



PONTIFICIA **UNIVERSIDAD CATÓLICA** DEL PERÚ

Esta obra ha sido publicada bajo la licencia Creative Commons
Reconocimiento-No comercial-Compartir bajo la misma licencia 2.5 Perú.

Para ver una copia de dicha licencia, visite
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.5/pe/>



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

REACCIONES DEL TRICARBONIL(η^6 -TOLUENO)CROMO CON PRECURSORES DE NITRENOS

Tesis para optar el Título de **Licenciado en Química**, que presenta el bachiller:

Wilson Cabrejos Caracciolo

ASESOR: **Richard Paul Korswagen Edery**

Lima, febrero del 2011

RESUMEN

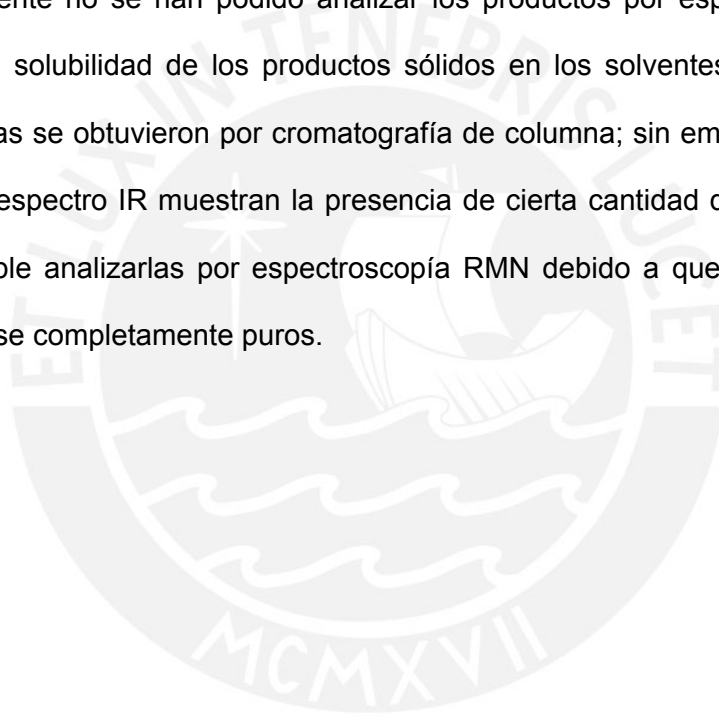
El presente estudio se inicia con una revisión teórica de la síntesis del $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ y su reactividad frente a carbonilazidas orgánicas, como $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$. Posteriormente se desarrolla la sección experimental que trata, en su primera parte, sobre la síntesis de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$. Se encontró una ruta para obtener a $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ la cual consistió en hacer reaccionar a $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en tolueno por un lapso de 12 horas. También se puede llevar a cabo la reacción utilizando una mezcla de solventes que incluya suficiente THF para recuperar el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ que sublima y queda depositado en las paredes del refrigerante; sin embargo, el tiempo necesario para este tipo de reacciones es muy largo (de 48 a 72 horas) debido al bajo punto de ebullición del THF.

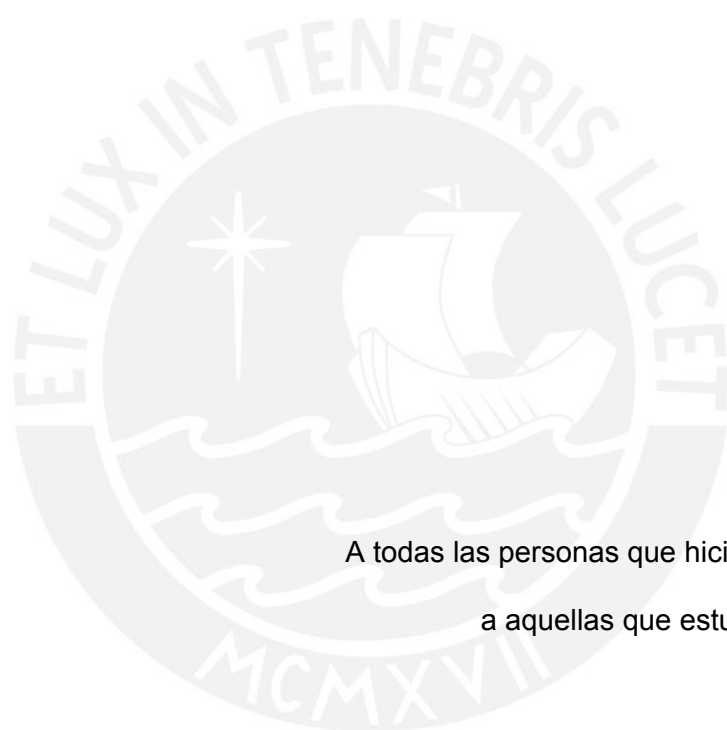
La segunda parte se refiere a la síntesis de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$. La ruta empleada desde aproximadamente 1940 es la reacción de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-Cl}$ con NaN_3 durante una hora. El producto se obtiene como un polvo blanco, con un rendimiento del 82%.

En la tercera parte se estudia la reactividad de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ frente a un precursor de nitrenos, como lo es $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$. La reacción se llevó a cabo en tres diferentes solventes (tolueno, acetonitrilo y dioxano). A partir de la reacción de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ en tolueno se obtuvo un sólido verdoso muy insoluble, características que concuerdan con el producto de descomposición de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$, reportado por Mahaffy y Pauson; además, se obtuvo una fracción líquida cuyo espectro IR mostró dos bandas, 2260cm^{-1} y 2278cm^{-1} , que según la literatura revisada, corresponderían a la formación del fenil-isocianato, como consecuencia del rearrreglo térmico de Curtius.

Cuando se utilizó acetonitrilo como solvente, se obtuvo de manera similar al anterior método, un sólido verdoso e insoluble, y una fracción líquida que mostró dos bandas en el infrarrojo, 2252cm^{-1} y 2291cm^{-1} , que nuevamente corresponderían al fenil-isocianato. Finalmente se empleó dioxano, y se obtuvo nuevamente un sólido verdoso e insoluble; la fracción líquida que se analizó no mostró nuevas bandas, aparte de las correspondientes a $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Desafortunadamente no se han podido analizar los productos por espectroscopía RMN debido a la nula solubilidad de los productos sólidos en los solventes disponibles. Las fracciones líquidas se obtuvieron por cromatografía de columna; sin embargo, las bandas presentes en el espectro IR muestran la presencia de cierta cantidad de solvente, por lo que no fue posible analizarlas por espectroscopía RMN debido a que los productos no lograron obtenerse completamente puros.





A todas las personas que hicieron posible esto,
a aquellas que estuvieron de tránsito
en mi vida
y a las que afortunadamente se quedaron...
y a ti, que te tomaste con buen ánimo
todas mis malas caras.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, al Dr. Richard Korswagen, por haberme dado esta oportunidad, por toda su paciencia y consejos.

A los profesores de la Especialidad de Química, que me dieron ánimo para concluir este trabajo.

A todos mis compañeros de pre-grado, con quienes compartí experiencias inolvidables e invaluableles.

A todas las personas que conforman la pequeña-gran familia de la Especialidad de Química.

A mi familia, a mi novia, y a todas las personas que me quieren, y a quienes trato de retribuir todo ese cariño.

Gracias.

INDICE

| | Página |
|-----------------------|--|
| 1. INTRODUCCIÓN | |
| | 1 |
| 2. OBJETIVOS | |
| | 4 |
| 2.1 | Objetivos generales |
| | 4 |
| 2.2 | Objetivos específicos |
| | 4 |
| 3. PARTE TEORICA | 5 |
| 3.1 | Generalidades |
| | 5 |
| 3.2 | Síntesis de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ |
| | 15 |
| 3.3 | Síntesis de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ |
| | 21 |
| 3.4 | Reactividad del (tolueno)tricarbonilcromo frente a azidas orgánicas |
| | 23 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL | |
| | 26 |
| 4.1 | Reactivos y materiales |
| | 26 |

| | | |
|-----|---|----|
| 4.2 | Síntesis de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ | 27 |
| 4.3 | Síntesis de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ | 30 |
| 4.4 | Reacción de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ con $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ | 32 |
| 5. | RESULTADOS | 35 |
| 6. | DISCUSIÓN DE RESULTADOS | 40 |
| 7. | CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES | 43 |
| 8. | BIBLIOGRAFÍA | 45 |
| | ANEXO. Espectros FTIR | 51 |

INDICE DE TABLAS Y FIGURAS

TABLAS:

Página

| | | |
|---|--|----|
| 1 | Asignación de bandas correspondientes al espectro IR de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ | 37 |
| 2 | Asignación de bandas correspondientes al espectro IR de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ | 38 |
| 3 | Señales que corresponden al benzoil-nitreno en tolueno (infrarrojo) | 39 |
| 4 | Señales que corresponden al benzoil-nitreno en acetonitrilo (infrarrojo) | 39 |

FIGURAS:

Página

| | | |
|---|--|---|
| 1 | Formas de enlace de los ligandos areno en compuestos de coordinación | 7 |
| 2 | Diagrama de OM para el compuesto (areno)tricarbonilcromo | 8 |

| | |
|--|----|
| 3 Cambios en la reactividad del areno luego del acomplejamiento con $\text{Cr}(\text{CO})_3$ | 11 |
| 4 Esquema de reacción correspondiente a la síntesis del (tolueno)tricarbonilcromo | 15 |
| 5 Estructuras de Lewis correspondientes a una azida orgánica | 17 |
| 6 Formación de una especie nitreno a partir de una azida | 17 |
| 7 Productos de la fotólisis de la benzoilazida en una matriz de argón | 18 |
| 8 Estructuras de Lewis para diversas azidas orgánicas | 19 |
| 9 Mecanismos de descomposición para diversas azidas orgánicas | 20 |
| 10 Productos obtenidos a partir de la fotólisis del benzoil-nitreno | 21 |
| 11 Esquema de reacción correspondiente a la síntesis de la benzoil-azida | 22 |
| 12 Esquema de la interacción entre arenosulfonil azidas y $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})_2]$ | 24 |
| 13 Formas de enlace de los ligandos imido (nitreno) en compuestos de coordinación | 24 |
| 14 Equipo empleado en la reacción del (tolueno)tricarbonilcromo con la benzoilazida | 34 |
| 15 Espectro IR-1 correspondiente a <u>1</u> , según el Método 1 | 52 |
| 16 Espectro IR-2 correspondiente a <u>1</u> , según el Método 2 | 53 |
| 17 Espectro IR-3 correspondiente a <u>2</u> | 54 |
| 18 Espectro IR-4 correspondiente al residuo sólido producto de la reacción entre <u>1</u> y <u>2</u> , en tolueno | 55 |
| 19 Espectro IR-5 correspondiente a la fracción líquida producto de la reacción entre <u>1</u> y <u>2</u> , en tolueno | 56 |
| 20 Espectro IR-6 correspondiente al residuo sólido producto de la reacción entre <u>1</u> y <u>2</u> , en acetonitrilo | 57 |
| 21 Espectro IR-7 correspondiente a la fracción líquida producto de la reacción entre <u>1</u> y <u>2</u> , en acetonitrilo | 58 |

| | |
|---|----|
| 22 Espectro IR-8 correspondiente al residuo sólido producto de la reacción entre <u>1</u> y <u>2</u> . en dioxano | 59 |
| 23 Espectro IR-9 correspondiente a la fracción líquida producto de la reacción entre <u>1</u> y <u>2</u> , en dioxano | 60 |



Abreviaturas

| | |
|--|---|
| $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ | toluenotricarbonilcromo |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-Cl}$ | cloruro de benzoilo |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-N}_3$ | benzoilazida |
| CO | carbonilo |
| Cp | η^5 -ciclopentadienilo |
| $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ | ciclopentadienilmetiltricarbonilmolibdeno |
| $\text{Cr}(\text{CO})_6$ | hexacarbonilo de cromo |
| IR | espectroscopía infrarroja |
| Me | metilo, CH_3 |

| | |
|----------------|--------------------------------|
| NaN_3 | azida de sodio |
| OM | orbital molecular |
| Ph | fenilo, C_6H_5 |
| RMN | resonancia magnética nuclear |
| THF | tetrahidrofurano |



1. INTRODUCCIÓN

La literatura química refleja un incesante interés en las propiedades químicas y estructurales de los complejos imido (nitreno) de metales de transición [1]. El atractivo de estos complejos puede atribuirse en parte a los diversos modos de coordinación de los grupos imido al enlazarse a los centros metálicos [1b,c]. Otra razón para el interés en los complejos nitreno ha sido la expectativa de que tales especies puedan emerger como intermediarios en transformaciones catalíticas [2]. En nuestros días, el descubrimiento de que los complejos imido poseen una apreciable actividad catalítica expande el panorama de las investigaciones que se llevan a cabo con complejos de coordinación que incorporan especies nitreno, tanto a nivel de síntesis como de catálisis [3].

El relativamente fácil acceso que se tiene a una gran variedad de azidas orgánicas y su facilidad para liberar dinitrógeno en la esfera de coordinación de iones metálicos han convertido a estos compuestos en sustratos promisorios para la preparación de complejos imido. En la mayoría de publicaciones, las aril-azidas, y en un menor grado, arenosulfonil azidas, han sido empleadas como reactivos; las aroil-azidas han jugado hasta ahora sólo un papel secundario. Los primeros estudios realizados a partir de la reacción térmica de aroil-azidas con compuestos de coordinación no resultaron en la formación de complejos nitreno aislables [4]. Más tarde se demostró que la reacción de complejos de iridio con aroil-azidas produce complejos dinitrógeno en solventes próticos mientras que la misma reacción produce complejos acil-isocianato en ausencia de átomos de hidrógeno ácidos [5]. Una ruta de reacción similar fue sugerida para la interacción de un dímero de rodio con benzoil-azida [6]. La formación de complejos acil-isocianato fue también observada en la reacción de complejos monoméricos de rutenio (0) con benzoil-azida [7].

Por el contrario, la reacción de hidruros de platino con benzoil-azida resultó en la formación de complejos (estables al aire) N-benzoilamido, en vez de complejos imido [8]. Aduetos N-benzoilnitreno han sido reportados algunas veces, aunque con bajo rendimiento. La descomposición fotoquímica de la benzoil-azida en presencia de $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3]$ produjo trazas (2%) de un complejo de molibdeno, que incorporaba un grupo N-benzoilimido [9]. También se obtuvo un producto inesperado en la reacción de un complejo de tungsteno, $[\text{WCl}_2(\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}'_{2-2,6})(\text{PMe}_3)_3]$, con p-toluilnitrilo impuro, que condujo a pequeñas cantidades reproducibles del complejo mononuclear benzoil nitreno $[\text{WCl}_2(\text{NC}_6\text{H}_3\text{Pr}'_{2-2,6})(\text{NC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4})(\text{OPMe}_3)(\text{PMe}_3)]$ [10]. La presencia de oxígeno en la estructura del complejo benzoil nitreno se debe probablemente a impurezas oxidantes presentes en el reactivo "impuro".

El estudio de los complejos nitreno de cromo empezó al tratar de encontrar compuestos modelo que pudiesen servir como posibles sustratos de la enzima nitrogenasa (enzima que se encuentra en ciertas bacterias y que es capaz de convertir nitrógeno del aire en derivados amoniacales), pues aún no se sabe exactamente cuál es el mecanismo exacto de acción de la enzima.

Además –y como ya se mencionó anteriormente– se pueden aprovechar estos compuestos pues se ha descubierto que sus análogos de Mo y W presentan propiedades atractivas, como interesante actividad catalítica (se emplean tanto en catálisis homogénea como heterogénea), superconductividad, habiéndose reportado también el uso de estos complejos nitreno en el área de la biomedicina como marcadores biológicos en el diagnóstico de cáncer, además de su utilidad en síntesis de nuevos compuestos (como por ejemplo la obtención de polímeros fotoquímicamente reactivos) [11].

En trabajos anteriores, R. P. Korswagen y M. L. Ziegler obtuvieron un dímero de molibdeno con un nitreno en función puente (al igual que en nuestro caso, la reacción se llevó a cabo por vía térmica) lo que nos hace pensar en la posibilidad de obtener un compuesto μ -nitreno de cromo caracterizable [12]. Sin embargo, el compuesto de partida que emplearon en la reacción con mayor rendimiento era un dímero de molibdeno con enlace triple metal-metal. En dicha reacción, el enlace triple se comportó como un electrófilo (semejante a un sistema $C=C-$) pudiendo adicionar dos ligandos donadores de 2 electrones o un ligando donador de 4 electrones (como era el caso del nitreno en función puente). Para nuestros estudios se debe considerar que los compuestos de metales de transición de la serie 3d tienen un comportamiento distinto a los compuestos de las series 4d y 5d (como es el caso del Cr respecto al Mo y W), y justamente esto se refleja en la afinidad de los compuestos de cromo a reaccionar con el oxígeno del aire o la humedad, a diferencia de los compuestos de molibdeno cuyos productos son fácilmente caracterizables, dada su menor sensibilidad al oxígeno.

Revisando la bibliografía, se han encontrado además productos de sustitución de ligandos carbonilo en complejos $(\eta^6\text{-tolueno})\text{tricarbonilmolibdeno}$, con un ligando nitreno terminal [13]; sin embargo, un estudio isotópico reveló que los resultados concuerdan más con la acilación de un ligando carbonilo que con su sustitución [14].

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo general

Estudiar la reactividad del complejo $(\eta^6\text{-tolueno})\text{tricarbonilcromo}$ frente a precursores de nitrenos.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar complejos nitreno (imido) análogos a los obtenidos anteriormente por Korschgen y Ziegler.
- Caracterizar completamente los productos obtenidos.

3. PARTE TEÓRICA

3.1 Química de los complejos (areno)tricarbonilcromo

Tanto arenos como heterociclos aromáticos son compuestos ampliamente utilizados en síntesis debido a su bajo costo, alta estabilidad y facilidad para ser derivatizados vía sustitución electrofílica o vía *orto*-litiación seguida por reacción con electrófilos. Las rutas para obtener productos aromáticos diferencialmente sustituidos quedan así bien establecidas. De cualquier forma, este no es el caso para reacciones de sustitución cuando el sistema aromático π se ve truncado. El benceno y sus derivados son atractivos reactivos de partida porque ellos tienen el potencial de proveer una entrada rápida dentro de los bloques de construcción sintética de complejos alicíclicos que contienen una gran funcionalidad, nuevos enlaces carbono-carbono, y nuevos centros estereogénicos [15].

La síntesis de moléculas de complejos orgánicos vía una química elegante de dearomatización ha sido objeto de intensiva investigación. Por ello, se tiene a disposición un gran número de métodos de síntesis eficientes que facilitan la dearomatización. Se ha investigado también sobre adición nucleofílica hacia arenos deficientes de electrones [16].

Las reacciones de dearomatización de arenos pueden ser inducidas por un acomplejamiento temporal de su sistema π con un complejo de metal de transición [17]. El desarrollo de la metodología de dearomatización vía complejos π -areno está en diferentes etapas de desarrollo; de cualquier forma, se ha observado un diverso arreglo de actividad y ello ha sido empleado exitosamente en síntesis orgánica. Los grupos tricarbonil-cromo y tricarbonil-manganeso forman complejos η^6 -areno [18]. La naturaleza electrofílica de los fragmentos de

complejo convierten al areno deficiente en electrones y susceptible por ello al ataque nucleofílico.

Se ha desarrollado una química diversa, con una novedosa e interesante selectividad, permitiendo un eficiente acceso a moléculas orgánicas complejas. Este tipo de dearomatización que involucra complejos metálicos está acompañado por la introducción de una, dos o tres unidades de carbono a los sistemas areno en reacciones altamente estereoselectivas [19]. Mientras que las reacciones fundamentales ya han sido establecidas, nuevas reacciones y, en particular, metodologías asimétricas continúan siendo de interés en esta área [20].

3.1.1 Estructura y reactividad de los complejos (areno)tricarbonilcromo

Los arenos usualmente se enlazan a metales de transición en la forma η^6 ($6e^-$), aunque las estructuras η^4 y η^2 (Fig.1) son también conocidas [21]. A comparación de la forma η^4 donde el anillo usualmente se encuentra fuertemente doblado, la forma η^6 tiende a ser plana. Las distancias C—C son esencialmente iguales, pero ligeramente más largas que las encontradas en los arenos libres [22].

Los arenos sólo se enlazan a metales en bajo estado de oxidación, por lo que las sales de metales en alto estado de oxidación son frecuentemente reducidas en presencia del ligando.

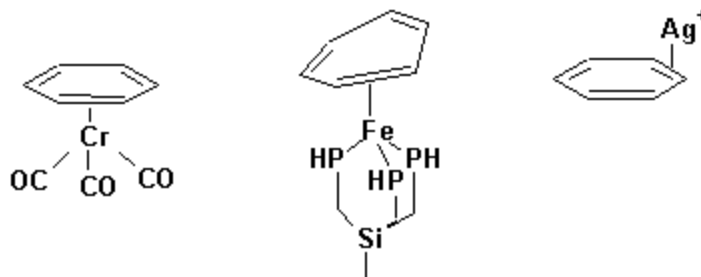


Fig. 1 Formas de enlace de los ligandos areno en compuestos de coordinación (R. H. Crabtree, 1994, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2da edición, 129)

Los arenos coordinados son mucho más reactivos que los grupos ciclopentadienilo (Cp), y son también más fácilmente liberados por parte del metal. Esto significa que los arenos no pueden ser usados como ligandos estabilizantes inertes para una serie de complejos metálicos, como sucede con el Cp.

Los grupos $\text{Cr}(\text{CO})_3$ transmiten una reactividad sin precedentes al sistema areno acomplejado. La química de estos complejos es extensa (Fig. 2), como se aprecia en toda la literatura consultada para el presente estudio. El anillo de tolueno coordinado de modo η^6 es susceptible a un gran número de manipulaciones sintéticas debido al carácter atractor del grupo $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

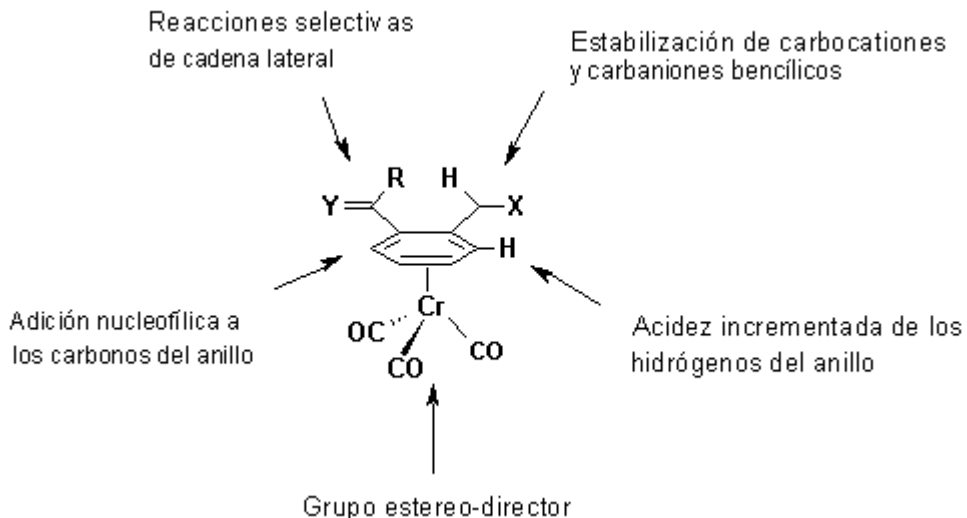


Fig. 2 Cambios en la reactividad del areno luego del acomplejamiento con $\text{Cr}(\text{CO})_3$ (C. A. Merlic, M. M. Miller, B. N. Hietbrink, K. N. Houk (2001) *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4904)

La coordinación con el metal disminuye la densidad electrónica en el anillo y lo hace más susceptible a un ataque nucleofílico. Por ello estos complejos son muy útiles para aplicaciones en síntesis orgánica. Además de este efecto, el metal aumenta la acidez de los protones del anillo debido al incremento de la carga positiva sobre los átomos de carbono (en el caso del tolueno, este efecto también se produce en los hidrógenos α al anillo del grupo CH_3), y se encuentran por consiguiente propensos a deprotonación frente a amidas de litio o reactivos orgánicos de litio.

Los aniones bencílicos son fácilmente obtenidos por deprotonación, y debido al carácter predominantemente electrofílico del grupo $\text{Cr}(\text{CO})_3$, la carga del carbanión resultante puede ser deslocalizada en el metal, donde es estabilizada por los grupos CO; asimismo, los carbocationes bencílicos son también fácilmente estabilizados. Esto se debe a que las interacciones de los orbitales moleculares se ven fortalecidas en el caso de los iones, lo que

conlleva un incremento de estabilidad y se ve acompañado por una deslocalización de carga desde los ligandos bencílicos hacia el grupo $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Además, el grupo $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ha encontrado amplio uso como grupo estereodirector en reacciones de cadenas laterales unidas al anillo [26]. La propiedad atractora de electrones del grupo $\text{Cr}(\text{CO})_3$ favorece el ataque directo por parte de nucleófilos hacia el anillo, *exo* al grupo $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

3.1.1.1 Estudio de la reactividad de los complejos (areno)tricarbonilcromo con ayuda de la teoría de orbitales moleculares

El diagrama de orbitales moleculares (OM) de la Fig. 3 ha sido elaborado en base a las interacciones de los orbitales π del areno, con aquellos del $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Al analizar los orbitales de valencia del grupo $\text{Cr}(\text{CO})_3$, se podrían relacionar rápidamente los orbitales $1e$ y $1a_1$ con los t_{2g} , y los $2e$ con los e_g presentes en el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (no mostrados en el diagrama). El orbital $2a_1$ es un orbital híbrido, principalmente de carácter s , p_z y d^2 . Otra manera de ver a $2e$ y $2a_1$ es considerarlos como los tres orbitales híbridos de simetría adaptada, derivados de la remoción de los tres carbonilos *fac*, del $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Al analizar el sistema coordinado de la Figura 3 se puede observar que el conjunto $1e$ es primordialmente δ en carácter ($d_{x^2-y^2}$ y d_{xy}); existe además cierto carácter π involucrado (d_{xz} e d_{yz}). De manera análoga, se observa que el conjunto $2e$ es predominantemente de carácter π , con algo de carácter δ . Como se puede observar, la combinación de orbitales con carácter δ y π da como resultado la formación del conjunto $1e$ y $2e$. Es esta generación de orbitales en el $\text{Cr}(\text{CO})_3$ la que establece barreras rotacionales en los complejos (polietileno) $\text{M}(\text{CO})_3$. Ahora, el orbital π de menor energía en el areno, $1a_1$, interacciona con el $1a_1$ y $2a_1$ del $\text{Cr}(\text{CO})_3$ para producir un

conjunto de tres orbitales. Como se puede ver en la Figura 3, los dos orbitales de menor energía están llenos. El conjunto $1e$ en el $\text{Cr}(\text{CO})_3$ está estabilizado por el areno $2e$, π^* , y desestabilizado por un conjunto σ de alta energía, el cual es también de simetría δ . El conjunto π , $1e$, del areno, está bastante estabilizado por el $2e$ del $\text{Cr}(\text{CO})_3$. Estos dos niveles moleculares, $1e + \pi^*$ y $\pi + 2e$, para efectos de un análisis del ataque nucleofílico, figuran debajo del orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO), que es la combinación antienlazante de π^* con $1e$, $\pi^* - 1e$. La interacción antienlazante de π con $2e$, $2e - \pi$, no mostrado en la Figura 3, cae a más alta energía (aproximadamente a 3 eV por encima del orbital LUMO, $\pi^* - 1e$). Esto es resultado de un mayor traslape de $2e$ con π , que el traslape δ entre $1e$ y π^* . Una consecuencia posterior de un mayor traslape π es que una mayor densidad electrónica es transferida del nivel π del areno al $2e$ del $\text{Cr}(\text{CO})_3$, que del $1e$ del $\text{Cr}(\text{CO})_3$ al π^* del areno. Esto sustenta la considerable deficiencia electrónica de los arenos acomplejados y su susceptibilidad al ataque nucleofílico. Además, los tres orbitales moleculares ocupados de más alta energía (HOMO) del $(\text{areno})\text{Cr}(\text{CO})_3$ en la Figura 3 están concentrados principalmente en el metal. Como consecuencia, se espera que un electrófilo pequeño (como por ejemplo el catión H^+) ataque directamente al metal.

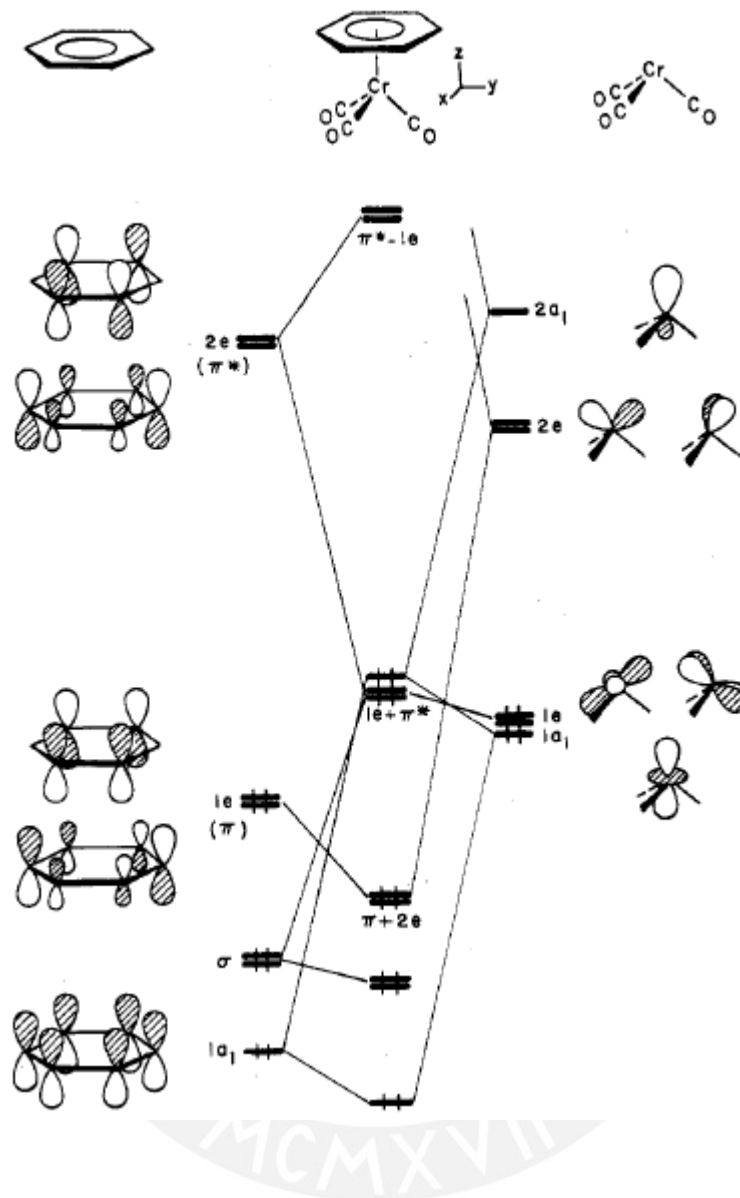


Fig. 3 Diagrama de OM para un compuesto del tipo (areno)tricarbonilcromo (T. A. Albright, B. K. Carpenter (1980) *Inorganic Chemistry*, 19, 3092). El diagrama corresponde a la formación de orbitales de valencia del $(\text{areno})\text{Cr}(\text{CO})_3$, a partir de las interacciones entre los orbitales π del areno y del $\text{Cr}(\text{CO})_3$. En el diagrama no se muestra la interacción antienlazante $2e - \pi$.

3.1.1.2 Reacciones de adición electrofílica y radicalaria hacia complejos (areno)tricarbonilcromo

Las reacciones electrofílicas de complejos areno fueron examinadas inmediatamente después de su descubrimiento y, dada la extensa química de las adiciones electrofílicas a compuestos aromáticos, este era un camino natural a seguir. Sin embargo, solo se han reportado investigaciones esporádicas desde entonces, y a menudo, con resultados contradictorios. A mediados de los años sesenta, Brown y Raju sugirieron en base a estudios cinéticos que el acomplejamiento incrementaba la sustitución electrofílica hacia este tipo de complejos [29]; sin embargo, Heberich y Fischer reportaron en sus trabajos que el proceso de acilación Friedel-Crafts del (η^6 -benceno)tricarbonilcromo procedía con significativamente mayor dificultad a comparación del benceno libre [30]. Además, Jackson y su grupo encontraron que las velocidades de isomerización en reacciones de acetilación Friedel-Crafts son distintas en arenos acomplejados que aquellas en arenos libres, en base a las conformaciones preferidas del componente $\text{Cr}(\text{CO})_3$ [31]. La adición electrofílica ocurre en carbonos no eclipsados mediante enlaces metal-carbonilo. Encontraron además que los arenos acomplejados reaccionan con mayor lentitud que los arenos libres. Se han encontrado estudios en la literatura sobre la reacción de complejos $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2\text{L}]$ ($\text{L}=\text{PPh}_3, \text{PMePh}_2, \text{PMe}_3\text{Ph}, \text{P}(\text{OPh})_3, \text{o P}(\text{OMe})_3$) frente a electrófilos del tipo $[\text{NO}]^+$ y $[\text{PhN}_2]^+$, encontrándose que estos electrófilos preferentemente oxidan al complejo en vez de desplazar un ligando CO [32].

Posteriormente, Merlic, Zechman y Miller llevaron a cabo estudios sobre la reactividad de complejos (η^6 -areno)tricarbonilcromo frente a diversos tipos de precursores de carbenos, apreciándose distinta reactividad de los carbenos frente a arenos libres y acomplejados [33]. Ellos propusieron que el acomplejamiento de estos arenos producía un efecto de protección

hacia la adición electrofílica debido a que la naturaleza atractora del $\text{Cr}(\text{CO})_3$ disminuía la densidad electrónica del anillo. El resultado de sus experimentos evidenciaba que la adición de carbenos hacia arenos electrónicamente empobrecidos mostraba mínima, si es que alguna, formación del producto de adición deseado.

En estudios posteriores, Brown y Raju propusieron que la adición electrofílica puede implicar un ataque dual hacia el anillo y hacia el metal [34]. Mediante estudios cinéticos examinaron la velocidad de acetilación de complejos $(\eta^6\text{-benceno})\text{tricarbonilcromo}$ y encontraron que éstos eran más reactivos que el benceno libre. Ellos propusieron un mecanismo según el cual la adición electrofílica al cromo era seguida por un proceso de transferencia del electrófilo al anillo aromático, siendo este el paso determinante de la velocidad. También encontraron que electrófilos tales como los iones nitrosonio y bencenodiazonio reaccionan con el metal central de los complejos areno, produciendo una sustitución de ligandos o un proceso de oxidación. Los complejos areno han sido activados hacia la adición electrofílica vía reducción a complejo aniónico η^4 al reaccionar con bases fuertes tales como $n\text{-BuLi}$, formándose un complejo del tipo ciclohexadienilo [35].

Se han encontrado reportes sobre la protonación del $(\text{benceno})\text{tricarbonilcromo}$ [36]; esta ocurre sobre el metal, lo que produce luego un intercambio con los protones del anillo, pero a una velocidad menor que para el benceno libre.

Los procesos radicalarios han sido aún menos estudiados que las reacciones electrofílicas. Solo han sido reportados cinco casos de adiciones radicalarias, y lejos están de ser delineados los mecanismos y el panorama de estas transformaciones [37]. Schmalz descubrió que los radicales cetil y azacetil se adicionan intramolecularmente a los complejos areno de cromo, pero los detalles mecanísticos de esta nueva reacción de adición no han sido explorados [38].

Significativamente, la reactividad relativa de los arenos y los complejos areno hacia la adición radicalaria no es conocida.

Se han hecho muchos cálculos teóricos en complejos areno sobre el enlace, estructura, densidad electrónica y propiedades espectrales, empleando la teoría de orbital molecular de Hückel [39], pero hay pocos estudios computacionales sobre reacciones de adición hacia complejos areno. Brown empleó la teoría de orbital molecular y encontró que la adición nucleofílica debería verse favorecida, pero los resultados para adiciones electrofílicas y radicalarias fueron ambiguos [40]. Él concluyó que la velocidad de estas dos últimas reacciones no debería diferir significativamente entre el benceno y su complejo. Albright y Carpenter emplearon la teoría extendida de orbital molecular de Hückel para examinar reacciones de adición nucleofílica y electrofílica, pero no radicalaria [41]. Ellos exploraron principalmente la regioselectividad de las reacciones de adición hacia complejos con sustituyentes alquilo, que es controlada por la conformación de la unidad $\text{Cr}(\text{CO})_3$, la cual depende en parte del tamaño de los sustituyentes alquilo.

Ellos concluyeron que el acomplejamiento activa el anillo hacia adición radicalaria, proporciona una nueva ruta hacia la adición electrofílica, estabiliza cationes bencílicos, y favorece la estereoselectividad en reacciones radicalarias en la posición bencílica, sin modificar la naturaleza electrónica de los radicales bencílicos [28]. De cualquier modo, a pesar de numerosas investigaciones sobre la reactividad fundamental de los complejos areno de cromo y su aplicación en síntesis orgánica, su reactividad con carbenos y nitrenos ha sido poco explorada.

En un trabajo pionero, Korswagen y Ziegler lograron sintetizar un complejo μ -nitrenico a partir de la reacción térmica de un generador de nitreno, como el azidoformiato de etilo, y un sustrato organometálico dinuclear, donde ambos centros metálicos de molibdeno estaban unidos a través de un enlace triple [12]. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en este caso, el sustrato organometálico con el que reaccionó el nitreno generado es de una naturaleza distinta a la de nuestro reactivo de partida.

De acuerdo a la literatura revisada, la reactividad de un (areno)tricarbonilcromo frente a un nitreno no ha sido estudiada anteriormente, lo que despierta nuestro interés para llevar a cabo este estudio. Se tiene además el antecedente del trabajo de Korswagen y Ziegler [12], comentado anteriormente (aunque como ya se mencionó, el sustrato organometálico que emplearon para la síntesis del complejo μ -nitrenico era un sustrato rico en electrones y sin impedimento estérico para que se lleve a cabo la reacción, a diferencia del (tolueno)tricarbonilcromo, cuyo historial está precedido de resultados desfavorables en algunos casos, y controversiales en otros).

3.1.2 Aspectos teóricos sobre la síntesis de complejos (areno)tricarbonilcromo

El método preferido para la síntesis de los complejos (areno)tricarbonilcromo es la termólisis del $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bajo atmósfera inerte (N_2 o Ar) en presencia de un exceso de tolueno en un solvente de alto punto de ebullición, obteniéndose un rendimiento cercano al 80% [16,23]. Este puede ser el mismo tolueno o mezclas de solventes. La reacción correspondiente a la síntesis de 1 se muestra a continuación:

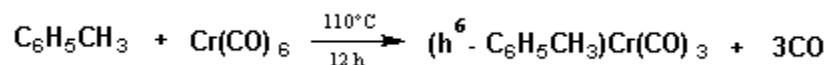


Fig. 4 Esquema de la reacción correspondiente a la síntesis de 1

La reacción ha sido llevada a cabo bajo una gran variedad de condiciones, encontrándose tres problemas principales: a) la volatilidad del $\text{Cr}(\text{CO})_6$, b) la lentitud de la reacción, y c) la dificultad para remover solventes de alto punto de ebullición o exceso de areno del producto. En solventes inertes (uno de los más empleados es el decahidronaftaleno o *decalin*) la reacción ocurre de manera muy lenta; solventes donadores (sol) conducen a reacciones apreciablemente más rápidas, probablemente por el camino de intermediarios $\text{Cr}(\text{CO})_{6-n}(\text{sol})_n$ (donde $n = 1-3$); pero si el donador es demasiado bueno (por ejemplo, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$), éste podría competir, especialmente con el areno, produciendo un acomplejamiento incompleto. Las alquilpiridinas han sido recomendadas, pero los éteres han sido más ampliamente utilizados. Tetrahidrofurano (THF), un buen donador, permite que la reacción transcurra limpiamente pero es demasiado lenta debido a su bajo punto de ebullición. Dibutil-éter también conduce a reacciones lentas, probablemente debido a su débil capacidad donadora; en cambio con el bis(2-metoxietil)-éter (diglima), el cual es mejor donador, la reacción es más rápida, pero éste es un solvente relativamente difícil de remover. Otro método empleado es el propuesto por Mahaffy y Pauson, donde se usa una mezcla de tolueno, dibutil-éter y suficiente THF para catalizar la reacción y poder arrastrar la mayor parte del $\text{Cr}(\text{CO})_6$ que sublima en las paredes del condensador, lo que permite un rendimiento teórico aproximado del 90% [24]. Según la literatura, si se requiere un mayor grado de pureza, el producto puede ser recristalizado disolviéndolo en benceno o dietil éter, obteniéndose un rendimiento cercano al 80% (p.f. 82.5-83.5°C) [24,25]. El espectro ^1H RMN teórico (en $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) arroja según la literatura [24] las siguientes señales: una señal correspondiente al grupo CH_3 en δ 2.13 (s, 3H), y tres señales bien definidas correspondientes al areno unido al metal, en δ 5.48 (t, 1H), 5.57 (d, 2H) y 5.79 (t, 2H). Asimismo, en el espectro IR (del producto sólido recristalizado a partir de benceno) encontrado en la literatura [24], se pueden observar dos señales características de los grupos CO presentes en el $\text{Cr}(\text{CO})_3$ sensibles al acomplejamiento, a 1898 cm^{-1} (estiramiento asimétrico) y 1971 cm^{-1} (estiramiento simétrico).

3.3 Química de la benzoil-azida

La química de las azidas ha sido sujeto de intensivas investigaciones en los últimos 50 años debido a su importancia en la química heterocíclica preparativa [42]. Por ello, muchos heterociclos que contienen nitrógeno tales como carbazoles, furoxanos, azepinas, triazoles, tetrazoles, aziridinas, azirinas, y otros, han sido obtenidos en buen rendimiento por descomposición o reacciones de adición de estas sustancias.

3.3.1 Estructura y reactividad de la benzoil-azida

En términos de estructuras de Lewis, las azidas se pueden representar de la siguiente forma (Fig. 5):



Fig. 5 Estructuras de Lewis correspondientes a una azida orgánica (G. L'Abbe (1969) *Chemical review*, 69, 347)

En la mayoría de los casos, la pérdida de nitrógeno por parte de azidas orgánicas produce intermediarios neutros monovalentes denominados frecuentemente nitrenos (Fig. 6).

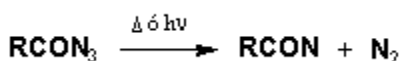


Fig. 6 Formación de una especie nitreno a partir de una azida (G. L'Abbe (1969) *Chemical review*, 69, 345)

Por un buen tiempo se creyó que los fundamentos básicos de la química de los acil- y aroil-nitrenos estaba bien entendida y adecuadamente documentada, tanto en la parte teórica como en la experimental. Como regla general es aceptado que la fotólisis de una azida de ácido produce un nitreno y una especie isocianato a partir de un rearrreglo de Curtius (Fig. 7).

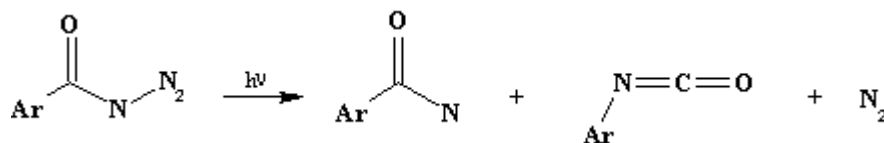


Fig. 7 Esquema que representa la fotólisis de una aroil azida

Para comparar la reactividad de diferentes clases de azidas orgánicas, se utiliza la constante de velocidad para la reacción de descomposición térmica, siendo esta del orden de 10^{-3} a 10^{-2} min^{-1} [47]. La región térmica de descomposición de la benzoilazida se da entre 50-80 °C. La temperatura de descomposición decrece en el siguiente orden: alquil- y aril- azidas > azidoformiatos y sulfonilazidas > acil-azidas. La diferencia en reactividad entre las azidas de acilo y las alquil- o aril-azidas puede ser explicada fácilmente en términos de estabilización por resonancia en la molécula de azida (Figura 8). De acuerdo a las dos estructuras contribuyentes del grupo azido (1 y 2), el orden del enlace N–N₂ que se rompe es de 1,5. Este carácter de enlace doble disminuye al introducir un grupo acil, éster o sulfonil, en conjugación con el grupo triazo (3 y 4, respectivamente).

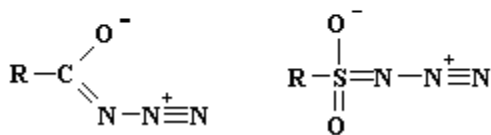
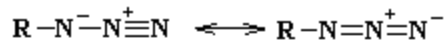


Fig. 8 Estructuras de Lewis para diversas azidas orgánicas (G. L'Abbe (1969) *Chemical review*, **69**, 345)

Por consiguiente, las acil-azidas, azidoformatos y sulfonilazidas son menos estables que las alquil- y aril-azidas.

La gran diferencia en reactividad entre las acil-azidas y las otras dos azidas de ácido (azidoformatos y sulfonilazidas), que no puede ser explicada en base a las estructuras de resonancia, se debe a que las primeras se descomponen vía un mecanismo sincronizado, y las últimas no. Esta conclusión es apoyada por el hecho de que ni los productos de inserción o adición, y tampoco amidas, pueden aislarse en el rearreglo térmico de Curtius [48]. Estos productos de reacción resultarían si un intermediario nitreno se formara.

La descomposición fotoquímica de acil-azidas, por otra parte, procede vía un intermediario nitreno, el cual, en muchos casos, genera productos de reacción típicos de nitrenos (Fig. 9). Esto es razonable ya que una reacción fotoquímica proporciona suficiente energía para romper el enlace N-N₂ sin participación de los grupos alquilo o arilo. Horner, por ejemplo, ha probado la existencia de benzoilnitreno [49] como el producto primario de ruptura derivado de la fotólisis de la benzoilazida en presencia de reactivos de captura.

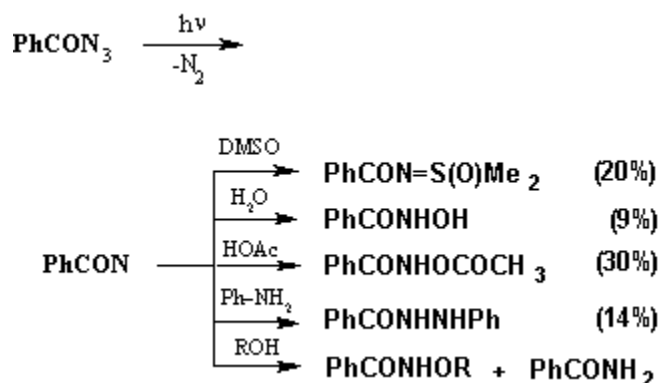


Fig. 9 Productos obtenidos a partir de la fotólisis del benzoil-nitreno en diversos solventes (G. L'Abbe (1969) *Chemical review*, **69**, 345)

3.3.1.1 Multiplicidad del benzoil nitreno: ¿singulete o triplete?

Los nitrenos pueden existir ya sea en un estado electrónico apareado singulete o en un estado radicalario, con multiplicidad del spin correspondiente a un triplete. En el estado singulete, los nitrenos son poderosos electrófilos capaces de insertarse en enlaces C-H inertes, de añadirse a olefinas para formar aziridinas, y de combinarse con nucleófilos tales como alcoholes. Por otro lado, los nitrenos en estado triplete se piensa que reaccionan como radicales y abstraen átomos de hidrógeno; además, se añaden a olefinas para formar 1,3-biradicales.

Inicialmente se creyó que tanto alquil, acil, aril y aroil nitrenos tenían un estado basal triplete [43]; sin embargo, estudios recientes confirman que los aroil nitrenos, a diferencia de los demás nitrenos anteriormente mencionados, son singuletes en su estado basal [45,52]. La investigación más relevante realizada en pos de revelar la multiplicidad del spin de los aroil nitrenos, fue realizada recientemente por Pritchina y su grupo [45]. Ellos postularon, luego de someter una matriz de benzoil-azida en argón a un proceso fotolítico (254nm por dos minutos),

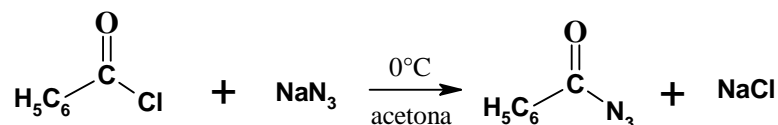


Fig. 11 Esquema de la reacción correspondiente a la síntesis de la benzoil-azida

Se emplea acetona para disolver el cloruro de benzoilo, ya que es un compuesto altamente hidrolizable, que reacciona violentamente con el agua, dando ácido benzoico. Esto imposibilita la síntesis de la benzoil-azida en solución acuosa.

La reacción tiene lugar inmediatamente al entrar en contacto el cloruro de benzoilo con la azida de sodio, debido a la alta reactividad del cloruro de benzoilo, y se libera una gran cantidad de calor por lo que deben mantenerse ambas soluciones a bajas temperaturas (de preferencia cerca de los 0°C). De acuerdo a lo encontrado en la literatura revisada, se recomienda sintetizar una cantidad cercana a la que se va a utilizar y no almacenar el exceso, debido a que las azidas orgánicas generalmente tienen un carácter explosivo. El rendimiento teórico de la síntesis de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-N}_3$ es de aproximadamente 88% (p.f. 32°C) [46]. El espectro ^1H RMN teórico para la síntesis de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-N}_3$ (en CDCl_3) según la literatura revisada, presenta las siguientes señales importantes: δ 7.44-7.48 (m, 2H), 7.60-7.64 (m, 1H), 8.03 (d, 2H). Asimismo, el espectro IR teórico para $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C(O)-N}_3$ presenta las siguientes señales características, que corresponden al estiramiento asimétrico del grupo azido: 2177cm^{-1} y 2136cm^{-1} . El hecho de que este tipo de vibración aparezca en las azidas, frecuentemente como dobletes o tripletes, se explica en base al fenómeno conocido como *resonancia de Fermi*.

3.4 Reactividad del (tolueno)tricarbonilcromo frente a azidas orgánicas

Las azidas orgánicas pueden interactuar con complejos metálicos en muchas maneras diferentes. En la mayoría de los casos reportados tiene lugar la ruptura del enlace N-N₂ de la azida. Esta clase de transformación resulta generalmente en la formación de complejos imido (nitreno) con producción simultánea de N₂, habiendo sido observada para una variedad de complejos de metales de transición. Compuestos de coordinación en los cuales moléculas de azida sin fragmentar han sido unidas a centros metálicos (vía nitrógenos α y γ) fueron implicados en un principio sólo en consideraciones mecanísticas [51].

De cualquier manera han sido publicados recientemente algunos artículos [52,55], que demuestran que las azidas orgánicas pueden ser estabilizadas en la esfera de coordinación de iones metálicos involucrando solamente interacciones enlazantes metal-nitrógeno. Algunos de estos compuestos han sido aislados e identificados como intermediarios, lo que ha revelado no solo la diversidad estructural de los ligandos azida sino que han dado una nueva luz sobre los detalles mecanísticos de su conversión a especies coordinadas de nitreno.

Cabe mencionar la importancia del factor estérico, habiéndose reportado con el dímero [Pd₂Cl₂(μ -dppm)₂] (Fig. 12), que la reacción con la 2,4,6-tris(isopropil)bencenosulfonil-azida da como producto mayoritario el complejo azida, preferentemente al aducto nitreno; sin embargo, con la 4-toluenosulfonil azida, se obtiene el aducto imido casi en un 95%.

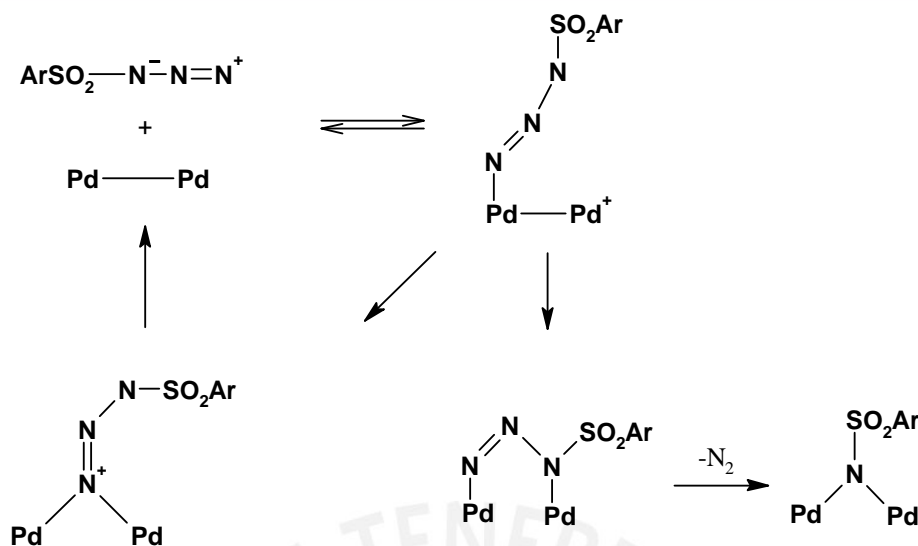


Fig. 12. Esquema de la interacción entre arenosulfonil azidas y $[Pd_2Cl_2(\mu-dppm)_2]$ (L. Isabella (2002) *Reaction of $[Pd_2Cl_2(\mu-dppm)_2]$ with arenosulfonyl azides: structural and kinetic studies*, Tesis Universidad de Budapest, Hungría.

Un aducto imido, que se obtiene luego de eliminar una molécula de N_2 , puede presentarse de varias formas, de acuerdo a la manera en que el ligando nitreno se adiciona al metal (en la Figura 13 se observa que el nitreno en función puente μ es capaz de donar 4 electrones). A continuación se presentan las formas en que se enlazan los ligandos nitreno:

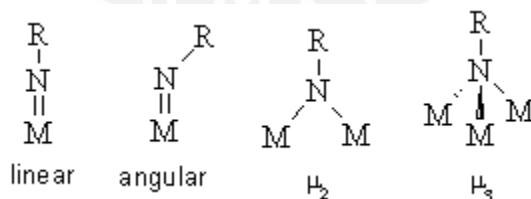


Fig. 13 Formas de enlace de los ligandos imido (nitreno) en compuestos de coordinación. De acuerdo a la forma como está enlazado, el ligando nitreno es capaz de donar una cantidad distinta de electrones: a) lineal (dona 4e-), b) angular (dona 2e-), c) μ (dona 4e-) y d) μ_3 (dona 4e-).

Si consideramos al nitreno como una especie deficiente de electrones, es lógico pensar que buscará un lugar rico en electrones (orbital HOMO del $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$, cuya contribución mayor proviene del metal, Figura 3). En el caso de que se forme un dímero, con el nitreno en forma de puente μ , es probable que el nitreno oxide al compuesto, generando el rompimiento de un enlace CO por falta de retrodonación. Sin embargo, también cabe la posibilidad de que el nitreno se presente en forma de ligando terminal, unido a un solo centro metálico vía enlace doble, por lo que el análisis de bandas de absorción que arroje la espectroscopia IR será muy útil en la determinación de la posible estructura. En nuestro caso, de formarse un complejo metal-nitreno en la mezcla de reacción (considerando condiciones térmicas), se esperaría una señal correspondiente al estiramiento C=O -característico de los aroil nitrenos- hacia 1760cm^{-1} [45].

A diferencia de la mayoría de estudios que se tiene sobre estos compuestos, donde la especie nitreno se generó bajo condiciones fotolíticas [50,51], en el presente experimento se espera generar la especie nitreno bajo condiciones térmicas, teniendo como referencia el trabajo anteriormente mencionado de Korswagen y Ziegler que lograron sintetizar un complejo μ -nitrénico a partir de la reacción térmica del azidoformiato de etilo con un sustrato organometálico dinuclear de molibdeno (cuyos centros metálicos estaban unidos a través de un enlace triple) [12].

4. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los solventes fueron secados con sodio y destilados de acuerdo a los métodos convencionales descritos en la literatura, antes de ser empleados en cada reacción. En el caso del tetrahidrofurano y el acetonitrilo se recogieron los productos destilados en frascos ámbar que contenían trozos de sodio, para evitar la posible presencia de agua en ambos solventes. Todos los solventes empleados eran de grado analítico y fueron adquiridos a J.T. Baker. El hexacarbonilcromo (grado reactivo) fue adquirido a Merck, mientras que el cloruro de benzoilo (grado reactivo) fue adquirido a Sigma-Aldrich.

La reactividad de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ frente a $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ fue monitoreada empleando cromatofolios de sílica-gel 60 F254 adquiridos a J.T. Baker. Para filtrar las soluciones que resultaban al final de cada reacción, se emplearon filtros de inversión (Schlenk) y una bomba de vacío. La cromatografía por gravedad se realizó usando una columna de vidrio de 10 mm de diámetro, la cual se rellenó con sílica-gel 60-200 mesh adquirida a J. T. Baker que se usó como fase estacionaria. Los espectros IR fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer 237 a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Las reacciones que involucraban compuestos organometálicos, fueron realizadas bajo atmósfera de nitrógeno.

4.1 Síntesis del $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$

Inicialmente se optó por seguir un método similar al propuesto por Mahaffy [24], según el cual se hace reaccionar el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ en una mezcla compuesta por tolueno, THF y etilenglicoldietiléter, este último en reemplazo del dibutil-éter que se emplea en el método original; sin embargo, los tiempos de reacción son bastante largos para llevar a cabo casi en su totalidad la síntesis de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (según la literatura podría tomar hasta 48 horas de reflujo para obtener un rendimiento del 90%). En nuestro caso, como no se podía dejar el sistema montado durante la noche, era imposible obtener rendimientos demasiado altos, pues apenas si se podían manejar tiempos de reflujo de 12 horas. Este tiempo era insuficiente según este método, lo que se confirmaba al observar el color de la mezcla que apenas si tomaba una ligera coloración amarillo-pálido, hecho que indica precisamente el inicio de la formación de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

Es entonces que se optó por prescindir del THF y el etilenglicoldietiléter, y emplear solamente tolueno, con lo que disminuyó considerablemente el tiempo de reacción. Sin embargo, debido a que inicialmente se presentaron pérdidas por oxidación de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ durante la evaporación del solvente (formación de un precipitado verdoso), se creyó más conveniente sintetizarlo, concentrarlo lo más posible evitando la aparición del precipitado verdoso antes mencionado (hasta obtener un aceite viscoso, de un color amarillo intenso), filtrar el aceite concentrado y mantener al reactivo en este estado para evitar mayores pérdidas.

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento:

-Se montó un equipo que consistía en un balón de tres bocas (por una de ellas se colocó una conexión para el ingreso de nitrógeno) dentro de una manta de calentamiento, y conectado a

un refrigerante recto (en cuyo extremo más lejano se instaló un burbujeador). Este equipo es similar al que se muestra en la Fig. 14.

-En el balón de tres bocas se colocó $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (1,5 g; 6,81 mmol) y se añadió tolueno (15 mL; 0,14 moles).

-Se abrió la llave de ingreso de nitrógeno (N_2) y se inició el calentamiento.

-Se pudo observar que la solución, inicialmente incolora, tomó un color amarillento (al comienzo pálido, pero luego se fue intensificando) al haber transcurrido 15 minutos de reflujo.

-Debe tenerse en cuenta que el flujo de nitrógeno no exceda de una burbuja por segundo (esto se puede regular con el burbujeador que se conecta a la salida del refrigerante), para evitar arrastrar el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ que sublima fuera de la mezcla de reacción. Sin embargo, a pesar de que el flujo de nitrógeno se mantuvo en 1 burbuja por segundo, fue necesario reintroducir periódicamente el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ que sublimaba y se depositaba en las paredes del refrigerante, con ayuda de una varilla de vidrio y alícuotas de tolueno. Es recomendable utilizar un refrigerante recto pues sería muy complicado recuperar el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ si el refrigerante fuera de bolas o de espiral.

-La reacción prosiguió durante 12 horas bajo reflujo; luego se detuvo la reacción.

-Se observó la aparición de cristales de color verde-limón medianamente pálido en las paredes del refrigerante.

-Se dejó reposando la mezcla toda la noche.

-Al día siguiente, se colocó el balón en un baño de hielo para precipitar todo el $\text{Cr}(\text{CO})_6$ que no hubiera reaccionado.

-Se filtró la mezcla en un filtro de inversión y con una bomba de vacío. El filtrado, que tenía una coloración amarilla, se recogió en un balón.

-Se observó que en el filtro quedaron restos de unos cristales blancos (que corresponderían al $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sin reaccionar).

- La solución se concentró para eliminar el exceso de solvente, empleando un rotavapor, bajo vacío y ligero calentamiento (aproximadamente a 35°C). En la mezcla se notó la aparición de un precipitado verdoso en suspensión, que según reportaron Pape y Kaliappan, correspondería a la descomposición de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$.
- El producto lucía como un aceite, con un color amarillo intenso.
- Se filtró nuevamente en un filtro de inversión para eliminar el precipitado verdoso.
- Se recogió el filtrado en un balón y se dejó varios días en una refrigeradora.
- El producto no cristalizó por lo que se colocó el balón en un rotavapor para eliminar el solvente; sin embargo, esto no fue posible sin provocar la degradación de parte de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$, por lo que no se pudo obtener el producto en forma de cristales. Se observó que la solución concentrada tenía una apariencia aceitosa y un peso de 4,55 g (5,25 mL).
- Se dejó enfriar, se extrajo una muestra y se obtuvo un espectro infrarrojo de esta fracción aceitosa (IR-1) en presencia de tolueno.

4.2 Síntesis de $C_6H_5-C(O)-N_3$

La síntesis de $C_6H_5-C(O)-N_3$ se llevó a cabo respetando fielmente el método propuesto por Barrett [46], ya que a pesar de haber sido propuesto en 1941, sigue siendo el método estándar para la síntesis de este compuesto, pues permite sintetizarlo de manera sencilla, con un alto rendimiento y pureza del producto.

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo al siguiente procedimiento:

-En un vaso de precipitados de 50 mL se disolvió NaN_3 (2,5 g ; 38,4 mmoles) en agua destilada (15 mL).

-En otro vaso se disolvió cloruro de benzoilo (3,9 mL ; 32 mmoles) en acetona (15 mL).

Nota: Se debe tener mucho cuidado a la hora de manipular el cloruro de benzoilo, pues es un compuesto lacrimógeno y corrosivo, además de hidrolizable.

-Ambas soluciones se enfriaron hasta $0^\circ C$ en un baño de hielo para disminuir la reactividad del cloruro de benzoilo, que al entrar en contacto con el agua reacciona violentamente.

-Luego se mezclaron ambas soluciones añadiendo gota a gota la solución acuosa que contiene azida de sodio a la solución orgánica de cloruro de benzoilo, y se mantuvo bajo agitación la mezcla por espacio de una hora.

-La mezcla fue colocada ocasionalmente en baño de hielo para mantener la temperatura cercana a $0^\circ C$.

-Inicialmente se pensó que no había ocurrido reacción alguna, ya que no se formaba ningún precipitado (lo que normalmente ocurre con las azidas inorgánicas que se obtienen a partir de iones metálicos); sin embargo, al revisar la literatura, se encontró que la azida de benzoilo tiene una apariencia aceitosa en solución.

- La solución entonces se colocó en una pera de separación, se descartó la fase acuosa y recolectó la fase orgánica sobre un vaso que contenía hielo triturado, donde, debido al cambio brusco de temperatura, la azida de benzoilo se forma como un polvo blanco alrededor de los trozos de hielo.
- El producto cristaliza en estado bastante puro por lo que se consideró que no era necesaria una recristalización posterior.
- El precipitado se filtró, se lavó con agua y se secó al vacío. El peso del producto seco fue de 4,08 g.
- Debe tenerse en cuenta que el producto debe ser manejado con mucho cuidado debido a su alto carácter explosivo al ser calentado.
- El rendimiento de la síntesis fue del 82%. Se caracterizó el producto por espectroscopía infrarroja (IR-2) y se midió además su punto de fusión (34°C).

4.3 Reactividad de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ frente a $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$

Método 1

-Se montó un equipo como el mostrado en la Fig. 14, manteniendo siempre un flujo constante de nitrógeno.

-En un balón de tres bocas se colocó 5,25 mL de una solución concentrada del complejo $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (aprox. 1 g) en tolueno -preparada previamente- a la que luego se añadió $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ (0,64 g ; 4,3 mmol) y tolueno (20 mL). Luego de la adición de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$, la mezcla mantuvo su color amarillento inicial.

-Inicialmente se calentó a 60°C . La reacción se monitoreó por TLC, usando cromatofolios de sílica-gel 60 F254 y un sistema eluyente compuesto por THF/ CH_2Cl_2 2:1. Al inicio se observó una mancha amarilla en el cromatofolio, posiblemente correspondiente a $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ con $R_f = 0$; sin embargo, a medida que transcurrió el tiempo no se observó cambio alguno, incluso al elevar la temperatura a 100°C .

-Transcurridos 45 minutos se elevó la temperatura del baño a 130°C y a los 60 minutos de iniciada la reacción, se observó que apareció una mancha verde en el cromatofolio. Cabe resaltar que paralelamente se probó también con otro sistema eluyente, compuesto por hexano/acetona 1:2, pero no se observó separación alguna entre ambos compuestos (mancha amarilla y verde), por lo que se prefirió como sistema eluyente el formado por THF/ CH_2Cl_2 2:1.

-A los 90 minutos de iniciada la reacción y con la temperatura aún a 130°C , se observó que la mancha inicial amarilla del producto de partida era menos notoria que la mancha verde ($R_f = 0,29$) en el sistema THF/ CH_2Cl_2 ; esto nos indica que el compuesto $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ probablemente ha reaccionado, o se ha degradado.

- A las 2h se detuvo la reacción. Se observó que la mezcla de reacción tenía un color verdoso, y que aparentemente se había producido precipitación de algún producto.
- Se filtró en caliente empleando un filtro de inversión (Schlenk), con flujo de nitrógeno y vacío.
- En el balón y en el filtro quedó un poco del producto precipitado. El residuo filtrado era de un color verde oscuro (el producto pesó aprox. 0,40 g); posteriormente se secó al vacío (IR-3).
- También se analizó una fracción líquida que se obtuvo del filtrado (de coloración ligeramente amarilla), luego de haber sido eluida con dietiléter y bajo sobrepresión de N₂ (IR-4), a través de una columna de sílica-gel 60-200 mesh (aprox. 3 mL).
- Sobre la columna quedaron residuos del precipitado verdoso que se obtuvo anteriormente (insoluble en todos los solventes comunes) y, aun con solventes más polares, no fueron eluidas otras fracciones solubles.

Método 2

- Se montó un equipo similar al de la Fig. 14.
- Se siguió el mismo procedimiento, pero en vez de utilizar tolueno como solvente, se empleó acetonitrilo.
- La reacción se llevó a cabo de manera similar a la diseñada para el Método 1, con un calentamiento inicial de 60°C durante los primeros 10 minutos, luego de lo cual se incrementó la temperatura a 100°C (por 35 minutos) y 130°C (por 75 minutos). La reacción continuó, aproximadamente por espacio de 2 horas.
- Cuando se elevó la temperatura, se observó nuevamente la aparición de un color verdoso en la mezcla de reacción, observándose también la formación de un precipitado en el medio de reacción. La reacción fue monitoreada por TLC y con un sistema eluyente similar al del método anterior, compuesto por THF/CH₂Cl₂ 2:1. De igual manera, se observó la aparición de una mancha amarilla inicial y posteriormente una mancha verde (R_f = 0,28).

-Se filtró en caliente, y se obtuvo un producto sólido de color verdoso (aprox. 0,30 g) (IR-5) y una fracción líquida de color amarillento (aprox. 3,50 mL) que se separó por cromatografía de columna, siguiendo el mismo procedimiento descrito en el Método 1 (IR-6).

Método 3

-Se montó un equipo similar al de la Fig. 14.

-El solvente utilizado en este experimento fue dioxano, siguiendo el mismo procedimiento descrito en los anteriores métodos.

-Se obtuvo también un producto sólido de color verdoso (aprox. 0,4 g) (IR-7) y una fracción líquida de color amarillento (aprox. 3 mL) (IR-8).



Fig 14. Equipo empleado en la reacción de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$

5. RESULTADOS

El diseño inicial de este estudio se basaba en la síntesis de un complejo μ -nitrenico a partir de la reacción entre el bis(ciclopentadienildicarbonil cromo)[Cr \equiv Cr] y un generador de nitrenos, como lo es la benzoil azida. Debido a retrasos en la adquisición de uno de los reactivos para sintetizar el bis(ciclopentadienildicarbonil cromo), y debido a que este reactivo no se encuentra comercialmente disponible, se optó por rediseñar el estudio, empleando como sustrato de partida el (tolueno)tricarbonil cromo.

El objetivo del presente trabajo es estudiar la reactividad de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ frente a un precursor de nitrenos, como $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$. Cabe señalar que, como ya se mencionó en la parte teórica, existen diversos estudios acerca de la poca reactividad de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ frente a procesos de adición electrofílica y radicalaria (incluyendo carbenos, que son los parientes más cercanos de los nitrenos en ser estudiados), lo que hacía suponer que este reactivo posiblemente no presentaría las condiciones apropiadas que permitieran obtener un complejo μ -nitrenico; sin embargo, no se tienen reportes de estudio alguno sobre la reactividad de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ frente a nitrenos. Por esta razón, se decidió explorar esta ruta sintética. De haberse obtenido un resultado satisfactorio, se hubiera esperado la formación de un aducto nitreno como producto de esta reacción, ya sea con el nitreno en forma de ligando terminal (donde el nitreno estaría donando $2 e^-$) o en función puente μ (con el nitreno donando $4 e^-$), análogo al obtenido por Korswagen y Ziegler [12]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que en este último caso, el nitreno se generó a partir de azidoformiato de etilo, el cual reaccionó con un sitio rico en densidad electrónica como el enlace triple $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$, vía ataque electrofílico.

5.1 Síntesis del $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$

Se empleó la espectroscopía infrarroja para caracterizar la fracción líquida obtenida al concentrar la mezcla resultante de la síntesis de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

De acuerdo a la bibliografía consultada para la interpretación del espectro IR-1, se encontró que el análisis más detallado sobre los modos de vibración de un (areno)tricarbonil cromo, es el que se realizó para el (benceno)tricarbonil cromo [56], por lo que se decidió tomar este estudio como referencia para identificar las señales del espectro experimental que se obtuvo para $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$. Las señales obtenidas a partir de la síntesis de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ se correlacionan muy bien con las reportadas en la bibliografía para el (benceno)tricarbonil cromo, como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1 Asignación de bandas correspondientes al espectro infrarrojo de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (IR-1), tomando como referencia el espectro infrarrojo y Raman del (benceno)tricarbonil cromo [56]

| Tipo de vibración | Espectro Raman (teórico)(cm^{-1}) † | Espectro IR (teórico)(cm^{-1}) ‡ | Espectro IR (experimental) (cm^{-1}) § |
|------------------------------|--|---|---|
| Cr-C-O flexión simétrica | 664 | 657 | 695 |
| C-H flexión, fuera del plano | 800, 842 | 793 | 846 |
| C-H flexión, fuera del plano | 902 | | |
| C-H flexión, fuera del plano | 971 | | |
| C-C estiram. sim. | 980 | | |
| C-C-H flexión | 1017 | 1122 | 1115 |
| H-C ₂ -H flexión | 1152 | 1150 | 1176 |
| CC-H flexión | 1158, 1272 | | |
| H-C ₂ -H flexión | 1317, 1348, 1381 | | |
| C-C estiram. asim. | 1451, 1521 | 1443, 1517 | 1456, 1496 |
| C-C estiram. asim. | - | | |
| C-O estiram. asim. | 1865, 1887 | 1898 | 1892 |
| C-O estiram. sim. | 1943 | 1971 | 1968 |
| C-H estiramiento asim. | 3023 | | 3027 * |
| C-H estiramiento asim. | 3076 | | 3086 * |
| C-H estiram. sim. | 3090, 3108 | | 3104 * |

(*) Datos de estiramiento C-H aromáticos del anillo, no mostrados en el espectro infrarrojo teórico del (benceno)tricarbonilcromo en solución, pero sí en el espectro Raman teórico

† Datos del espectro teórico del (benceno)tricarbonil cromo en forma de sólido policristalino

‡ Datos del espectro infrarrojo teórico del (benceno)tricarbonil cromo en solución de benceno

§ Datos del espectro infrarrojo experimental del (tolueno)tricarbonil cromo en solución de tolueno

Según la literatura consultada [16,23,25], el producto se presenta como un sólido cristalino, de color amarillo, estable al aire en el estado sólido, pudiendo ser almacenado por periodos largos de tiempo, si se mantiene alejado de la luz. Sin embargo, cuando está en solución es sensible al aire, por lo que se oxida fácilmente formando un precipitado verdoso. El punto de fusión reportado en la literatura para el (tolueno)tricarbonil cromo es de 82.5-83.5°C [25]. La literatura indica que el producto es soluble en benceno y dietiléter. Sin embargo, en nuestro caso no se pudo confirmar el punto de fusión pues fue imposible recuperar el producto en forma de cristales y se trabajó con la solución viscosa obtenida.

5.2 Síntesis de $C_6H_5-C(O)-N_3$

A partir de la síntesis de $C_6H_5-C(O)-N_3$ se obtuvo el IR-2 en KBr, observándose que las señales del espectro experimental se correlacionan muy bien con las que se encontraron en la bibliografía para $C_6H_5-C(O)-N_3$ [55] (tabla 2).

Tabla 2 Modos de vibración correspondientes a la benzoil-azida. Se presentan las señales del espectro teórico [55] y el obtenido experimentalmente a partir de la síntesis de $C_6H_5-C(O)-N_3$ (IR-2)

| Tipo de vibración | Espectro IR (teórico) (cm^{-1}) | Espectro IR (experimental) (cm^{-1}) |
|----------------------------|--|---|
| N-N-N estiram. asimétrico | 2177 | 2173 |
| | 2136 | 2136 |
| C-O estiramiento simétrico | 1701 | 1695 |
| N-N-N estiram. simétrico | | 1241 |
| N-N-N flexión | | 699 |

La benzoil azida se obtiene en forma de cristales blancos, estables al aire. Su punto de fusión experimental fue de $34^{\circ}C$, mientras el teórico es de $32^{\circ}C$ [46]. El compuesto es soluble en acetona.

5.3 Reactividad de $(\eta^6-C_6H_5CH_3)Cr(CO)_3$ frente a $C_6H_5-C(O)-N_3$

Fue imposible realizar un análisis por espectroscopía RMN tanto del precipitado que se formaba luego de cada reacción (insoluble en los solventes convencionales que se emplearon), como de las fracciones líquidas que se obtenían luego de que se filtraran las mezclas, debido a que las fracciones que se obtuvieron no estaban completamente puras. Sin embargo, se cree

que los precipitados formados eran simplemente el resultado de la descomposición de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$, Cr_2O_3 , también reportada por Mahaffy y Pauson [24]. De cualquier forma, se analizaron las fracciones líquidas obtenidas a partir de los correspondientes ensayos, por espectroscopía infrarroja.

A partir de la reacción de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ se obtuvieron los espectros IR-3, IR-5 e IR-7 que probablemente correspondan a la descomposición de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (en KBr), según evidencias encontradas en la bibliografía consultada; IR-4, IR-6 e IR-8 corresponden a las fracciones líquidas que se obtuvieron de los tres métodos, de donde se observa que IR-8 no muestra señales distintas de las correspondientes a $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

De acuerdo al análisis de los espectros de las fracciones líquidas, se pudo identificar en IR-4 e IR-6 la presencia de dos señales que podrían evidenciar la presencia del fenil isocianato. En las tablas 3 y 4 se muestra un resumen de los datos correspondientes a las principales señales identificadas en ambos espectros.

Tabla 3 Señales características del fenil isocianato (IR-4) en tolueno, en cm^{-1}

| Tipo de vibración | Espectro IR (teórico) (cm^{-1}) | Espectro IR (experimental) (cm^{-1}) |
|------------------------------|--|---|
| N=C=O estiramiento simétrico | 2266 | 2260 |
| | 2289 | 2279 |

Tabla 4 Señales características del fenil isocianato (IR-6) en acetonitrilo, en cm^{-1} .

| Tipo de vibración | Espectro IR (teórico) (cm^{-1}) | Espectro IR (experimental) (cm^{-1}) |
|------------------------------|--|---|
| N=C=O estiramiento simétrico | 2266 | 2253 |
| | 2289 | 2292 |

6. DISCUSION DE RESULTADOS

El análisis del espectro infrarrojo obtenido a partir de la síntesis de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ indica que las señales concuerdan con los modos de vibración y frecuencia característicos de este compuesto que se encontraron durante la revisión bibliográfica; la coloración amarillenta de la solución viscosa -característica de este compuesto- también sería un indicativo de la probable presencia de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$. Sin embargo, no se pudieron obtener cristales del compuesto puro debido a que a la vez que se concentraba la solución con la ayuda de un rotavapor, aparecía un precipitado verdoso en la solución, probablemente producto de la descomposición de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$, y que se especula sea el Cr_2O_3 . Por esta razón no fue posible evaluar su punto de fusión ni confirmar su estructura por espectroscopía de RMN.

De forma similar, el espectro infrarrojo obtenido de la síntesis de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ muestra una buena concordancia con las señales características de esta azida orgánica reportadas en la literatura. Asimismo su punto de fusión (34°C) fue similar al reportado en la literatura (32°C). Esto indicaría que se obtuvo $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ de manera satisfactoria; sin embargo, faltaría confirmar su estructura por espectroscopía de RMN.

El análisis por espectroscopía infrarroja de las fracciones líquidas obtenidas a partir de la reacción entre $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ y $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ muestra dos señales intensas, que probablemente correspondan al fenil-isocianato (de haberse podido estabilizar al benzoil-nitreno, como se logró en diversos estudios previos [49,57,58] donde se emplearon reactivos de captura, se hubiera observado una señal característica hacia 1760cm^{-1} [45]). Sin embargo, es necesario un análisis por espectroscopía de RMN para asegurar la formación de este compuesto.

Cabe mencionar que el fenil-isocianato se forma a partir del rearrreglo de Curtius del benzoilnitreno, y se favorece bajo condiciones térmicas de reacción, por lo que se espera que un producto de este tipo se forme también bajo las condiciones de reacción que se han empleado en el presente estudio. La bibliografía revisada sugiere que, de formarse el fenil-isocianato como producto, implica que el intermediario benzoilnitreno probablemente ha estado presente en un estado basal singulete. Esta suposición se fundamentaría en estudios previos como el de Horner (mencionado anteriormente durante la introducción teórica) que probó la existencia de benzoilnitreno [49] como el producto primario de ruptura derivado de la fotólisis de la benzoilazida en presencia de reactivos de captura. Además de esta investigación, se encontró que otros grupos de trabajo lograron estabilizar nitrenos, en presencia de reactivos de captura, para lograr determinar su multiplicidad. Por ejemplo, Takeuchi logró estabilizar al etoxicarbonilnitreno en estado singulete [57], generado vía termólisis del etilazidoformiato, en una mezcla de 1,4-dioxano/ciclohexano, donde el reactivo de captura era el 1,4-dioxano (la concentración del nitreno en estado singulete se incrementaba con el incremento de 1,4-dioxano, lo que supone la formación de un complejo 1,4-dioxano-nitreno). Mamaev observó la estabilización de los correspondientes nitrenos en estado singulete, formados a partir de la foto-oxidación de la 2-azidofenilpirimidina y la 4-cloro-fenilpirimidina, en presencia de CHCl_3 [58]. Además, se aprecian las mismas dos bandas correspondientes a los ligandos CO presentes en $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$, por lo que se presume que no ha ocurrido reacción alguna, al no haber variación en la simetría del reactivo inicial.

En cada reacción que se llevó a cabo para analizar la reactividad de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ frente a $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$, se observó la formación de un polvo verdoso, que como se dijo anteriormente y según la literatura consultada, probablemente corresponda a la descomposición de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ a Cr_2O_3 . Sin embargo, hace falta un análisis más exhaustivo (cristalografía de rayos X o espectroscopía de RMN) para asegurar la formación de

este producto. Lamentablemente, el compuesto no era soluble en ninguno de los solventes disponibles.

En el caso del IR-8 no se aprecian señales diferenciales (las señales que corresponderían al isocianato están ausentes en este espectro), lo que no ha sido posible explicar satisfactoriamente.



7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

1. Existe la posibilidad de que durante la síntesis de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ no se haya tenido un sistema completamente exento de aire (a pesar de las precauciones tomadas), lo que impidió obtener el producto puro en forma de cristales, por lo cual no se pudo verificar con certeza la identidad de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$, siendo al menos necesaria la determinación de su punto de fusión y un análisis por espectroscopía de RMN.
2. La rotaevaporación para eliminar solvente de la solución de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ demostró ser un problema pues generaba pérdidas de producto por descomposición (formación de un precipitado verdoso). Se optó por concentrar lo más posible el reactivo, hasta que se obtuvo un aceite viscoso de color amarillo intenso; sin embargo, se recomienda elegir otra metodología para eliminar el exceso de solvente.
3. Se obtuvo $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ en un rendimiento del 82%. Su punto de fusión experimental fue de 34°C , cercano al valor reportado en la literatura revisada (32°C).
4. A partir de los resultados obtenidos, se sugiere que $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$ no presenta reactividad frente al ataque de especies nitreno, como la generada de la descomposición de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{O})\text{-N}_3$ bajo condiciones térmicas; este resultado confirmaría los estudios previos sobre la poca reactividad de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$. De acuerdo a los resultados obtenidos de los Métodos 1 y 2, se presume que los espectros IR de las fracciones líquidas (IR-5 e IR-7) corresponden al fenil-isocianato, mientras que las fracciones sólidas corresponderían probablemente a un producto de la descomposición de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$.

5. Se recomienda el empleo de un nucleófilo más apropiado, pues si bien se determinó mediante la teoría de OM que la mayor densidad electrónica reside en el centro metálico, éste está impedido estéricamente tanto por los grupos CO como por el areno, lo que dificulta la aproximación de electrófilos de tamaño regular; es por esta razón que probablemente la única evidencia debidamente sustentada de adición electrofílica al centro metálico de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)\text{Cr}(\text{CO})_3$, se dio a partir de la protonación del cromo (donde el electrófilo era la pequeña especie H^+), seguida posteriormente de una transferencia hacia el areno [36]. Esta interacción, además de verse favorecida por el tamaño del electrófilo, se especula que también se deba a una interacción inicial de carácter electrostático, seguida por una interacción de carácter covalente entre ambas especies. Para nuestro estudio se tomó como referencia un estudio previo de Korswagen y Ziegler [12]; sin embargo, ellos partieron de un dímero de molibdeno con un centro rico en electrones como lo es el enlace triple (además, sin impedimento estérico, lo que favorece el acercamiento de un electrófilo). En un estudio similar, Ceroni llevó a cabo la reacción entre la benzoil-azida y un complejo homodinuclear de cromo [53]; sin embargo, nuevamente se partió de un nucleófilo rico en electrones ($\text{Cr}\equiv\text{Cr}$) y sin impedimento estérico para la adición electrofílica.

6. Por comunicaciones que se tuvieron con autores de algunos de los artículos consultados, sería recomendable, además, emplear otro tipo de azida para llevar a cabo la reacción, pues particularmente las aroil-azidas tienden a sufrir un rearrreglo de Curtius en condiciones térmicas, para producir isocianatos. Una opción sería utilizar como generador de nitrenos una sulfonil-azida. Sin embargo, y como ya se mencionó anteriormente, hay algunos reportes de síntesis exitosas usando aroil-azidas. Estos autores recomendaron también, emplear condiciones fotolíticas (si se va a trabajar con benzoil-azida), para disminuir el riesgo de que el intermediario benzoil-nitreno sufra un rearrreglo estructural.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] (a) U. Anandhi, T. Holbert, D. Lueng, P. R. Sharp (2003) *Inorg. Chem.*, **42**, 1282-1295; (b) G. Besenyei, L. Párkányi, G. Szalontai, S. Holly, I. Pápai, G. Keresztury, A. Nagy (2004) *Dalton Trans.*, 2041-2050; (c) R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar (2003) *Coord. Chem. Rev.*, **243**, 83-124.
- [2] Y. Da, A. L. Rheingold, E. A. Maata (1992) *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 345-346.
- [3] R. R. Schrock, (1999) *Tetrahedron*, **55**, 8141-8153.
- [4] W. C. Kaska, C. Sutton, F. Serros (1970) *Chem. Commun.*, 100.
- [5] J. P. Collman, J. W. Kang, (1966) *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3459-3460.
- [6] P. L. Sandrini, R. A. Michelin, F. Canziani (1975) *J. Organomet. Chem.*, **91**, 363-372.
- [7] S. Cenini, M. Pizzotti, F. Porta, G. La Monica (1975) *J. Organomet. Chem.*, **88**, 237-248.
- [8] W. Beck, M. Bander (1970) *Chem. Ber.*, **103**, 583.
- [9] R. Korswagen, M. L. Ziegler (1980) *Inorg. Chem. Org. Chem.*, **35**, 1196-1200.
- [10] A. J. Nielson, P. A. Hunt, C. E. F. Rickard, P. Schwerdtfeger (1977) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3311.

- [11] D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, W. B. Jennings (1968) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 366-367.
- [12] (a) R. P. Korswagen, *Reaktionen von Nitrenerzeugern und triphenylalkylidenphosphoranen mit Übergangsmetallorganischen Verbindungen*, Tesis para optar el grado de Doctor en Ciencias Naturales, Heiderberg (República Federal de Alemania), 1981-1982; (b) R. P. Korswagen, M. L. Ziegler (1988) *Revista de Química*, **2**, 1.
- [13] D. A. Brown, F. J. Hughes (1967) *Inorg. Chim. Acta*, **1**, 448.
- [14] M. D. Rausch (1974) *J. Org. Chem.*, **39** (12), 1787-1788.
- [15] T. Bach (1966) *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 729.
- [16] A. R. Pape, K. P. Kaliappan, E. P. Kündig (2000) *Chemical Reviews*, **100**, 2917-2940.
- [17] T. Hundlick (1994) *Pure Appl. Chem.*, **66**, 2067-2070.
- [18] D. Astruc (1983) *Tetrahedron*, **39**, 4027-4095.
- [19] L. A. P. Kane-Maguire, E. D. Honig, D. A. Sweigart (1984) **84**, 525-543.
- [20] W. D. Harman (1997) *Chem. Rev.*, **97**, 1953-1978.
- [21] R. H. Crabtree (1994) *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 2da edición, 129.

- [22] H. Le Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf (1989) *Adv. Organometal. Chem.*, **29**, 163-247.
- [23] Murakami, R. (1985), *Preparación de tricarbonil (η^6 -tolueno)cromo y su reacción con trifenil-alquilidénfosforanos*, Tesis para optar el grado de Licenciado en Química, Lima (Perú), 1985, 28.
- [24] C. A. L. Mahaffy, P. L. Pauson (1990) *Inorg. Synth.* **28**, 136-140.
- [25] W. R. Jackson, B. Nichols, M. C. Whiting (1960) *J. Chem. Soc.*, 469
- [26] D. A. Brown, J. R. Raju (1966) *J. Chem. Soc.*, 40-43.
- [27] P. R. Schleyer, B. Kiran, D. V. Simon, T. S. Sorensen (2000) *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 510-513.
- [28] T. A. Albright, B. K. Carpenter (1980) *Inorg. Chem.* **19**, 3092-3097.
- [29] D. A. Brown, J. R. Raju (1963) *J. Chem. Soc.*, 4389-4394.
- [30] G. E. Herberich, E. O. Fischer (1962) *Chem. Ber.*, **95**, 2803-2809.
- [31] W. R. Jackson, D. E. F. Gracey, W. B. Jennings (1968) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 366-367.
- [32] N. G. Connelly, Z. Demidowicz (1974) *J. Organometallic. Chem.*, **73**, C31-C32.

- [33] C. A. Merlic, A. L. Zechman, M. M. Miller (2001) *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 4904-4918.
- [34] D. A. Brown (1958) *J. Chem. Phys.*, **29**, 1086.
- [35] N. G. Connelly, Z. Demidowicz, R. L. Kelly (1975) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2335-2340.
- [36] A. Davidson, W. McFarlane, L. Pratt, G. Wilkinson (1962) *J. Chem. Soc.*, 3653-3666.
- [37] O. Hoffmann, H. G. Schmalz (1998) *Synlett*, 1426-1428.
- [38] H. G. Schmalz, S. Siegel, A. Schwarz (1996) *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2947-2950.
- [39] C. H. Suresh, N. Koga, S. R. Gadre (2000) *Organometallics*, **19**, 3008-3015.
- [40] D. A. Brown, J. P. Chester, N. J. Fitzpatrick, I. J. King (1977) *Inorg. Chem.*, **16**, 2497.
- [41] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann (1977) *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 7546-7557.
- [42] G. L'Abbe (1969) *Chemical review*, **69**, 345-363.
- [43] T. Autrey, G. B. Schuster (1987) *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5814-5820.
- [44] J. S. McConaghy, W. Lwowsky (1967) *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2357-2364.
- [45] E. A. Pritchina, N. P. Gritsan, A. Maltsev, T. Bally, T. Autrey, Y. Liu, Y. Wang, J. P. Toscano (2003) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1010-1018.

- [46] Barrett, E. W.; Porter, C. W. (1941) *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3434-3435.
- [47] M. S. Newman, S. H. Lee, A. B. Garrett (1947) *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 113.
- [48] C. R. Hauser, S. W. Kantor (1950) *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4284-4285.
- [49] L. Horner, G. Bauer, J. Dorges (1965) *Chem. Ber.*, **98**, 2631-2642.
- [50] Y. Hayashi, D. Swern (1973) *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5205-5210.
- [51] Y. Yukawa, Y. Tsuno (1958) *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5530.
- [52] L. Isabella, *Reaction of $[Pd_2Cl_2(\mu-dppm)_2]$ with arenesulfonyl azides: structural and kinetic studies*, Tesis para obtener el grado de Doctor en Química, Budapest (Hungria), 2002.
- [53] M. Ceroni, *Síntesis y reactividad del bis(dicarbonil- η^5 -ciclopentadienilcromo)*, Tesis para optar el grado de Magíster en Química, Lima (Perú), 1996.
- [54] (a) R. J. Card, W. S. Trahanovsky (1980) *J. Org. Chem.*, **45**, 2555-2559; (b) L. E. Orgel (1962) *Inorg. Chem.*, **1**, 25-29.
- [55] G. Besenyei, L. Párkányi, I. Foch, L. I. Simándi, A. Kálmán (2000) *Perkin Trans.*, **2**, 1798-1802.
- [56] Schafer L., Begun G.M., Cyvin S.J. (1972) *Spectrochimica Acta*, **28A**, 803-806.

[57] Takeuchi H., Igura T., Mitani M., Tsuchida T., Koyama K. (1978) *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 783-786.

[58] Mamaev V.P., Andreeva T.A., Krivopalov V.P., Eroschkin V.I. (1986) *Ser. Chem.*, **4**, 955.



ANEXO

Espectros

