



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**“REACTIVIDAD DE METILAMINOCARBENOS DEL GRUPO VI *VIS-À-VIS*
ISOTIOCIANATO DE ARILO”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.F.B. ALBERTO CEDILLO CRUZ



TUTOR: DR. CECILIO ÁLVAREZ TOLEDANO

AÑO: 2010

Agradecimientos

A mis padres

Todos mis meritos y mi sincera gratitud

A mis hermanos

Por su apoyo, confianza y motivación

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por la excelente formación académica y cultural que he y seguiré recibiendo

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Por la beca otorgada para realizar mis estudios de maestría
No. de registro 216089

Al proyecto DGAPA-PAPIIT IN-222808

Por el apoyo económico otorgado al proyecto de investigación

Al Dr. Cecilio Álvarez Toledano

Por su apoyo, confianza y amistad que me ha permitido continuar con este sueño

Este proyecto no existiría de no ser por usted, gracias

Al Dr. José López y a la Dra. Ma. del Carmen Ortega

Por sus valiosas aportaciones al proyecto, por su confianza y amistad

A mis amigos

Omar, Jessica, Luis Ángel, Liliana, Jovani

Con inmensa gratitud, estando junto a mí en todo momento

A los miembros del H. Jurado

Por su tiempo, consejos, comentarios y observaciones

Al personal encargado de las técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos X

Q. F. B. Ma. Del Rocío Patiño encargada del laboratorio de Infrarrojo

I. Q. Luis Velasco y M. en C. Javier Pérez encargados del laboratorio de Espectroscopía de Masas

M. en C. Ma. de las Nieves Zavala Segovia del laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.

Dr. Rubén Alfredo Toscano encargado del laboratorio de Difracción de Rayos X

**Al personal de la Sección Escolar, del Departamento de Becas y de la Coordinación del
Posgrado en Ciencias Químicas**

A todo el personal de la Facultad de Química y del Instituto de Química, a los que participaron en mi formación académica así como a los que estuvieron vinculados de alguna forma con este proyecto.

Mi profundo agradecimiento

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química Inorgánica 4 del Instituto de Química de la UNAM.

Parte de este trabajo se presentó en los siguientes eventos científicos:

- **Sociedad Química de México, 44^o Congreso Mexicano de Química**, realizado del 26 al 30 de septiembre de 2009 en la ciudad de Puebla, México.
- **QuimiUNAM 2009**, llevado a cabo del 18 al 20 de noviembre de 2009 en Ciudad Universitaria, México, D. F.

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Armando Cabrera Ortíz
Vocal	Dra. Teresa Mancilla Percino
Vocal	Dr. Juventino José García Alejandre
Vocal	Dr. David Morales Morales
Secretario	Dr. René Miranda Ruvalcaba

Para ti que te echo mucho de menos...

CAPÍTULO I

<i>Introducción</i>	1
---------------------	---

CAPÍTULO II

<i>Antecedentes</i>	2
---------------------	---

2.1 Carbenos	2
---------------------	---

2.1.1 Carbenos orgánicos	2
--------------------------	---

2.1.2 Carbenos metálicos	3
--------------------------	---

2.1.3 Carbenos de Schrock	4
---------------------------	---

2.1.4 Carbenos de Fischer	5
---------------------------	---

2.1.5 Síntesis de complejos carbénicos de Fischer	7
---	---

2.1.6 Reactividad de los complejos carbénicos de Fischer	8
--	---

2.1.6.1 Reacción de sustitución nucleofílica	9
--	---

2.1.6.2 Reacción de alquilación del heteroátomo	10
---	----

2.1.6.3 Reacción de condensación	10
----------------------------------	----

2.1.6.4 Intercambio de ligantes	12
---------------------------------	----

2.1.6.4.1 Formación de metalociclos carbénicos	12
--	----

2.2 Tioimidatos	17
------------------------	----

2.2.1 Síntesis de tioimidatos	17
-------------------------------	----

2.2.2 Usos y aplicaciones de los tioimidatos	21
--	----

CAPÍTULO III

<i>Objetivos</i>	23
------------------	----

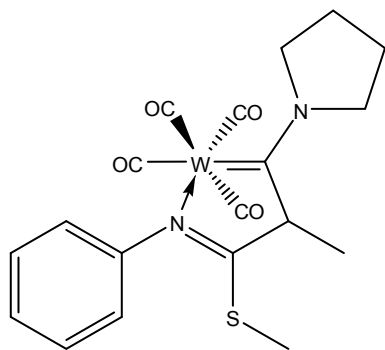
CAPÍTULO IV

<i>Metodología Experimental</i>	24
---------------------------------	----

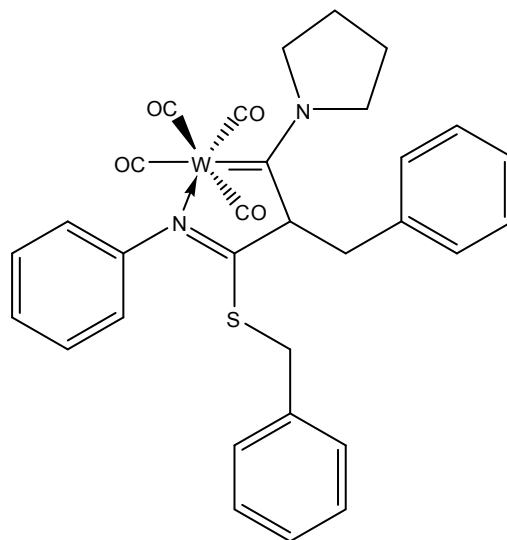
4.1 Materiales y Métodos	24
---------------------------------	----

4.2 Metodología Experimental	26
4.2.1 Síntesis de etoximetilcarbenos de cromo y tungsteno	26
4.2.2 Síntesis de pirrolidinmetilcarbenos de cromo y tungsteno	28
4.2.3 Síntesis de nuevos complejos carbénicos tioimídicos	30
4.2.4 Síntesis de la tioamida del pirrolidincarbena de tungsteno	47
CAPÍTULO V	
<i>Resultados y Análisis de Resultados</i>	49
5.1 Síntesis de etoximetilcarbenos y pirrolidinmetilcarbenos	49
5.2 Síntesis de nuevos complejos carbénicos tioimídicos	50
CAPÍTULO VI	
<i>Conclusiones</i>	85

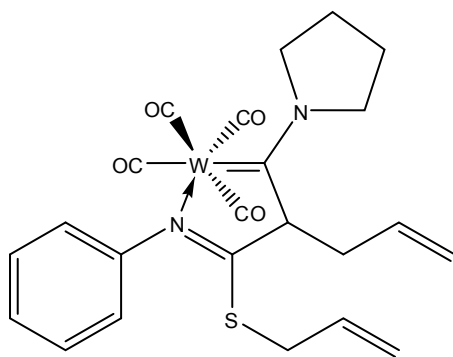
Índice de Nuevos Complejos Carbénicos de Fischer



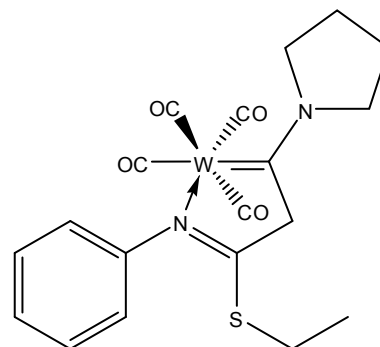
4a



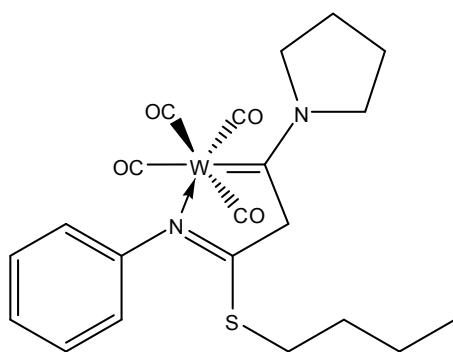
4b



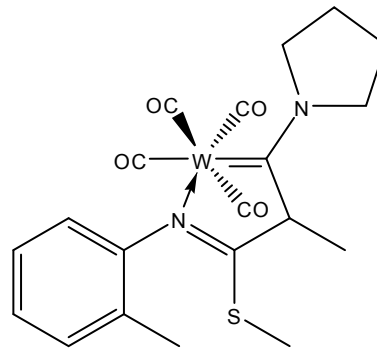
4c



4d

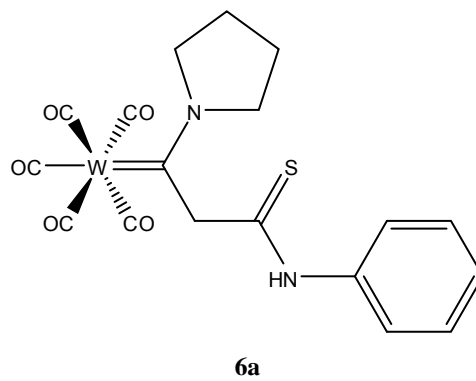
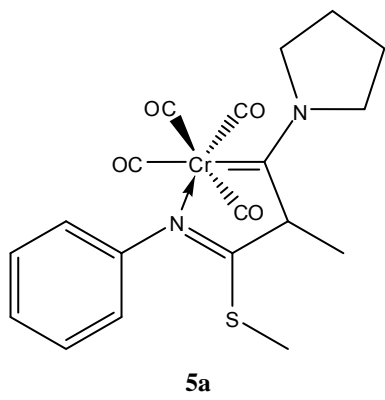
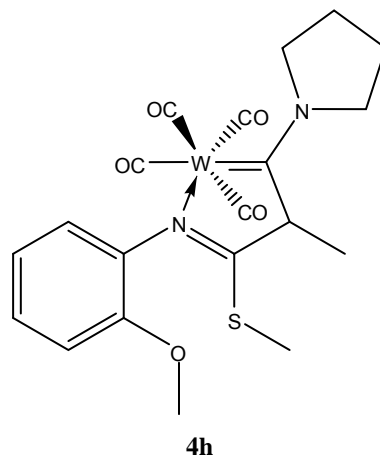
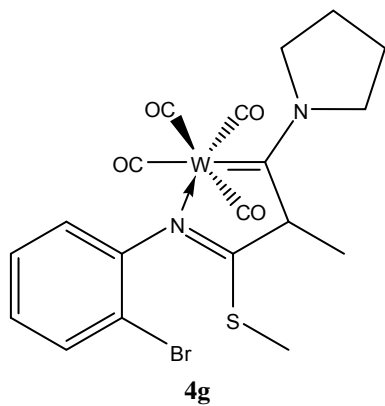


4e



4f

Índice de Nuevos Complejos Carbénicos de Fischer



Introducción

Los compuestos organometálicos son aquellas entidades que contienen en su estructura al menos un enlace carbono-metal, existen organometálicos de prácticamente todos los metales de la tabla periódica. Los complejos organometálicos de los metales de transición son de especial interés, ya que tienen un sin número de aplicaciones en catálisis y síntesis orgánica, además de mostrar una sinergia entre el fragmento metálico y el fragmento orgánico.

Entre los complejos de los metales de transición, destacan los carbenos de Fischer, debido que presentan una amplia gama de aplicaciones, tanto como bloques constructores y/o como catalizadores en diferentes reacciones para la preparación de moléculas orgánicas. Los complejos carbénicos de Fischer con hidrógenos α , al ser tratados con bases adecuadas generan carbaniones estabilizados que al reaccionar con electrófilos apropiados dan origen a compuestos que por otros métodos sintéticos son difíciles de obtener.

Por otra parte, el grupo tioimidato se usa ampliamente en la formación de heterociclos y en menor proporción otros derivados como amidinas, cetonas, cetenas acetales, entre otros.

En este trabajo se presenta la síntesis directa de nuevos complejos carbénicos de Fischer que contienen un fragmento tioimídico, derivados de la reacción entre el anión del pentacarbonil((pirrolidin-1-il)metil)carbeno de cromo y tungsteno (0) frente a isotiocianatos de arilo.

Antecedentes

2.1 Carbenos

2.1.1 Carbenos orgánicos

Los carbenos orgánicos son entidades inestables en las que un átomo de carbono se encuentra unido a dos sustituyentes y además posee un par de electrones libre (figura 1). Su tiempo de vida media en estado libre es corto.



Figura 1. Estructura general de los carbenos orgánicos

Los carbenos presentan dos estados energéticos de acuerdo al spin de sus electrones libres: el *estado singulete* y el *estado triplete*. El átomo de carbono carbénico en el estado singulete presenta hibridación sp^2 y los electrones no compartidos se encuentran apareados, mientras que el carbeno en el estado triplete la hibridación es sp y los electrones no compartidos se encuentran desapareados (figura 2). El estado triplete tiene propiedades de radical libre (*biradical*) y es más estable que el estado singulete que tiene un comportamiento de carbanión.¹

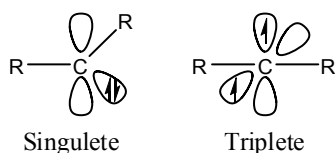
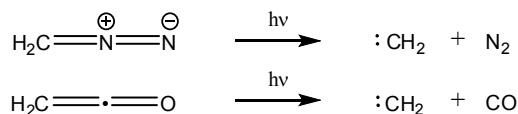


Figura 2. Estado singulete y triplete de un carbeno

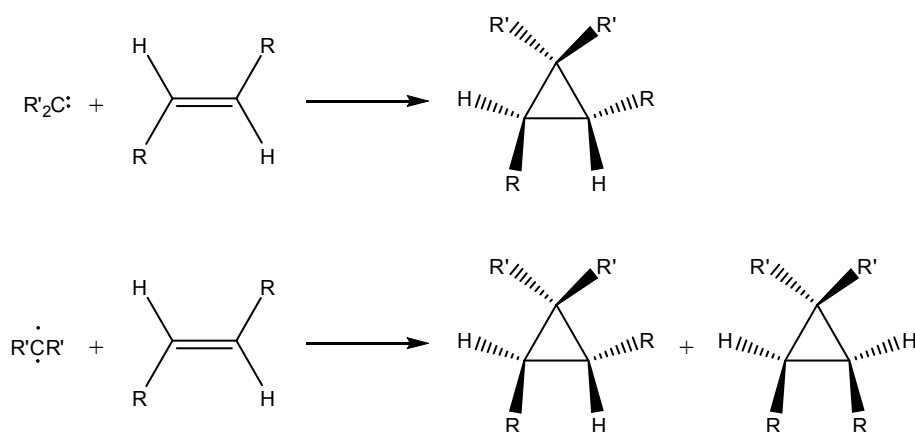
El carbeno más simple es el metileno, que se genera en la fotólisis del diazometano o de la etenona (esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de metileno

¹ Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry. Part B: Reactions and Synthesis*. 5th ed. Springer, New York, USA. 2007. pp 903-947

El comportamiento químico de los carbenos depende del método de generación, de la energía relativa de los diferentes estados en que se encuentre (singulete o triplete) y de los sustratos con los que va a reaccionar. En síntesis orgánica los carbenos son frecuentemente empleados en la formación de sistemas cíclicos de tres miembros en reacciones de ciclopropanación de olefinas (esquema 2).²



Esquema 2. Reacción de ciclopropanación

2.1.2 Carbenos metálicos

Los carbenos orgánicos pueden ser estabilizados por metales de transición, formando complejos organometálicos que contienen un doble enlace entre un átomo de carbono y el metal. El primer complejo carbénico de un metal de transición fue reportado por Fischer y Maasböl en 1964,³ desde entonces un gran número de métodos han sido desarrollados dando acceso a varios miles de compuestos, involucrando casi todos los metales de transición.⁴

Las propiedades químicas de un carbeno metálico dependen fundamentalmente de:

- La naturaleza de los sustituyentes en el átomo del carbono carbénico;
- La naturaleza de los ligantes coordinados al centro metálico;
- El estado de oxidación del metal.

² Dötz, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 587; Reisesing, H. U. *Organomet. In Synthesis* **1989**, 2, 311. Ídem **1990**, 9, 3133.

³ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.

⁴ Liu, S. T.; Reddy, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 315.

Los carbenos metálicos pueden ser clasificados como: carbenos de Fischer³ o electrofílicos (estabilizados por un heteroátomo) y carbenos de Schrock⁵ o nucleofílicos, (conocidos como alquilidenos) (figura 3).

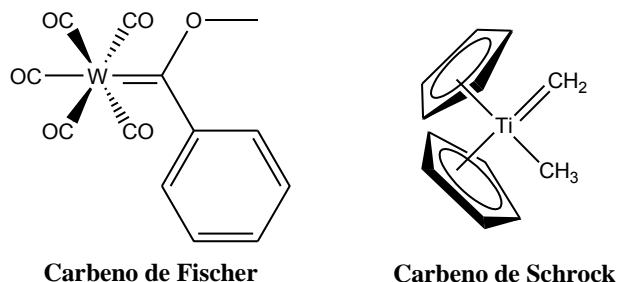


Figura 3. Ejemplos de carbenos de Fischer y Schrock

2.1.3 Carbenos de Schrock

Los complejos carbénicos tipo Schrock son complejos que usualmente consisten de un metal de transición con un alto estado de oxidación, tanto el átomo de carbono carbénico como el metal presentan el estado energético de triplete (no presentan átomos π donadores unidos al átomo de carbono carbénico) (figura 4).⁶

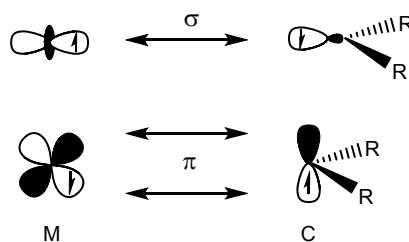


Figura 4. Interacción del orbital dominante del carbeno tipo Schrock

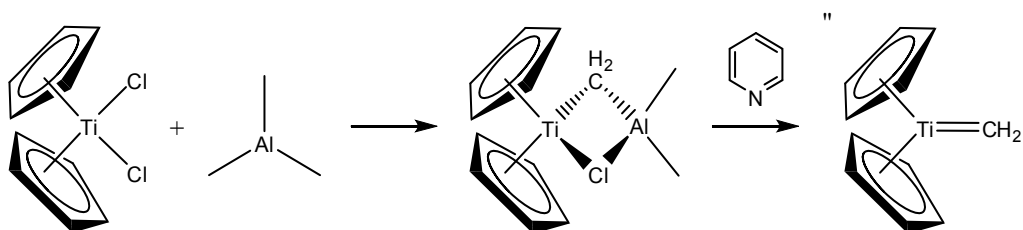
Las principales características de los carbenos de Schrock son:

- a) Alto estado de oxidación en el metal;
- b) Los sustituyentes son comúnmente grupos alquilo.

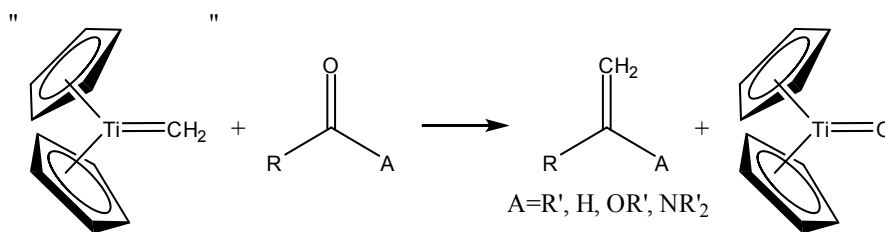
⁵ Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 6796; *Ídem, ibid*, **1976**, 98, 5399; *Ídem, Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98. Cooper, N. *J. Pure Appl. Chem.* **1984**, 56, 25.

⁶ Strassner, T. *Topics Organomet. Chem.* **2004**, 13, 1.

El reactivo de Tebbe es un complejo carbénico nucleofílico, se prepara *in situ* por la reacción de trimetilaluminio con dicloruro de titanoceno (esquema 3).⁷ En presencia de piridina este complejo es sintéticamente equivalente a “Cp₂TiCH₂” y es muy eficiente para convertir grupos carbonilo (aldehídos, cetonas, ésteres o amidas) en metilenos (esquema 4).⁸



Esquema 3. Formación de reactivo de Tebbe, en presencia de una base es prácticamente equivalente a “Cp₂TiCH₂”.



Esquema 4. Conversión de carbonilos a metilenos por el complejo “Cp₂TiCH₂”.

2.1.4 Carbenos de Fischer

En los complejos carbénicos de Fischer, el carbeno se comporta como un ligante neutro donador de un par de electrones, la unión entre el metal y el carbeno consiste en un enlace σ entre los electrones libres del átomo de carbono y un orbital d vacío del metal y por la π -donación entre un orbital d lleno del metal al orbital p vacío del átomo del carbono (retrodonación). El heteroátomo también puede donar densidad electrónica hacia el átomo de carbono a través de la interacción entre los orbitales p . (figura 5).⁶

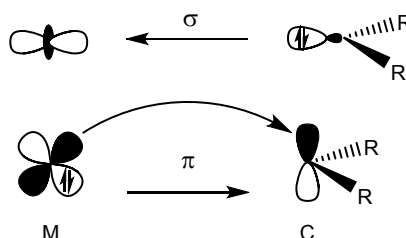


Figura 5. Interacción del orbital dominante de un carbeno tipo Fischer

⁷ Cannizzo, L. F.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2386.

⁸ *Ídem, ibid*, **1985**, *50*, 2316.

Las principales características de los carbenos de Fischer son:

- Bajo estado de oxidación en el metal;
- Ligantes π aceptores;
- Heteroátomos que puedan donar densidad electrónica al átomo del carbono carbénico.

En los complejos carbénicos de Fischer se pueden proponer tres estructuras de resonancia (figura 6), la estructura **a** ejemplifica el carácter de doble enlace metal-carbono carbénico; la estructura **b** muestra el carácter electrofílico del átomo del carbono carbénico; la estructura **c** ilustra el carácter del doble enlace heteroátomo-carbono carbénico que se debe a la donación de densidad electrónica del heteroátomo a un orbital p vacío del átomo del carbono carbénico.

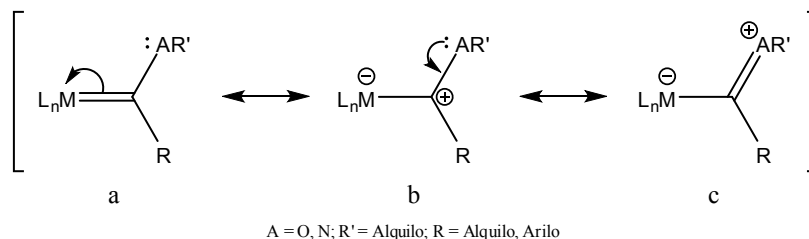


Figura 6. Estructuras de resonancia de un carbeneo Fischer

Los datos estructurales del pentacarbonil-((fenil)-metoximetileno) de cromo (0) de difracción de rayos X, da evidencia de que el átomo del carbono carbénico y los tres átomos unidos a él son coplanares.⁹ La distancia entre el átomo del carbono carbénico y el átomo de cromo es de 2.04 Å, por tanto más pequeña que la distancia para un enlace simple C–Cr (2.21 Å), pero más grande que el valor encontrado para un enlace doble C=Cr (1.88 Å), lo que indica un cierto carácter de doble enlace entre el átomo del carbono carbénico y el metal que se puede explicar debido a la débil retrodonación $d\pi-p\pi$ entre orbitales d llenos del cromo y el orbital p vacío del átomo del carbono carbénico (estructura de resonancia **a** de la figura 6).

La longitud de enlace entre el átomo de oxígeno y el átomo del carbono carbénico de 1.33 Å es considerablemente más corta que la longitud de unión entre el átomo de oxígeno y el átomo de carbono del grupo metilo 1.46 Å, lo que indica un carácter parcial de doble enlace

⁹Mills, O. S.; Redhouse, A. D. *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 642.

entre el átomo de oxígeno y el átomo del carbono carbénico, $p\pi - p\pi$ (estructura de resonancia c de la figura 6), el grupo metilo es coplanar con el grupo carbeno y el ángulo C-O-CH₃ es de 121° en concordancia con el carácter parcial de doble enlace entre el átomo del carbono carbénico y el átomo de oxígeno (figura 7).⁹

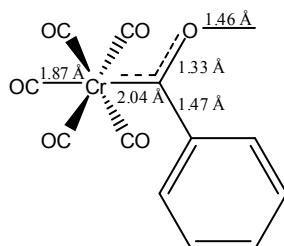
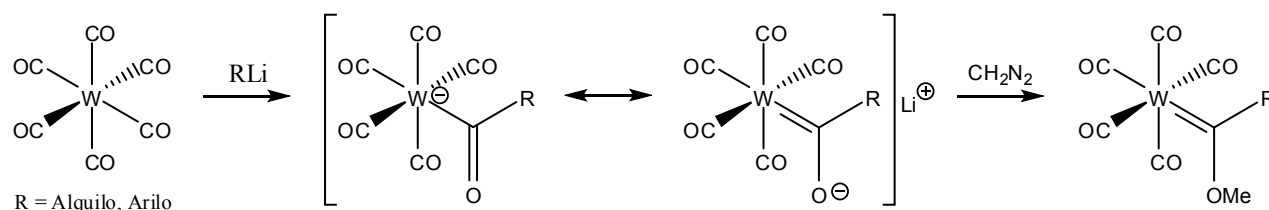


Figura 7. Distancia de enlaces del pentacarbonil-((fenil)-metoximetileno) de cromo (0)

2.1.5 Síntesis de complejos carbénicos de Fischer

El método más utilizado para sintetizar complejos carbénicos de Fischer consiste en la reacción entre un carbonilo metálico y un compuesto organolitado, seguido de una reacción de alquilación. Como antes se mencionó, Fischer y Maasböl³ fueron los primeros en utilizar este método empleando hexacarbonilo de tungsteno (0) y metil-litio o fenil-litio para generar un anión que posteriormente se alquilaba con diazometano (esquema 5).



Esquema 5. Síntesis de complejos carbénicos de Fischer

En la actualidad, normalmente se emplean como agentes alquilantes sales de trimetil o trietiloxonio¹⁰ ya que reditúan mejores rendimientos. Así mismo, en lugar de emplear compuestos organolitados se puede utilizar otro tipo de nucleófilos.¹¹

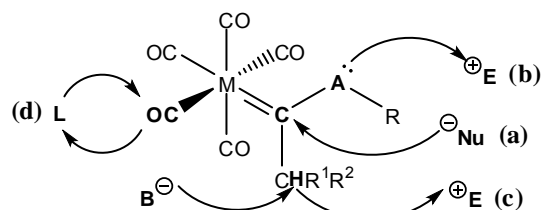
¹⁰ Raubenheimer, H. G.; Lotz, S.; Kruger, G. L.; Vijojoen, H. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 9, 1963.

¹¹ Abel, E. W.; Stone, F. G.; Wilkinson, A. G. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon: Oxford, USA, **1995**, p 389.

2.1.6 Reactividad de los complejos carbénicos de Fischer

La reactividad de estos complejos ha sido investigada ampliamente, su campo de estudio puede ser dividida en dos ramas:

- La primera consiste en reacciones en las que interviene directamente el enlace metal-carbono carbénico, las cuales se caracterizan por la formación de enlaces carbono-carbono, generando una nueva funcionalidad orgánica, obteniéndose productos ya sea con una alta regio, estereo y enantioselectividad.¹²
- La segunda implica las reacciones en las que no interviene el fragmento metal-carbono carbénico.^{13, 14}



M= Cr, Mo, W; A= O, NH, NR', S, Se; R= Alquilo; R¹, R²= Alquilo, Arilo

Figura 8. Patrón de reactividad de los complejos carbénicos de Fischer

En la figura 8 se ilustran las cuatro reacciones características de los carbenos de Fischer, (a) sustitución nucleofílica sobre el átomo del carbono carbénico, (b) alquilación del heteroátomo, (c) sustracción de un hidrógeno α con la formación del anión correspondiente estabilizado por la deslocalización en el fragmento metálico aunada a una adición electrofílica, (d) sustitución de un carbonilo metálico por otro ligante.

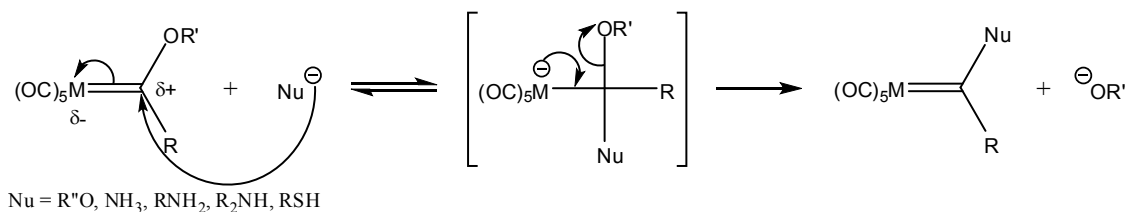
¹² Xu, Y. C.; Wulff, W. D. *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3263; You, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7471.

¹³ Wulff, W. D.; Anderson, B. A.; Toole, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5485.

¹⁴ Wulff, W. D. Bauta, W. E.; Kaesler, R. W.; Lankford, P. J.; Miller, R. A.; Murray, C. K.; Yang, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3642.

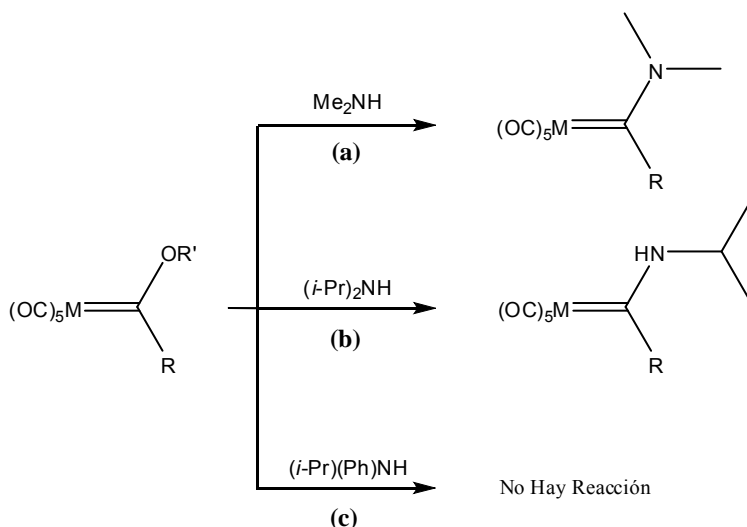
2.1.6.1 Reacción de sustitución nucleofílica

Las reacciones de sustitución nucleofílica de adición-eliminación son posibles en los complejos carbénicos de Fischer debido al carácter electrofílico en el átomo del carbono carbénico (figura 6, estructura **b**), donde el grupo alcoxilo es remplazado por grupos tales como aminas,¹⁵ tioles,¹⁶ y otros alcóxidos¹⁷ dando origen a nuevos complejos carbénicos (esquema 6).



Esquema 6. Mecanismo de reacción en la sustitución nucleofílica en complejos carbénicos de Fischer

En el caso de las aminas secundarias el factor estérico repercute en la formación del aminocarbeno, cuando procede el intercambio del heteroátomo el producto principal puede ser diferente al aminocarbeno esperado debido a la pérdida de un sustituyente alquilo y en la mayor parte de las aminas secundarias impedidas, el intercambio del heteroátomo no se efectúa (esquema 7).



Esquema 7. Formación de aminocarbénos secundarios. **(a)** El producto principal es el aminocarbénico esperado, **(b)** el intercambio del heteroátomo genera un producto diferente al esperado, **(c)** la reacción de formación del aminocarbénico no procede

¹⁵ Connor, J. A.; Fischer, E. O. *J. Chem. Soc. A.* **1969**, 578

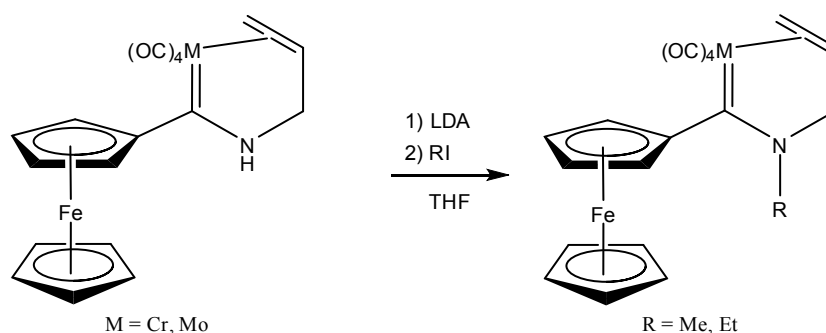
¹⁶ Bernasconi, C. F.; Ali, M.; Lu, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1352

¹⁷ Lattuada, L.; Licandro, E.; Maiorana, S.; Molinari, H.; Papagni, A. *Organometallics* **1991**, *10*, 807.

2.1.6.2 Reacción de alquilación del heteroátomo

En este tipo de reacción interviene directamente el heteroátomo debido a su carácter nucleofílico, en la mayor parte de las reacciones el ataque nucleofílico tiene que ser impulsado por la desprotonación del heteroátomo de aminocarbenos primarios o secundarios.

Recientemente nuestro grupo de investigación evaluó la reactividad de los aminocarbenos hacia la *N*-alquilación empleando como agentes alquilantes yoduros de alquilo y diisopropilamido de litio (LDA) como base (esquema 8).^{18, 19}



Esquema 8. Metilación del heteroátomo en un aminocarbene

2.1.6.3 Reacción de condensación

Una fuente importante de compuestos químicos con propiedades interesantes son los complejos carbénicos de Fischer con hidrógenos α , ya que al ser tratados con bases adecuadas generan carbaniones estabilizados que al reaccionar con electrófilos como aldehídos (esquema 9),^{20, 21, 22, 23} cetonas (esquema 10),²³ cetonas α, β -insaturadas (esquema 11)²⁴ dan origen a compuestos polifuncionalizados que por otros métodos sintéticos son difíciles obtener.

¹⁸ López-Cortés, J. G.; Contreras, L. F.; Ortega-Alfaro, M. C.; Toscano, R. A.; Álvarez-Toledano, C.; Rudler, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2229.

¹⁹ López-Cortés, J. G.; Samano-Galindo, A.; Ortega-Alfaro, M. C.; Toscano, R. A.; Rudler, H.; Parlier, A.; Álvarez-Toledano, C. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3664.

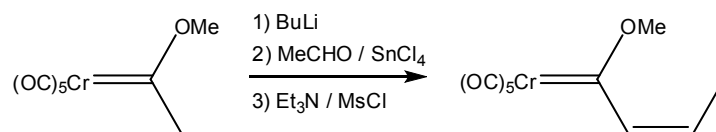
²⁰ Aumann, R.; Heinen, H. *Chem. Ber.* **1987**, 120, 537.

²¹ Wulff, W. D.; Gilbertson, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 503.

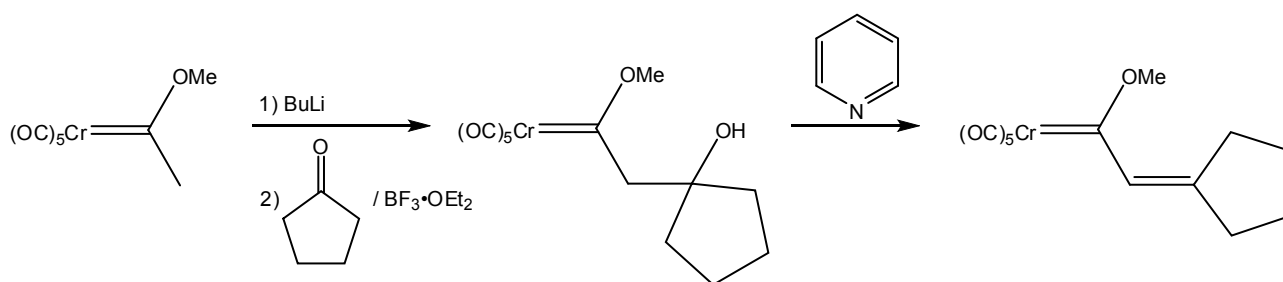
²² Powers, T. S.; Shi, Y.; Wilson, K.; Wulff, W. D. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6882.

²³ Wang, H. Hsung, R. P. Wulff, W. D. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 1849.

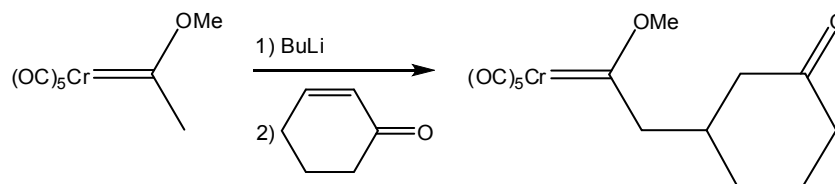
²⁴ Anderson, B. A.; Wulff, W. D.; Rahm, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4602.



Esquema 9. Reacción entre un α -anión de un complejo carbénico de Fischer y un aldehído



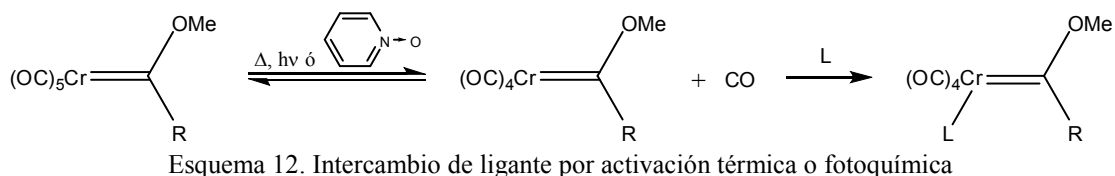
Esquema 10. Reacción entre un α -anión de un complejo carbénico de Fischer y una cetona



Esquema 11. Reacción entre un α -anión de un complejo carbénico de Fischer y una cetona α, β -insaturada

2.1.6.4 Intercambio de ligantes

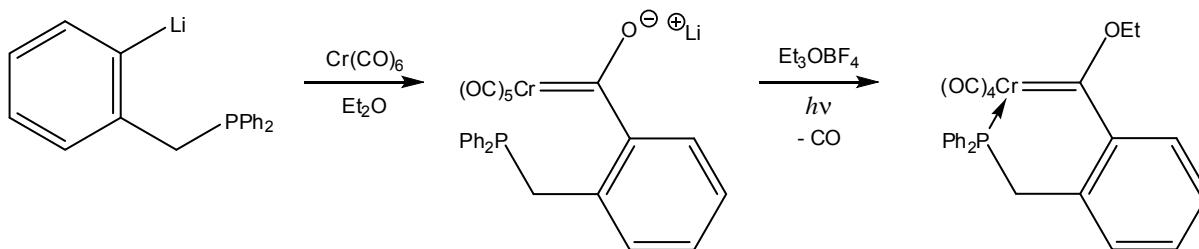
Los complejos carbénicos de Fischer del grupo VI son coordinativamente saturados, el metal presenta un estado de oxidación de 0 con configuración d^6 , pudiendo sufrir un intercambio de ligante (pérdida de CO) por un proceso disociativo (esquema 12). Los modos de activación de intercambio de ligante son térmico, fotoquímico o químico.²⁵



Un factor que debe considerarse en el intercambio de ligantes es que en los aminocarbenos existe una mayor donación del par libre de electrones del heteroátomo hacia el átomo del carbono carbénico, propiciando que la fuerza de enlace entre los carbonilos metálicos y el centro metálico aumente una retrodonación y por tanto se dificulta la sustitución de los mismos.²⁶

2.1.6.4.1 Formación de metalociclos carbénicos

Al realizar la disociación de un carbonilo metálico en un complejo carbénico de Fischer, el sitio vacante puede ser ocupado por un grupo donador de forma intramolecular produciendo un metalociclo. Entre los primeros metalociclos carbénicos se encuentran los producidos por Issleib y Abicht (esquema 13)²⁷ y Raubenheimer *et al.* (Esquema 14)²⁸, en ambos se forma un heterometalociclo de seis y cinco miembros respectivamente derivado de la reacción del hexacarbonilo metálico y un compuesto organolitiado aunado a una alquilación con Et_3OBF_4 .

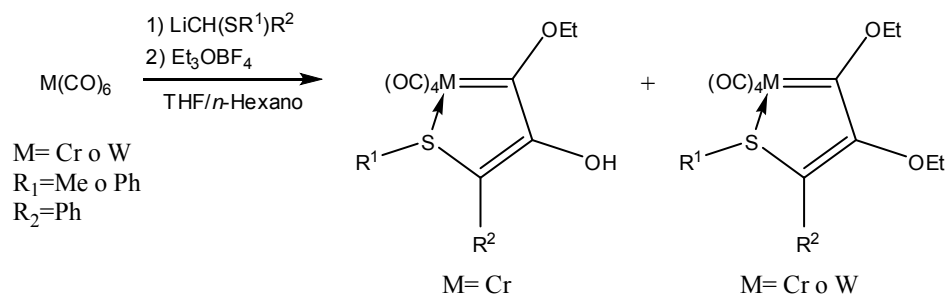


²⁵ Hegedus, L. S. *Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules*, University Science Book, Mill Valley, **1994**, pp 153-154.

²⁶ Barluenga, J.; Fañanas, F. J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4957.

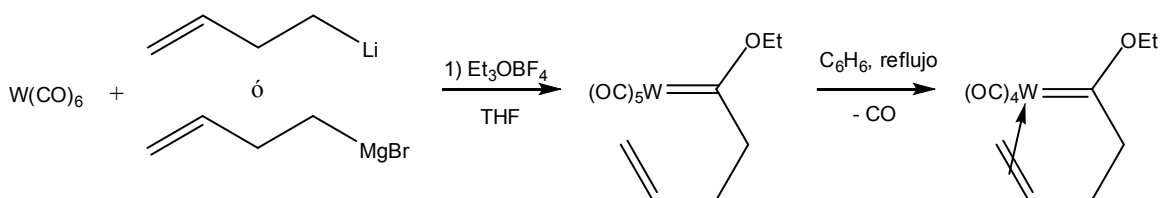
²⁷ Abicht, H. P.; Issleib, K. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *132*, 327.

²⁸ Raubenheimer, H. G.; Lotz, S.; Viljoen, H. W. *J. Organomet. Chem.* **1978**, *152*, 73.



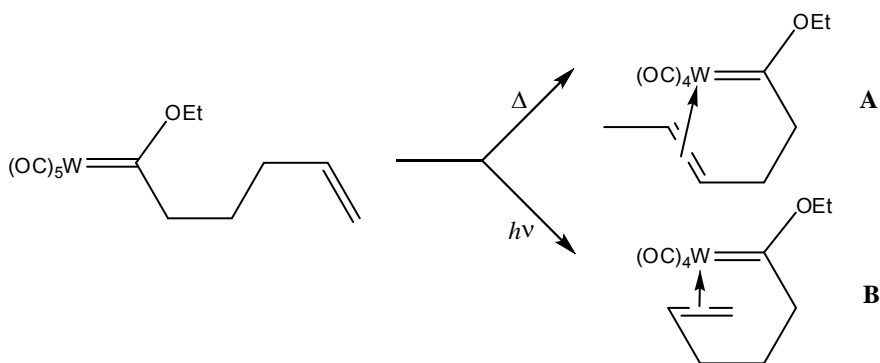
Esquema 14. Formación de heterometalociclos de cinco miembros

Las olefinas también pueden coordinarse intramolecularmente al metal, Rudler *et al.*²⁹ han generado metalociclos partiendo del hexacarbonilo de cromo o de tungsteno y un compuesto organolitiado o su equivalente sintético de bromuro de alquilmagnesio, alquilando posteriormente con sales de trialquiloxonio (Me₃OBF₄ ó Et₃OBF₄) (esquema 15).



Esquema 15. Formación de metalociclos olefinicos

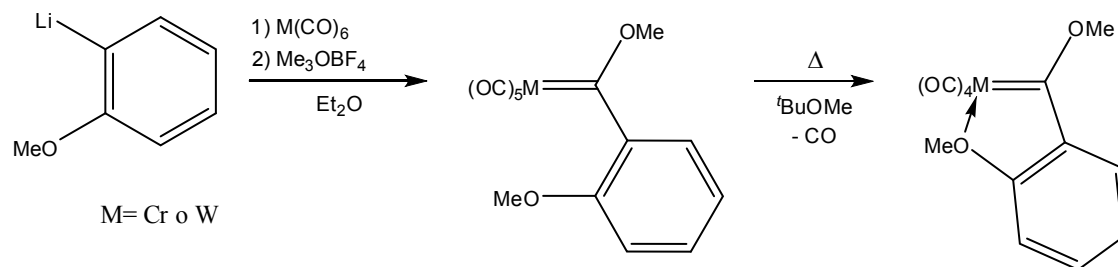
La coordinación regioselectiva de la olefina depende del modo de activación y del tamaño de la cadena. Al emplear el método térmico se favorece la isomerización de la doble ligadura y la coordinación al metal (esquema 16, ruta A)^{29a}, mientras que con el método fotoquímico se obtiene el complejo no isomerizado (esquema 16, ruta B)^{29c}.



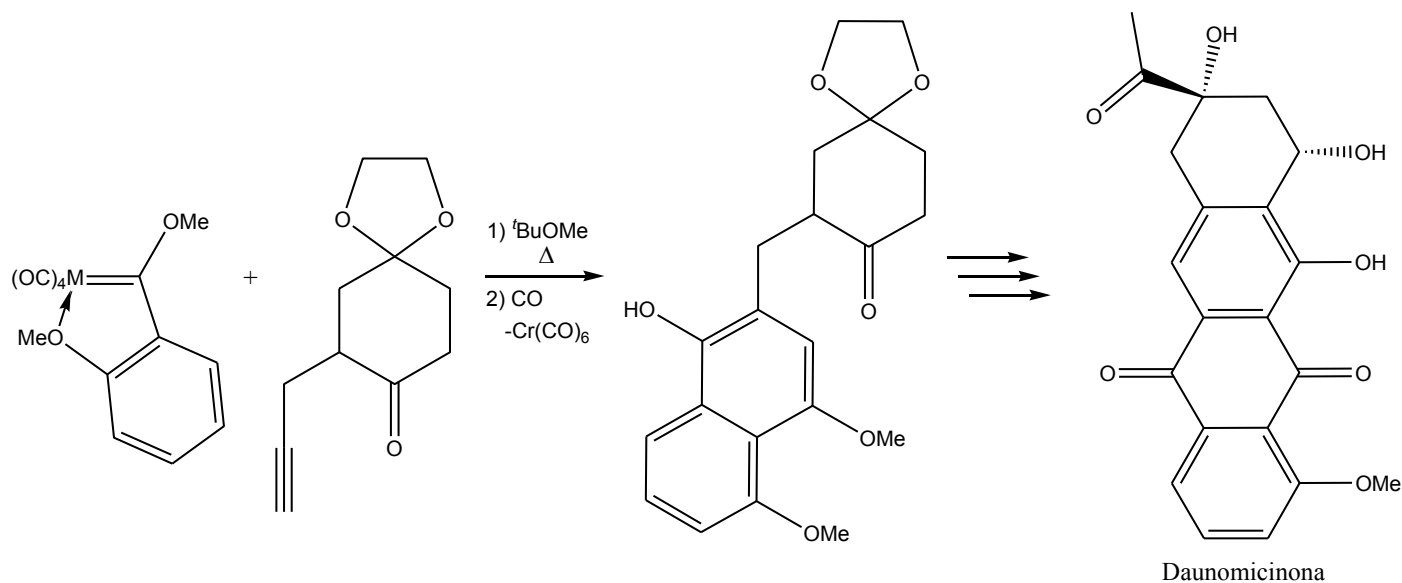
Esquema 16. Coordinación regioselectiva de la doble ligadura

^{29 a)} Álvarez-Toledano, C.; Levisalles, J.; Rudler, M.; Rudler, H.; Daran, J. C.; Jeannin, Y. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, C7. ^{b)} Rudler, H.; Rose, F.; Rudler, M.; Álvarez-Toledano, C.; *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 53. ^{c)} Álvarez-Toledano, C.; Rudler, H.; Daran, J. C.; Jeannin, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 574. ^{d)} Ídem, **1984**, 576. ^{e)} Álvarez-Toledano, C.; Palier, A.; Rudler, H.; Rudler, M.; Daran, J. C.; Knobler, C. Jeannin, Y. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, 357. ^{f)} Palier, A.; Rudler, H.; Yefsah, R.; Álvarez-Toledano, C. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 328, C21.

Un paso importante en la metátesis de olefinas catalizadas por complejos alquilidénicos tipo Fischer, es el desplazamiento de un CO por la olefina, en el caso de estos metalociclos, al presentar un CO menos, aumenta su reactividad hacia este tipo de procesos catalíticos.^{29b} Esta aplicación demuestra que el metalociclo carbénico es buen estabilizador de intermediarios conducentes a reacciones de benzanillación (esquema 17 y 18).³⁰



Esquema 17. Formación de un metalociclo carbénico por calentamiento



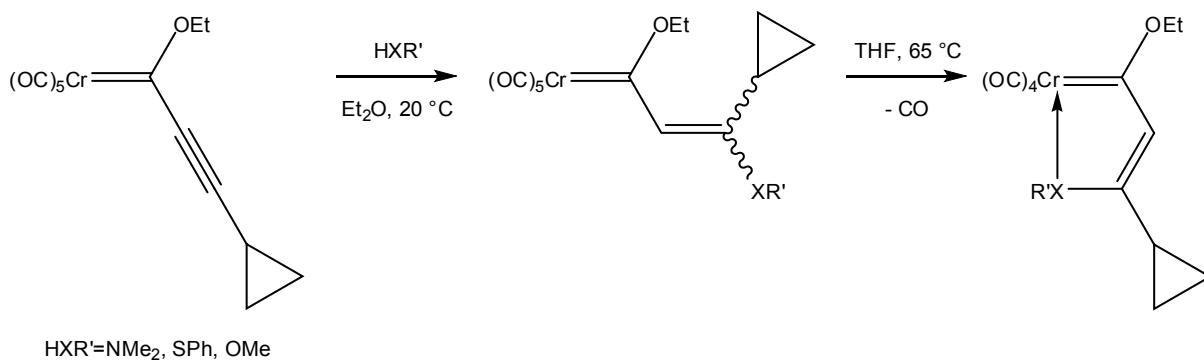
Esquema 18. Formación de daunomicinona partiendo de un metalociclo carbénico

Meijere *et al.*³¹ han sintetizado metalociclos carbénicos de cromo (0) α,β -insaturados (esquema 19) por adición de Michael de aminas, alcoholes y tioles a complejos alquilcarbénicos, los cuales al ser sometidos a reflujo en tetrahidrofurano a 65 °C, pierden un

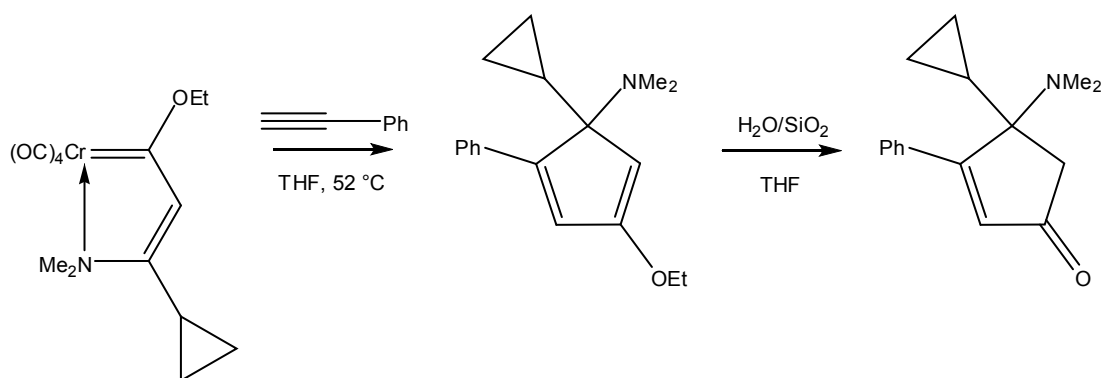
^{30 a)} Dötz, K. H.; Popall, M.; Müller, G. *J. Organomet. Chem.* **1987**, 277, 57. ^{b)} Dötz, K. H.; Sturm, W.; Popall, M.; Riede, J. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 277, 267.

^{31 a)} Duetsch, M.; Stein, F.; Lackmann, R.; Meijere, A. *Synlett* **1991**, 324. ^{b)} Duetsch, M.; Stein, F.; Lackmann, R.; Pohl, E.; Herbst-Irmer, R.; Meijere, A. *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2051.

carbonilo metálico y finalmente se obtiene el metalociclo correspondiente. Estos complejos fueron convertidos a ciclopentadienos^{31a} en un mejor rendimiento con respecto al complejo no quelatado (esquema 20).

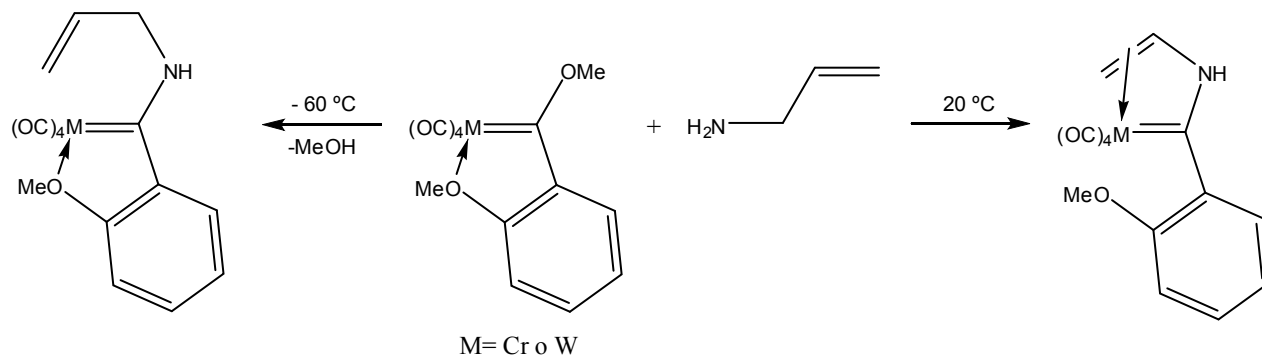


Esquema 19. Estabilización de un complejo carbénico de Fischer vía quelación



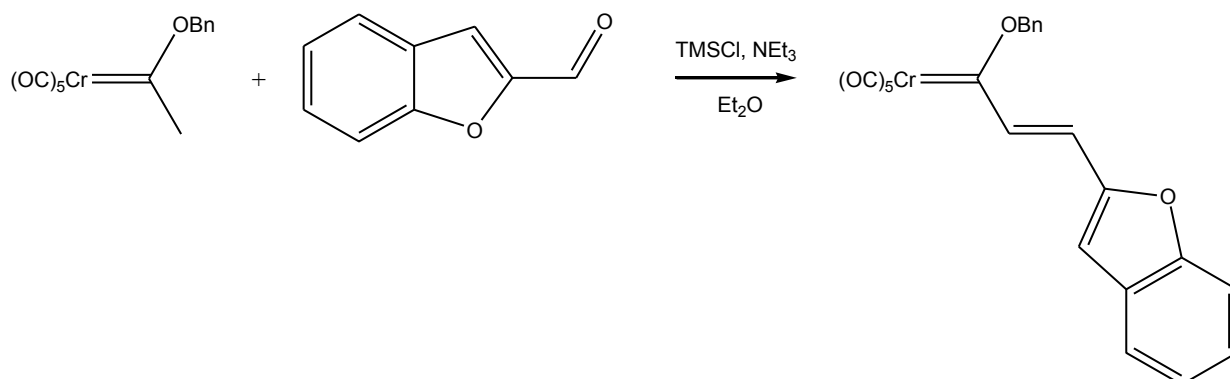
Esquema 20. Formación de ciclopentadienos de quelatos carbénicos

La competencia de la quelatación del heteroátomo *versus* olefina ha sido estudiada en la serie de compuestos *o*-anisil(alilamino)carbénico (esquema 21). La aminólisis del metoxicarbénico a baja temperatura ocurre con retención del metalociclo heteroatómico, mientras si se realiza a temperatura ambiente el enlace metal-oxígeno se rompe y la olefina se coordinada al metal.

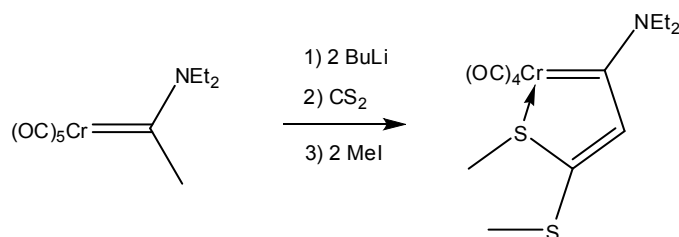


Esquema 21. Desplazamiento del heteroátomo por parte de la olefina.

Uno de los métodos más importantes en la modificación de complejos carbénicos de Fischer es mediante una reacción de condensación aldólica, aprovechando el hecho que los hidrógenos α al átomo de carbono carbénico son ácidos y pueden ser sustraídos por bases débiles para formar un carbanión estabilizado (*anión metalato*) que al reaccionar con un aldehído, en presencia de clorotrimetilsilano, da lugar al complejo carbénico de Fischer α,β -insaturado (esquema 22).³² Una extensión lógica de esta reacción consiste en hacer reaccionar al anión metalato formado en medio básico con diversos electrófilos, esta aproximación fue utilizada por los grupos de Raubenheimer *et al.* en 1985 con disulfuro de carbono (esquema 23)¹⁰ y por Beck *et al.* en 1994 con diselenuro de carbono,³³ dando lugar a complejos α,β -insaturados, que además sufren la disociación espontánea de un carbonilo metálico y la coordinación del heteroátomo al metal dando lugar a diferentes metalociclos.



Esquema 22. Formación de un complejo carbénico de Fischer α,β -insaturado

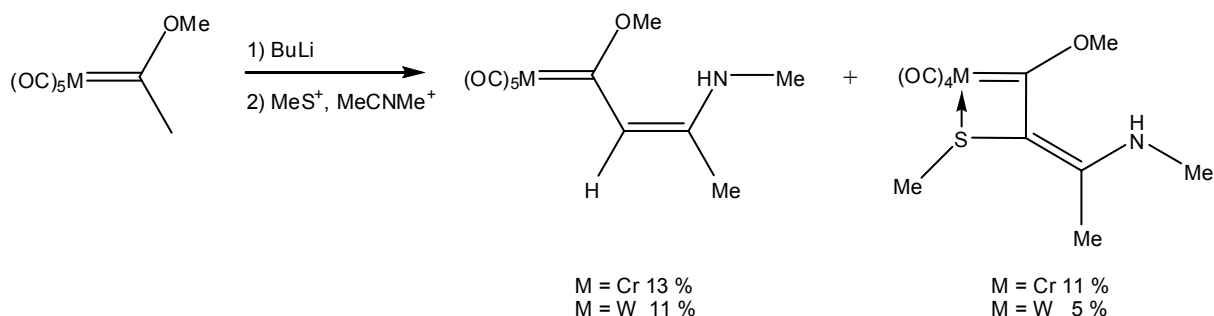


Esquema 23. Reacción entre un α -anión de un complejo carbénico de Fischer y disulfuro de carbono con posterior alquilación

³² Korthals, K. A.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2898

³³ Weidmann, T; Sünkel, K.; Beck W. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 219.

Un complejo similar fue informado por Raubenheimer *et al.*,³⁴ donde se forma espontáneamente un metalociclo carbénico derivado de la desprotonación del alcoxycarbeno y posterior tratamiento con la mezcla $[\text{Me}_2(\text{MeS})\text{S}][\text{BF}_4]/[\text{MeCNMe}][\text{BF}_4]$ (esquema 24). Esta reacción da lugar a dos complejos carbénicos, uno de los cuales consiste en un metalociclo de cuatro miembros, sin embargo los rendimientos de la reacción son bajos y existen otras alternativas para la formación de dicho complejo.³¹



Esquema 24. Síntesis de metalociclos de cuatro miembros

2.2 Tioimidatos

Los tioimidatos son ésteres del ácido tioimídico o *iso*-tioamidas (figura 9), compuestos orgánicos en los que un átomo de carbono se encuentra unido por un doble enlace a un átomo de nitrógeno y por enlaces sencillos a un átomo de azufre y a un átomo de carbono o hidrógeno.

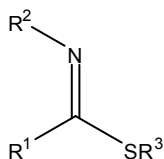


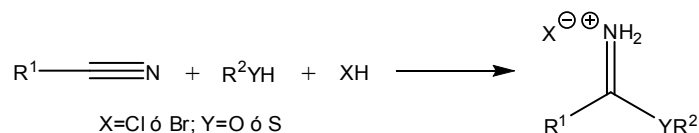
Figura 9. Estructura general de los tioimidatos

2.2.1 Síntesis de tioimidatos

La síntesis de Pinner, es la principal ruta sintética para sales de imidatos o tioimidatos, consiste en condensar un nitrilo y un alcohol o tiol bajo condiciones anhidras en presencia de ácido clorhídrico o ácido bromhídrico (esquema 25).³⁵

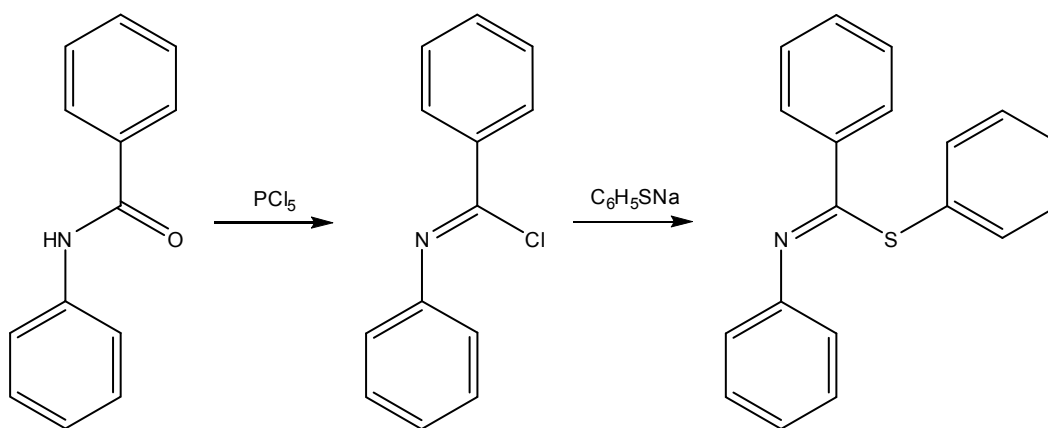
³⁴ Stander, E.; Cronje, S.; Raubenheimer, H. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2007**, 424.

³⁵ Roger, R.; Neilson, D. G. *Chem. Rev.* **1961**, 61, 179.



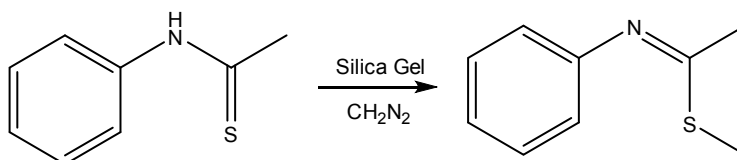
Esquema 25. Síntesis de Pinner

Otra forma de síntesis es mediante la condensación de un haluro de imidoilo y un tiol o su anión correspondiente,³⁶ en condiciones básicas y transferencia de fase. El haluro de imidoilo puede ser sintetizado a partir de una amida secundaria y pentacloruro de fosforo (esquema 26).



Esquema 26. Formación de tioimidatos a través de amidas

Una forma directa de formar tioimidatos consiste en alquilar tioamidas con agentes alquilantes como Me_2SO_4 ,³⁷ yoduros de alquilo,³⁸ CH_2N_2 /Gel de sílice³⁹ (esquema 27). Esta metodología da lugar a su optimización y se obtienen buenos rendimientos. Otra forma consiste en la reacción de isonitrilos, cianatos o nitroacetos con tioles o tiofenoles en presencia de un catalizador apropiado (esquema 28).



Esquema 27. Síntesis de tioimidatos por alquilación de tioamidas

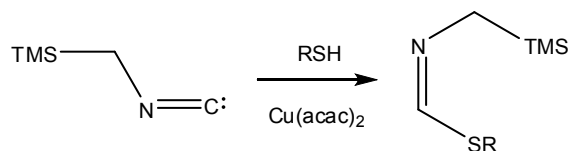
³⁶ Chapman, A. W. *J. Chem. Soc.* **1926**, 2296.

³⁷ Fusco, R.; Bianchi, M. *Gazz. Chim. Ital.* **1967**, 97,410.

³⁸ Wallach, O. *Ber.* **1878**, 11, 1590. Wallach, O.; Bleibtreu, H.; *Ber.* **1879**, 12, 1061. Bernthsen, A.; *Ann.* **1879**, 197, 341.

³⁹ Nishiyama, H.; Nagase, H.; Ohno, K. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20, 4671.

Larsson, F. C. V.; Lawesson, S. O. *Tetrahedron* **1974**, 30, 1283



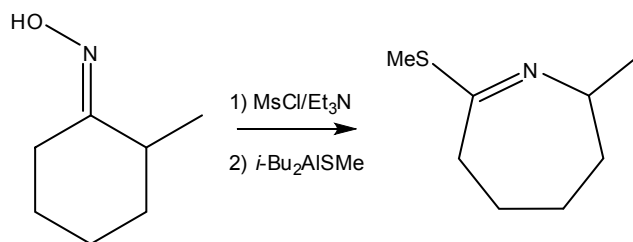
Esquema 28. Formación de tioimidato de (isocianometil)trimetilsilano

Yamamoto *et al.*⁴⁰ describen un rearrreglo tipo Beckmann para sulfonatos de oximas con “trampa nucleofílica simultánea” (reactivo de organoaluminio) del iminocarbocatión intermediario formando tioimidatos cíclicos (esquema 29).

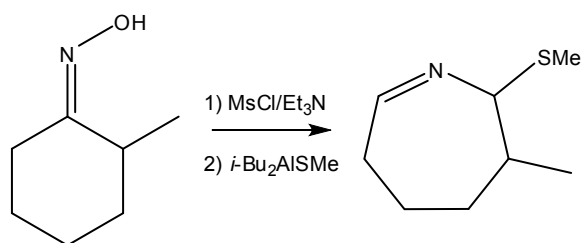


Esquema 29. Formación de un tioimidato cíclico

Este tipo de reacción da lugar a tioimidatos regioselectivos al emplear cetoximas asimétricas, siguiendo la regla general del rearrreglo de Beckmann donde migra preferencialmente el grupo *anti* al sulfonato de la oxima (esquema 30 y 31).



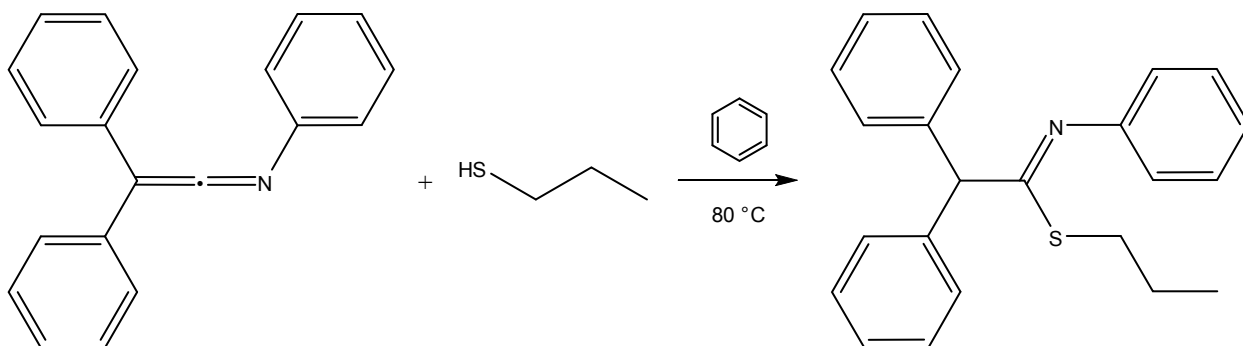
Esquema 30. Regioselectividad en la formación del tioimidato por la cetoxima asimétrica



Esquema 31. Regioselectividad en la formación del tioimidato por la cetoxima asimétrica

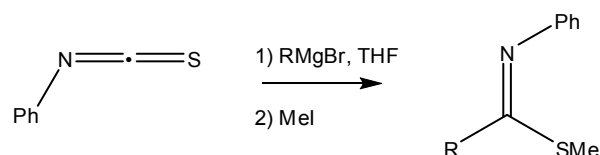
⁴⁰ Maruoka, K.; Miyazaki, T.; Ando, M.; Matsumura, Y.; Sakane, S.; Hattori, K.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2831

Los heterocumulenos son precursoros directo de los tioimidatos, tal es el caso de las ceteniminas que al reaccionar con tioles alifáticos o aromáticos a temperatura de reflujo de benceno forman el correspondiente tioimidato en rendimientos moderados (esquema 32).⁴¹



Esquema 32. Formación de tioimidatos a través de ceteniminas

Otros compuestos similares son los isotiocianatos de arilo, que al reaccionar con reactivos de Grignard⁴² u organolitados⁴³ y posterior alquilación de la sal intermedia dan lugar a tioimidatos (esquema 33).



Esquema 33. Síntesis de tioimidatos vía isotiocianatos de arilo

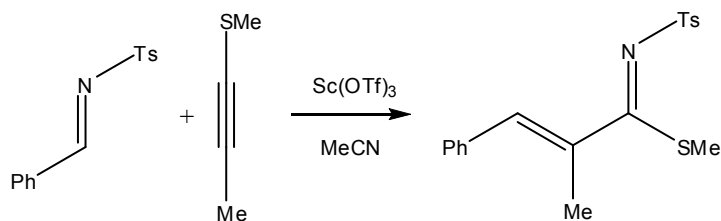
Los tioimidatos también pueden ser obtenidos vía una cicloadición [2+2] y su sucesiva fragmentación. La cicloadición [2+2] de iminas con sulfuros de alquínilo procede suavemente en presencia de ácidos de Lewis para formar una azetina intermedia que es inestable y mediante una apertura del heterociclo se transforma al tioimidato α,β -insaturado (esquema 34).⁴⁴

⁴¹ Barker, M. W.; Lauderdale, S. C. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3951.

⁴² Gosselin, P.; Masson, S. Tuillier, A. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *30*, 2715.

⁴³ Darnault G.; Saquet M.; Truillier A. *Chem. Ind.* **1983**, *10*, 391

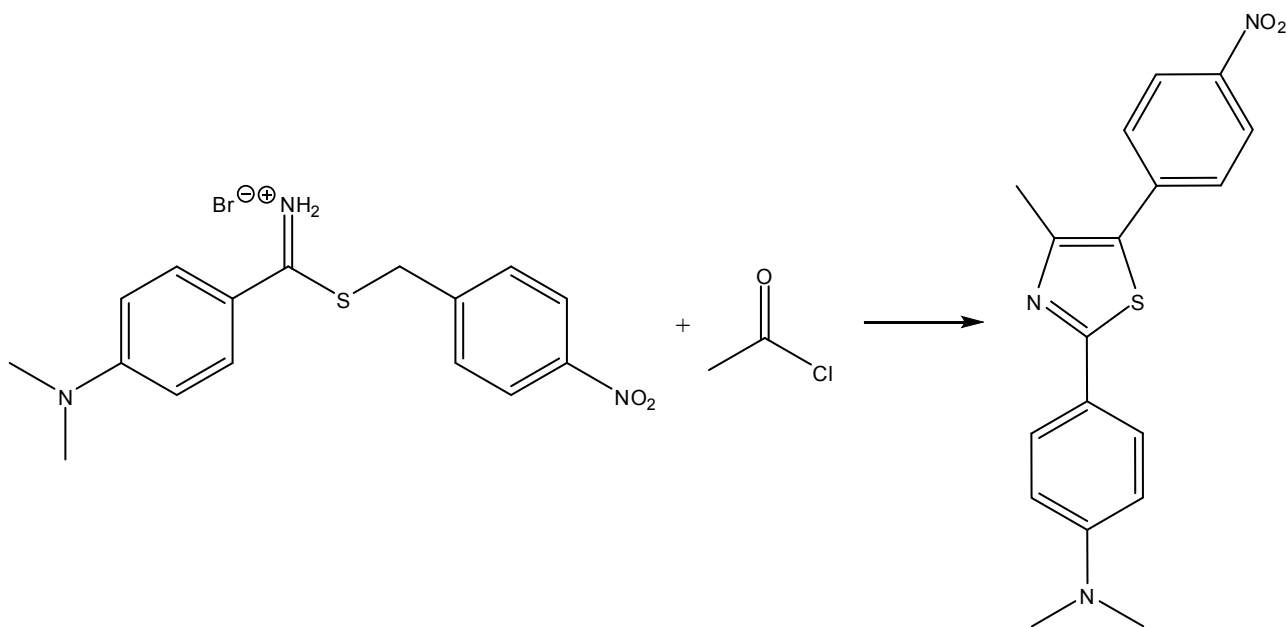
⁴⁴ Ishitani, H.; Nagayama, S.; Kobayashi, S. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1902



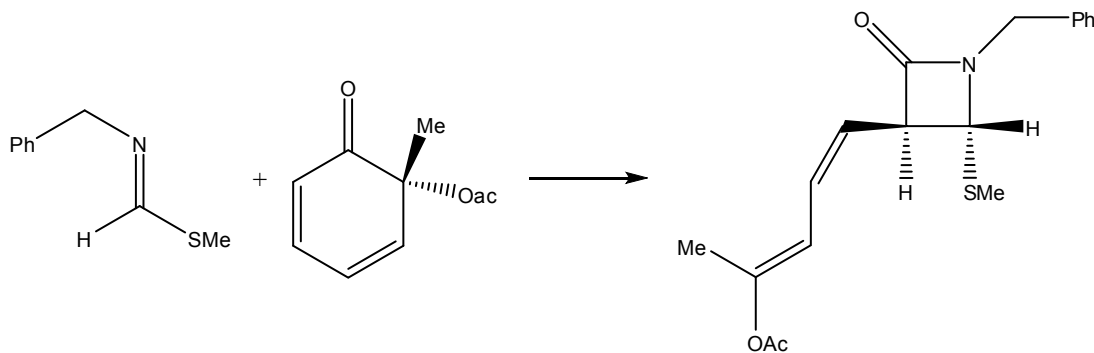
Esquema 34. Formación de tioimidatos vía cicloadición [2+2] aunada a su fragmentación

2.2.2 Usos y aplicaciones de los tioimidatos

Los tioimidatos son ampliamente usados en la síntesis de heterociclos tales como pirroles, imidazoles, pirazoles, oxazoles, tiazoles (esquema 35), tiadiazoles, 1,3,4-tiazafosfoles, 1,4,2-oxatiazinas, β -lactamas (esquema 36), 1,3-diazepinas, tetrazoles, entre otros.^{38, 45}



Esquema 35. Síntesis de tiazoles 2,4,5-trisustituidos de tioimidatos.



Esquema 36. Síntesis de una β -lactama por una cicloadición [2+2].

⁴⁵ Neilson, D. G. *The Chemistry of amidines and imidates*, Vol. 2 John Wiley & Sons, USA, 1991. pp 4452-463. Jagodzinski, T. S. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 197.

El estudio del potencial industrial de los tioimidatos ha aumentado significativamente en las últimas dos décadas, particularmente en relación a su uso por la protección de plantas y alimentos; así, pesticidas, bactericidas y fungicidas están a menudo basados en *N*-hidroxitioimidatos, por ejemplo: metomil (I), tiodical (II) y oximal (III) (figura 10).⁴⁶

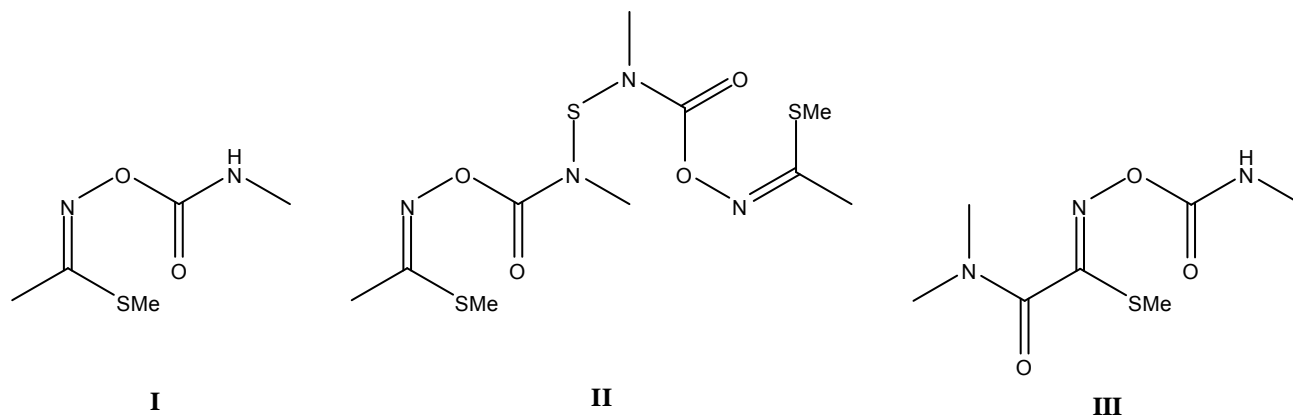


Figura 10. Tioimidatos empleados para la protección de plantas y alimentos

⁴⁶ Neilson, D. G. *The Chemistry of amidines and imidates*, Vol. 2 John Wiley & Sons, USA, 1991. pp 471-472.

Objetivos

Objetivo General

- Estudiar la reactividad de α -aniones de complejos carbénicos de Fischer frente a isotiocianatos de arilo como electrófilos formando quelatos carbénicos con un fragmento tioimídico.

Objetivos Particulares

- Determinar las condiciones de reacción que favorezcan la formación de complejos carbénicos de Fischer con un grupo tioimídico.
- Sintetizar la tioamida que da pauta a la formación de complejos carbénicos de Fischer con un grupo tioimídico.

Metodología Experimental

4.1 Materiales y Métodos

En la síntesis de los compuestos, se emplearon reactivos marca Aldrich Chemical Company. Todas las reacciones se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno; el seguimiento de éstas fue realizado por cromatografía en capa fina (ccf), cuya fase estacionaria está compuesta por cromatofolios de Aluminio Alugram Sil G/UV254 de 0.25 mm y como fase móvil se utilizó un sistema de *n*-hexano:acetato de etilo (en la proporción adecuada según la naturaleza del compuesto de interés), revelando a través de luz ultravioleta a una longitud de onda de 254 nm. La purificación de los productos se realizó por medio de cromatografía en columna abierta (cca), la fase estacionaria consistió en gel de sílice (malla 70-230) y la fase móvil diferentes gradientes de *n*-hexano:acetato de etilo. La sonicación se efectuó en un equipo Branson 2510 ultrasonic, modelo 2510R-MTH. Los puntos de fusión se midieron en un aparato MEL-TEMP II y no están corregidos.

Los espectros de espectrofotometría de absorción en el infrarrojo (IR) se determinaron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 283 B o 1420 por película o KBr. Los espectros de masas se obtuvieron en un espectrómetro de masas JEOL JMS SX 102A usando la técnica de bombardeo con átomos rápidos (FAB⁺ por sus siglas en inglés *Fast Atom Bombardement*) y los valores de los picos se expresan en relación masa/carga (m/z), seguido de la intensidad relativa con respecto al 100 % del pico base.

Los espectros de resonancia magnética nuclear, RMN de ¹H y de ¹³C{¹H}, se determinaron en un espectrómetro JEOL ECLIPSE +300 a 300.53 MHz para ¹H y a 75.58 MHz para ¹³C{¹H}, usando como disolvente CDCl₃. Los desplazamientos químicos, δ , se encuentran en partes por millón (ppm). Las señales obtenidas en los espectros de RMN de ¹H se encuentran indicadas como: señal simple (s), señal simple ancha (sa), señal doble (d), señal triple (t) y señal múltiple (m) referenciadas al tetrametilsilano.

El análisis por Difracción de Rayos X de monocristal, se llevó a cabo en un difractómetro Brüker Smart Apex CCDC con detector de área de radiación monocromática de Mo K α (0.71073 Å), mientras que la resolución estructural de los compuestos se realizó por Métodos Directos⁴⁷ mediante el programa SHELXL-97⁴⁸ y refinadas por el método de Mínimos Cuadrados (Full Matrix Least-squares F2). Las distancias interatómicas se expresan en Angstroms (Å) y los ángulos en grados (°), los valores en los paréntesis son la desviación estándar de la última cifra significativa.

⁴⁷ Altomare, G.; Cascarano, C.; Giacovazzo, A.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Canalli, M. J.; *Appl. Cryst.* **1994**, 27, 435

⁴⁸ Sheldrick, G.M. Shelxl-97, *Program for refinement of Cristal Structures*, University of Goettingen, Germany, **1997**.

4.2 Metodología Experimental

4.2.1 Síntesis de etoximetilcarbenos de cromo y tungsteno

Complejo 1a (figura 11). **Pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de cromo (0)**. Una disolución de hexacarbonilo de cromo (5 g, 22.72 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno en éter dietílico anhidro (80 mL) a temperatura ambiente, se sometió a agitación magnética por 10 minutos, se agregó lentamente metil-litio en éter dietílico 1.4 M (17.9 mL, 24.99 mmol), la disolución cambia de incolora a ligeramente amarilla y finalmente a un rojo intenso; se mantuvo la agitación de 15 a 20 minutos, se evaporó el disolvente a presión reducida y se adicionó tetrafluoroborato de trietiloxonio (6.48 g, 34.08 mmol) en agua y hielo (20 mL). La disolución resultante se sometió a un proceso de partición con *n*-hexano (3 · 100 mL), la fase orgánica se lavó con disolución saturada de bicarbonato de sodio (3 · 100 mL) y posteriormente con agua destilada (2 · 50 mL) hasta pH neutro, se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto resultante se purificó mediante un proceso de cromatografía en columna abierta. Se obtuvieron 4.30 g de un líquido de color ámbar, equivalente al 71.6 % de rendimiento.

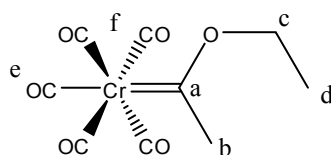


Figura 11. Estructura del pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de cromo (0)

Fórmula molecular: C₉H₈CrO₆

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 264.15

IR (película, cm⁻¹) $\nu_{\text{máx}}$: 2063, 1918 (Cr-CO), 1260 (C-O)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 264 M⁺ (28), 236 [M-CO]⁺ (35), 208 [M-2CO]⁺ (44), 180 [M-3CO]⁺ (18), 152 [M-4CO]⁺ (14), 124 [M-5CO]⁺ (4)

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): 4.99 (s, 2H, H_c), 2.93 (s, 3H, H_b), 1.64 (t, 3H, H_d)

RMN de ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, ppm): 357.5 (C_a), 223.5 (C_e), 216.6 (C_f), 77.5 (C_c), 50.1 (C_b), 14.9 (C_d)

Complejo 1b (figura 12). **Pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de tungsteno (0)**. Este compuesto se preparó bajo las mismas condiciones de reacción empleadas en la síntesis del complejo **1a**. Se empleó como materia prima hexacarbonilo de tungsteno (5 g, 14.21 mmol), metil-litio en éter dietílico (11.1 mL, 15.54 mmol) y tetrafluoroborato de trietiloxonio (4.05 g, 21.31 mmol). Se obtuvieron 4.25 g de un líquido de color naranja-rojizo, equivalente al 75.6 % de rendimiento.

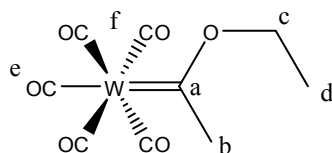


Figura 12. Estructura del pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de tungsteno (0)

Fórmula Molecular: C₉H₈WO₆

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 396.00

IR (película, cm⁻¹) $\nu_{\text{máx}}$: 2070, 1911 (W-CO), 1261 (C-O)

EM (FAB⁺) m/z (%): 396 M⁺⁺ (12), 368 [M-CO]⁺⁺ (8), 340 [M-2CO]⁺⁺ (3)

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm) 4.88 (d, 2H, H_c), 2.88 (s, 3H, H_b), 1.62 (t, 3H, H_d)

RMN de ¹³C{¹H} (75MHz, CDCl₃, ppm): 330.3 (C_a), 203.6 (C_e), 197.4 (C_f), 80.7 (C_c), 52.4 (C_b), 14.8 (C_d)

4.2.2 Síntesis de pirrolidinmetilcarbenos de cromo y tungsteno

Complejo 2a (figura 13). Pentacarbonil-(1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de cromo (0). A una disolución de **1a** (4 g, 15.14 mmol) en éter dietílico anhidro (50 mL) bajo atmósfera de nitrógeno en agitación magnética a temperatura ambiente, se adicionó pirrolidina (1.52 mL, 18.21 mmol), la disolución cambia instantáneamente de un color amarillo intenso a amarillo pálido, se agitó por 5 minutos, posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto resultante se purificó mediante un proceso de cromatografía en columna abierta. Se obtuvieron 3.99 g de un sólido cristalino de color amarillo en un rendimiento del 91.1 %.

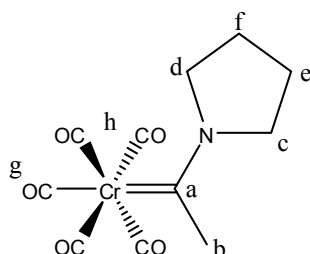


Figura 13. Estructura del pentacarbonil-(1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de cromo (0)

Fórmula Molecular: C₁₁H₁₁CrNO₅

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 289.21

Punto de Fusión (°C): 69-71

Color: Amarillo claro

IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{\text{máx}}$: 2054, 1890 (Cr-CO), 1505 (C-N)

EM (FAB⁺) m/z (%): 289 M⁺ (68), 261 [M-CO]⁺ (97), 233 [M-2CO]⁺ (67), 205 [M-3CO]⁺ (34), 177 [M-4CO]⁺ (37), 149 [M-5CO]⁺ (49), 98 [M-⁵²Cr(CO)₅+1]⁺ (100)

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm) 4.17 (t, 2H, H_c), 3.60 (t, 2H, H_d), 2.67 (s, 3H, H_b), 2.17-2.08 (m, 4H, H_e, f)

RMN de ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, ppm): 268.4 (C_a), 223.5 (C_g), 218.3 (C_h), 60.6 (C_c), 52.7 (C_d), 40.9 (C_b), 25.6 (C_e), 25.2 (C_f)

Complejo 2b (figura 14). **Pentacarbonil-(1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de tungsteno (0)**. Este compuesto se preparó bajo las mismas condiciones de reacción empleadas en la síntesis del complejo **2a**, como precursor el complejo **1b** (4 g, 10.10 mmol) y pirrolidina (1.0 mL, 11.98 mmol). Se obtuvieron 3.81 g de un sólido cristalino de color amarillo con un rendimiento de 89.6 %.

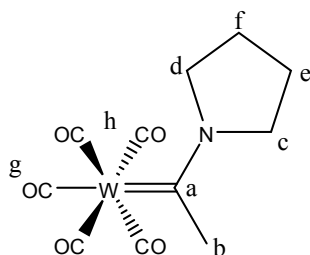


Figura 14. Estructura del pentacarbonil-(1-(pirrolidin-1-il)-etilideno) de tungsteno (0)

Fórmula Molecular: $C_{11}H_{11}WNO_5$

Masa Molecular ($g \cdot mol^{-1}$): 421.05

Punto de Fusión ($^{\circ}C$): 90-92

Color: Amarillo claro

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2062, 1899, 1883 (W-CO), 1508 (C-N)

EM (FAB⁺) m/z (%): 421 M⁺ (98), 393 [M-CO]⁺ (100), 365 [M-2CO]⁺ (44), 337 [M-3CO]⁺ (18), 309 [M-4CO]⁺ (14), 98 [M-¹⁸⁴W(CO)₅+1]⁺ (84)

RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm) 4.02 (t, 2H, H_c), 3.57 (t, 2H, H_d), 2.75 (s, 3H, H_b), 2.21-2.06 (m, 4H, H_e y f)

RMN de ¹³C{¹H} (75 MHz, CDCl₃, ppm): 249.0 (C_a), 203.7 (C_g), 199.3 (C_h), 63.2 (C_c), 51.4 (C_d), 42.5 (C_b), 25.7 (C_e), 24.9 (C_f)

4.2.3 Síntesis de nuevos complejos carbénicos tioimídicos

Complejo 4a (figura 15). A una disolución del complejo **2b** (0.4 g, 0.95 mmol) en THF anhidro (30 mL) bajo atmósfera de nitrógeno en agitación magnética a - 78 °C se agregó *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.10 mmol) en *n*-hexano, la temperatura se mantuvo de 15 a 20 minutos, pasado este periodo se añadió isotiocianato de fenilo (131.1 mg, 0.95 mmol) en THF (5 mL), se dejó subir la temperatura a 0 °C y se añadió iodometano (0.14 mL, 2.23 mmol) en THF (5 mL), inmediatamente se sometió a ultrasónido la reacción durante 15 minutos, se evaporó el disolvente a presión reducida. La mezcla fue redisoluelta en acetato de etilo (50 mL), se lavó con disolución saturada de cloruro de amonio (2 · 30 mL), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se sometió a purificación por cromatografía en columna abierta. Se obtuvieron 311.6 mg de un sólido cristalino de color naranja equivalente a un rendimiento del 59.0 %.

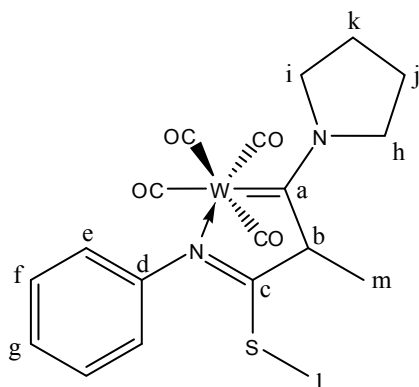


Figura 15. Estructura del complejo **4a**

Fórmula Molecular: C₁₉H₂₀N₂O₄SW

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 556.28

Análisis Elemental (%): Observado C, 41.65; H, 3.90; N, 4.99; Calculado C, 41.02; H, 3.62; N, 5.04

Punto de Fusión (°C): 204 (descompone)

Color: Amarillo opaco

IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{\text{máx}}$: 1995, 1862, 1809 (W-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 556 M⁺ (100), 528 [M-CO]⁺ (57), 500 [M-2CO]⁺ (18), 472 [M-3CO]⁺ (19), 444 [M-4CO]⁺ (26); (AR) Observado 556.0665, Calculado 556.0653, Composición: 19 C, 20 H, 2 N, 4 O, S, W

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃+DMSO-*d*₆⁴⁹, ppm) 7.43-7.38 (m, 2H, H_f) 7.24-7.19 (m, 1H, H_g), 6.94-6.91 (m, 2H, H_e), 4.08-3.99 (m, 3H, H_b y H_h), 3.85-3.74 (m, 1H, H_i), 3.61-3.52 (m, 1H, H_i), 2.56 (s, 3H, H_m), 2.27-2.18 (m, 2H, H_j), 2.16-2.06 (m, 2H, H_k), 1.59 (d, 3H, H_m)

RMN de ¹³C{¹H} (75.58 MHz, CDCl₃+DMSO-*d*₆, ppm): 264.5 (C_a), 217.0, 215.9, 204.9, 204.0 (C_{CO}), 182.9 (C_c), 150.5 (C_d), 128.3 (C_f), 125.6 (C_g), 120.1 (C_e), 63.0 (C_h), 59.0 (C_b), 49.8 (C_i), 25.4 (C_j), 23.9 (C_k), 15.7 (C_m), 15.6 (C_l)

⁴⁹ Los experimentos de RMN que presentan DMSO-*d*₆ como cosolvente se añadió en la mínima cantidad necesaria para asegurar la solubilidad del complejo.

Los complejos **4b** a **4h** y **5a** se sintetizaron bajo el mismo procedimiento de obtención del complejo **4a**.

Complejo 4b (figura 16). Se preparó a partir del complejo **2b** (0.4 g, 0.95 mmol), *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.100 mmol) en *n*-hexano, isotiocianato de fenilo (131.1 mg, 0.95 mmol) y bromuro de bencilo (0.25 mL, 2.10 mmol). Se obtuvieron 303.2 mg de un sólido cristalino de color amarillo-naranja con un rendimiento del 45.1 %.

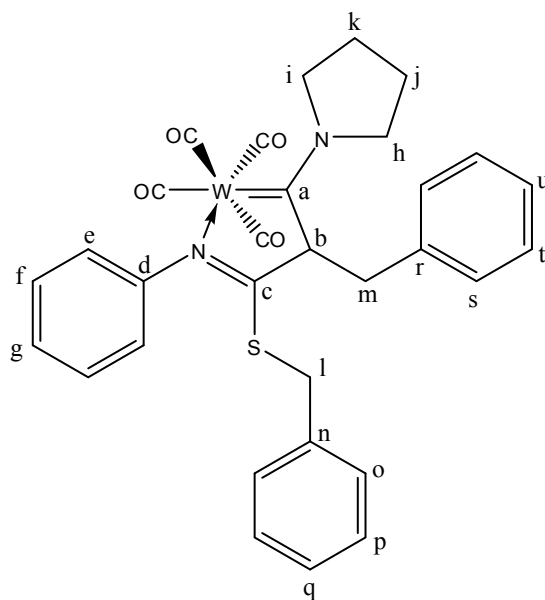


Figura 16. Estructura del complejo **4b**

Fórmula molecular: C₃₁H₂₈N₂O₄SW

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 708.47

Análisis Elemental (%): Observado C, 50.83; H, 4.40; N, 3.76; Calculado C, 52.55; H, 3.98; N, 3.95

Punto de Fusión (°C): 180 (descompone)

Color: Amarillo opaco

IR (KBr, cm⁻¹) ν_{máx}: 1993, 1861, 1816 (W-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 708 M⁺ (32), 680 [M-CO]⁺ (17), 596 [M-4CO]⁺ (16); (AR) Observado 708.1282, Calculado 708.1279, Composición: 31 C, 28 H, 2 N, 4 O, S, W

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃+DMSO-*d*₆, ppm) 7.47-6.91 (m, 15H, H_{e-g, o-p, s-v}) 4.50 (d, 1H, H_l), 4.38 (t, H, H_b), 4.07-4.00 (m, 1H, H_l), 3.93-3.78 (m, 2H, H_h), 3.65-3.59 (m, 1H, H_i), 3.49-3.36 (m, 2H, H_m), 2.35-2.28 (m, 1H, H_i), 1.94-1.83 (m, 3H, H_{j,y,k}), 1.63 (d, 3H, H_j)

RMN de ¹³C{¹H} (75.58 MHz, CDCl₃+DMSO-*d*₆, ppm): 259.8 (C_a), 216.8, 215.5, 205.8, 205.6 (C_{CO}), 183.1 (C_c), 150.9 (C_d), 136.5 (C_r), 134.5 (C_n), 130.0, 129.0, 128.6, 128.4, 127.7, 127.3, 126.0, 120.7, 120.3 (C_{e-g, o-q, s-v}), 66.7 (C_b), 63.3 (C_h), 51.7 (C_i), 39.6 (C_m), 37.1 (C_l), 25.1 (C_j), 23.8 (C_k)

Complejo 4c (figura 17). Se preparó a partir del complejo **2b** (0.4 g, 0.95 mmol), *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.10 mmol) en *n*-hexano, isotiocianato de fenilo (131.1 mg, 0.95 mmol) y bromuro de alilo (0.18 mL, 2.13 mmol). Se obtuvieron 201.4 mg de un sólido cristalino de color amarillo-naranja equivalente a un rendimiento del 34.9 %.

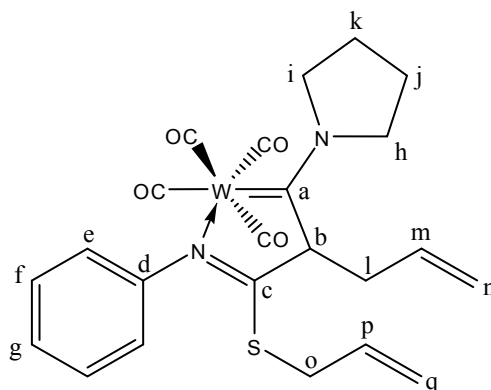


Figura 17. Estructura del complejo **4c**

Fórmula Molecular: C₂₃H₂₄N₂O₄SW

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 608.35

Análisis Elemental (%): Observado C, 43.89; H, 3.97 N, 4.62; Calculado C, 45.41; H, 3.98; N, 4.60

Color: Amarillo

IR (KBr, cm⁻¹) v_{máx}: 1994, 1856, 1818 (W-CO), 1568 (N=C)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 608 M⁺ (89), 580 [M-CO]⁺ (525), 524 [M-3CO]⁺ (100), 496 [M-4CO]⁺ (64), 455 [M-4CO-CH₂CH=CH₂]⁺ (92), 313 [M-¹⁸⁴W(CO)₄]⁺ (10); (AR) Observado 608.0965, Calculado 608.0966, Composición: 23 C, 24 H, 2 N, 4 O, S, W

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, ppm) 7.45-7.37 (m, 2H, H_f) 7.26-7.21 (m, 1H, H_g), 6.99-6.88 (m, 2H, H_e), 6.03-5.94 (m, 1H, H_f), 5.83-5.72 (m, 1H, H_m), 5.37-5.23 (m, 4H, H_{n,y,q}), 4.13-3.99 (m, 3H, H_{b,y,h}), 3.75-3.60 (m, 2H, H_i), 3.57-3.44 (m, 2H, H_l), 2.93-2.76 (s, 2H, H_o), 2.24-2.03 (m, 4H, H_{j,k})

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.58 MHz, CDCl_3 , ppm): 263.6 (C_a), 217.9 (C_u), 215.9, 205.7, 205.5 (C_{CO}), 180.5 (C_c), 151.1 (C_d), 132.9 (C_m), 132.5 (C_f), 129.0 (C_f), 126.5 (C_g), 120.8 (C_e), 120.1 (C_q), 119.8 (C_n), 64.9 (C_b), 63.6 (C_h), 52.2 (C_i), 38.9 (C_l), 36.8 (C_o), 26.1 (C_j), 24.7 (C_k).

Complejo 4d (figura 18). Se preparó a partir del complejo **2b** (0.4 g, 0.95 mmol), *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.10 mmol) en *n*-hexano, isotiocianato de fenilo (131.1 mg, 0.95 mmol) y iodoetano (0.18 mL, 2.23 mmol). Se obtuvieron 241.0 mg de un sólido cristalino de color amarillo-naranja equivalente a un rendimiento del 45.6 %.

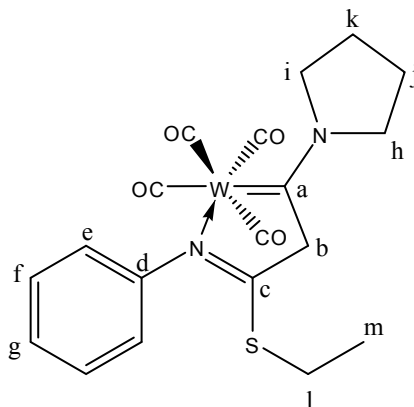


Figura 18. Estructura del complejo **4d**

Fórmula Molecular: $C_{19}H_{20}N_2O_4SW$

Masa Molecular ($g \cdot mol^{-1}$): 556.28

Análisis Elemental (%): Observado C, 40.81; H, 3.81; N, 5.13; Calculado C, 41.02; H, 3.62; N, 5.04

Punto de Fusión ($^{\circ}C$): 152 (descompone)

Color: Amarillo-naranja

IR (KBr, cm^{-1}) $\nu_{m\acute{a}x}$: 2000, 1869, 1805 (W-CO), 1572 (N=C)

EM (FAB⁺) m/z (%): 556 M⁺ (100), 528 [M-CO]⁺ (61), 500 [M-2CO]⁺ (35), 472 [M-3CO]⁺ (17), 444 [M-4CO]⁺ (14), 261 [M-¹⁸⁴W(CO)₄+1]⁺ (85); (AR) Observado 556.0661, Calculado 556.0653, Composición: 19 C, 20 H, 2 N, 4 O, S, W

RMN de ^1H (300.53 MHz, CDCl_3) 7.46-7.40 (m, 2H, H_f) 7.27-7.22 (m, 1H, H_g), 6.98-6.96 (m, 2H, H_e), 4.08 (t, 2H, H_h), 3.69 (s, 2H, H_b), 3.54 (t, 2H, H_i), 3.05-2.98 (m, 2H, H_l), 2.25-2.18 (m, 2H, H_j), 2.16-2.10 (m, 2H, H_k), 1.27 (t, 3H, H_m)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.58 MHz, CDCl_3): 259.5 (C_a), 218.0, 217.0, 204.1 (C_{CO}), 177.8 (C_c), 151.1 (C_d), 129.1 (C_f), 126.4 (C_g), 120.8 (C_e), 63.0 (C_h), 58.3 (C_b), 51.8 (C_i), 28.1 (C_l), 26.0 (C_j), 24.8 (C_k), 14.1 (C_m)

Complejo 4e (figura 19). Se preparó a partir del complejo **2b** (0.4 g, 0.95 mmol), *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.10 mmol) en *n*-hexano, isotiocianato de fenilo (131.1 mg, 0.95 mmol) y iodobutano (0.24 mL, 2.10 mmol). Se obtuvieron 127.1 mg de un sólido cristalino de color amarillo-naranja equivalente a un rendimiento del 22.9 %.

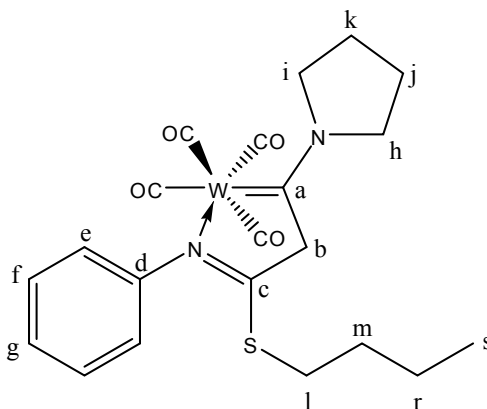


Figura 19. Estructura del complejo **4e**

Fórmula molecular: C₂₁H₂₄N₂O₄SW

Masa Molecular (g·mol⁻¹): 584.33

Análisis Elemental (%): Observado C, 42.11; H, 4.75; N, 5.43; Calculado C, 43.16; H, 4.14; N, 5.79

Punto de Fusión (°C): 142 (descompone)

Color: Amarillo opaco

IR (KBr, cm⁻¹) $\nu_{\text{máx}}$: 2000, 1870, 1818 (W-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 584 M⁺ (71), 556 [M-CO]⁺ (40), 528 [M-2CO]⁺ (24), 500 [M-3CO]⁺ (8), 472 [M-4CO]⁺ (12), 289 [M-¹⁸⁴W(CO)₄+1]⁺ (100); (AR) Observado 584.0956, Calculado 584.0966, Composición: 21 C, 24 H, 2 N, 4 O, S, W

RMN de ^1H (300.53 MHz, CDCl_3) 7.44-7.39 (m, 2H, H_f) 7.28-7.20 (m, 1H, H_g), 6.97-6.95 (m, 2H, H_e), 4.04 (t, 2H, H_h), 3.69 (s, 2H, H_b), 3.51 (t, 2H, H_i), 3.97 (t, 2H, H_l), 2.27-2.17 (m, 2H, H_j), 2.13-2.04 (m, 2H, H_k), 1.60-1.53 (m, 2H, H_m), 1.42-1.32 (m, 2H, H_r), 0.90 (t, 3H, H_s)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.58 MHz, CDCl_3): 259.1 (C_a), 218.0, 217.1, 204.0 (C_{CO}), 178.1 (C_c), 151.1 (C_d), 129.1 (C_f), 126.2 (C_g), 120.9 (C_e), 62.9 (C_h), 58.4 (C_b), 51.8 (C_i), 33.5 (C_l), 31.0 (C_m), 26.0 (C_j), 24.8 (C_k), 21.7 (C_r), 13.5 (C_s)

Complejo 4f (figura 20). Se preparó a partir del complejo **2b** (0.4 g, 0.95 mmol), *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.10 mmol) en *n*-hexano, isotiocianato de 2-metilfenilo (141.8 mg, 0.95 mmol) y yodometano (0.14 mL, 2.23 mmol). Se obtuvieron 167.1 mg de un sólido cristalino de color amarillo-naranja equivalente a un rendimiento del 30.8 %.

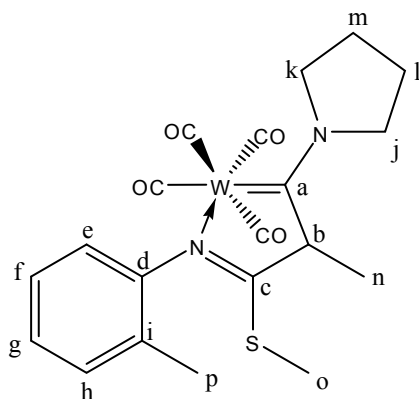


Figura 20. Estructura del complejo **4f**

Fórmula Molecular: C₂₀H₂₂N₂O₄SW

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 570.30

Análisis Elemental (%): Observado C, 40.84; H, 4.30; N, 4.88; Calculado C, 42.12; H, 3.89; N, 4.91

Punto de Fusión (°C): 178 (descompone)

Color: Amarillo

IR (KBr, cm⁻¹) v_{máx}: 1998, 1856, 1807 (W-CO), 1565 (N=C)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 570 M⁺ (94), 542 [M-CO]⁺ (54), 514 [M-2CO]⁺ (27), 486 [M-3CO]⁺ (15), 458 [M-4CO]⁺ (25), 275 [M-¹⁸⁴W(CO)₄+1]⁺ (18); (AR) Observado 570.0801, Calculado 570.0810, Composición: 20 C, 22 H, 2 N, 4 O, S, W

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, ppm) 7.24-6.79 (m, 4H, H_{e-h}), 4.05-4.03 (m, 2H, H_j), 3.92-3.90 (m, 1H, H_b), 3.69-3.66 (m, 1H, H_k), 3.56-3.54 (m, 1H, H_k), 2.51 (s, 3H, H_o), 2.22 (s, 3H, H_p), 2.20-2.09 (m, 4H, H_{l,m}), 1.58 (d, 3H, H_n)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.58 MHz, $\text{CDCl}_3+\text{DMSO-}d_6$, ppm): 264.1 (C_a), 217.6, 216.3, 205.6, 205.1 (C_{CO}), 182.8 (C_c), 149.6 (C_d), 131.2 (C_h), 128.3 (C_i), 127.1 (C_f), 126.6 (C_g), 120.9 (C_e), 63.8 (C_i), 59.6 (C_b), 50.5 (C_k), 26.1 (C_l), 24.6 (C_m), 17.4 (C_p), 16.3 (C_o), 16.2 (C_n)

Complejo 4g (figura 21). Se preparó a partir del complejo **2b** (0.4 g, 0.95 mmol), *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.10 mmol) en *n*-hexano, isotiocianato de 2-metilfenilo (203.4 mg, 0.95 mmol) y yodometano (0.14 mL, 2.23 mmol). Se obtuvieron 184.6 mg de un sólido cristalino de color amarillo-naranja equivalente a un rendimiento del 30.6 %.

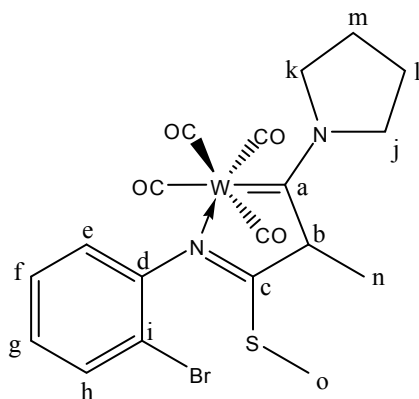


Figura 21. Estructura del complejo **4g**

Fórmula Molecular: C₁₉H₁₉BrN₂O₄SW

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 635.17

Análisis Elemental (%): Observado C, 35.98; H, 3.38; N, 4.38; Calculado C, 35.93; H, 3.02; N, 4.41

Punto de Fusión (°C): 182 (descompone)

Color: Amarillo

IR (película, cm⁻¹) v_{máx}: 1998, 1867, 1791 (W-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 635 M⁺ (100), 607 [M-CO]⁺ (13), 551 [M-3CO]⁺ (35), 523 [M-4CO]⁺ (55); (AR) Observado 635.9736, Calculado 635.9758, Composición: 19 C, 19 H, Br, 2 N, 4 O, S, W

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, ppm) 7.62-6.98 (m, 4H, H_{e-h}), 4.17-4.02 (m, 2H, H_j), 3.96-3.87 (m, 1H, H_b), 3.75-3.63 (m, 1H, H_k), 3.59-3.51 (m, 1H, H_k), 2.55 (s, 3H, H_o), 2.29-2.18 (m, 3H, H_l), 2.15-2.06 (m, 2H, H_m), 1.62 (d, 3H, H_n)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.58 MHz, CDCl_3 , ppm): 264.6 (C_a), 217.7, 216.6, 206.1, 204.7 (C_{CO}), 184.7 (C_c), 148.9 (C_d), 133.5 (C_h), 128.6 (C_f), 127.7 (C_g), 122.7 (C_e), 115.0 (C_i), 63.7 (C_j), 59.9 (C_b), 50.4 (C_k), 26.2 (C_l), 24.6 (C_m), 16.5 (C_o), 16.2 (C_n)

Complejo 4h (figura 22). Se preparó a partir del complejo **2b** (0.4 g, 0.95 mmol), *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.10 mmol) en *n*-hexano, isotiocianato de 2-metoxifenilo (157.0 mg, 0.95 mmol) y yodometano (0.14 mL, 2.23 mmol). Se obtuvieron 205.5 mg de un sólido cristalino de color amarillo-naranja equivalente a un rendimiento del 36.9 %.

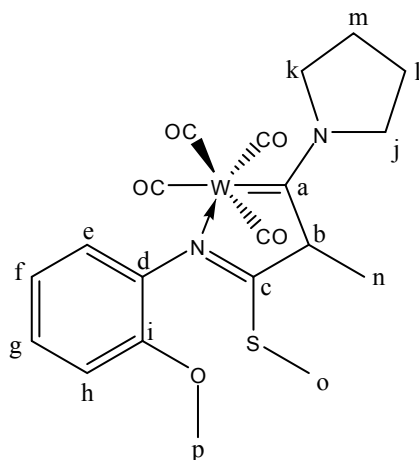


Figura 22. Estructura del complejo **4h**

Fórmula molecular: C₂₀H₂₂N₂O₅SW

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 586.30

Análisis Elemental (%): Observado C, 41.03; H, 4.01; N, 4.89; Calculado C, 40.97; H, 3.78; N, 4.78

Punto de Fusión (°C): 183 (descompone)

Color: Amarillo

IR (Película, cm⁻¹) v_{máx}: 1995, 1863, 1812 (W-CO), 1574 (N=C)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 586 M⁺ (19), 530 [M-2CO]⁺ (62), 474 [M-4CO]⁺ (28); (AR) Observado 586.0753, Calculado 586.0759, Composición: 20 C, 22 H, 2 N, 5 O, S, W

RMN de ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, ppm) 7.22-6.82 (m, 4H, H_{e-h}), 4.16-4.06 (m, 2H, H_j), 3.89 (s, 3H, H_p), 3.87-3.83 (m, 1H, H_b), 3.70-3.62 (m, 1H, H_k), 3.57-3.49 (m, 1H, H_k), 2.49 (s, 3H, H_o), 2.23-2.04 (m, 4H, H_{l,m}), 1.56 (d, 3H, H_n)

RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.58 MHz, CDCl_3 , ppm): 265.3 (C_a), 217.8, 216.4, 206.2, 204.3 (C_{CO}), 181.5 (C_c), 149.9 (C_i), 139.6 (C_d), 127.4 (C_g), 121.8 (C_f), 121.0 (C_h), 112.4 (C_e), 63.6 (C_j), 59.6 (C_b), 56.1 (C_p), 50.2 (C_k), 26.1 (C_l), 24.6 (C_m), 16.3 (C_o), 16.2 (C_n)

Complejo 5a (figura 23). Se preparó a partir del complejo **2a** (274.8 mg, 0.95 mmol), *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.10 mmol) en *n*-hexano, isotiocianato de fenilo (131.1 mg, 0.95 mmol) y iodometano (0.14 mL, 2.23 mmol). Se obtuvieron 28.4 mg de un sólido cristalino de color naranja equivalente a un rendimiento del 7.0 %.

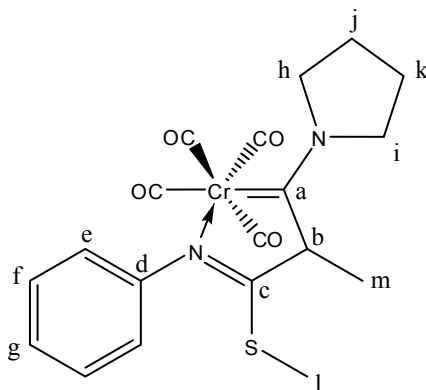


Figura 23. Estructura del complejo **5a**

Fórmula molecular: C₁₉H₂₀CrN₂O₄S

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 424.43

Color: Amarillo

IR (Película, cm⁻¹) v_{máx}: 1991, 1870, 1821 (Cr-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 424 M⁺ (12), 396 [M-CO]⁺⁺ (7), 368 [M-2CO]⁺⁺ (16), 340 [M-3CO]⁺⁺ (74), 312 [M-4CO]⁺⁺ (35) ; (AR) Observado 424.0542, Calculado 424.0549, Composición: 19 C, 20 H, Cr, 2 N, 4 O, S

RMN de ¹H (300.53 MHz, Acetona-*d*₆, ppm) 7.40-6.75 (m, 5H, H_{e-g}) 4.28 (sa, 1H, H_b), 4.16 (sa, 3H, H_h y H_i), 3.81 (sa, 1H, H_i), 2.60 (sa, 3H, H_i), 2.35-2.05 (m, 4H, H_j y H_k), 1.62 (sa, 3H, H_h)

RMN de ¹³C{¹H} (75.58 MHz, Acetona -*d*₆, ppm): 280.1 (C_a), 231.9, 229.4, 220.8, 220.6 (C_{CO}), 181.1 (C_c), 153.2 (C_d), 129.1 (C_f), 125.4 (C_g), 121.8 (C_e), 62.0 (C_h), 58.9 (C_b), 52.4 (C_i), 26.5 (C_j), 25.3 (C_k), 16.5 (C_m), 15.9 (C_l)

4.2.3 Síntesis de la tioamida del pirrolidincarbeno de tungsteno

Compuesto 6a (figura 24). **Pentacarbonil(3-(fenilamino)-1-(pirrolidin-1-il)-3-tioxopropilideno) de tungsteno (0)**. A una disolución del complejo **2b** (0.4 g, 0.95 mmol) en THF anhidro (30 mL) bajo atmósfera de nitrógeno en agitación magnética a - 78 °C se agregó *n*-butil-litio 2.5 M (0.84 mL, 2.10 mmol) en *n*-hexano, la temperatura se mantuvo de 15 a 20 minutos, pasado este periodo se añadió isotiocianato de fenilo (131.1 g, 0.95 mmol) en THF (5 mL), se dejó subir la temperatura a 20 °C. La mezcla fue redisuelta en acetato de etilo (50 mL), se lavó con disolución saturada de cloruro de amonio (2 · 30 mL), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se sometió a purificación por cromatografía en columna abierta. Se obtuvieron 257.7 mg de un aceite de color amarillo-naranja equivalente a un rendimiento del 48.8 %.

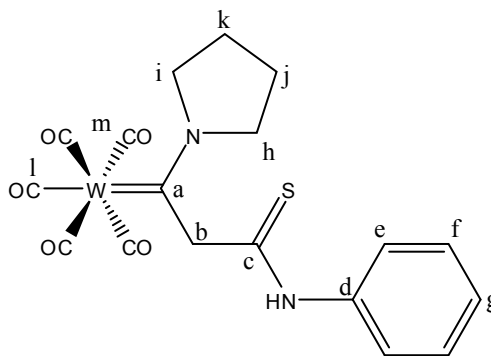


Figura 24. Estructura del pentacarbonil (3-(fenilamino)-1-(pirrolidin-1-il)-3-tioxopropiliden) de tungsteno (0)

Fórmula Molecular: C₁₈H₁₆N₂O₅SW

Masa Molecular (g · mol⁻¹): 556.24

Color: Naranja

IR (película, cm⁻¹) $\nu_{\text{máx}}$: 2059, 1901 (W-CO)

EM (FAB⁺) *m/z* (%): 556 M⁺ (4), 528 [M-CO]⁺ (30), 500 [M-2CO]⁺ (7), 472 [M-3CO]⁺ (25), 416 [M-5CO]⁺ (10), 233 [M-¹⁸⁴W(CO)₅+1]⁺ (33); (AR) Observado 556.0290, Calculado 556.0289, Composición: 18 C, 16 H, 2 N, 5 O, S, W

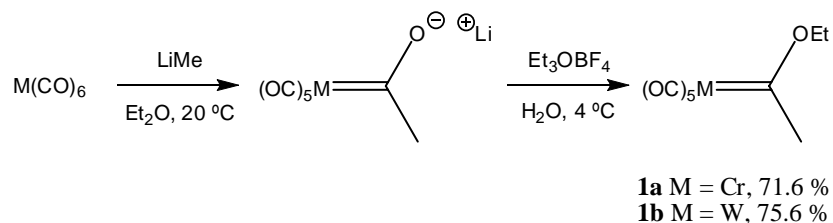
RMN ¹H (300.53 MHz, CDCl₃, ppm) 9.06 (sa, 1H, H_N) 7.65-7.26 (m, 5H, H_{e-g}), 4.58 (s, 2H, H_b), 4.12-4.10 (m, 2H, H_h), 3.91-3.87 (m, 2H, H_i), 2.16-2.15 (m, 4H, H_{j-k})

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (75.58 MHz, CDCl_3 , ppm): 243.7 (C_a), 202.8 (C_k), 198.9 (C_l), 195.0 (C_m) 138.1 (C_d), 129.9 (C_f), 127.2 (C_g), 124.0 (C_e), 68.2 (C_b), 64.0 (C_h), 53.1 (C_i), 25.5 (C_j), 24.9 (C_k)

Resultados y Análisis de Resultados

5.1 Síntesis de etoximetilcarbenos y pirrolidinmetilcarbenos

Se llevó a cabo la síntesis del pentacarbonil-(1-etoxietilideno) de cromo y tungsteno (0) a través de la reacción entre el hexacarbonilo del metal correspondiente y metil-litio seguida de una reacción de alquilación con tetrafluoroborato de trietiloxonio (esquema 37).



Esquema 37. Síntesis de etoximetilcarbenos de Fischer

La caracterización de los complejos **1a** y **1b** se realizó por las técnicas espectroscópicas convencionales y los datos obtenidos están de acuerdo con lo reportado en la literatura.⁵⁰ En la tabla 1 se muestran las principales características espectroscópicas de estos compuestos.

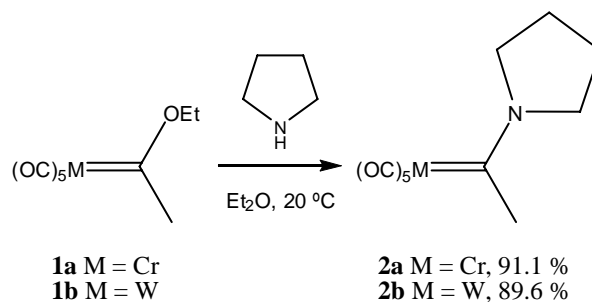
Tabla 1. Resumen espectroscópico de los compuestos **1a** y **1b**

Complejo	IR [cm ⁻¹]		EM [m/z]	RMN de ¹ H [ppm]		RMN de ¹³ C{ ¹ H} [ppm]		
	M-CO	C-OEt	M ⁺	H _{CH3}	C _{carbeno}	CO _{axial}	CO _{ecuatorial}	CH ₃
1a (M=Cr)	2063, 1918	1260	264	2.93	357.5	223.5	216.6	50.1
1b (M=W)	2070, 1911	1261	396	2.88	330.3	203.6	197.4	52.4

Los complejos **1a** y **1b** se utilizaron como precursores para la obtención de los pirrolidinmetilcarbenos correspondientes (**2a** y **2b**) por medio de una reacción de sustitución nucleofílica en la cual el átomo del carbono carbénico sufre el desplazamiento del grupo etoxilo por la pirrolidina (esquema 38). Se cotejaron los datos espectroscópicos con los disponibles en la literatura los cuales concuerdan con los obtenidos en los complejos **2a**⁵¹ y **2b**.²⁸

⁵⁰ Aumann, R.; Fischer, E. O. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 879. Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445. Senoff, C. V.; Lam, G. T.; Malkiewich, C. D. *Inorg. Synth.* **1978**, *17*, 95.

⁵¹ Rudler, H. Parlier, A.; Yefsah, R.; Denise, B.; Daran, J. C.; Vaissermann, J.; Knobler, C. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 245.



Esquema 38. Síntesis de pirrolidinmetilcarbenos de Fischer

En la tabla 2 se muestran las principales características espectroscópicas de los complejos **2a** y **2b**.

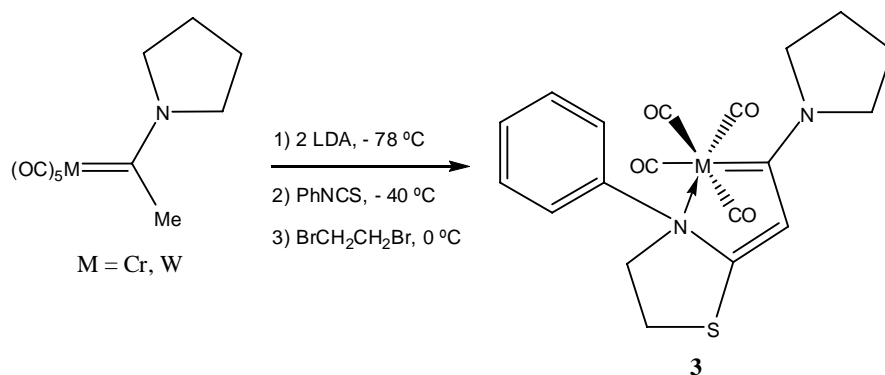
Tabla 2. Resumen espectroscópico de los compuestos **2a** y **2b**

Complejo	IR [cm ⁻¹]		EM [m/z]	RMN de ¹ H [ppm]	RMN de ¹³ C{ ¹ H} [ppm]			
	M-CO	C-N	M ⁺	H _{CH3}	C _{carbeno}	CO _{axial}	CO _{ecuatorial}	CH ₃
2a (M=Cr)	2054, 1890	1505	289	2.67	268.4	223.5	218.3	40.9
2b (M=W)	2062, 1883	1508	421	2.75	249.0	203.7	199.3	42.5

5.2 Síntesis de nuevos complejos carbénicos tioimídicos

Nuestro grupo de investigación recientemente inició el estudio de la reactividad de α -aniones de complejos carbénicos de Fischer con isotiocianato de fenilo (esquema 39).⁵² El primer paso de la reacción consistió en la formación del anión metalato empleando una base apropiada, seguido de la adición del electrófilo (isotiocianato de fenilo) y de 1,2-dibromoetano como agente alquilante; la elección de éste se basa en que al formar los complejos carbénicos 1,3-dianiónicos, se tiene la posibilidad de formar un ciclo de cinco miembros siempre y cuando ambos aniones sustituyan a los átomos de bromo de la molécula.

⁵² Cedillo-Cruz, A. “Síntesis de nuevos complejos carbénicos de cetenas N,S-acetales” Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM, 2008.



Esquema 39. Reacción general de síntesis de complejos carbénicos que presenta un fragmento ceteno *N,S*-acetal cíclico

Los resultados obtenidos por las técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, infrarrojo y espectrometría de masas, confirma la adición al isotiocianato de fenilo del anión metalato, así como la dialquilación de los átomos de azufre y nitrógeno, formando un heterociclo de cinco miembros, además de la disociación espontánea de un carbonilo metálico y la coordinación de uno de los heteroátomos al metal. Se propuso que el heteroátomo coordinado al metal fue el átomo de nitrógeno (esquema 39).

Con base en lo anterior, en el presente trabajo se retomó dicha reacción obteniéndose el complejo esperado, del cual de una mezcla CH_2Cl_2 -*n*-Hexano se obtuvo un monocristal apropiado para su estudio por difracción de rayos X, cuyos datos confirman la formación del metalociclo, pero el heteroátomo coordinado al metal es el átomo de azufre y no el átomo de nitrógeno como se había planteado previamente (figura 25).

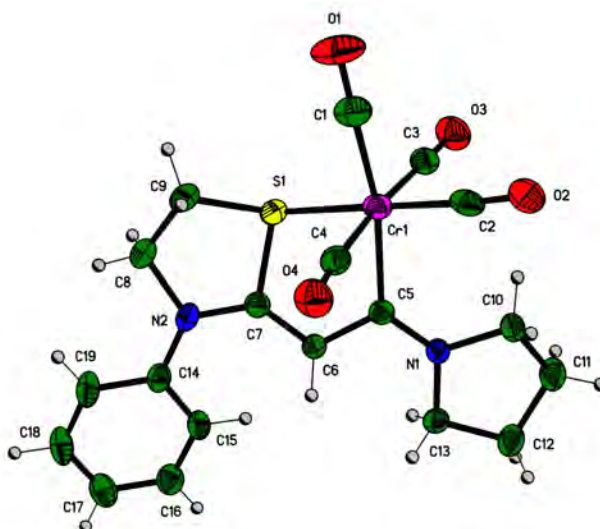


Figura 25. Estructura de difracción de rayos X para del complejo carbénico de Fischer **3a**

En la figura 25 se muestra la proyección tipo ORTEP de **3a**, en la cual, el átomo de cromo presenta una geometría octaédrica distorsionada, analizando los ángulos de enlace se observa que el metalociclo es plano. La distancia de enlace entre los átomo de azufre y el de cromo es de 2.374 Å, ligeramente menor a lo reportado (2.468 Å)³⁴ y entre el átomo de cromo y el de carbono carbénico es de 2.142 Å, cercano al valor de referencia de 2.123 Å. La longitud de unión entre el átomo de nitrógeno y el átomo del carbono carbénico es de 1.319 Å (el valor reportado para dicho enlace es de 1.300 Å) evidenciando un carácter parcial de doble enlace entre dichos átomos.⁵³ En la tabla 3 se muestra una selección de los datos cristalográficos más importantes de **3a** y en la tabla 4 y 5 algunos valores seleccionados de los ángulos y distancias de enlace respectivamente.

Tabla 3. Datos cristalográficos de **3a**

Datos Cristalográficos	3a
Fórmula	C ₂₀ H ₁₈ CrN ₂ O ₅ S
Peso molecular [g mol ⁻¹]	422.41
Tamaño cristal [mm]	0.484 · 0.334 · 0.086 mm ³
Color	Rojo
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unitaria	
a [Å]	7.727(1)
b [Å]	40.580(3)
c [Å]	12.905(1)
α [°]	90
β [°]	107.026 (1)
γ [°]	90
V [Å ³]	3869.3(4)
Z	8
D _{calc} [mg m ⁻³]	1.450
Reflexiones recogidas	32006
Reflexiones independientes (R _{int})	7103 (0.0634)
Método de corrección absorción	Semi-empírico
Máximos y mínimos	0.9390 y 0.7781
Datos / parámetros	7103 / 508
Índice final R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0601, wR2 = 0.1228
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0906, wR2 = 0.1373

⁵³ Wang, C. C.; Wang, Y.; Liu, H. J.; Lin, K. J.; Chou, L. K.; Chan, K. S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8887.

Tabla 4. Distancias de enlace en Å de **3a**

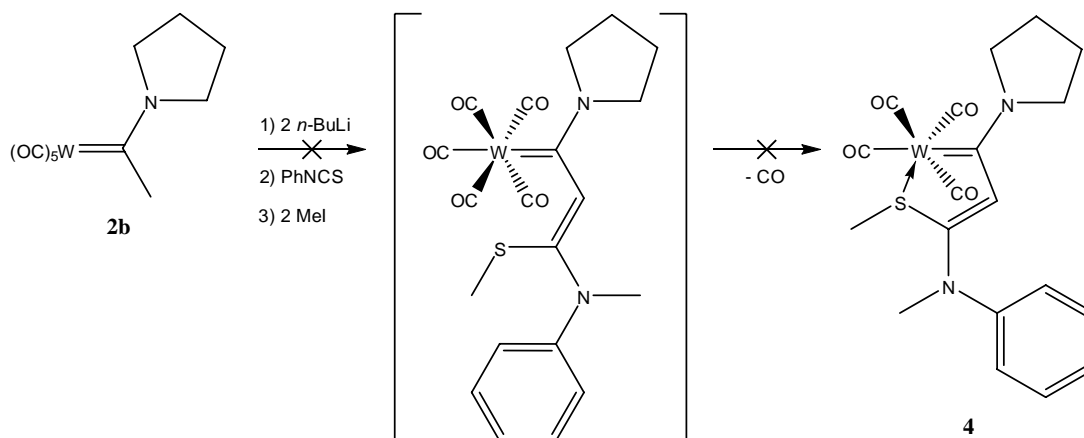
Enlace	Distancia [Å]	Enlace	Distancia [Å]
Cr(1)-C(1)	1.855(5)	O(4)-C(4)	1.143(5)
Cr(1)-C(2)	1.820(5)	N(1)-C(5)	1.319(4)
Cr(1)-C(3)	1.888(5)	N(1)-C(10)	1.472(4)
Cr(1)-C(4)	1.894(5)	N(1)-C(13)	1.487(4)
Cr(1)-C(5)	2.142(3)	N(2)-C(7)	1.371(5)
Cr(1)-S(1)	2.348(1)	N(2)-C(14)	1.417(5)
S(1)-C(7)	1.769(4)	N(2)-C(8)	1.472(5)
S(1)-C(9)	1.805(4)	C(5)-C(6)	1.461(5)
O(1)-C(1)	1.153(5)	C(6)-C(7)	1.342(5)
O(2)-C(2)	1.167(5)	C(8)-C(9)	1.506(6)
O(3)-C(3)	1.146(5)	C(10)-C(11)	1.509(5)

Tabla 5. Ángulos de enlace en grados [°] de **3a**

Enlace	Ángulo [°]	Enlace	Ángulo [°]
C(1)-Cr(1)-C(2)	89.25(19)	C(7)-N(2)-C(14)	126.3(3)
C(1)-Cr(1)-C(4)	93.06(18)	C(7)-N(2)-C(8)	113.0(3)
C(3)-Cr(1)-C(5)	94.83(15)	C(14)-N(2)-C(8)	119.9(3)
C(3)-Cr(1)-S(1)	90.38(13)	N(1)-C(5)-C(6)	114.7(3)
C(1)-Cr(1)-C(5)	168.44(18)	N(1)-C(5)-Cr(1)	128.4(3)
C(2)-Cr(1)-S(1)	177.37(14)	C(6)-C(5)-Cr(1)	116.6(2)
C(3)-Cr(1)-C(4)	174.28(18)	C(7)-C(6)-C(5)	117.7(3)
C(5)-Cr(1)-S(1)	77.03(10)	C(6)-C(7)-N(2)	134.7(3)
C(7)-S(1)-C(9)	89.31(18)	C(6)-C(7)-S(1)	115.3(3)
C(7)-S(1)-Cr(1)	100.50(13)	N(2)-C(7)-S(1)	110.0(3)
C(9)-S(1)-Cr(1)	120.53(18)	N(2)-C(8)-C(9)	108.0(3)
C(5)-N(1)-C(10)	124.1(3)	C(8)-C(9)-S(1)	102.7(3)
C(5)-N(1)-C(13)	126.0(3)	C(15)-C(14)-N(2)	122.4(3)
C(10)-N(1)-C(13)	109.8(3)	C(19)-C(14)-N(2)	119.9(4)

Una vez establecida correctamente la estructura del complejo **3a**, se decidió generalizar la reacción empleando diferentes halogenuros de alquilo.

Como primer agente alquilante se usó al halogenuro de alquilo más sencillo (yoduro de metilo). La base que se seleccionó fue *n*-butil-litio en *n*-hexano y como disolvente tetrahidrofurano anhidro, después de 15 a 20 minutos se adicionó el isotiocianato de fenilo y finalmente el agente alquilante, esperando obtener con base a lo anterior el complejo **4** (esquema 40).



Esquema 40. Síntesis de nuevos complejos carbénicos de Fischer con un fragmento ceteno *N,S*-acetal

Sin embargo, bajo estas condiciones de reacción se obtuvo un complejo en trazas no identificado. Por lo que se decidió probar la radiación ultrasónica después de adicionar el yoduro de metilo, puesto que este tipo de metodología es apropiada para propiciar reacciones de decarbonilación⁵⁴ y ha sido ampliamente usada en la formación de heterociclos.⁵⁵ Con esta modificación, se obtuvo un rendimiento del 59 % y se procedió a caracterizar el complejo obtenido (figura 26) por las técnicas espectroscópicas convencionales.

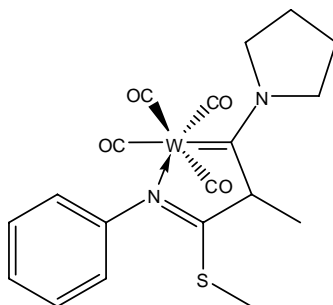


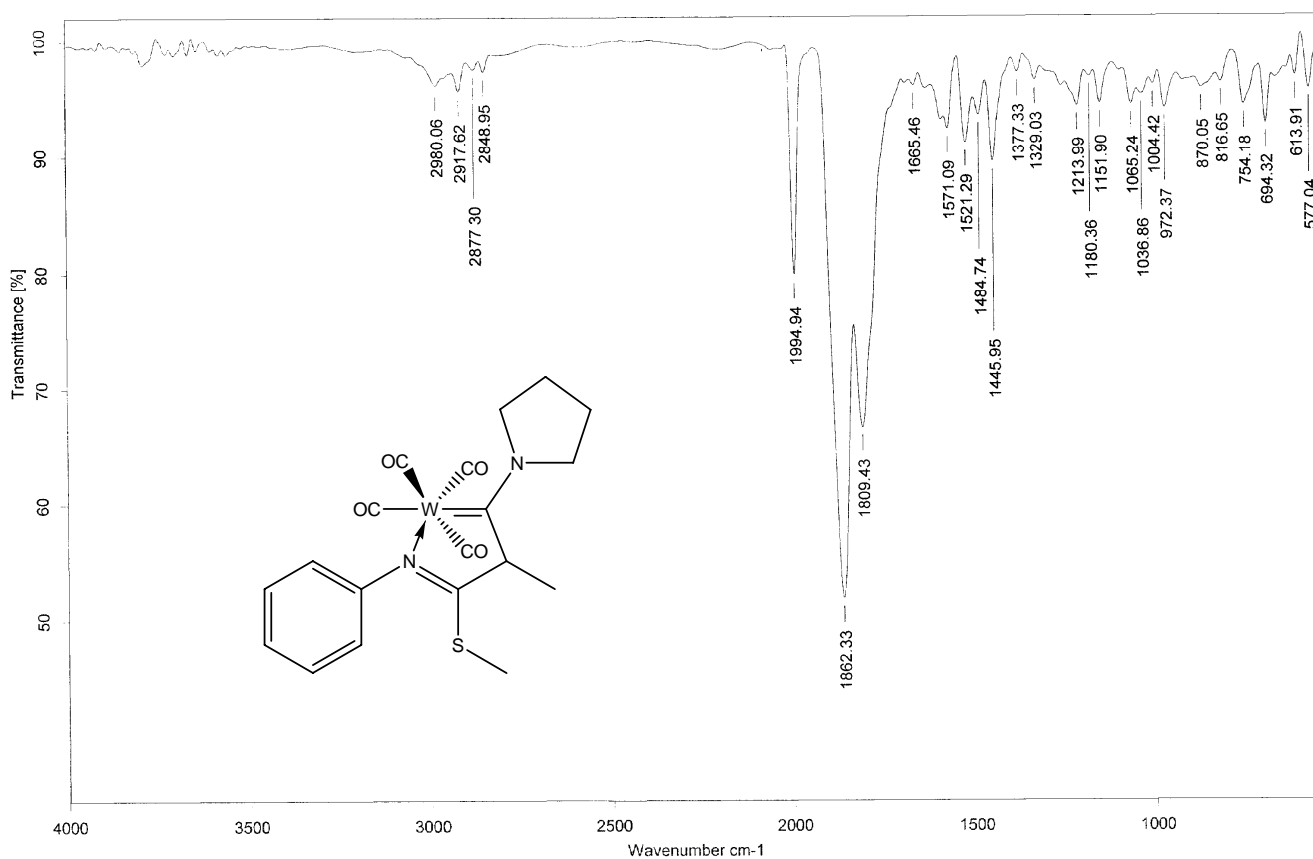
Figura 26. Estructura del complejo 4a.

⁵⁴ Dötz, K. H.; Tomuschat, P. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, 28, 187.

⁵⁵ Cella, R; Stefani, H. A. *Tetrahedron* **2009**, 69, 2619.

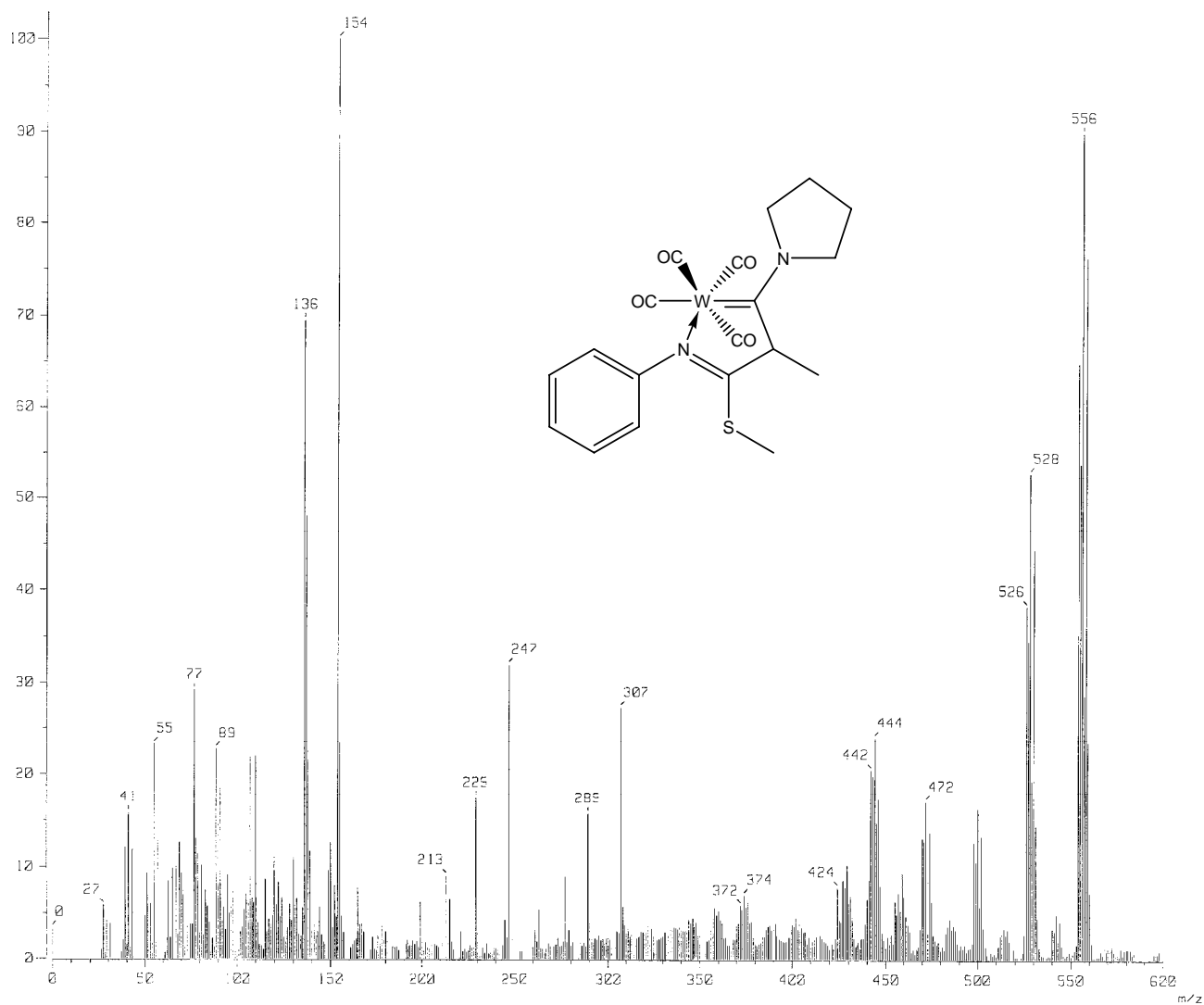
Capítulo V. Resultados y Análisis de Resultados

En el complejo sintetizado, presenta bandas en 1995, 1862 y 1809 cm^{-1} (espectro 1), estas últimas bandas por debajo de 1900 cm^{-1} indican que hay una mayor donación electrónica hacia el átomo de tungsteno debida a la coordinación de uno de los heteroátomos, efecto similar a la coordinación al metal de PPh_3 .



Espectro 1. Espectro de IR (película) de **4a**

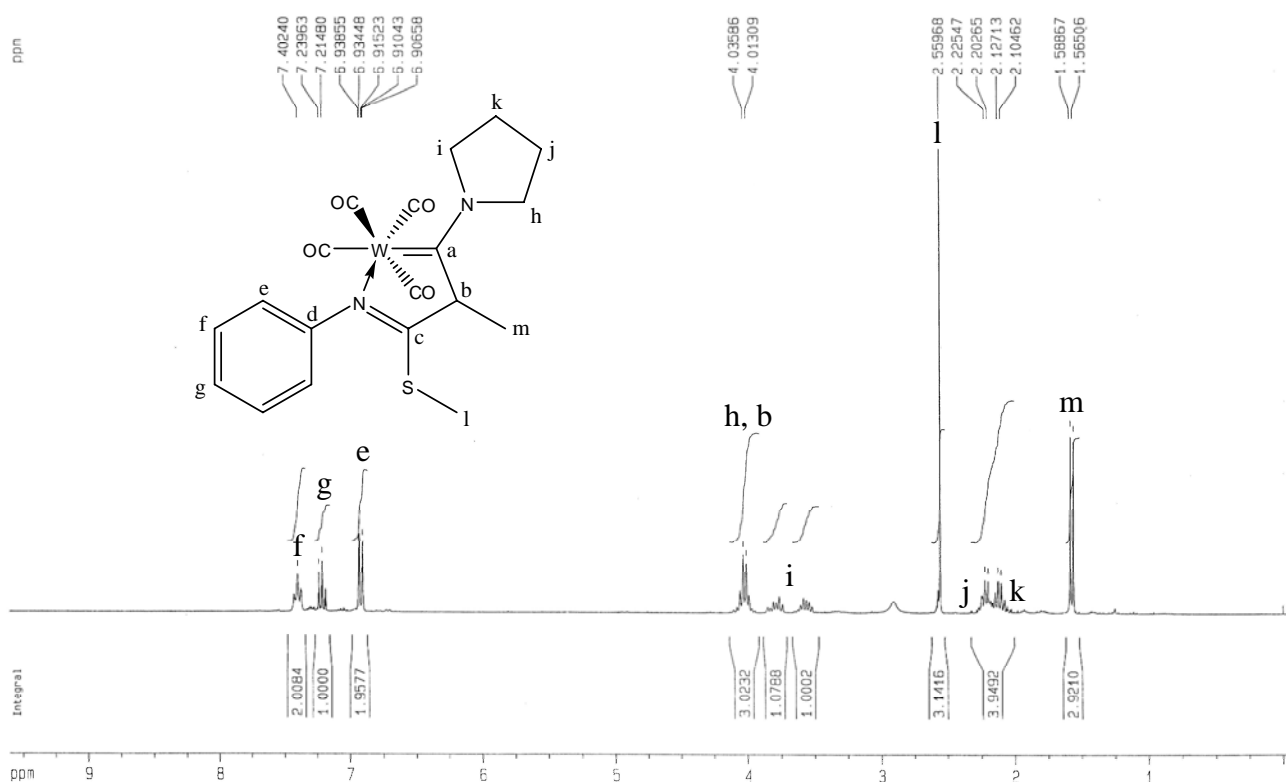
En el espectro de masas del complejo **4a** (espectro 2), se presenta el ión molecular m/z 556, confirmando la coordinación del heteroátomo, se observan además picos m/z 528, 500, 472 y 444 obtenidos por la pérdida sucesiva de los cuatro carbonilos metálicos.



Espectro 2. Espectro de masas (FAB⁺) de **4a**

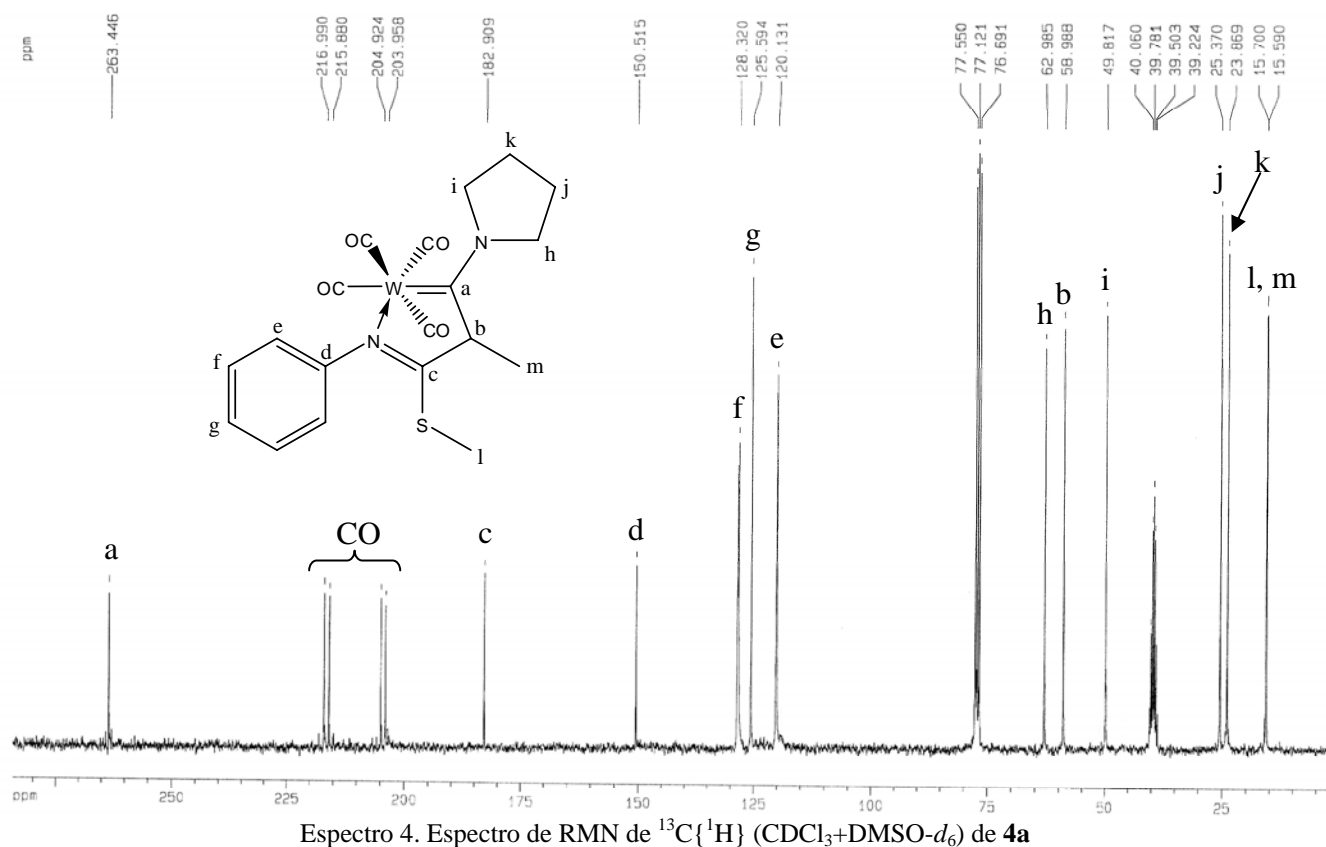
Capítulo V. Resultados y Análisis de Resultados

En el espectro de RMN de ^1H del complejo **4a** (espectro 3), las señales de los protones que pertenecen a los cinco átomos de hidrógeno del anillo aromático ($\text{H}_{\text{e-g}}$) se observan entre 7.43 y 6.91 ppm, las señales que corresponden a los hidrógenos ($\text{H}_{\text{h-i}}$) de los carbonos α de la pirrolidina y la del hidrógeno base de metilo están entre 4.08 y 3.52 ppm. La señal simple en 2.56 ppm que integra para tres hidrógeno (H_{l}) se asignó al grupo metilo unido al átomo de azufre; las señales de los hidrógenos ($\text{H}_{\text{j-k}}$) de los carbonos β del anillo de la pirrolidina se observan entre 2.27 y 2.06 ppm y la señal doble en 1.59 ppm que integra para tres hidrógeno (H_{m}) se asignó al grupo metilo unido al átomo de carbono α al átomo de carbono carbénico.



Espectro 3. Espectro de RMN de ^1H ($\text{CDCl}_3+\text{DMSO}-d_6$) de **4a**

En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (espectro 4) aparece a campo bajo una señal en 264.5 ppm que pertenece al átomo de carbono carbénico (C_a), esta señal difiere en unas 15 ppm del complejo de partida, lo que puede ser atribuido a la coordinación del heteroátomo. Las señales de 217.0, 215.9, 204.9 y 204.0 ppm pertenecen a los cuatro carbonilos metálicos. El desplazamiento de 182.9 ppm se asigna al átomo de carbono que se encuentra unido a los átomos de azufre y nitrógeno. En lo que respecta a los carbonos del anillo aromático, la señal en 150.5 ppm pertenece al carbono *ipso* (C_d), la de 128.3 ppm al carbono *meta* (C_f) y la de 125.6 ppm al carbono *para* (C_g) y en 120.1 ppm el carbono *orto* (C_e). Las señales restantes corresponden a los átomos de carbono de la pirrolidina, del carbono α y de los grupos metilo.



Además se realizó el experimento DEPT (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*) (parte superior del espectro 5), con él se pudo diferenciar entre el átomo de carbono α (C_b) al átomo de carbono carbénico y el átomo de carbono (C_h) unido al átomo de nitrógeno del anillo de la pirrolidina, puesto que el primero es un metino mientras que el segundo un metileno; la señal en fase positiva, correspondiente a metilos y metinos, tiene un desplazamiento de 59.0 (C_b) ppm y la señal en fase negativa corresponde al metileno en 63.0 (C_h) ppm.

En el espectro 5 se muestra el experimento bidimensional HETCOR (*Heteronuclear Correlation*), el cual muestra la correlación de los núcleos de carbono e hidrógeno y a partir de él se asignaron las señales que corresponden a los átomos de carbono e hidrógeno de la pirrolidina, del carbono α y de los metilos. La señal del C_h en 63.0 ppm correlaciona con la señal entre 4.08 y 3.99 ppm de los protones H_h , mientras que para el C_i en 49.8 ppm correlaciona con las señales entre 3.85-3.74 y entre 3.61-3.52 ppm de los protones H_i . El desplazamiento del átomo de carbono α (C_b) en 59.0 ppm correlaciona con las señales entre 4.08 y 3.99 ppm del protón H_b . Los carbonos β del anillo de la pirrolidina aparecen en 25.4 (C_j) y 23.9 (C_k) y su correlación es 2.27-2.18 (H_j) y 2.16-2.06 (H_k) ppm respectivamente. La señal de C_m en 15.7 ppm que se encuentra unido al carbono α correlaciona con la señal en 2.56 ppm de los protones H_m y la señal de C_l en 15.6 ppm el cual se encuentra unido al átomo de azufre correlaciona con la señal en 1.59 ppm de los protones H_l .



Espectro 5. Espectro de RMN bidimensional HETCOR ($\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-d_6$) de **4a**

Con base en los datos espectroscópicos, el complejo **4a** consta de un metalociclo de cinco miembros coordinado por el átomo de nitrógeno al centro metálico que sufrió una *S*-metilación y una *C*-metilación, formando un grupo tioimidato, estructuralmente diferente del complejo obtenido bajo las mismas condiciones con el 1,2-dibromoetano como agente alquilante.

La estructura del complejo **4a**, se confirmó por difracción de rayos X (figura 27).

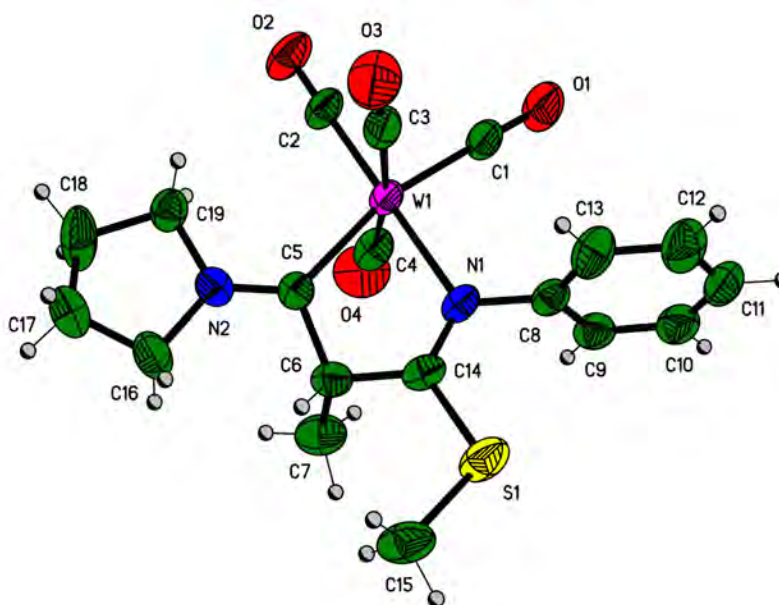


Figura 27. Proyección tipo ORTEP para **4a**

En la figura 27 se muestra la proyección tipo ORTEP de **4a**, en la cual el átomo de tungsteno presenta una geometría octaédrica distorsionada. La longitud de unión entre el átomo de nitrógeno (N2) y el átomo del carbono carbénico (C5) es de 1.309 Å, siendo más corta que la longitud de enlace entre el mismo átomo de nitrógeno y el átomo C16 o C19 (1.477 Å) pero mayor que la longitud de enlace entre el átomo de nitrógeno del grupo tioimidato y el átomo de carbono 14 (1.290 Å), lo que indica un carácter parcial de doble enlace entre el átomo de nitrógeno y el átomo del carbono carbénico. La distancia de enlace entre los átomos de nitrógeno y de tungsteno es de 2.233 Å, similar a la distancia del átomo de carbono carbénico y el átomo de tungsteno (2.194 Å). En la tabla 6 se muestran los datos cristalográficos más importantes de **4a** y en la tabla 7 y 8 los ángulos y distancias de enlace selectos respectivamente.

Tabla 6. Datos cristalográficos de 4a

Datos Cristalográficos	4a
Fórmula	C ₁₉ H ₂₀ N ₂ O ₄ SW
Peso molecular [g mol ⁻¹]	556.28
Tamaño cristal [mm]	0.372 · 0.138 · 0.136 mm ³
Color	Amarillo
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensiones de la celda unitaria	
a [Å]	10.209(1)
b [Å]	11.816(1)
c [Å]	17.954(2)
α [°]	90
β [°]	106.325 (1)
γ [°]	90
V[Å ³]	2078.5(4)
Z	4
D _{calc} [mg m ⁻³]	1.778
Reflexiones recogidas	16708
Reflexiones independientes (R _{int})	3805 (0.0349)
Método de corrección absorción	Semi-empírico de equivalente
Máximos y mínimos	0.4631 y 0.2961
Datos / parámetros	3805 / 246
Índice final R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0757
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0463, wR2 = 0.0811

Tabla 7. Distancias de enlace en Å de 4a

Enlace	Distancia [Å]	Enlace	Distancia [Å]
W(1)-C(2)	1.937(6)	N(1)-C(8)	1.443(6)
W(1)-C(1)	1.975(7)	N(2)-C(5)	1.309(7)
W(1)-C(3)	2.015(7)	N(2)-C(16)	1.488(7)
W(1)-C(4)	2.024(7)	C(5)-C(6)	1.524(7)
W(1)-C(5)	2.194(5)	C(6)-C(14)	1.492(7)
W(1)-N(1)	2.233(4)	C(6)-C(7)	1.556(8)
S(1)-C(14)	1.742(5)	C(8)-C(9)	1.372(7)
S(1)-C(15)	1.800(7)	C(16)-C(17)	1.462(10)
N(1)-C(14)	1.290(6)		

Tabla 8. Ángulos de enlace en grados [°] de **4a**

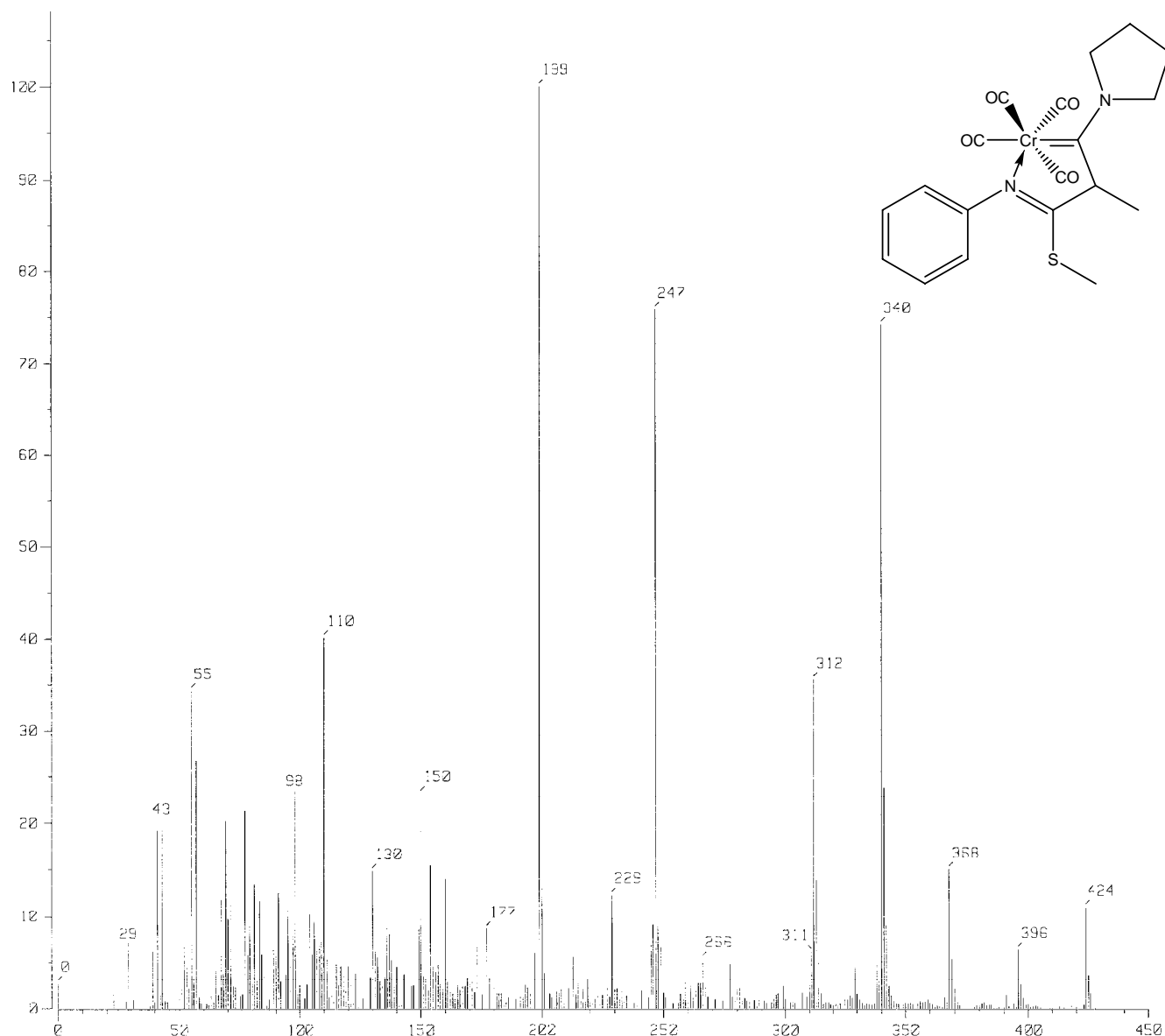
Enlace	Ángulo [°]	Enlace	Ángulo [°]
C(1)-W(1)-C(2)	89.2(2)	O(1)-C(1)-W(1)	178.1(7)
C(2)-W(1)-C(3)	85.5(3)	O(2)-C(2)-W(1)	178.4(6)
C(1)-W(1)-N(1)	91.1(2)	N(2)-C(5)-C(6)	113.8(5)
C(5)-W(1)-N(1)	73.8(2)	N(2)-C(5)-W(1)	131.1(4)
C(2)-W(1)-C(5)	105.9(2)	C(6)-C(5)-W(1)	115.1(4)
C(3)-W(1)-C(4)	170.1(2)	C(14)-C(6)-C(5)	110.1(4)
C(1)-W(1)-C(5)	164.8(2)	C(14)-C(6)-C(7)	108.5(5)
C(2)-W(1)-N(1)	178.8(2)	C(5)-C(6)-C(7)	108.8(5)
C(14)-S(1)-C(15)	105.4(3)	C(9)-C(8)-C(13)	119.7(6)
C(14)-N(1)-C(8)	119.3(4)	C(9)-C(8)-N(1)	120.6(5)
C(14)-N(1)-W(1)	119.8(4)	C(13)-C(8)-N(1)	119.7(5)
C(8)-N(1)-W(1)	120.8(3)	N(1)-C(14)-C(6)	117.4(5)
C(5)-N(2)-C(19)	122.1(5)	N(2)-C(14)-S(1)	119.9(4)
C(5)-N(2)-C(16)	128.4(5)	C(6)-C(14)-S(1)	122.6(4)
C(19)-N(2)-C(16)	109.4(5)		

Una vez caracterizado satisfactoriamente el complejo **4a**, se preparó el análogo de cromo (complejo **5a**), encontrándose que ambos metales dan resultados semejantes y presentan datos espectroscópicamente equivalentes, obteniéndose nuevamente de forma espontánea la coordinación del átomo de nitrógeno al átomo de cromo y la *S* y *C*-metilación. En la tabla 9 se pueden ver las principales señales en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

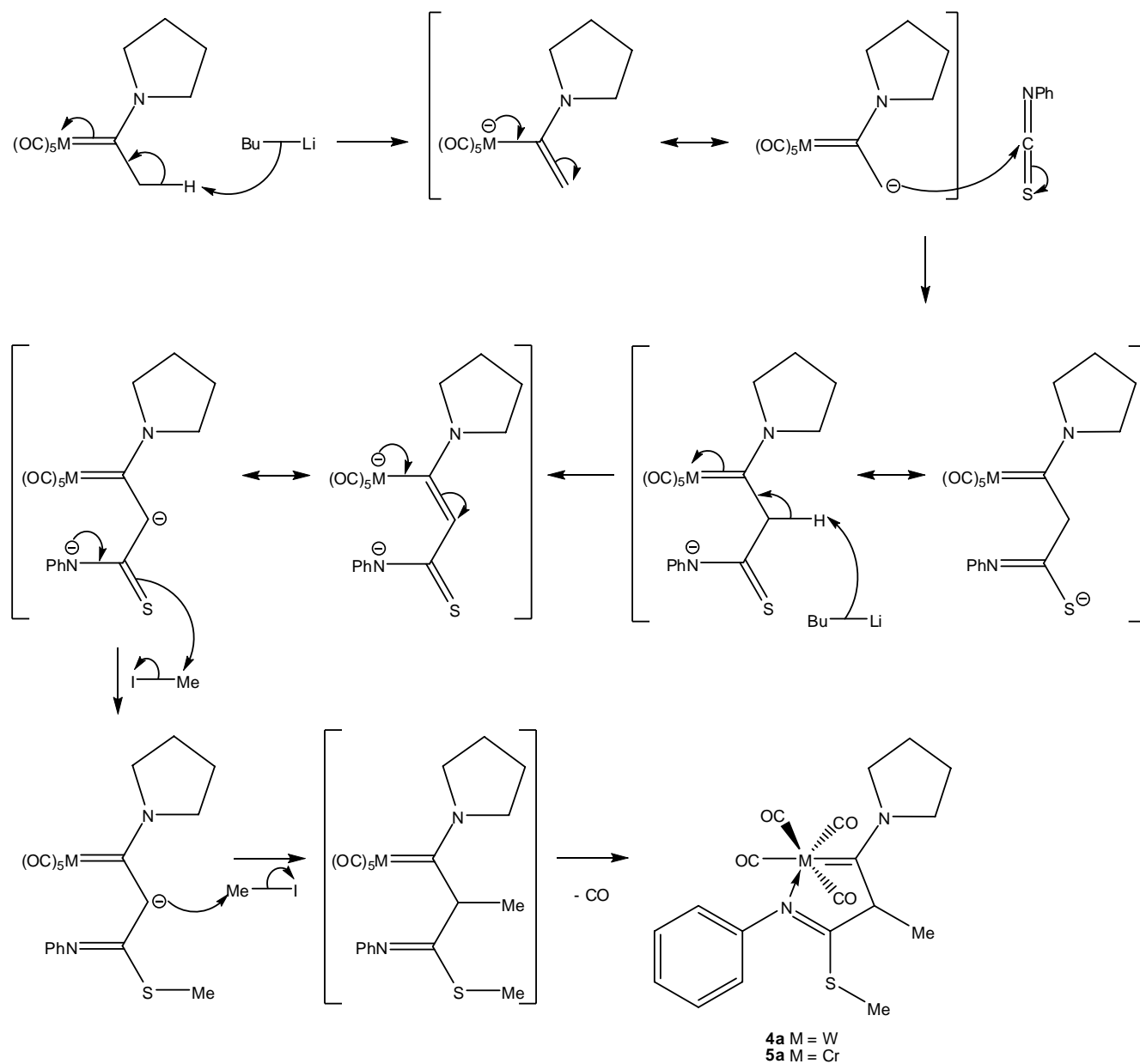
Tabla 9. Comparación de los desplazamientos químicos en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **4a** y **5a**

Complejo	C _{carbeno}	CO	NCS	C _{ipso}	C _α	C _{Me}	S _{Me}
4a (W)	264.5	231.9, 229.4, 220.8, 220.6	182.9	150.5	59.0	15.7	15.6
5a (Cr)	280.1	217.0, 215.9, 204.9, 204.0	181.1	153.2	58.9	16.5	15.9

Además, en la espectrometría de masas del complejo **5a** (espectro 6), el ión molecular coincide con el metalociclo carbénico esperado con un valor m/z 424 y presenta el patrón de fragmentación característico con la pérdida sucesiva de cuatro unidades de CO.



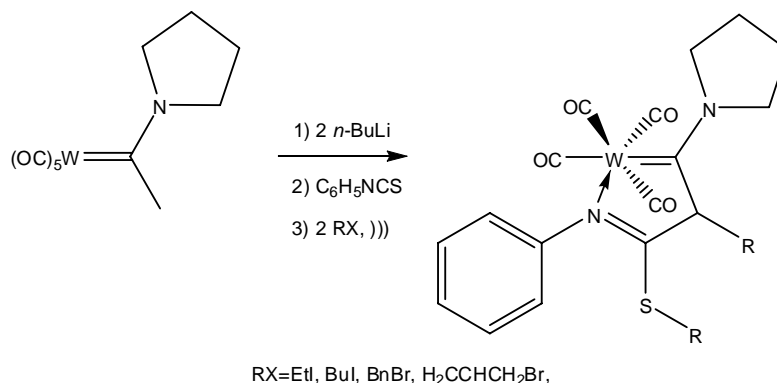
Con base en los resultados obtenidos para los complejos de cromo y tungsteno se puede proponer un posible mecanismo para la formación de los metalociclos. De acuerdo al esquema 41, el primer paso consiste en la formación del anión metalato y su adición al isotiocianato de fenilo, posteriormente se abstrae otro hidrógeno α , lo que da origen a un dianión estabilizado que en presencia del yoduro de metilo, se alquila preferentemente en el átomo de azufre por ser más nucleofílico y a continuación en el átomo de carbono α , en donde la carga negativa se encuentra estabilizada tanto por el fragmento metálico como por el imino. Finalmente se disocia un carbonilo metálico y el sitio vacante es ocupado por el átomo de nitrógeno.



Esquema 41. Propuesta mecánica para la formación de los complejos carbénicos de Fischer

Otra alternativa para explicar la formación de estos complejos consiste en que la S-metilación y la C-metilación se lleven a cabo por pasos a medida que se sustraen los átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono α .

Se estudió el efecto de la naturaleza del agente alquilante en la formación de los complejos, usando diferentes agentes tales como yoduro de etilo, de butilo, bromuro de alilo y de bencilo (esquema 42).



Esquema 42. Síntesis de nuevos complejos carbénicos de Fischer modificando el agente alquilante

Al emplear como agente alquilante el bromuro de alilo o el de bencilo, los complejos formados, **4c** y **4b**, siguen la tendencia de formación de los complejos **4a** y **5a** dan de igual forma la alquilación tanto en el átomo de azufre como en el átomo de carbono α al átomo de carbono carbénico, así como la coordinación del átomo de nitrógeno del grupo tioimidato al metal formando un metalociclo de cinco miembros. En el caso del complejo **4b**, fue posible obtener un monocristal adecuado para su estudio por difracción de rayos X de una mezcla CH₂Cl₂-*n*-Hexano, que confirma la estructura propuesta (figura 28).

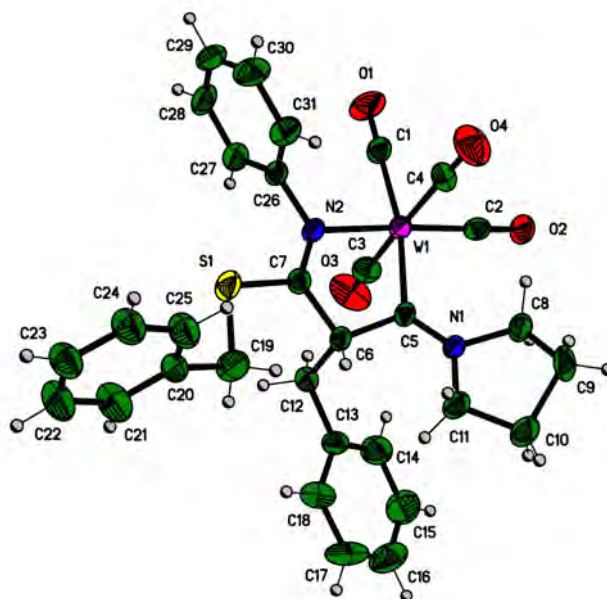


Figura 28. Proyección tipo ORTEP para **4b**

En la figura anterior se muestra la proyección tipo ORTEP de **4b**, en la cual el átomo de tungsteno presenta una geometría octaédrica distorsionada y tanto el átomo de carbono carbénico como el átomo de carbono del grupo tioimidato presentan una geometría trigonal.

Las distancias de enlace así como los ángulos de enlace son muy parecidos a los obtenidos para el complejo **4a**. En la tabla 10 se muestran los datos cristalográficos más importantes de **4b** y en la tabla 11 y 12 los ángulos y distancias de enlace respectivamente.

Tabla 10. Datos cristalográficos de **4b**

Datos Cristalográficos	4b
Fórmula	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ O ₄ SW
Peso molecular [g mol ⁻¹]	708.46
Tamaño cristal [mm]	0.184 · 0.108 · 0.086 mm ³
Color	Amarillo
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Dimensiones de la celda unitaria	
a [Å]	10.873(1)
b [Å]	13.424(2)
c [Å]	20.206(2)
α [°]	90
β [°]	100.224 (2)
γ [°]	90
V[Å ³]	2902.5(6)
Z	4
D _{calc} [mg m ⁻³]	1.621
Reflexiones recogidas	23178
Reflexiones independientes (R _{int})	5321 (0.0652)
Método de corrección absorción	Semi-empírico de equivalente
Máximos y mínimos	0.7048 y 0.5028
Datos / parámetros	5321 / 417
Índice final R [I>2σ(I)]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0709
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0606, wR2 = 0.0766

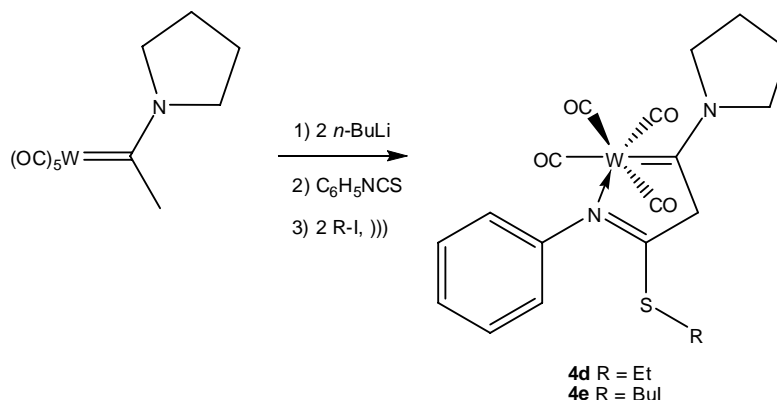
Tabla 11. Distancias de enlace en Å de **4b**

Enlace	Distancia [Å]	Enlace	Distancia [Å]
W(1)-C(1)	1.976(7)	N(1)-C(5)	1.307(7)
W(1)-C(2)	1.948(7)	N(1)-C(8)	1.492(7)
W(1)-C(3)	1.997(7)	N(2)-C(7)	1.281(7)
W(1)-C(4)	2.015(7)	N(2)-C(26)	1.435(7)
W(1)-C(5)	2.202(6)	C(5)-C(6)	1.530(7)
W(1)-N(2)	2.245(4)	C(6)-C(7)	1.503(8)
S(1)-C(7)	1.750(6)	C(6)-C(12)	1.564(8)
S(1)-C(19)	1.829(7)	C(12)-C(13)	1.504(8)
O(1)-C(1)	1.165(7)	C(13)-C(14)	1.366(9)
O(2)-C(2)	1.170(7)	C(19)-C(20)	1.499(8)
O(3)-C(3)	1.160(8)	C(20)-C(21)	1.370(10)
O(4)-C(4)	1.142(7)	C(26)-C(27)	1.362(8)

Tabla 12. Ángulos de enlace en grados [°] de **4b**

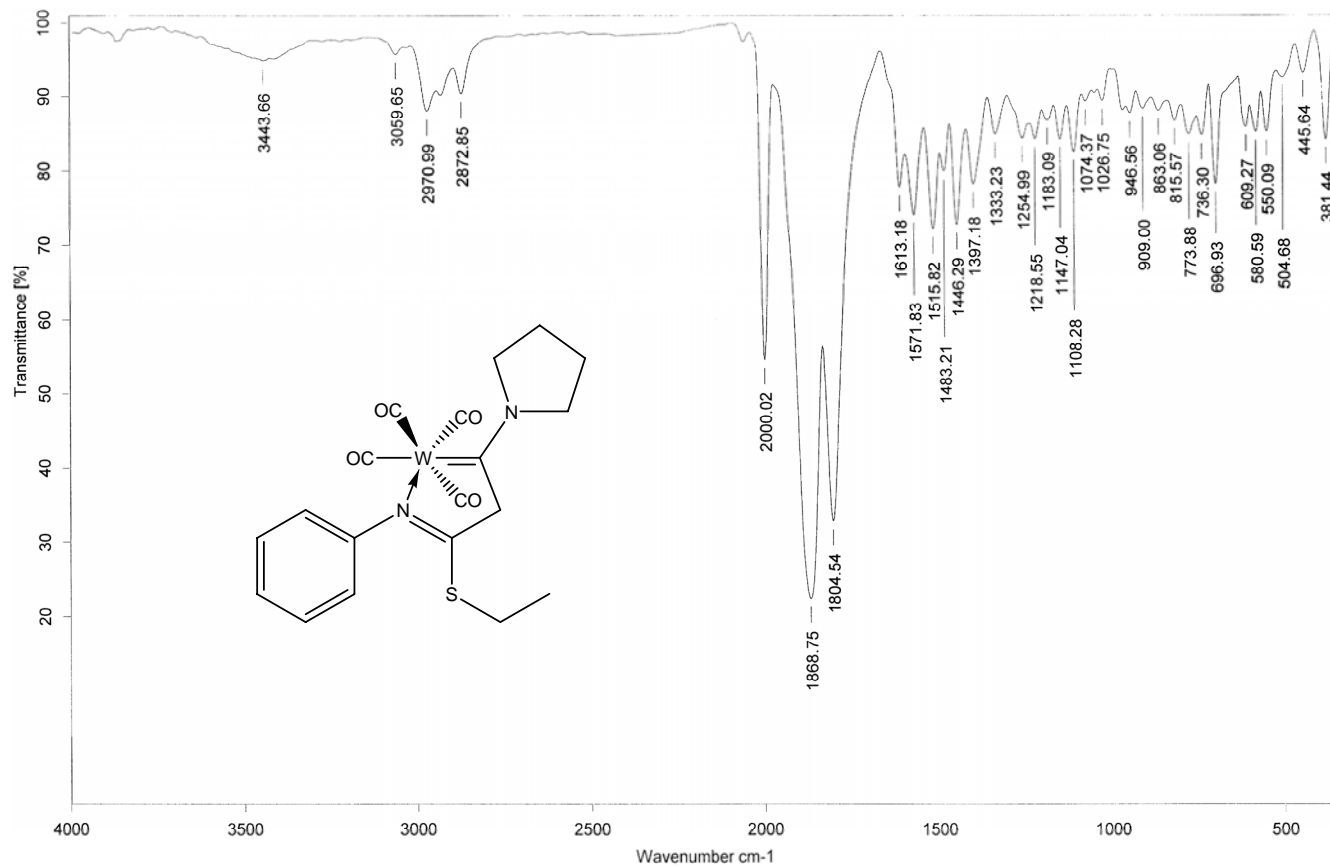
Enlace	Ángulo [°]	Enlace	Ángulo [°]
C(1)-W(1)-C(2)	90.0(2)	N(1)-C(5)-W(1)	130.6(4)
C(2)-W(1)-C(4)	88.1(3)	C(6)-C(5)-W(1)	114.3(4)
C(1)-W(1)-C(4)	90.1(3)	C(7)-C(6)-C(5)	107.4(5)
C(2)-W(1)-C(5)	102.4(2)	C(7)-C(6)-C(12)	107.0(5)
C(1)-W(1)-N(2)	95.0(2)	C(5)-C(6)-C(12)	113.3(5)
C(3)-W(1)-N(2)	97.3(2)	N(2)-C(7)-C(6)	117.5(5)
C(4)-W(1)-N(2)	88.5(2)	N(2)-C(7)-S(1)	121.1(5)
C(5)-W(1)-N(2)	72.7(2)	C(6)-C(7)-S(1)	121.2(4)
C(1)-W(1)-C(5)	167.6(2)	N(1)-C(8)-C(9)	105.5(12)
C(3)-W(1)-C(5)	93.5(2)	C(13)-C(12)-C(6)	114.3(5)
C(4)-W(1)-C(5)	90.4(2)	C(14)-C(13)-C(18)	119.3(7)
C(2)-W(1)-N(2)	174.0(2)	C(14)-C(13)-C(12)	121.5(6)
C(7)-S(1)-C(19)	105.1(3)	C(18)-C(13)-C(12)	119.2(6)
C(5)-N(1)-C(11)	128.7(5)	C(20)-C(19)-S(1)	106.1(5)
C(5)-N(1)-C(8)	122.5(5)	C(25)-C(20)-C(21)	120.2(8)
C(11)-N(1)-C(8)	108.6(4)	C(25)-C(20)-C(19)	114.5(7)
C(7)-N(2)-C(26)	120.2(5)	C(21)-C(20)-C(19)	125.4(8)
C(7)-N(2)-W(1)	119.7(4)	C(20)-C(21)-C(22)	121.1(9)
C(26)-N(2)-W(1)	119.6(3)	C(27)-C(26)-C(31)	119.8(6)
O(1)-C(1)-W(1)	179.6(6)	C(27)-C(26)-N(2)	120.7(6)
O(2)-C(2)-W(1)	178.6(6)	C(31)-C(26)-N(2)	119.5(6)
N(1)-C(5)-C(6)	114.7(5)		

Para el caso de los agentes alquilantes yoduro de etilo y el de butilo (complejos **4d** y **4e**) de acuerdo a los resultados espectroscópicos, se pudo concluir que a diferencia de la utilización del yoduro de metilo, bromuro de alilo y el de bencilo en los cuales hay una *S*-alquilación y una *C*-alquilación, solo se llevó a cabo la *S*-alquilación y no la *C*-alquilación en el átomo de carbono α , pero de igual forma se da la coordinación al metal del átomo de nitrógeno tioimídico (esquema 43). A continuación se presentan los resultados espectroscópicos del complejo **4d**.



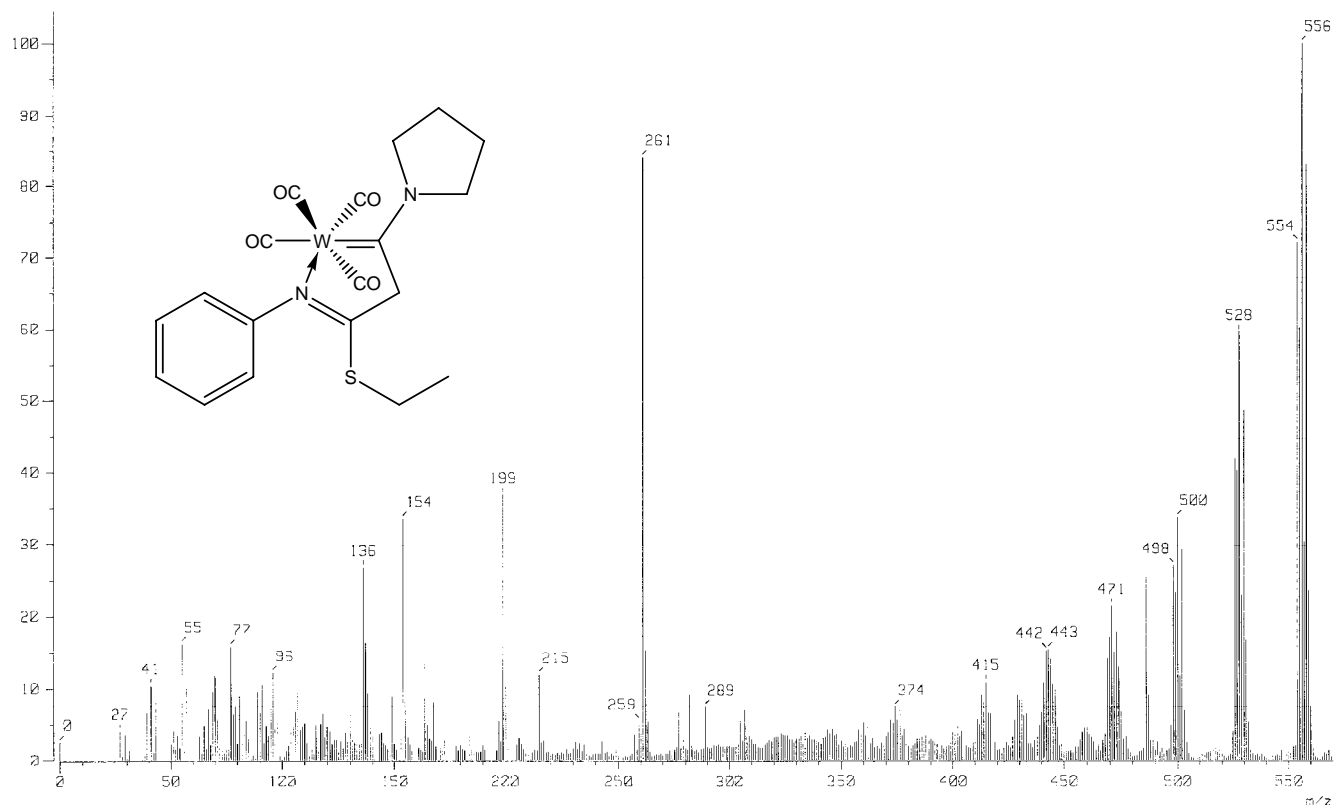
Esquema 43. Síntesis de nuevos complejos carbénicos de Fischer monoalquilados

El espectro (7) en el infrarrojo se observan las bandas de absorción de los carbonilos metálicos en 2000, 1869 y 1805.



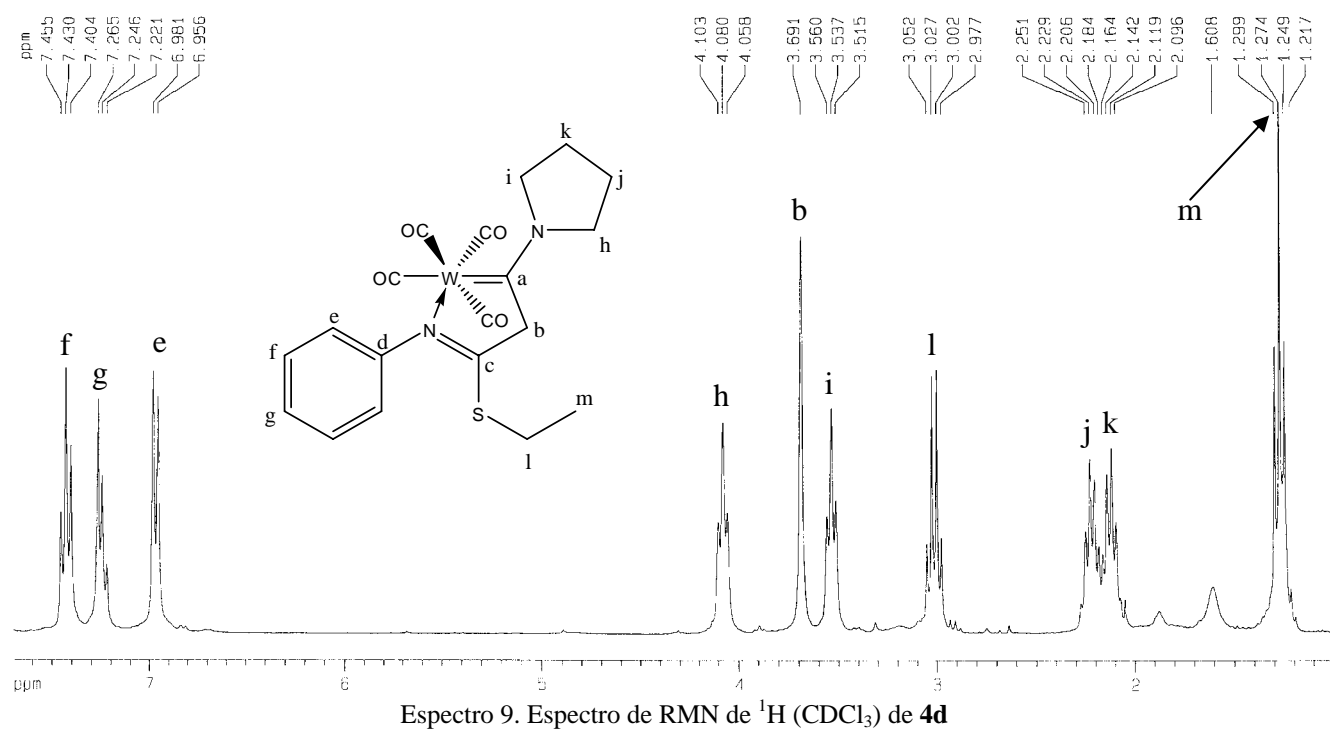
Espectro 7. Espectro de IR (película) de 4d

El espectro de masas del complejo **4d** (espectro 8), muestra el pico del ión molecular m/z 556 que asimismo corresponde al pico base. Además muestra el patrón de fragmentación típico por la pérdida sucesiva de los cuatro carbonilos metálicos m/z 528, 500, 472 y 444.

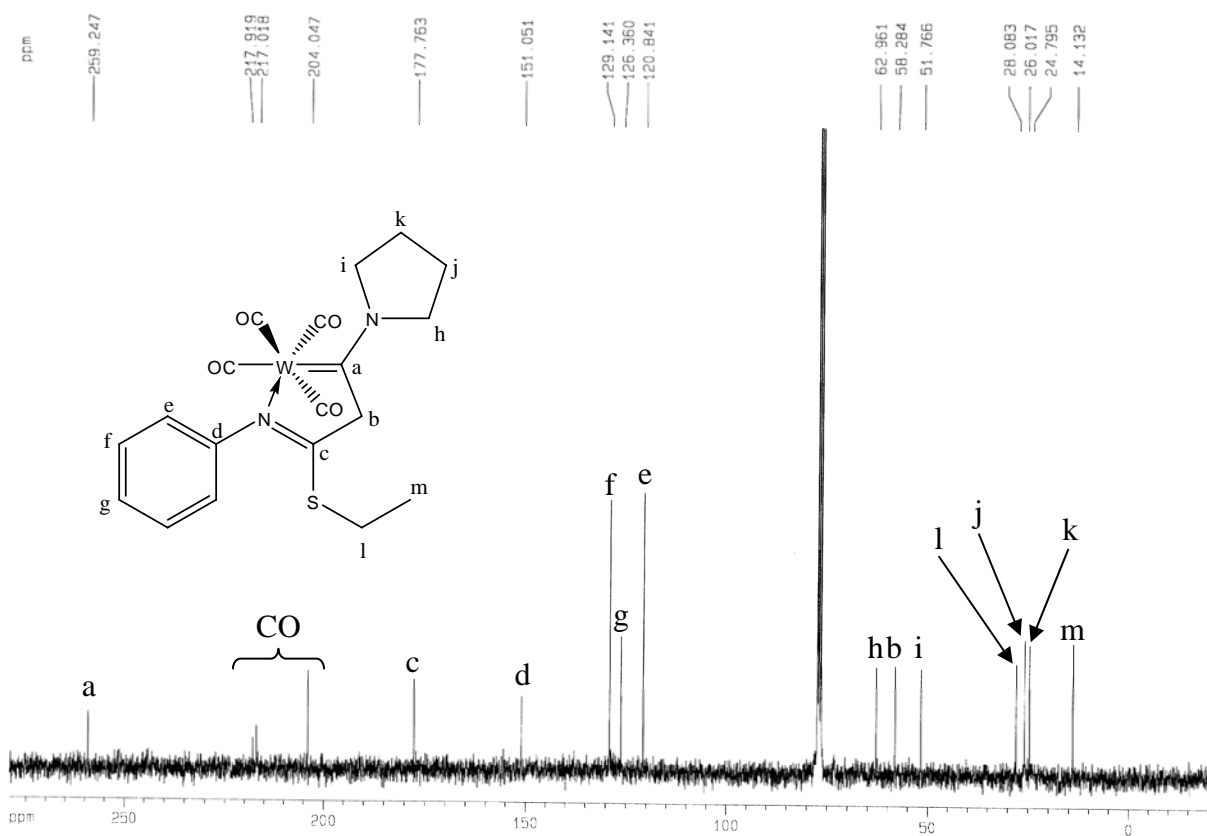


En el espectro de RMN de ^1H (espectro 9) del complejo **4d**, se observan los desplazamientos químicos para los protones del anillo aromático en los intervalos: entre 7.46 y 7.40, entre 7.27 y 7.22 y entre 6.98 y 6.96 ppm que corresponden respectivamente a las posiciones *meta* (H_f), *para* (H_g) y *orto* (H_e). Las señales de los protones de los carbonos α del anillo de la pirrolidina (H_h y H_i) se observan en 4.08 y 3.54 ppm, los átomos de hidrógeno de esta última señal son equivalente mientras que para el caso del complejo **4a** son magnéticamente diferentes, lo cual se atribuye al factor estérico sobre el anillo de pirrolidina por parte del sustituyente en el átomo de carbono α al átomo de carbono carbénico. Las señales que corresponden a los hidrógenos unidos a los carbonos en posición β del anillo de la pirrolidina están entre 2.25 y 2.18 ppm (H_j) y entre 2.16 y 2.10 ppm (H_k).

Las señales más importantes para establecer la estructura propuesta son las de los hidrógenos del carbono α al carbono carbénico y las del etilo; se observa una señal simple en 3.69 ppm que integra para dos átomos de hidrógeno que se asocia a los hidrógenos del carbono α (H_b), lo cual elimina la opción de la C-alkilación en este átomo. Finalmente se presenta una señal cuádruple en 3.00 ppm atribuida a los hidrógenos del metileno unido al átomo de azufre (H_l) y la señal triple en 1.27 ppm corresponde al CH_3 (H_m), lo que confirma la S-alkilación del átomo de azufre.



En el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (espectro 10) de **4d**, la señal del átomo del carbono carbénico (C_a) se encuentra en 259.5 ppm, además se observan tres señales para los carbonilos metálicos en 218.0, 217.0 y 204.1 ppm, la señal del átomo de carbono del tioimidato (C_c) tiene un desplazamiento químico en 177.8 ppm, así mismo las señales de los carbonos del anillo aromático se presentan en 151.1, 129.1, 126.4 y 120.8 ppm respectivamente para los carbonos *ipso* (C_d), *meta* (C_f), *para* (C_g) y *orto* (C_e). Las señales correspondientes a los átomos de carbono de la pirrolidina (C_h , C_i , C_j y C_k) aparecen en 63.0, 51.8, 26.0 y 24.8 ppm. La señal que corresponde al carbono α presenta un desplazamiento en 58.3 ppm (C_b). Finalmente, en 28.1 y 14.1 ppm se tienen las señales que corresponden al metileno (C_l) y metilo (C_m) del sustituyente etilo unido al átomo de azufre.



Espectro 10. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de **4d**

Todas las señales tanto en RMN de ^1H como en RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ están de acuerdo con la propuesta estructural para el complejo **4d** (figura 29).

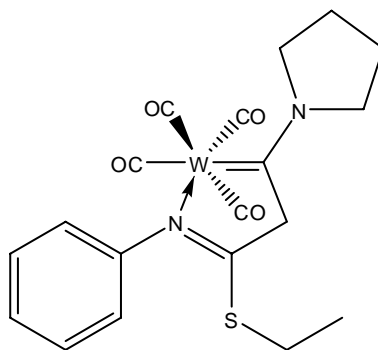


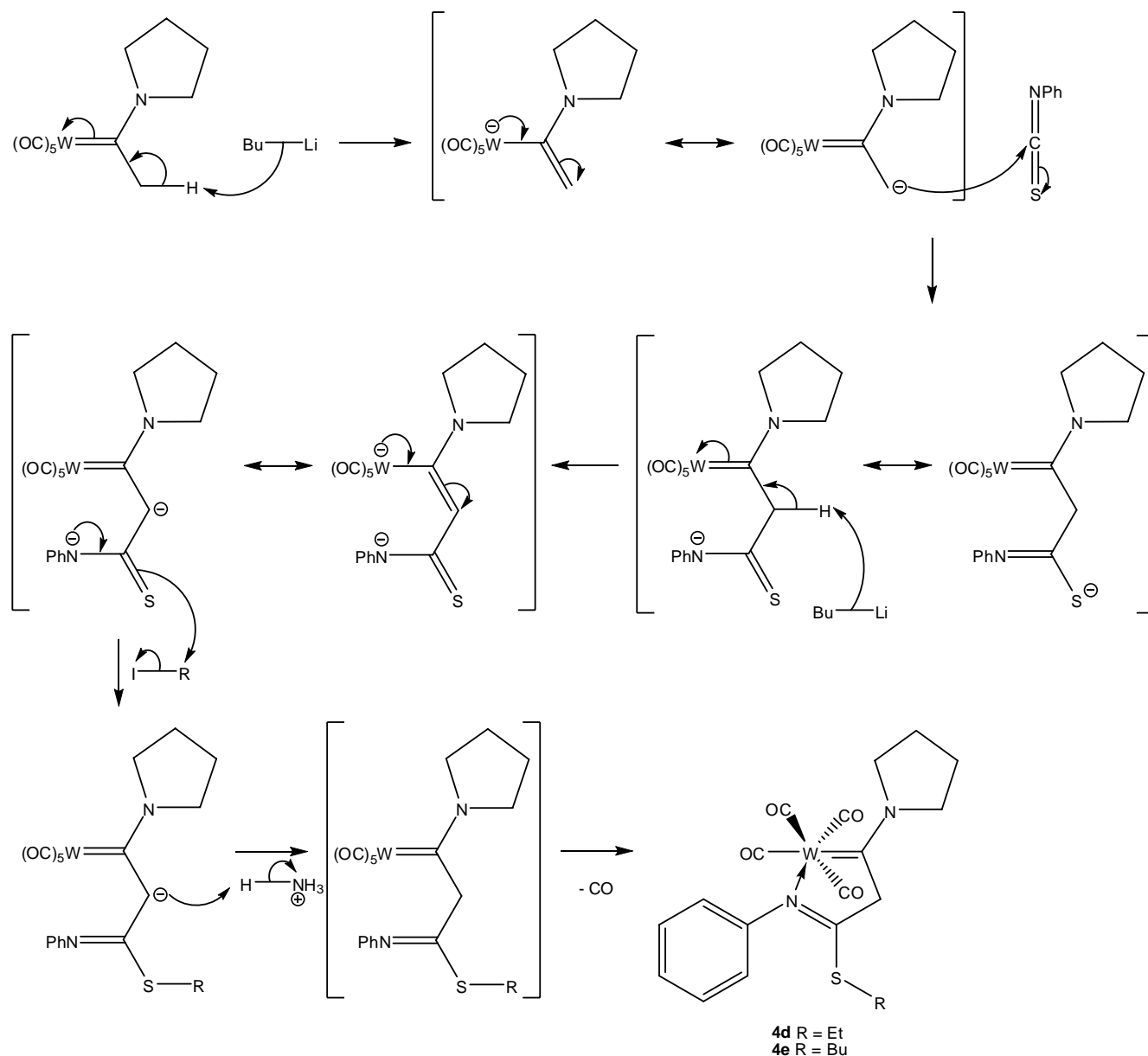
Figura 29. Estructura del complejo **4d**

Al emplear como agente alquilante el yoduro de butilo, al igual que en el complejo **4d**, se obtuvo un metalociclo con una monoalquilación en el átomo de azufre, ambos complejos presentan resultados espectroscópicamente semejantes. En la tabla 13 se muestran las principales características espectroscópicas de los complejos **4d** y **4e**.

Tabla 13. Resumen espectroscópico de los compuestos **4d** y **4e**

Complejo	IR [cm ⁻¹]	EM [m/z]	RMN de ¹ H [ppm]		RMN de ¹³ C{ ¹ H} [ppm]		
	M-CO	M ⁺	H _{α(b)}	C _{carbeno(a)}	CO	C _{α(b)}	C-S(l)
4d (S-Et)	2000, 1869, 1805	556	3.69	259.5	218.0, 217.0, 204.1	58.3	28.1
4e (S-Bu)	2000, 1870, 1818	584	3.69	264.6	218.0, 217.1, 204.0	58.4	33.5

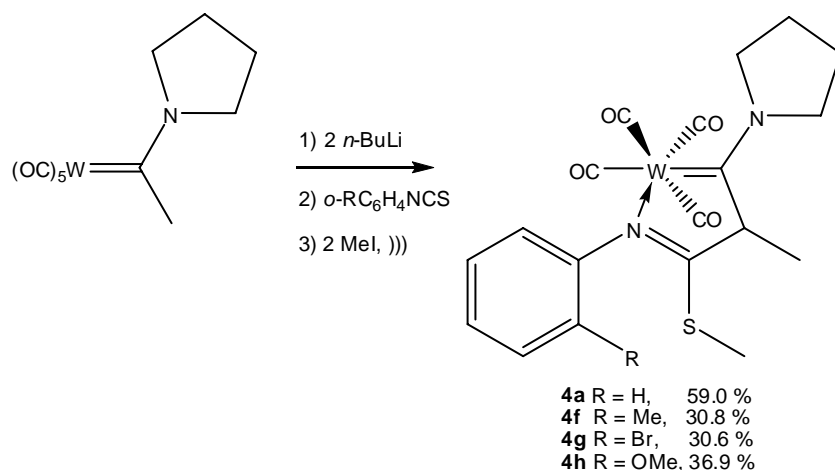
La utilización como agentes alquilantes de EtI o BuI, da como resultado la monoalquilación en el átomo de azufre, con la disociación de un carbonilo y la coordinación al metal por parte del átomo de nitrógeno tioimídico. Un posible mecanismo de reacción es el presentado en el esquema 44.



Esquema 44. Propuesta mecanística de la formación de los complejos carbénicos de Fischer monoalquilados

Como parte complementaria del estudio de la reactividad del α -anión del pentacarbonil-(1-pirrolidin-1-il)-etilideno) de tungsteno (0) y el isotiocianato de fenilo y con la finalidad de analizar el efecto de un sustituyente en la posición *orto* del isotiocianato de arilo, se realizaron las reacciones del esquema 45 utilizando como agente alquilante el yoduro de metilo. Los resultados son consistentes en la dialquilación y la coordinación del átomo de nitrógeno, mientras que los rendimientos van de 30.6 al 36.9 %. No se observó una influencia electrónica

sobre la formación de los complejos *orto*-sustituidos pero si un factor estérico que impacto con una disminución del 50 % en el rendimiento de la reacción.



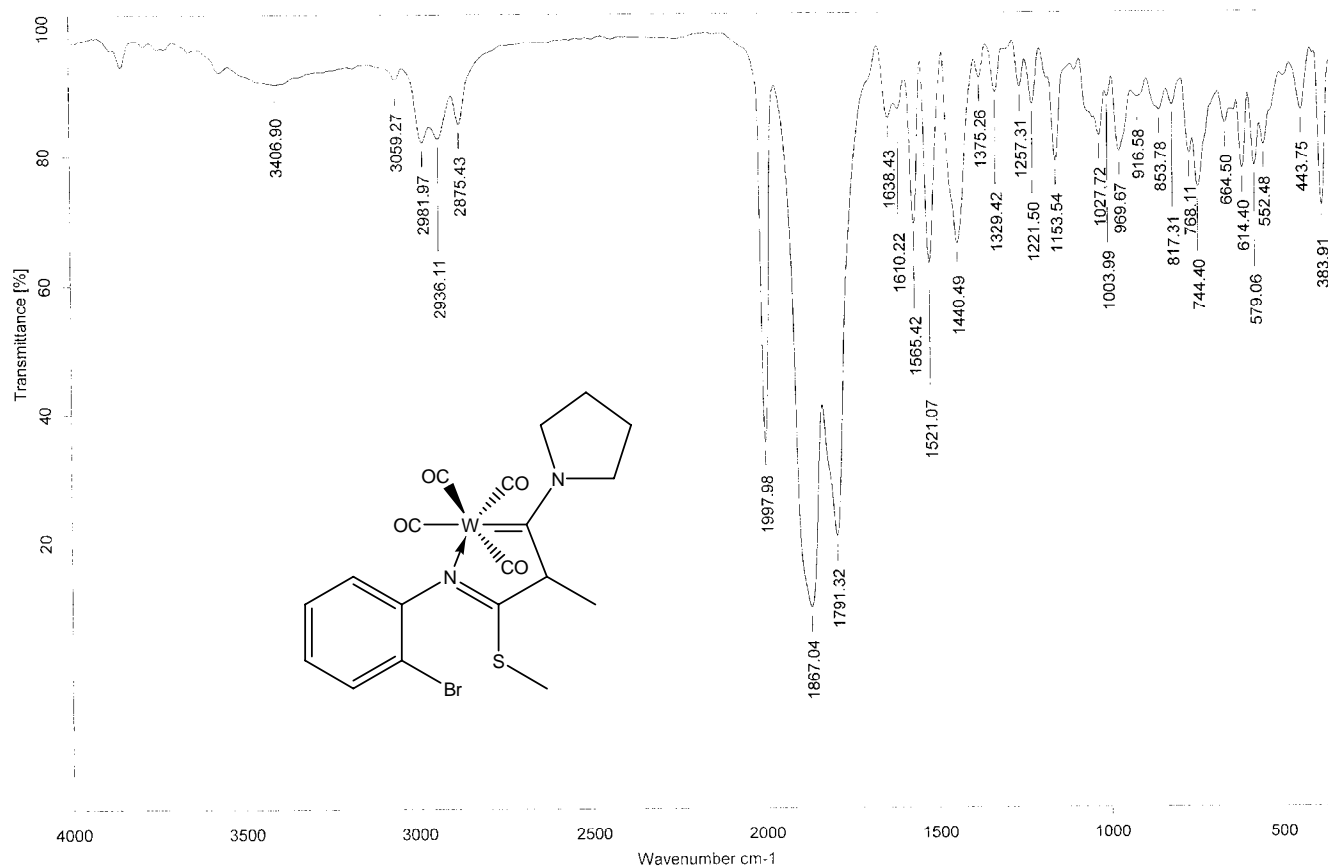
Esquema 45. Síntesis de nuevos complejos carbénicos de Fischer con un sustituyente en el anillo aromático

La tabla 14 presenta algunos datos espectroscópicos de los complejos con sustituyentes hidrógeno (**4a**), metilo (**4f**), bromo (**4g**) y metoxilo (**4h**). Los espectros 11 al 14 muestran los datos espectroscópicos del complejo **4g**.

Tabla 14. Resumen espectroscópico de los complejos **4a**, **4f**, **4g** y **4h**

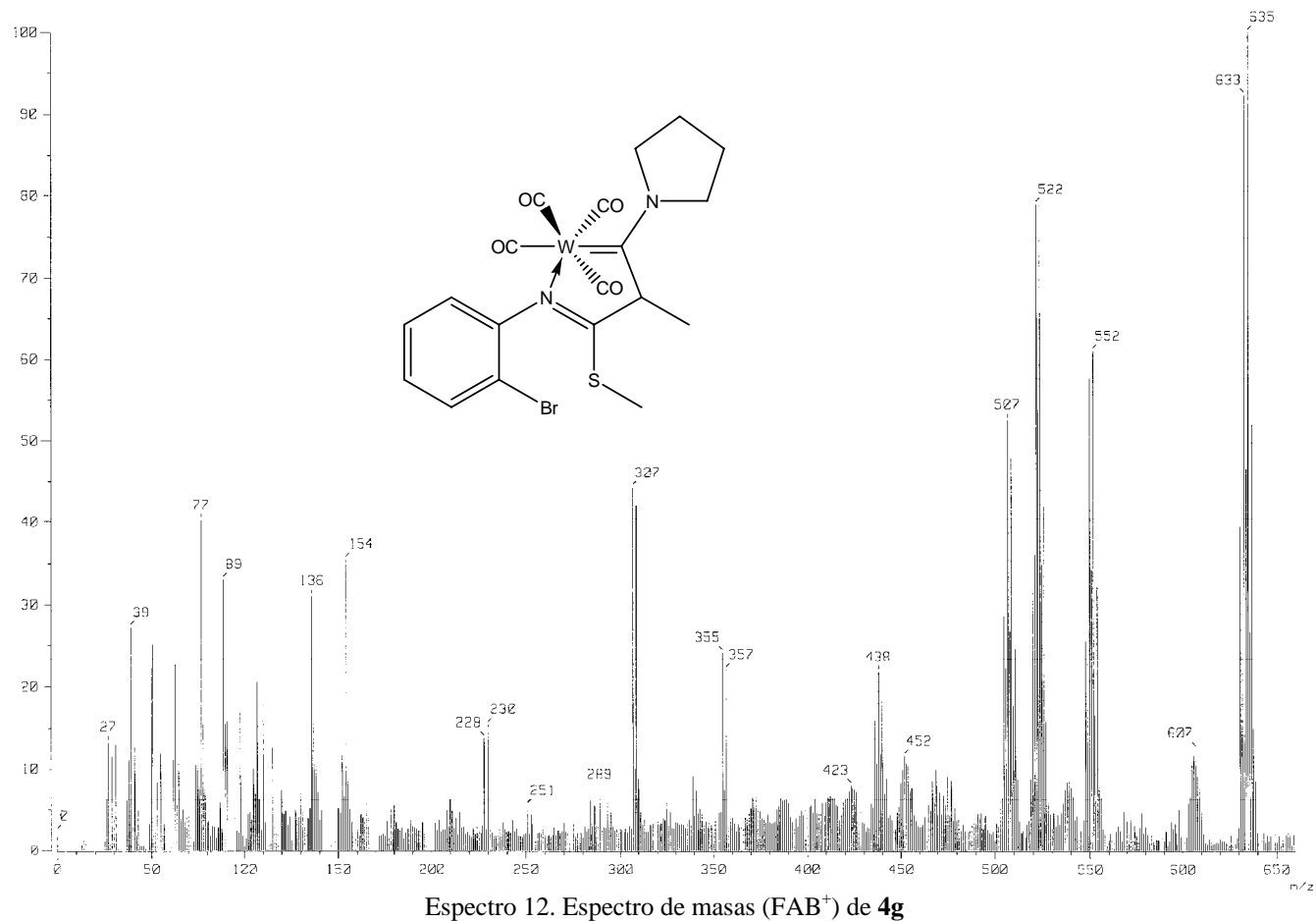
Complejo	IR [cm ⁻¹]	EM [<i>m/z</i>]	RMN de ¹ H [ppm]		RMN de ¹³ C{ ¹ H} [ppm]			
	M-CO		M ⁺	H _{Ar}	H _{R(p)}	C _{carbeno(a)}	C _{Ar-N(d)}	C _{Ar-R(i)}
4a (R=H)	1995, 1862, 1809	556	7.40-6.93	-	264.5	150.5	120.1	-
4f (R=Me)	1998, 1856, 1807	570	7.24-6.79	2.28	264.1	149.6	128.3	17.4
4g (R=Br)	1998, 1867, 1791	635	7.61-6.98	-	264.6	148.9	115.0	-
4h (R=OMe)	1995, 1863, 1812	586	7.22-6.82	3.89	265.3	139.6	149.9	56.1

El espectro (11) en el infrarrojo para el complejo **4g**, presenta las bandas de absorción de los carbonilos metálicos en 1998, 1867 y 1791, poniendo en evidencia la coordinación del nitrógeno al átomo de tungsteno (*vide supra*).



Espectro 11. Espectro de IR (película) de **4g**

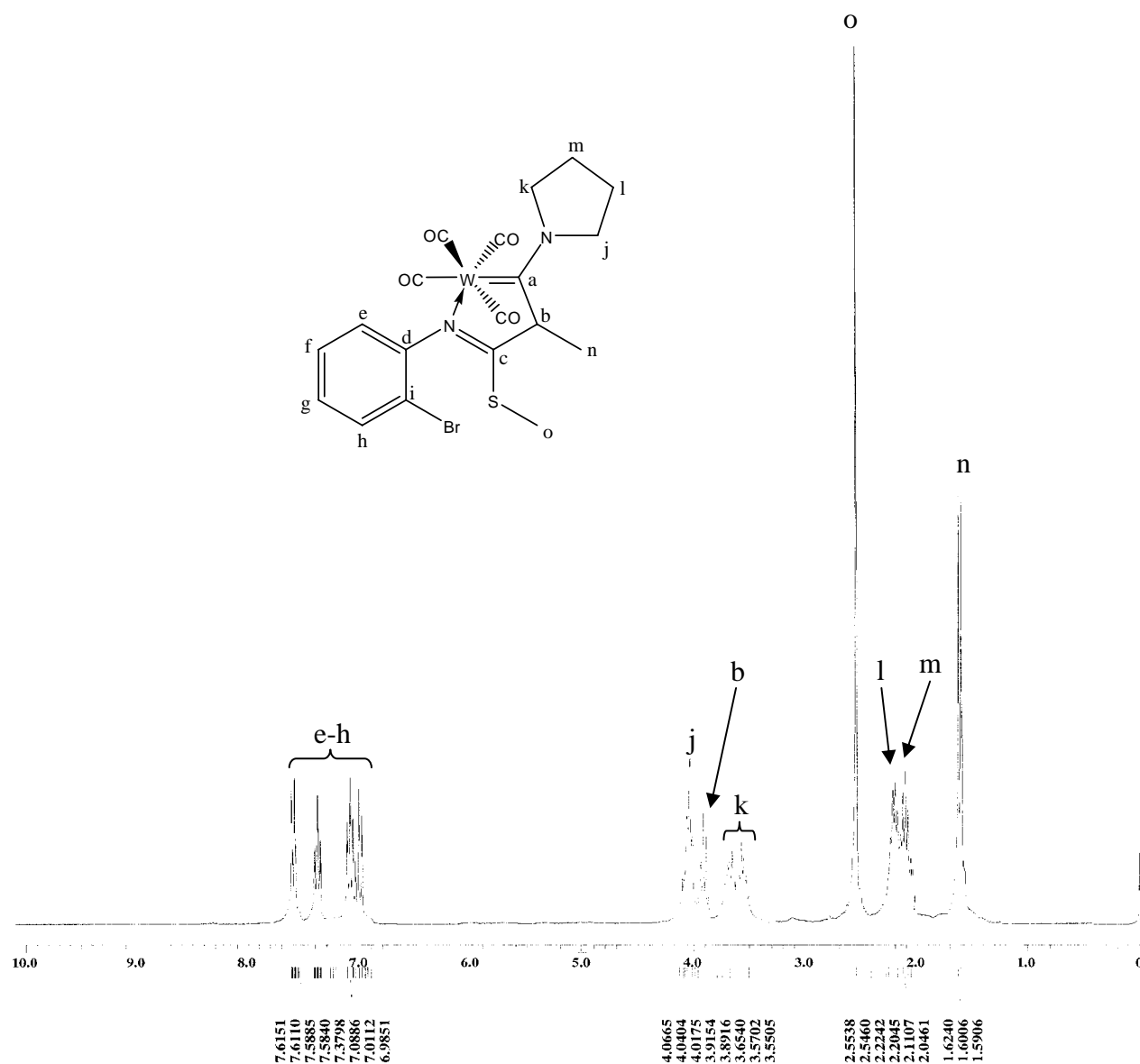
El espectro (12) de masas del complejo **4g**, muestra dos picos para el ión molecular m/z 633 y 635 con abundancia relativa similar debido a la presencia del átomo de bromo.



Espectro 12. Espectro de masas (FAB⁺) de **4g**

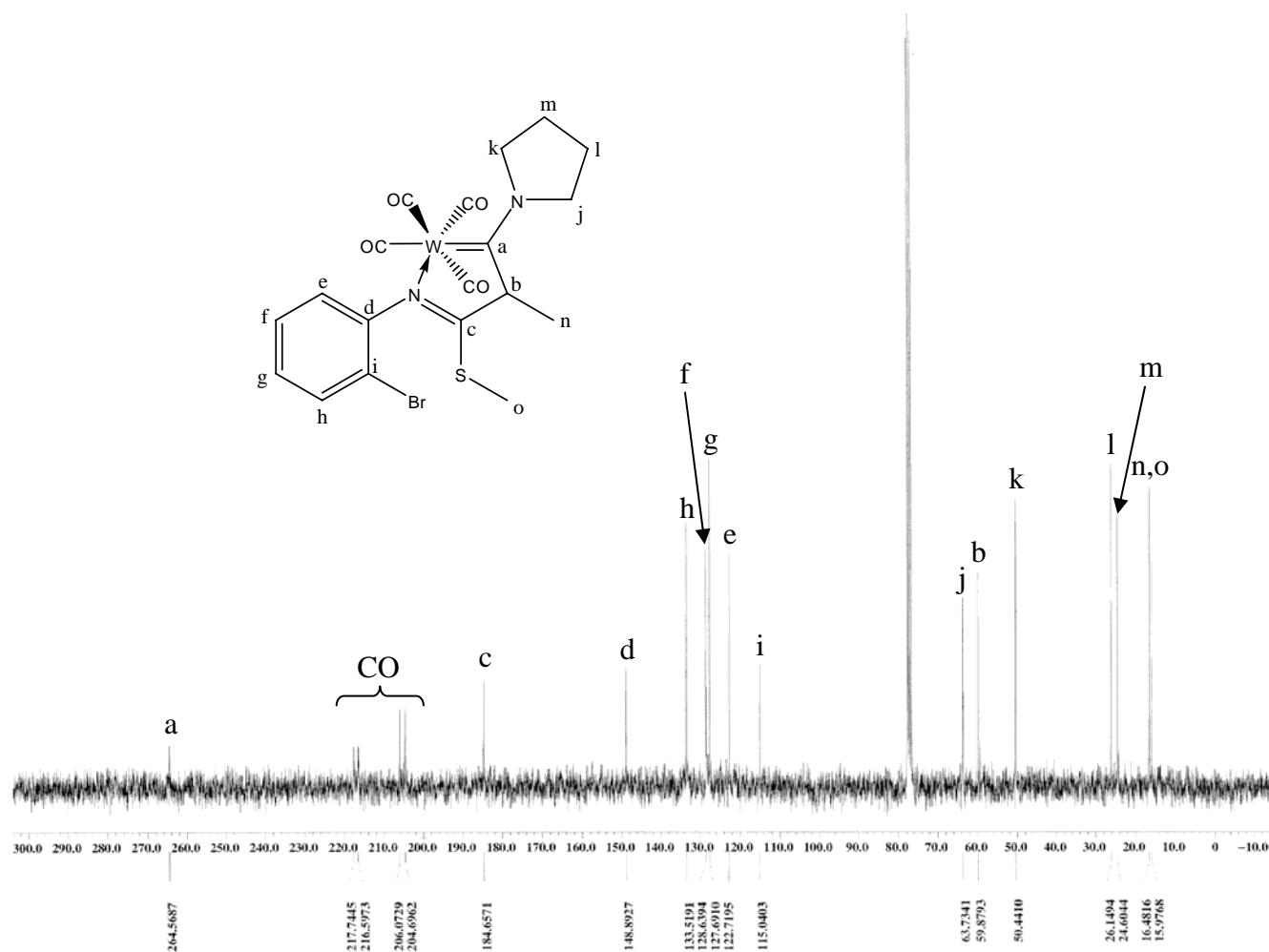
Capítulo V. Resultados y Análisis de Resultados

En el espectro (13) de RMN de ^1H del complejo **4g**, las señales de los cuatro de átomos de hidrógeno del anillo aromático ($\text{H}_{\text{e-h}}$) aparecen en el intervalo de 7.61 a 6.98 ppm, la señal múltiple que corresponde al hidrógeno (H_{b}) unido al carbono α se observa entre 3.96 a 3.87 ppm. La señal simple de los protones (H_{o}) del grupo metilo unido al azufre presenta un desplazamiento químico de 2.55 ppm, mientras que la señal doble debida a los protones (H_{n}) del metilo unido al carbono α se observa en 1.62 ppm. Las demás señales corresponden al anillo de la pirrolidina.



Espectro 13. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **4g**

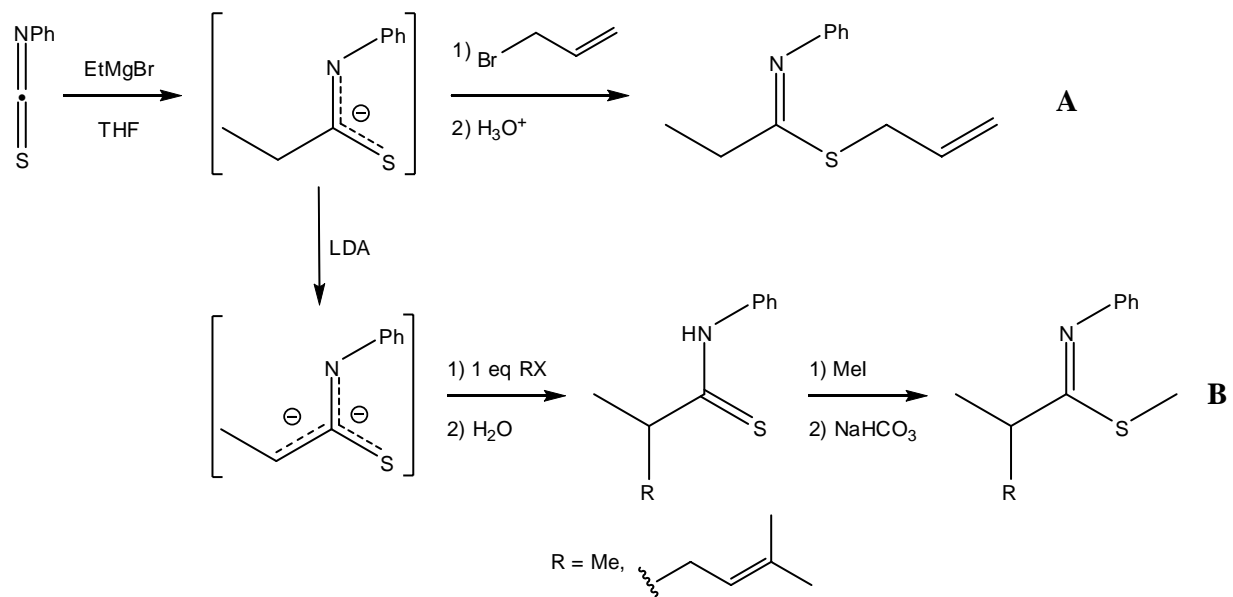
Finalmente, en el espectro (14) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la señal del átomo del carbono carbénico (C_a) se encuentra en 264.6 ppm, las señales para los carbonilos metálicos en 217.7, 216.6, 206.1 y 204.7 ppm, el átomo de carbono del grupo tioimidato presenta un desplazamiento químico de 184.7 ppm (C_c). Las señales de los átomos de carbono del anillo aromático aparecen en 148.9 (C_d), 133.5 (C_h), 128.6 (C_f), 127.7 (C_g), 122.7 (C_e) y 115.0 ppm (C_i). La señal del carbono α (C_b) se observa en 59.9 ppm y las señales de los metilos unidos al carbono α y al átomo de azufre aparecen en 16.5 y 16.2 ppm respectivamente. Las otras señales corresponden a los cuatro átomos de carbono del anillo de la pirrolidina.



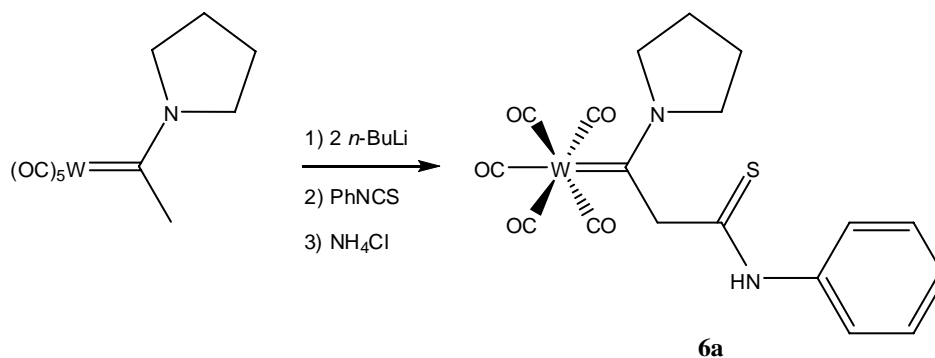
Espectro 14. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de **4g**

Como se ha propuesto en la literatura, los aniones de las tioamidas son precursores directos de los tioimidatos cuando es alquilado el átomo de azufre (esquema 46, ruta A), cuando están presentes hidrógenos en el carbono α al emplear otro equivalente de base, se

obtiene un dianión que puede ser alquilado en tres sitio diferentes, los átomos de carbono, nitrógeno o azufre, no obstante, se prefiere la alquilación en el átomo de carbono sobre los otros dos sitios y al neutralizar el medio de reacción se obtiene la tioamida correspondiente que condiciones adecuadas puede ser transformada en el tioimidato (esquema 46, ruta **B**).⁵⁶



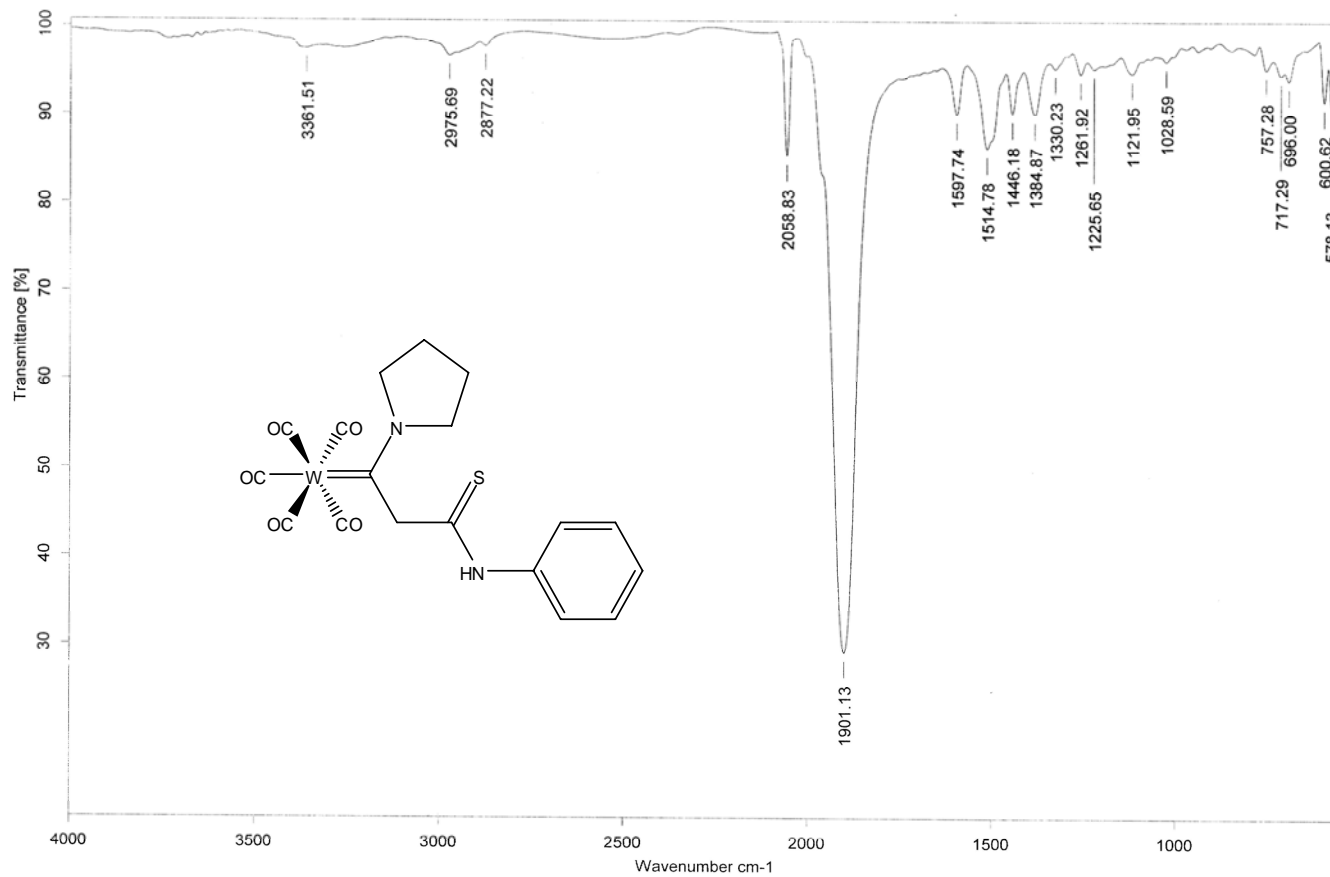
Con base a lo cual se realizó la síntesis de la tioamida que da lugar a la formación de los complejos sintetizados; sin añadir el agente alquilante en el último paso de la reacción, se hidrolizó la sal formada que dio lugar a la formación del complejo **6a** con un rendimiento del 48.8 % (esquema 47). Este complejo se caracterizó por las técnicas espectroscópicas convencionales.



Esquema 47. Síntesis del complejo carbénico de Fischer con una tioamida en el carbono α

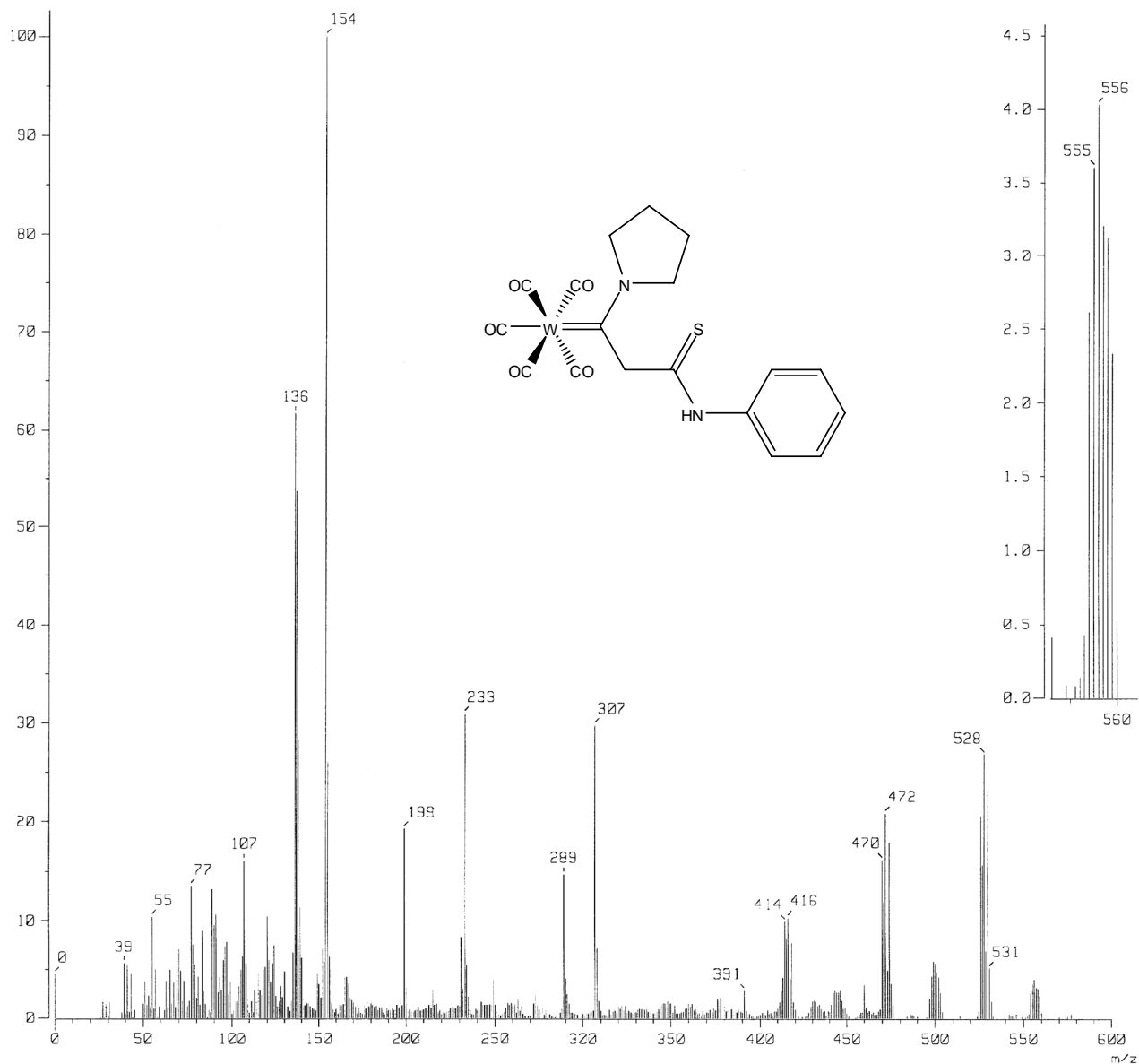
⁵⁶ Tamaru, Y; Kagotani, M. Furukawa, Y.; Amino, Y.; Yoshida, Z. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3413. Masson, S. Mothes, V. Thuillier, A. *Tetrahedron* **1984**, 40, 1573.

El espectro (15) en el infrarrojo para el complejo **6a**, aparecen bandas en 2059 y 1901 cm^{-1} correspondientes a la absorción de los carbonilos metálicos.



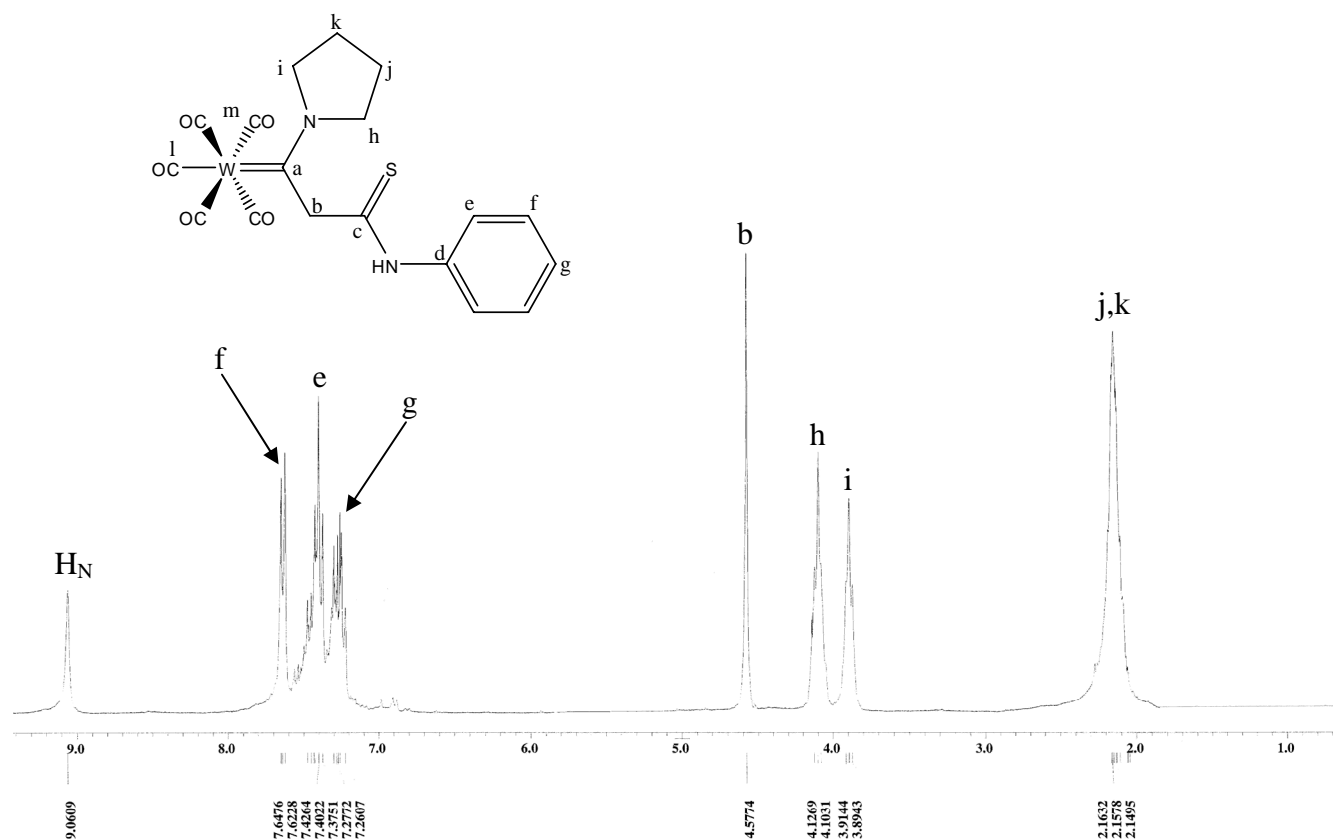
Espectro 15. Espectro de IR (película) de **6a**

El espectro 16 que corresponde a masas del complejo **6a**, el ión molecular tiene un valor m/z 556, valor que coincide con la masa molecular calculada. Se observa el patrón típico de fragmentación m/z 528, 500, 472, 444 y 416 por la pérdida sucesiva de los cinco carbonilos metálicos lo cual corrobora lo observado en la espectroscopía de infrarrojo respecto a la no coordinación de los heteroátomos al centro metálico.



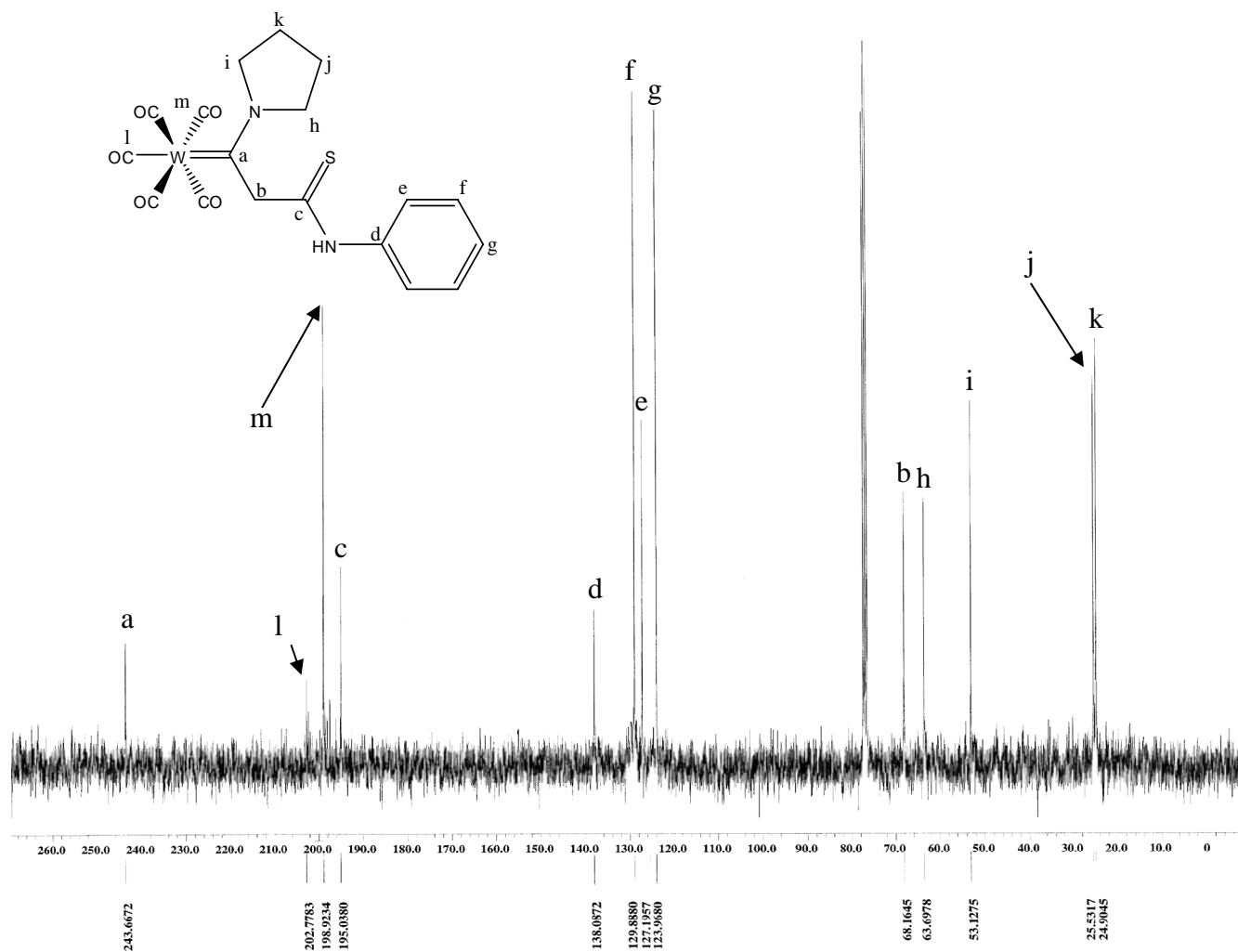
Espectro 16. Espectro de masas (FAB⁺) de **6a**

En el espectro (17) de RMN de ^1H del complejo **6a**, la señal simple a campo bajo se asignó al protón (H_N) unido al átomo de nitrógeno del grupo tioimídico con un desplazamiento químico de 9.06 ppm, los protones que pertenecen al anillo aromático ($\text{H}_{\text{e-g}}$) se observan entre 7.65 y 7.26 ppm, la señal de los protones (H_b) del átomo de carbono α aparece en 4.58 ppm. Las demás señales corresponden a los átomos de hidrógeno del anillo de la pirrolidina.



Espectro 17. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de **6a**

En el espectro (18) de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, la señal que pertenece al átomo de carbono carbénico (C_a) está en 243.7 ppm, las señales que corresponden a los carbonilos metálicos se observan en 202.8 y en 198.9 ppm. La señal del tiocarbonilo (C_m) se presenta en 195.0 ppm, mientras que la señal del átomo de carbono *ipso* (C_d) presenta un desplazamiento químico de 138.1 ppm. Las señales de los átomos de carbono de las posiciones *meta* (C_f), *para* (C_g) y *orto* (C_e) se presentan en 129.9, 127.2, 124.0 ppm respectivamente. La señal del átomo de carbono α (C_b) aparece en 68.2 ppm.



Espectro 18. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3) de **6a**

Al comparar los resultados de RMN tanto de ^1H como $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la tioamida (**6a**) y del complejo **4d**, en RMN de ^1H , las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno unidos al átomo de carbono α para el primer caso aparecen en 4.58 ppm mientras que en el metalociclo

se encuentran en 3.69 ppm. En RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, el átomo de carbono carbénico de la tioamida se presenta en 243.7 ppm, mientras que en el metalociclo esta en 259.5 ppm, atribuyéndose esta diferencia a la coordinación del átomo de nitrógeno al átomo de tungsteno. También se presenta una diferencia similar para el caso del átomo de carbono α al carbono carbénico, el primero aparece 68.2 ppm y el segundo en 58.3 ppm.

En resumen, en este trabajo se sintetizó la primera serie de metalociclos carbénicos conteniendo un fragmento tioimídico, formado mediante la reacción de α -aniones de complejos carbénicos de Fischer frente a isotiocianatos de arilo como electrófilo. Además se preparó la tioamida intermediaria que se propone lleva a la formación de este tipo de complejos.

Conclusiones

- Se sintetizaron por vez primera una serie de metalociclos carbénicos que presentan un fragmento tioimídico.
- Se realizó la síntesis del precursor para la formación de los metalociclos carbénicos.
- Los metalociclos carbénicos reportados muestran regioselectividad hacia el proceso de alquilación, primero ocurre una *S*-alquilación y posteriormente una *C*-alquilación.
- La estructura de los complejos carbénicos de Fischer **4a** y **4b** y de la cetena *N, S*-acetal se confirmaron por difracción de rayos X.
- Por último, los complejos sintetizados podrían ser utilizados como precursores de nuevos compuestos orgánicos y/u organometálicos tales como amidas, tioamidias, heterociclos, carbenos de otro metal de transición, entre otros.