67.0(5)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-29.6(4)
C(4)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-133.3(6)
C(13)-Cr(1)-C(9)-C(4)	149.8(5)
C(12)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-125.1(5)
C(11)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-37.4(6)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(4)	29.7(4)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(4)	66.3(4)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(4)	103.7(5)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(4)	133.3(6)
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	-178.6(7)
C(9)-C(4)-C(3)-C(2)	2.8(10)
Cr(1)-C(4)-C(3)-C(2)	91.6(9)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-3.2(11)
Cr(1)-C(7)-C(8)-C(9)	-57.7(6)
C(6)-C(7)-C(8)-Cr(1)	54.5(6)
N(1)-C(9)-C(8)-C(7)	-177.0(6)
C(4)-C(9)-C(8)-C(7)	4.1(10)
Cr(1)-C(9)-C(8)-C(7)	56.2(6)
N(1)-C(9)-C(8)-Cr(1)	126.7(6)
C(4)-C(9)-C(8)-Cr(1)	-52.1(6)
C(13)-Cr(1)-C(8)-C(7)	59.3(5)
C(12)-Cr(1)-C(8)-C(7)	149.6(5)
C(11)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-104.2(11)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-65.8(5)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-29.5(5)
C(4)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-102.6(5)
C(9)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-131.0(7)
C(13)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-169.7(4)
C(12)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-79.4(5)
C(11)-Cr(1)-C(8)-C(9)	26.8(13)

C(5)-Cr(1)-C(8)-C(9)	65.2(4)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(9)	101.5(5)
C(7)-Cr(1)-C(8)-C(9)	131.0(7)
C(4)-Cr(1)-C(8)-C(9)	28.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	179.2(7)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-2.3(10)
Cr(1)-C(4)-C(5)-C(6)	-56.5(6)
C(3)-C(4)-C(5)-Cr(1)	-124.3(7)
C(9)-C(4)-C(5)-Cr(1)	54.3(6)
C(13)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-37.5(6)
C(12)-Cr(1)-C(5)-C(6)	149.4(5)
C(11)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-124.3(5)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(6)	29.5(4)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(6)	65.8(5)
C(4)-Cr(1)-C(5)-C(6)	131.5(7)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(6)	102.0(5)
C(13)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-169.0(4)
C(12)-Cr(1)-C(5)-C(4)	17.9(8)
C(11)-Cr(1)-C(5)-C(4)	104.2(5)
C(6)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-131.5(7)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-102.0(5)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-65.7(5)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-29.5(4)
C(9)-N(1)-C(1)-C(2)	0.0(10)
C(9)-N(1)-C(1)-C(10)	-178.1(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	3.3(11)
Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-54.4(6)
C(4)-C(5)-C(6)-Cr(1)	57.6(6)
C(8)-C(7)-C(6)-C(5)	-0.5(11)
Cr(1)-C(7)-C(6)-C(5)	54.4(6)
C(8)-C(7)-C(6)-Cr(1)	-55.0(6)
C(13)-Cr(1)-C(6)-C(5)	150.6(5)
C(12)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-106.2(10)
C(11)-Cr(1)-C(6)-C(5)	60.2(5)
C(7)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-132.0(7)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-103.1(5)

C(4)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-29.6(4)
C(9)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-66.4(5)
C(13)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-77.5(5)
C(12)-Cr(1)-C(6)-C(7)	25.8(12)
C(11)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-167.8(5)
C(5)-Cr(1)-C(6)-C(7)	132.0(7)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(7)	28.9(4)
C(4)-Cr(1)-C(6)-C(7)	102.4(5)
C(9)-Cr(1)-C(6)-C(7)	65.6(5)
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	-2.7(11)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	1.3(12)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	179.4(8)
C(12)-Cr(1)-C(13)-O(3)	-56(27)
C(11)-Cr(1)-C(13)-O(3)	-146(27)
C(5)-Cr(1)-C(13)-O(3)	128(27)
C(6)-Cr(1)-C(13)-O(3)	106(27)
C(7)-Cr(1)-C(13)-O(3)	70(27)
C(8)-Cr(1)-C(13)-O(3)	39(27)
C(4)-Cr(1)-C(13)-O(3)	106(26)
C(9)-Cr(1)-C(13)-O(3)	29(27)

---

Table 1. Crystal data and structure refinement for (24).

Identification code	Cl591	
Empirical formula	$C_{17}H_{26}CrNO_2P$	
Formula weight	359.36	
Temperature	273(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	$a = 16.423(12)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 11.720(8)$ Å	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 18.603(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$3581(4)$ Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.333 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.734 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1520	
Crystal size	0.21 x 0.13 x 0.11 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.19 to 24.00°.	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 18$ , $-13 \leq k \leq 6$ , $-9 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	6405	
Independent reflections	2696 [R(int) = 0.2122]	
Completeness to theta = 24.00°	95.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2696 / 0 / 202	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.098	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	$R_1 = 0.0986$ , $wR_2 = 0.2121$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.1424$ , $wR_2 = 0.2409$	
Largest diff. peak and hole	0.736 and -0.389 e.Å <sup>-3</sup>	

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{CrNO}_2\text{P}$ .  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U^{\text{ij}}$  tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cr(1)	1370(1)	6272(1)	3967(1)	48(1)
P(1)	682(1)	6784(2)	2934(1)	49(1)
O(1)	690(5)	3937(5)	3863(4)	80(2)
O(2)	2749(5)	5341(6)	3105(4)	88(2)
C(11)	2215(6)	5711(7)	3438(5)	52(2)
C(4)	1935(6)	6227(8)	5072(4)	57(2)
C(5)	2354(7)	7066(8)	4693(5)	66(3)
N(1)	3218(6)	7080(8)	4680(5)	87(3)
C(10)	937(6)	4890(8)	3900(4)	55(2)
C(16)	-381(6)	7260(8)	3050(5)	62(3)
C(8)	651(8)	7134(10)	4810(6)	88(4)
C(1)	3602(7)	6013(10)	4870(6)	91(4)
C(15)	86(7)	5908(9)	1575(5)	79(3)
C(12)	1092(6)	7980(7)	2424(6)	71(3)
C(3)	2384(7)	5312(8)	5459(5)	71(3)
C(7)	1038(9)	7937(9)	4408(6)	80(4)
C(13)	1941(7)	7803(9)	2114(6)	97(4)
C(14)	587(6)	5673(7)	2256(5)	65(3)
C(6)	1901(9)	7903(8)	4324(6)	77(3)
C(9)	1074(6)	6273(9)	5121(5)	68(3)
C(2)	3281(7)	5537(10)	5540(6)	96(4)
C(17)	-945(6)	6363(8)	3363(5)	80(3)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°] for C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>CrNO<sub>2</sub>P.

Cr(1)-C(10)	1.773(10)	C(4)-C(5)	1.391(13)
Cr(1)-C(11)	1.824(10)	C(4)-C(9)	1.418(14)
Cr(1)-C(7)	2.187(9)	C(4)-C(3)	1.487(12)
Cr(1)-C(9)	2.201(9)	C(5)-C(6)	1.410(14)
Cr(1)-C(6)	2.203(9)	C(5)-N(1)	1.420(13)
Cr(1)-C(8)	2.208(10)	N(1)-C(1)	1.444(13)
Cr(1)-C(4)	2.256(9)	C(16)-C(17)	1.516(12)
Cr(1)-C(5)	2.303(10)	C(8)-C(9)	1.355(14)
Cr(1)-P(1)	2.308(3)	C(8)-C(7)	1.359(15)
P(1)-C(14)	1.819(9)	C(1)-C(2)	1.463(14)
P(1)-C(12)	1.821(9)	C(15)-C(14)	1.536(12)
P(1)-C(16)	1.846(9)	C(12)-C(13)	1.522(14)
O(1)-C(10)	1.191(9)	C(3)-C(2)	1.504(15)
O(2)-C(11)	1.158(10)	C(7)-C(6)	1.428(16)
C(10)-Cr(1)-C(11)	86.4(4)	C(6)-Cr(1)-C(4)	65.3(4)
C(10)-Cr(1)-C(7)	137.8(5)	C(8)-Cr(1)-C(4)	65.4(4)
C(11)-Cr(1)-C(7)	135.6(5)	C(10)-Cr(1)-C(5)	133.8(4)
C(10)-Cr(1)-C(9)	88.9(4)	C(11)-Cr(1)-C(5)	85.9(4)
C(11)-Cr(1)-C(9)	134.0(4)	C(7)-Cr(1)-C(5)	66.1(4)
C(7)-Cr(1)-C(9)	65.0(4)	C(9)-Cr(1)-C(5)	65.3(4)
C(10)-Cr(1)-C(6)	166.5(4)	C(6)-Cr(1)-C(5)	36.4(4)
C(11)-Cr(1)-C(6)	100.0(5)	C(8)-Cr(1)-C(5)	76.9(4)
C(7)-Cr(1)-C(6)	38.0(4)	C(4)-Cr(1)-C(5)	35.5(3)
C(9)-Cr(1)-C(6)	78.1(4)	C(10)-Cr(1)-P(1)	89.0(3)
C(10)-Cr(1)-C(8)	104.7(5)	C(11)-Cr(1)-P(1)	91.0(3)
C(11)-Cr(1)-C(8)	162.8(4)	C(7)-Cr(1)-P(1)	87.6(3)
C(7)-Cr(1)-C(8)	36.0(4)	C(9)-Cr(1)-P(1)	134.7(3)
C(9)-Cr(1)-C(8)	35.8(4)	C(6)-Cr(1)-P(1)	102.6(3)
C(6)-Cr(1)-C(8)	66.5(5)	C(8)-Cr(1)-P(1)	102.1(3)
C(10)-Cr(1)-C(4)	102.0(4)	C(4)-Cr(1)-P(1)	164.9(2)
C(11)-Cr(1)-C(4)	99.8(4)	C(5)-Cr(1)-P(1)	136.6(3)
C(7)-Cr(1)-C(4)	77.4(4)	C(14)-P(1)-C(12)	102.8(5)
C(9)-Cr(1)-C(4)	37.1(3)	C(14)-P(1)-C(16)	102.5(5)

C(12)-P(1)-C(16)	100.2(4)	C(17)-C(16)-P(1)	114.4(6)
C(14)-P(1)-Cr(1)	115.6(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.8(12)
C(12)-P(1)-Cr(1)	116.9(4)	C(9)-C(8)-Cr(1)	71.9(6)
C(16)-P(1)-Cr(1)	116.4(3)	C(7)-C(8)-Cr(1)	71.2(6)
O(2)-C(11)-Cr(1)	179.2(9)	N(1)-C(1)-C(2)	112.4(10)
C(5)-C(4)-C(9)	119.9(10)	C(13)-C(12)-P(1)	115.5(7)
C(5)-C(4)-C(3)	120.6(9)	C(4)-C(3)-C(2)	114.1(9)
C(9)-C(4)-C(3)	119.4(9)	C(8)-C(7)-C(6)	120.3(10)
C(5)-C(4)-Cr(1)	74.1(5)	C(8)-C(7)-Cr(1)	72.8(6)
C(9)-C(4)-Cr(1)	69.4(5)	C(6)-C(7)-Cr(1)	71.7(6)
C(3)-C(4)-Cr(1)	131.4(6)	C(15)-C(14)-P(1)	119.3(7)
C(4)-C(5)-C(6)	118.5(10)	C(5)-C(6)-C(7)	119.3(10)
C(4)-C(5)-N(1)	120.8(10)	C(5)-C(6)-Cr(1)	75.6(5)
C(6)-C(5)-N(1)	120.7(11)	C(7)-C(6)-Cr(1)	70.4(6)
C(4)-C(5)-Cr(1)	70.4(5)	C(8)-C(9)-C(4)	120.8(11)
C(6)-C(5)-Cr(1)	68.0(6)	C(8)-C(9)-Cr(1)	72.4(6)
N(1)-C(5)-Cr(1)	134.1(7)	C(4)-C(9)-Cr(1)	73.6(5)
C(5)-N(1)-C(1)	114.9(9)	C(1)-C(2)-C(3)	109.6(10)
O(1)-C(10)-Cr(1)	176.2(8)		

---

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{CrNO}_2\text{P}$ . The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2}U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Cr(1)	49(1)	52(1)	44(1)	-5(1)	-1(1)	6(1)
P(1)	47(1)	49(1)	50(2)	4(1)	1(1)	3(1)
O(1)	92(6)	53(4)	94(5)	5(4)	0(4)	-4(4)
O(2)	72(5)	118(6)	74(5)	-3(4)	19(4)	23(4)
C(11)	54(5)	58(5)	43(6)	2(5)	-7(4)	3(4)
C(4)	69(6)	71(6)	29(5)	-15(5)	-1(4)	-8(5)
C(5)	78(7)	60(6)	60(7)	-30(5)	0(6)	-4(5)
N(1)	68(6)	93(6)	100(7)	-9(6)	-6(6)	-34(5)
C(10)	63(6)	60(5)	43(6)	-4(5)	2(4)	12(5)
C(16)	50(6)	84(6)	53(6)	2(5)	5(4)	17(5)
C(8)	104(9)	85(8)	75(8)	-23(7)	3(8)	38(8)
C(1)	62(7)	133(10)	78(8)	2(8)	-6(6)	-3(7)
C(15)	82(7)	95(8)	60(7)	-4(6)	-13(6)	12(6)
C(12)	67(7)	67(6)	79(7)	22(5)	6(6)	-1(5)
C(3)	74(7)	89(7)	49(6)	0(6)	-13(5)	7(6)
C(7)	127(11)	52(6)	60(7)	-17(6)	-38(7)	42(7)
C(13)	83(8)	106(8)	101(9)	36(8)	33(7)	1(7)
C(14)	68(6)	72(6)	54(6)	-1(5)	-10(5)	6(5)
C(6)	122(11)	43(5)	66(7)	6(5)	-9(7)	-14(6)
C(9)	65(6)	95(7)	44(6)	-9(6)	5(5)	-9(6)
C(2)	71(8)	129(10)	88(9)	-5(8)	-18(7)	5(7)
C(17)	57(6)	101(8)	82(8)	12(6)	6(6)	2(6)



Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for  $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{CrNO}_2\text{P}$ .

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3493	7679	4567	105
H(16A)	-386	7923	3362	75
H(16B)	-592	7495	2586	75
H(8)	56	7088	4792	106
H(1A)	4184	6134	4921	109
H(1B)	3519	5468	4485	109
H(15A)	-460	6110	1707	118
H(15B)	76	5236	1280	118
H(15C)	329	6524	1311	118
H(12A)	722	8145	2031	85
H(12B)	1104	8645	2734	85
H(3A)	2311	4599	5202	85
H(3B)	2148	5220	5933	85
H(7)	716	8467	4116	95
H(13A)	2321	7684	2499	145
H(13B)	2097	8466	1845	145
H(13C)	1939	7149	1804	145
H(14A)	1133	5466	2105	77
H(14B)	354	5008	2489	77
H(6)	2170	8407	3977	93
H(9)	778	5625	5327	82
H(2A)	3372	6069	5931	115
H(2B)	3562	4831	5653	115
H(17A)	-963	5715	3048	120
H(17B)	-1482	6677	3414	120
H(17C)	-746	6131	3826	120

Table 6. Torsion angles [°] for C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>CrNO<sub>2</sub>P.

C(10)-Cr(1)-P(1)-C(14)	-36.0(5)
C(11)-Cr(1)-P(1)-C(14)	50.4(5)
C(7)-Cr(1)-P(1)-C(14)	-174.0(6)
C(9)-Cr(1)-P(1)-C(14)	-123.4(5)
C(6)-Cr(1)-P(1)-C(14)	150.9(5)
C(8)-Cr(1)-P(1)-C(14)	-140.8(5)
C(4)-Cr(1)-P(1)-C(14)	-173.4(10)
C(5)-Cr(1)-P(1)-C(14)	135.5(5)
C(10)-Cr(1)-P(1)-C(12)	-157.2(5)
C(11)-Cr(1)-P(1)-C(12)	-70.8(5)
C(7)-Cr(1)-P(1)-C(12)	64.8(6)
C(9)-Cr(1)-P(1)-C(12)	115.3(5)
C(6)-Cr(1)-P(1)-C(12)	29.7(5)
C(8)-Cr(1)-P(1)-C(12)	98.0(5)
C(4)-Cr(1)-P(1)-C(12)	65.3(11)
C(5)-Cr(1)-P(1)-C(12)	14.3(5)
C(10)-Cr(1)-P(1)-C(16)	84.4(5)
C(11)-Cr(1)-P(1)-C(16)	170.8(4)
C(7)-Cr(1)-P(1)-C(16)	-53.6(6)
C(9)-Cr(1)-P(1)-C(16)	-3.1(5)
C(6)-Cr(1)-P(1)-C(16)	-88.7(5)
C(8)-Cr(1)-P(1)-C(16)	-20.4(5)
C(4)-Cr(1)-P(1)-C(16)	-53.0(11)
C(5)-Cr(1)-P(1)-C(16)	-104.1(5)
C(10)-Cr(1)-C(11)-O(2)	-21(58)
C(7)-Cr(1)-C(11)-O(2)	162(100)
C(9)-Cr(1)-C(11)-O(2)	64(58)
C(6)-Cr(1)-C(11)-O(2)	147(58)
C(8)-Cr(1)-C(11)-O(2)	110(58)
C(4)-Cr(1)-C(11)-O(2)	80(58)
C(5)-Cr(1)-C(11)-O(2)	113(58)
P(1)-Cr(1)-C(11)-O(2)	-110(58)
C(10)-Cr(1)-C(4)-C(5)	156.9(6)
C(11)-Cr(1)-C(4)-C(5)	68.5(6)

C(7)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-66.3(7)
C(9)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-131.5(9)
C(6)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-28.2(6)
C(8)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-102.3(7)
P(1)-Cr(1)-C(4)-C(5)	-66.9(12)
C(10)-Cr(1)-C(4)-C(9)	-71.7(7)
C(11)-Cr(1)-C(4)-C(9)	-160.1(7)
C(7)-Cr(1)-C(4)-C(9)	65.1(7)
C(6)-Cr(1)-C(4)-C(9)	103.3(7)
C(8)-Cr(1)-C(4)-C(9)	29.1(7)
C(5)-Cr(1)-C(4)-C(9)	131.5(9)
P(1)-Cr(1)-C(4)-C(9)	64.6(13)
C(10)-Cr(1)-C(4)-C(3)	39.9(10)
C(11)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-48.6(10)
C(7)-Cr(1)-C(4)-C(3)	176.7(10)
C(9)-Cr(1)-C(4)-C(3)	111.5(12)
C(6)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-145.2(11)
C(8)-Cr(1)-C(4)-C(3)	140.7(11)
C(5)-Cr(1)-C(4)-C(3)	-117.0(12)
P(1)-Cr(1)-C(4)-C(3)	176.1(7)
C(9)-C(4)-C(5)-C(6)	-4.3(13)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	178.8(8)
Cr(1)-C(4)-C(5)-C(6)	49.7(8)
C(9)-C(4)-C(5)-N(1)	175.6(8)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	-1.3(13)
Cr(1)-C(4)-C(5)-N(1)	-130.4(8)
C(9)-C(4)-C(5)-Cr(1)	-54.0(7)
C(3)-C(4)-C(5)-Cr(1)	129.1(8)
C(10)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-32.2(8)
C(11)-Cr(1)-C(5)-C(4)	-113.2(6)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(4)	102.1(7)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(4)	29.8(6)
C(6)-Cr(1)-C(5)-C(4)	133.7(10)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(4)	65.8(6)
P(1)-Cr(1)-C(5)-C(4)	159.6(4)
C(10)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-165.9(7)

C(11)-Cr(1)-C(5)-C(6)	113.1(7)
C(7)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-31.6(7)
C(9)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-103.9(7)
C(8)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-67.9(7)
C(4)-Cr(1)-C(5)-C(6)	-133.7(10)
P(1)-Cr(1)-C(5)-C(6)	25.9(8)
C(10)-Cr(1)-C(5)-N(1)	82.1(12)
C(11)-Cr(1)-C(5)-N(1)	1.0(11)
C(7)-Cr(1)-C(5)-N(1)	-143.6(13)
C(9)-Cr(1)-C(5)-N(1)	144.1(12)
C(6)-Cr(1)-C(5)-N(1)	-112.0(14)
C(8)-Cr(1)-C(5)-N(1)	-180.0(12)
C(4)-Cr(1)-C(5)-N(1)	114.3(13)
P(1)-Cr(1)-C(5)-N(1)	-86.1(11)
C(4)-C(5)-N(1)-C(1)	19.3(13)
C(6)-C(5)-N(1)-C(1)	-160.9(9)
Cr(1)-C(5)-N(1)-C(1)	-72.7(14)
C(11)-Cr(1)-C(10)-O(1)	43(12)
C(7)-Cr(1)-C(10)-O(1)	-141(12)
C(9)-Cr(1)-C(10)-O(1)	-92(12)
C(6)-Cr(1)-C(10)-O(1)	-77(12)
C(8)-Cr(1)-C(10)-O(1)	-124(12)
C(4)-Cr(1)-C(10)-O(1)	-57(12)
C(5)-Cr(1)-C(10)-O(1)	-38(12)
P(1)-Cr(1)-C(10)-O(1)	134(12)
C(14)-P(1)-C(16)-C(17)	65.3(8)
C(12)-P(1)-C(16)-C(17)	171.0(7)
Cr(1)-P(1)-C(16)-C(17)	-61.9(8)
C(10)-Cr(1)-C(8)-C(9)	66.6(8)
C(11)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-62.4(18)
C(7)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-132.9(12)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-102.6(8)
C(4)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-30.1(7)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(9)	-65.8(7)
P(1)-Cr(1)-C(8)-C(9)	158.7(6)
C(10)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-160.5(7)

C(11)-Cr(1)-C(8)-C(7)	70.5(17)
C(9)-Cr(1)-C(8)-C(7)	132.9(12)
C(6)-Cr(1)-C(8)-C(7)	30.3(7)
C(4)-Cr(1)-C(8)-C(7)	102.8(8)
C(5)-Cr(1)-C(8)-C(7)	67.1(7)
P(1)-Cr(1)-C(8)-C(7)	-68.4(7)
C(5)-N(1)-C(1)-C(2)	-49.9(13)
C(14)-P(1)-C(12)-C(13)	-64.7(9)
C(16)-P(1)-C(12)-C(13)	-170.1(9)
Cr(1)-P(1)-C(12)-C(13)	63.1(9)
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	13.2(13)
C(9)-C(4)-C(3)-C(2)	-163.7(10)
Cr(1)-C(4)-C(3)-C(2)	108.7(10)
C(9)-C(8)-C(7)-C(6)	-1.6(16)
Cr(1)-C(8)-C(7)-C(6)	-55.8(9)
C(9)-C(8)-C(7)-Cr(1)	54.1(9)
C(10)-Cr(1)-C(7)-C(8)	28.7(10)
C(11)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-156.5(7)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-28.2(7)
C(6)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-131.3(11)
C(4)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-65.3(8)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(8)	-100.9(8)
P(1)-Cr(1)-C(7)-C(8)	114.5(7)
C(10)-Cr(1)-C(7)-C(6)	160.0(7)
C(11)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-25.2(9)
C(9)-Cr(1)-C(7)-C(6)	103.1(7)
C(8)-Cr(1)-C(7)-C(6)	131.3(11)
C(4)-Cr(1)-C(7)-C(6)	66.0(7)
C(5)-Cr(1)-C(7)-C(6)	30.3(6)
P(1)-Cr(1)-C(7)-C(6)	-114.2(7)
C(12)-P(1)-C(14)-C(15)	-55.8(9)
C(16)-P(1)-C(14)-C(15)	47.9(9)
Cr(1)-P(1)-C(14)-C(15)	175.6(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	6.4(13)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-173.5(9)
Cr(1)-C(5)-C(6)-C(7)	57.2(8)

C(4)-C(5)-C(6)-Cr(1)	-50.8(8)
N(1)-C(5)-C(6)-Cr(1)	129.3(8)
C(8)-C(7)-C(6)-C(5)	-3.5(15)
Cr(1)-C(7)-C(6)-C(5)	-59.9(8)
C(8)-C(7)-C(6)-Cr(1)	56.3(9)
C(10)-Cr(1)-C(6)-C(5)	49(2)
C(11)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-68.7(7)
C(7)-Cr(1)-C(6)-C(5)	128.9(10)
C(9)-Cr(1)-C(6)-C(5)	64.4(7)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(5)	100.1(7)
C(4)-Cr(1)-C(6)-C(5)	27.5(6)
P(1)-Cr(1)-C(6)-C(5)	-162.1(6)
C(10)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-80(2)
C(11)-Cr(1)-C(6)-C(7)	162.4(7)
C(9)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-64.5(7)
C(8)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-28.8(6)
C(4)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-101.4(7)
C(5)-Cr(1)-C(6)-C(7)	-128.9(10)
P(1)-Cr(1)-C(6)-C(7)	69.1(7)
C(7)-C(8)-C(9)-C(4)	3.9(15)
Cr(1)-C(8)-C(9)-C(4)	57.6(8)
C(7)-C(8)-C(9)-Cr(1)	-53.8(9)
C(5)-C(4)-C(9)-C(8)	-0.8(14)
C(3)-C(4)-C(9)-C(8)	176.1(9)
Cr(1)-C(4)-C(9)-C(8)	-57.1(8)
C(5)-C(4)-C(9)-Cr(1)	56.2(8)
C(3)-C(4)-C(9)-Cr(1)	-126.8(7)
C(10)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-117.4(8)
C(11)-Cr(1)-C(9)-C(8)	158.6(8)
C(7)-Cr(1)-C(9)-C(8)	28.4(8)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(8)	66.1(8)
C(4)-Cr(1)-C(9)-C(8)	130.8(11)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(8)	102.2(8)
P(1)-Cr(1)-C(9)-C(8)	-29.9(9)
C(10)-Cr(1)-C(9)-C(4)	111.8(7)
C(11)-Cr(1)-C(9)-C(4)	27.8(9)

C(7)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-102.5(7)
C(6)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-64.7(7)
C(8)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-130.8(11)
C(5)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-28.6(6)
P(1)-Cr(1)-C(9)-C(4)	-160.7(5)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	60.6(13)
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	-41.5(13)

---