

Universidad de Oviedo

Facultad de Química

Departamento de Química Orgánica E Inorgánica

**Reacciones de complejos metálicos con
ligandos N-heterocíclicos frente a bases
fuertes**

Jose M^a Munuera Fernández

Trabajo Fin de Máster

JULIO 2014

JULIO A. PÉREZ MARTÍNEZ, Profesor Titular de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, y

LUCÍA RIERA MENÉNDEZ, Científica Titular del CSIC del Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CSIC - Universidad de Oviedo)

CERTIFICAN:

Que la Memoria titulada “**Reacciones de complejos metálicos con ligandos N-heterocíclicos frente a bases fuertes**” ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo por el estudiante del Máster en Química y Desarrollo Sostenible Jose M^a Munuera Fernández bajo su dirección, y autorizan su presentación para que sea calificada como Trabajo Fin de Máster.

Oviedo, 9 de Julio de 2014

Fdo. Julio A. Pérez Martínez

Tutor

Vº Bº Ricardo Llavona Guerra

Director del departamento de Química

Orgánica e Inorgánica

Profesor del Máster en Química y Desarrollo

Sostenible

Co-Tutor

Fdo. Lucía Riera Menéndez

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Dr. Julio Pérez por haberme dejado formar parte de su grupo de investigación y por el apoyo recibido durante este tiempo.

A la Dra. Lucía Riera por su ayuda, dedicación y esfuerzo en su trabajo y particularmente en la elaboración de esta Memoria.

A la futura Doctora Maialen Espinal, más que una compañera, amiga, que me ha ayudado en todo lo que ha podido y más durante todo el tiempo que he pasado en este grupo desde que empecé mis andanzas durante el último curso del Grado.

A los otros miembros del grupo con los que he coincidido en el laboratorio, Marcos y Rebeca, por acogerme cuando llegué.

A mis compañeros del tercer piso, amigos además de colegas.

A mi familia por su apoyo, al igual que a mis amigos, tanto los que leerán esta Memoria como los que no.

A Miguel Huertos, al que por desgracia sólo he conocido brevemente, cuyo trabajo previo ha hecho posible la realización de esta Memoria.

Gracias

ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas	<i>iii</i>
1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	13
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
- 1. Síntesis del compuesto $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)]$ (1).	19
- 2. Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy}-\text{R}_2)]$ (2 y 3).	21
- 3. Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-\text{R}_2)(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (4-7).	23
- 4. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (4). Síntesis de 4a	26
- 5. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (5) frente a una base fuerte. Síntesis de 5a	30
- 6. Reacción del compuesto 5a con MeOTf. Síntesis de 5b y 5c	33
- 7. Reacción de 5a con HOTf. Síntesis de 5d	39
- 8. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (6)	46
- 9. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (7)	46
PARTE EXPERIMENTAL	51
ASPECTOS GENERALES:	53
Condiciones generales de reacción.	53
Técnicas empleadas para la caracterización de compuestos.	54
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN ESTA MEMORIA	56
- Síntesis de $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)]$ (1)	56
- Síntesis de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)]$ (2)	57
- Síntesis de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)]$ (3)	57

- Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (4)	58
- Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (4) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior reacción con un exceso de MeOTf. Síntesis de 4a	59
- Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (5)	60
- Reacción de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (5) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis de 5a	61
- Reacción del compuesto 5a con un exceso de MeOTf. Síntesis de 5b .	62
- Reacción del compuesto 5a con la cantidad estequiométrica de MeOTf. Síntesis de 5c .	63
- Reacción del compuesto 5a con HOTf. Síntesis de 5d	64
- Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (6)	66
- Síntesis de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (7)	67
CONCLUSIONES	69
BIBLIOGRAFÍA	73
APÉNDICE	79

Lista de abreviaturas empleadas

Bipy	2,2'-bipiridina
Bipy-(OMe)₂	4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina
Bipy-(NMe₂)₂	4,4'-bis(N,N-dimetilamino)-2,2'-bipiridina
^tBu	<i>terc</i> -butilo
HDN	hidrodesnitrogenación
IR	infrarrojo
Kcal	kilocaloría
L	ligando neutro
Me	metilo
Mes	mesitilo, 2,4,6-trimetilfenilo
NHC	carbeno N-heterocíclico
N-MeIm	N-metilimidazol
N-MesIm	N-mesitilimidazol
N-RIm	N-alkilimidazol
OTf	Triflato, trifluorometilsulfonato
Phen	1,10-fenantrolina
py	piridina
RMN	resonancia magnética nuclear
THF	tetrahidrofurano
X	ligando aniónico

Abreviaturas empleadas para RMN

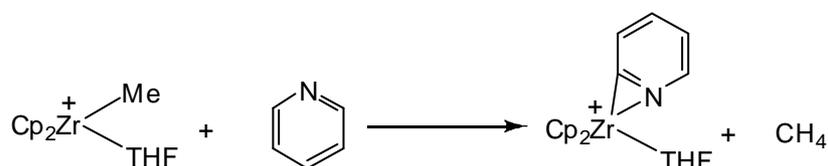
δ	desplazamiento químico
d	doblete
dd	doblete de dobletes
ddd	doble doblote de dobletes
Hz	hertzios
<i>J</i>	constante de acoplamiento
m	multiplete
ppm	partes por millón
s	singulete

INTRODUCCIÓN

Algunos heterociclos aromáticos nitrogenados, tales como las piridinas y los imidazoles, debido a la capacidad dadora del átomo de nitrógeno, se han empleado extensamente en varias áreas de la Química. En concreto, los ligandos polipiridínicos, tales como 2,2'-bipiridina (bipy), 1,10-fenantrolina (phen) y sus análogos sustituidos, se emplean en Química de coordinación y Organometálica,¹ así como en Catálisis Homogénea,² como ligandos auxiliares, capaces de estabilizar centros metálicos y modular sus propiedades, al tiempo que su marcada inercia química hace que no participen directamente en la formación o ruptura de enlaces.

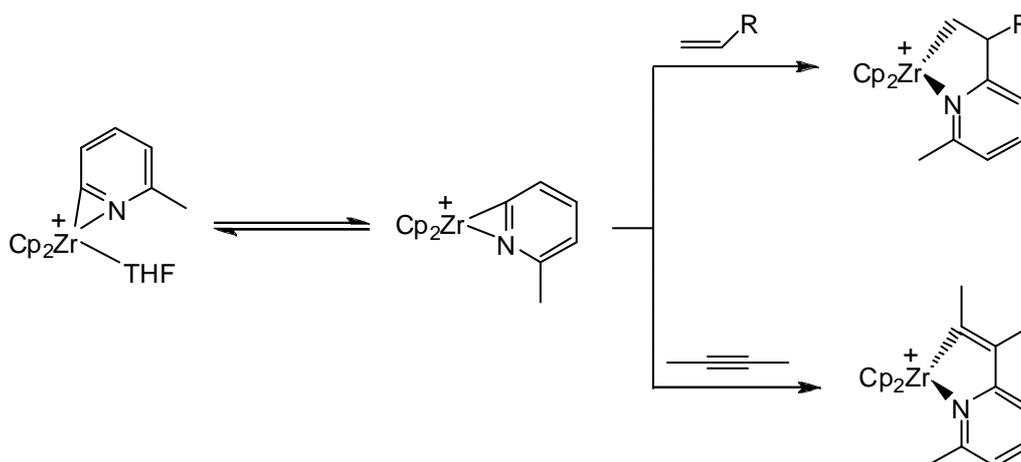
Las transformaciones de los ligandos piridínicos, incluyendo su desaromatización y funcionalización, son extremadamente raras. Por ello, y por motivos que se expondrán más adelante, tales transformaciones poseen gran interés.

Uno de los primeros ejemplos es el descrito por Jordan y colaboradores, en el que se lleva a cabo la activación de una piridina por un compuesto de Zr(IV) muy electrófilo, de manera que se forma un aducto $\eta^2(\text{N,C})$ -piridilo (Esquema 1).³



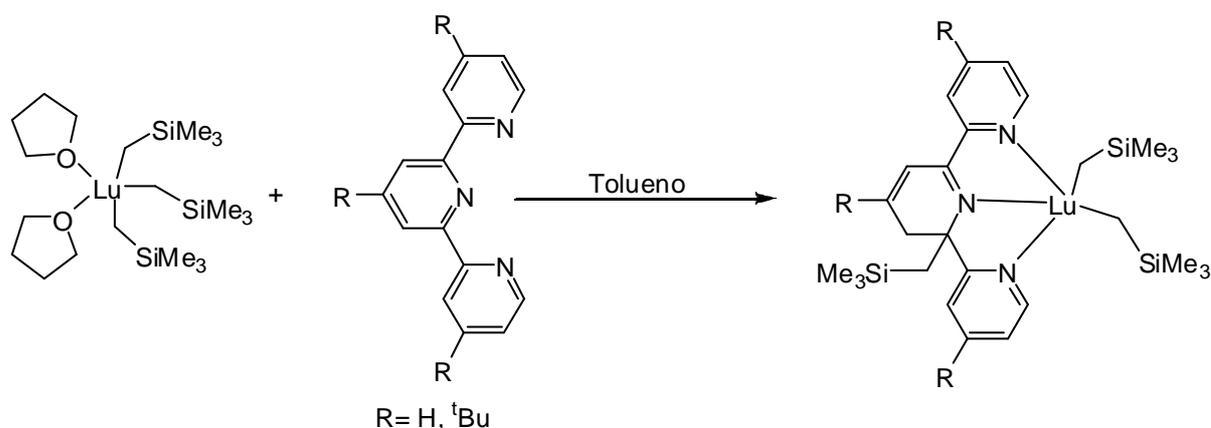
Esquema 1 Reacción de activación de una piridina

A continuación, la reacción de este derivado con hidrocarburos insaturados da lugar a la funcionalización de la piridina a través de reacciones de inserción, formándose enlaces carbono-carbono (Esquema 2).⁴



Esquema 2 Reacción de funcionalización de una piridina

Otro ejemplo lo constituye la activación del ligando terpiridina descrito por Kiplinger, en el que tiene lugar la desaromatización de uno de los anillos piridínicos por la migración de un grupo trimetilsililo (Esquema 3).⁵



Esquema 3 Activación y desaromatización de un anillo piridínico de un ligando terpiridina

En ambos casos los fragmentos metálicos son de los primeros grupos de transición en altos estados de oxidación y muy electrófilos (muy reactivos por tanto), de manera que son capaces de activar tanto enlaces C-H de los anillos, como enlaces C-N. Esta activación de enlaces C-N de heterociclos aromáticos tiene un interés especial

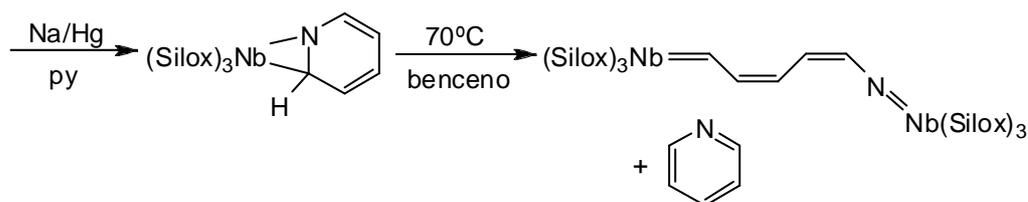
debido a su relación con los procesos de hidrogenación (HDN).

La HDN es uno de los muchos procesos catalíticos de hidrogenación que se realiza en las refinerías modernas. Su objetivo es eliminar el nitrógeno de los combustibles en forma de NH_3 para minimizar las emisiones de NO_x a la atmósfera y evitar el envenenamiento de los catalizadores de los procesos posteriores en el procesamiento del petróleo. Para ello los N-heterociclos presentes son convertidos catalíticamente en amoníaco e hidrocarburos no nitrogenados. Este proceso se lleva a cabo mediante catálisis heterogénea, empleando condiciones de alta presión y temperatura, por lo que los procesos que tienen lugar en la superficie del catalizador no están claros. Por lo tanto estudiar los mecanismos de ruptura de enlaces C-N de heterociclos como la piridina tiene un gran interés para la mejora de los procesos de HDN.

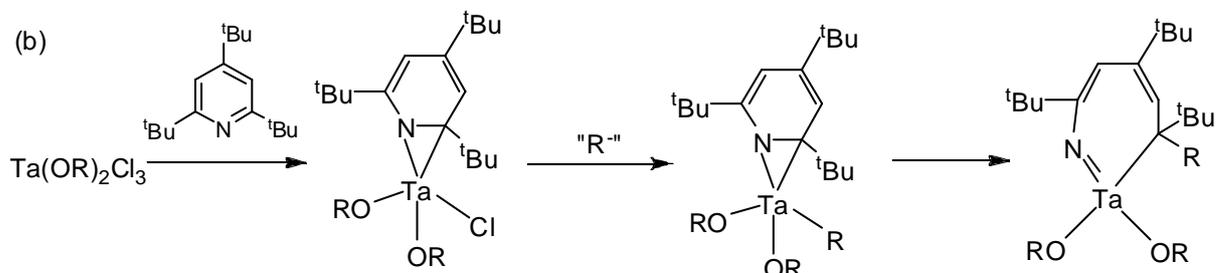
El enlace C-N en heterociclos aromáticos es fuerte (133 kcal/mol para la piridina), por lo que son muy escasos los ejemplos de ruptura del mismo en condiciones suaves y mediada por un metal de transición.⁶⁻¹⁰

Los ejemplos más representativos los constituyen los trabajos de Wigley⁶ y Wolczanski⁷ en los que tiene lugar la ruptura de un enlace C-N de un anillo piridínico en condiciones suaves y fase homogénea. En ambos casos tiene lugar la activación y coordinación $\eta^2(\text{N,C})$ de la piridina a un centro metálico del grupo 5. La reducción (Esquema 4(a)) o migración del grupo alquilo (Esquema 4(b)) da lugar a la ruptura del enlace C-N y a la consecuente apertura del anillo de piridina.

(a)



(b)

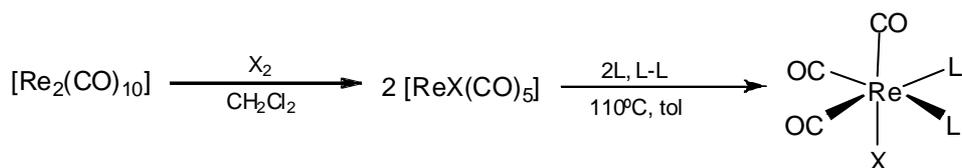


Esquema 4 Ejemplos de apertura de un anillo N-heterocíclico, en los que tiene lugar :

(a) una reacción de reducción (b) una migración de un grupo alquilo

Los complejos $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{N-N})]$, siendo N-N una diimina bidentada como la bipy o la phen, han sido objeto de numerosos estudios por sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas¹¹ y por su participación en procesos de activación catalítica de CO_2 .¹² Debido a lo regular de su estructura octaédrica y a su estabilidad en condiciones atmosféricas y en medio acuoso, también han sido ampliamente utilizados en Química Supramolecular.¹³

Los compuestos $[\text{ReX}(\text{CO})_3\text{L}_2]$ se sintetizan de manera trivial, según el esquema de reacciones mostrado a continuación:

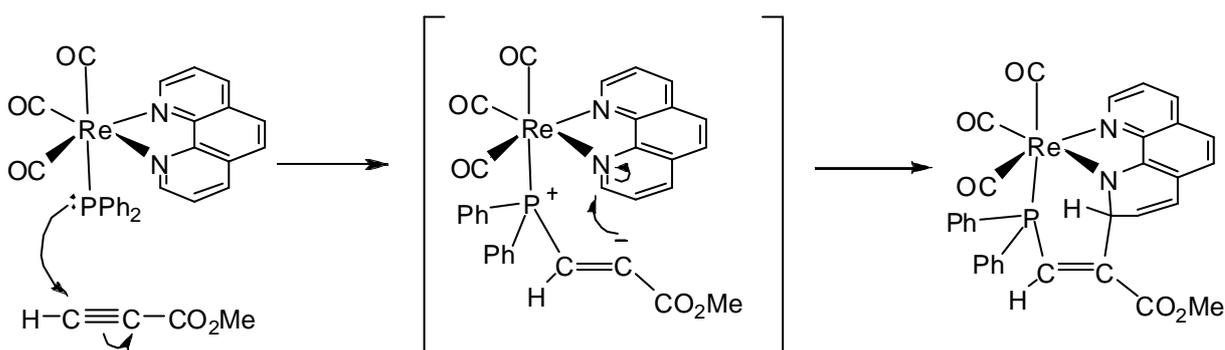


Esquema 5 Síntesis de los compuestos $[\text{ReX}(\text{CO})_3\text{L}_2]$

Una de las líneas de investigación de nuestro grupo ha sido el estudio de estos complejos, centrada particularmente en la sustitución del ligando aniónico X por ligandos neutros (fosfinas, nitrilos, aminas, etc) o aniónicos (alcóxidos, amiduros, fosfuros, etc) y la reactividad de los compuestos resultantes frente a electrófilos orgánicos insaturados.^{14,15}

En este contexto se encontró el primer ejemplo en el que la reactividad de un compuesto de fórmula $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{N-N})]$ (N-N= bipy, phen) daba lugar a la activación del ligando bipy o phen coordinado al fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ y consecuentemente a su desaromatización.¹⁵

En este caso, el complejo $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{phen})]$ reacciona en condiciones suaves con acetilenos activados (como propiolato de metilo o acetilendicarboxilato de dimetilo) generando, presumiblemente, un carbanión muy reactivo que, tras atacar a uno de los carbonos en posición *orto* de la phen, da lugar a su desaromatización. En el Esquema 6 se muestra, a modo de ejemplo, la reacción con propiolato de metilo. Una reacción análoga tiene lugar con una olefina activada, como el acrilato de metilo.



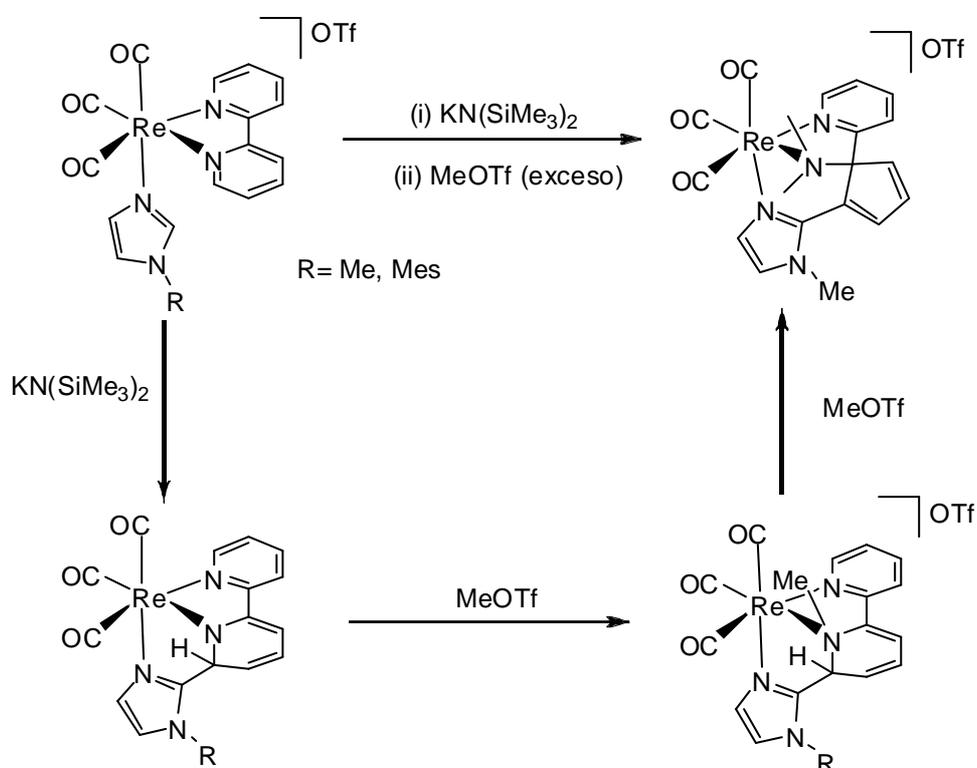
Esquema 6 Reacción del complejo $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{phen})]$ con propiolato de metilo

Más recientemente, también en nuestro grupo de investigación, se han encontrado otros ejemplos de activación de heterociclos aromáticos en condiciones

suaves al estudiar las reacciones de desprotonación de ligandos N-alquilimidazol (N-RIm) coordinados al fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$.^{16,17}

Así, por ejemplo, la reacción de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (N-N = bipy, phen; R = metil, mesitil (2,4,6-trimetilfenil)) con una base fuerte da lugar a a desprotonación del grupo CH central del imidazol y al posterior ataque nucleófilo del mismo sobre uno de los carbonos *orto* del ligando bipyridina. Se produce así la formación de un producto de acoplamiento C-C en el que el anillo piridínico involucrado resulta desaromatizado.

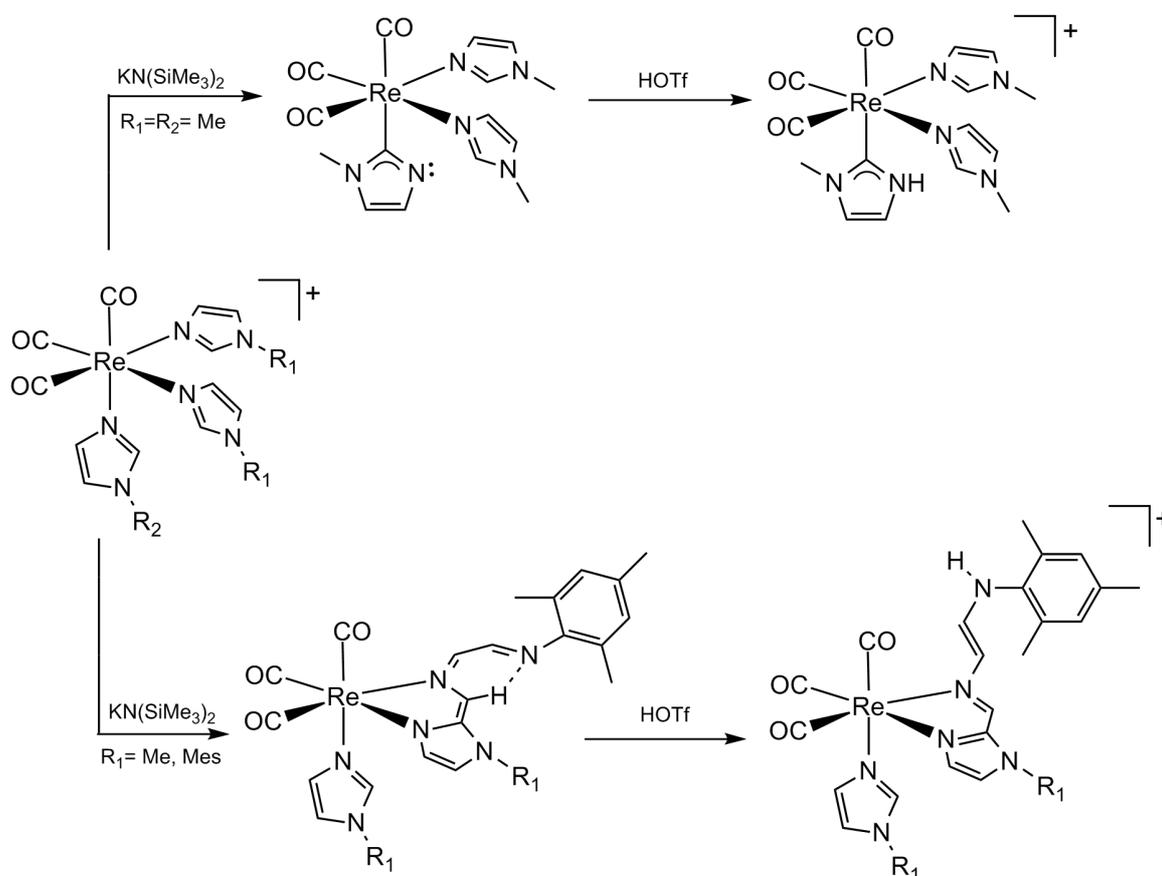
A continuación, la reacción del producto de acoplamiento con MeOTf provoca la metilación del átomo de nitrógeno. Además, en el caso del complejo con los ligandos bipy y N-MeIm la adición de un exceso de electrófilo provoca una reorganización del anillo desaromatizado con la extrusión del átomo de nitrógeno fuera del mismo (Esquema 7).¹⁶



Esquema 7 Reactividad de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$

Cabe destacar que éste es el primer ejemplo conocido en el que se produce la ruptura de un enlace C-N de un anillo de piridina coordinado a un fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$. Este ejemplo tiene especial importancia debido a que dicho fragmento, a diferencia de aquellos de los ejemplos mencionados al principio de esta introducción, no pertenece a los primeros grupos de transición y está en un bajo estado de oxidación, por lo que no es tan electrófilo. Por otro lado, esta reactividad es claramente diferente a la observada para el complejo análogo de manganeso $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{ClO}_4$, para el que la reacción de desprotonación y posterior protonación da lugar al complejo con un ligando NH-NHC.¹⁸

El estudio de este tipo de reacciones se extendió a los complejos catiónicos tris(imidazol) de fórmula $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})_3]^+$, encontrando que su reactividad se divide en dos tipos en función de cuáles sean los sustituyentes de los ligandos imidazol (Esquema 8).¹⁷



Esquema 8 Reactividad de los complejos $[Re(CO)_3(RIm)_3]^+$

En todos los casos la reacción con la base provoca la desprotonación del CH central de un ligando imidazol. Cuando al menos uno de los ligandos es N-MesIm se produce un ataque nucleófilo del carbanión formado a otro de los ligandos imidazol, provocando la ruptura de un enlace C-N y la consiguiente apertura del anillo. Esta reactividad es conceptualmente similar a la observada para la bipy en el anterior ejemplo, teniendo ambas como resultado la ruptura del enlace C-N de un heterociclo aromático coordinado.

Sin embargo, cuando los tres ligandos son N-MeIm lo que tiene lugar tras la desprotonación del imidazol es el cambio de coordinación del ligando heterocíclico, que

pasa de estar unido al metal a través del nitrógeno a estarlo a través del carbono, siendo este el primer ejemplo de un ligando imidazol-2-ilo. Este ligando imidazolilo puede protonarse en el nitrógeno no sustituido, lo que da lugar a la formación de un ligando carbeno N-heterocíclico (NHC).

OBJETIVOS

Se plantea como objetivo de este trabajo la síntesis de complejos catiónicos derivados del fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ con un ligando 2,2'-bipiridina sustituido en las posiciones 4,4' con un grupo dador (OMe, NMe₂) y un ligando N-alquilimidazol, y el estudio de su reactividad frente a una base fuerte como es KN(SiMe₃)₂. La presencia de sustituyentes con gran capacidad dadora podría hacer al ligando bidentado lo suficientemente rico electrónicamente para desfavorecer el ataque nucleófilo sobre el mismo. De ser así, la reactividad de las especies neutras formadas tras la desprotonación del grupo CH central del imidazol sería sustancialmente diferente, pudiendo originar nuevas especies imidazol-2-ilo o las resultantes del ataque a un grupo carbonilo. Los objetivos concretos de este trabajo han sido:

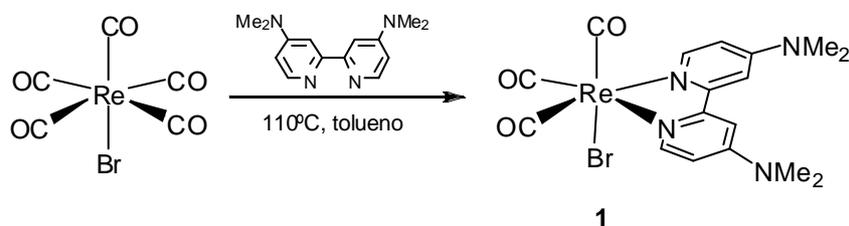
1. Síntesis y caracterización de los compuestos de fórmula $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy-R}_2)(\text{N-R}'\text{Im})]\text{OTf}$
2. Estudio de la reactividad de dichos complejos frente a una base fuerte y posterior reacción con un electrófilo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Síntesis del compuesto $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)]$ (**1**).

La adición de un equivalente de 4,4'-bis(dimetilamino)-2,2'-bipiridina ($\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2$) a una disolución del compuesto $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ en tolueno y su posterior calentamiento a reflujo durante tres horas provoca un cambio de color progresivo en la disolución, que pasa de incolora a naranja. La reacción que tiene lugar es la sustitución de dos ligandos CO por el ligando $\text{bipy}-\text{NMe}_2$, que queda coordinado como ligando bidentado quelato formando un anillo de cinco miembros (Esquema 9)

El compuesto **1** se obtiene en buen rendimiento y como único producto de la reacción. Este método es similar al empleado para preparar el compuesto $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\text{bipy}]$.¹⁹ El compuesto **1** no había sido caracterizado anteriormente, no obstante sí que está descrita la síntesis del complejo análogo $[\text{ReCl}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)]$, que se prepara de forma parecida.²⁰



Esquema 9 Síntesis del compuesto $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)]$ (**1**)

El espectro de IR en disolución muestra un cambio en el patrón de las bandas correspondientes a la tensión de los ligandos carbonílicos, pasando del patrón característico de un fragmento pentacarbonílico al de uno tricarbonílico (de 2154, 2044, 1984 cm^{-1} a 2016, 1906, 1889 cm^{-1}).

El espectro de ^1H RMN del compuesto **1** presenta cuatro señales debidas al ligando $\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2$, correspondiendo tres de ellas a los hidrógenos de los anillos

aromáticos (a 8.47 ppm para los C-H en las posiciones 6,6', 6.61 ppm para los de las posiciones 5,5' y 7.18 ppm para los de las posiciones 3,3') y la cuarta, a 3.18 ppm, para los metilos de los sustituyentes dimetilamino de las posiciones 4, 4'. Este espectro es consistente con la existencia de un plano de simetría en la molécula (Figura 1).

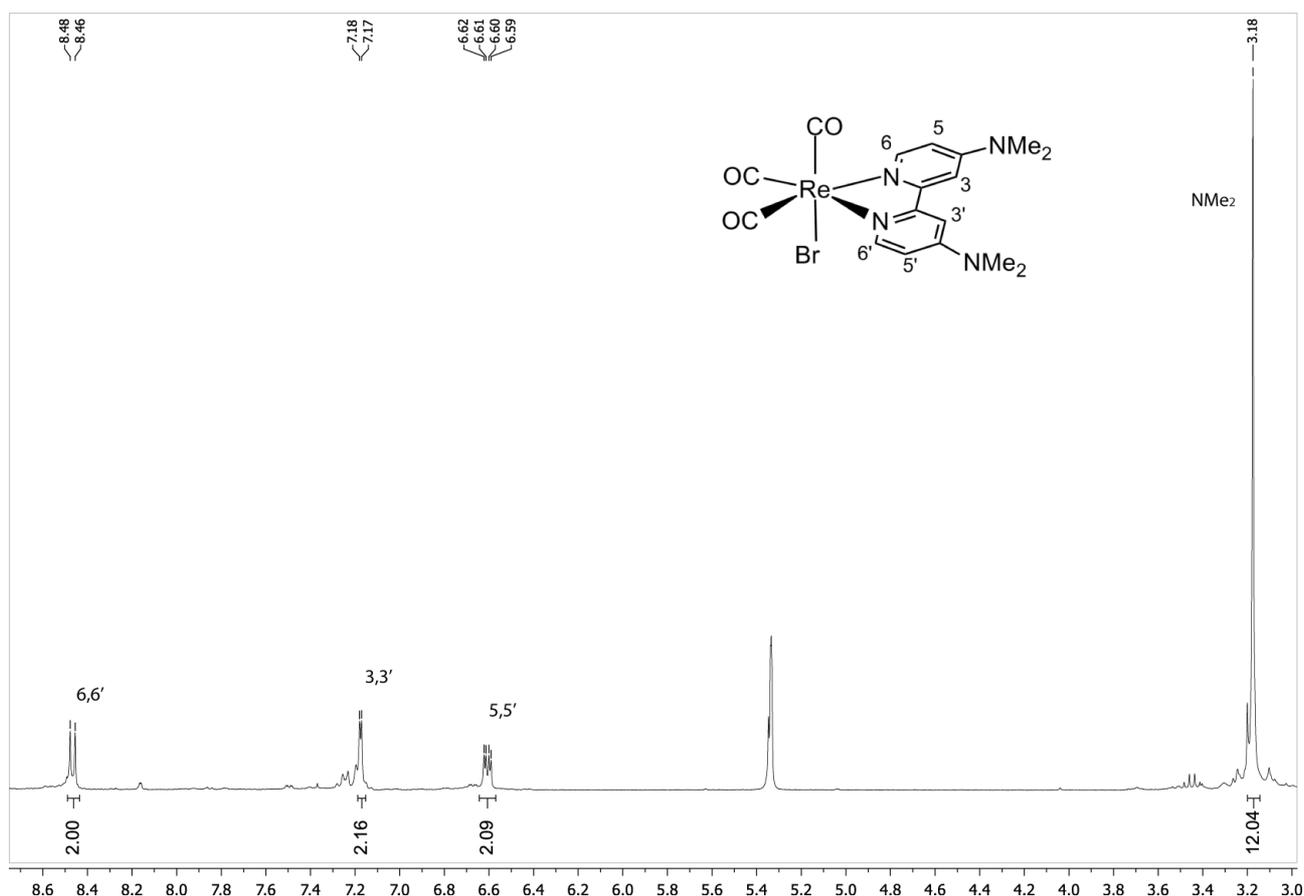


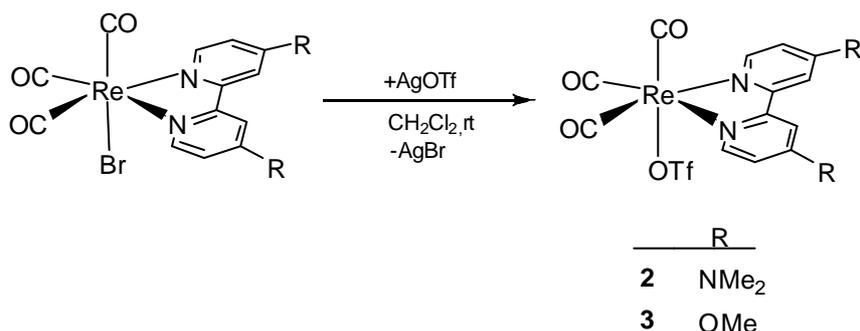
Figura 1 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **1**

En el espectro de ^{13}C RMN de **1** no se observan las señales correspondientes a los ligandos CO debido a la baja solubilidad del compuesto en disolventes deuterados habituales (CD_2Cl_2 , CD_3CN ó $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), no obstante sí que se observan las señales correspondientes a un ligando bipy-(NMe_2)₂ simétrico (ver Parte Experimental).

2. Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy-R}_2)]$ ($\text{R} = \text{NMe}_2$, **2**; OMe , **3**).

La adición de un ligero exceso de AgOTf a una disolución de los compuestos $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)]$ (**1**) ó $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)]$ en diclorometano a temperatura ambiente y protegida de la luz, da lugar, al cabo de dos horas, a la formación de los compuestos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)]$ (**2**) ó $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)]$ (**3**) respectivamente (Esquema 10). En ellos el ligando bromuro ha sido desplazado de la esfera de coordinación por el ligando triflato, obteniéndose como subproducto bromuro de plata que precipita en el medio de reacción.

Los compuestos **2** y **3** se obtienen en buen rendimiento (77 y 78 % respectivamente) y como únicos productos de reacción.



Esquema 10 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy-R}_2)]$ (**2,3**)

En los espectros de IR de los compuestos **2** y **3** se observan las bandas típicas para un fragmento tricarbónico en el que los ligandos CO se encuentran en una disposición facial. La frecuencia ν_{CO} de las mismas es mayor que en los productos de partida (2027, 1921, 1901 cm^{-1} frente a 2016, 1906, 1889 cm^{-1} para **2** y 2033, 1930, 1909 cm^{-1} frente a 2022, 1917, 1895 cm^{-1} para **3**). Esto se debe a la sustitución del ligando bromuro por el triflato, ya que al ser este último menos dador la densidad electrónica del complejo disminuye, lo que se traduce en una menor retrodonación por

parte del centro metálico al orbital π^* del CO, y por tanto corresponde a frecuencias ν_{CO} más altas.

Los espectros de ^1H RMN de los compuestos **2** y **3** presentan cuatro señales cada uno, debidas al ligando bipy- R_2 , correspondiendo tres de ellas a los hidrógenos de los anillos aromáticos situadas entre 8.90 y 6.60 ppm y la cuarta a los metilos de los sustituyentes de las posiciones 4, 4' situada a 3.21 ppm para el compuesto **2** (NMe_2) y a 4.06 ppm para el compuesto **3** (OMe). En ambos casos el desplazamiento químico de las señales varía muy poco con respecto a los bromoderivados de partida, ya que el cambio del ligando bromuro por el triflato no afecta apenas al entorno químico del ligando bipy- R_2 . Estos espectros son consistentes con la existencia de un plano de simetría en la molécula en ambos casos.

A modo de ejemplo, en la figura 2 está representado el espectro de ^1H RMN del compuesto **2** en CD_2Cl_2 .

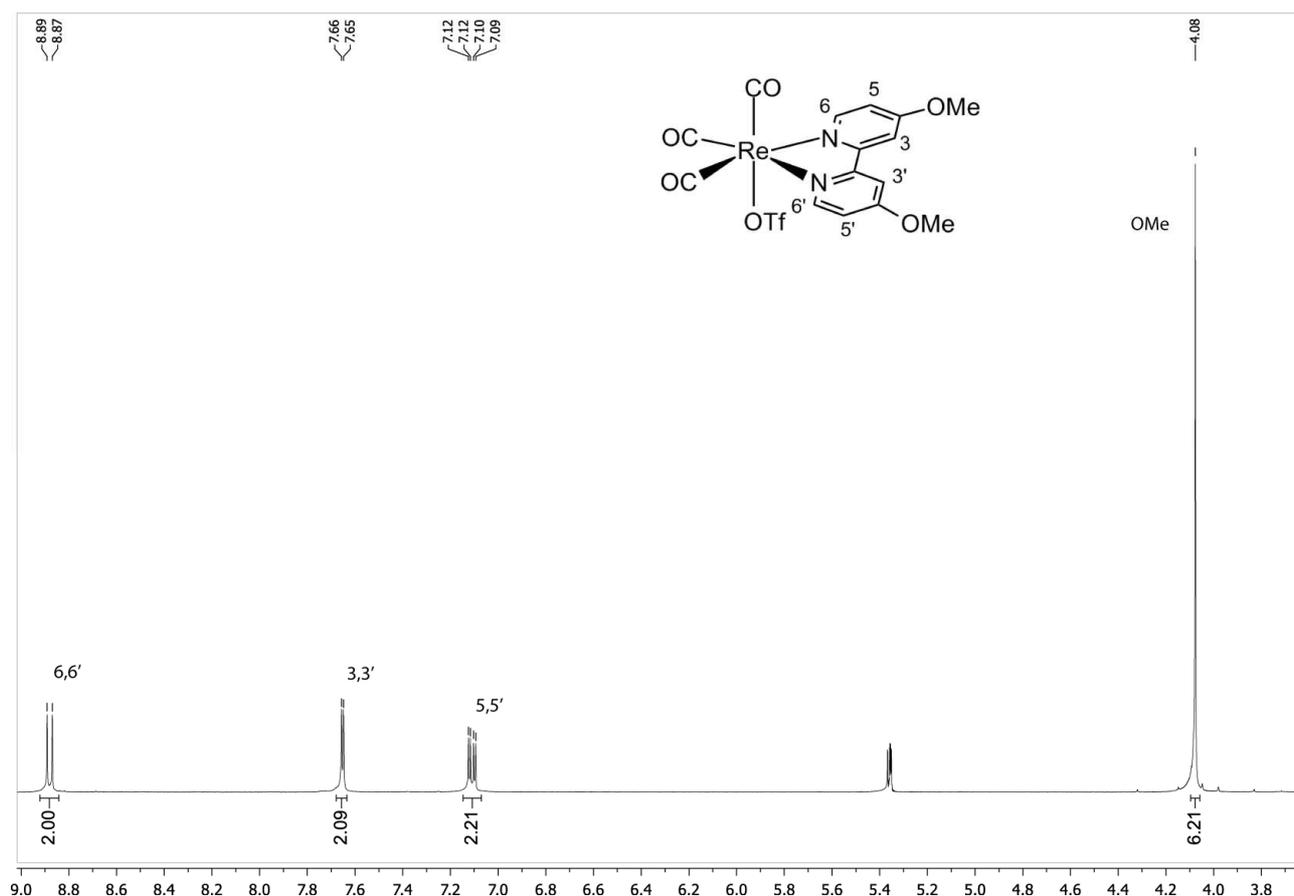


Figura 2 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **3**

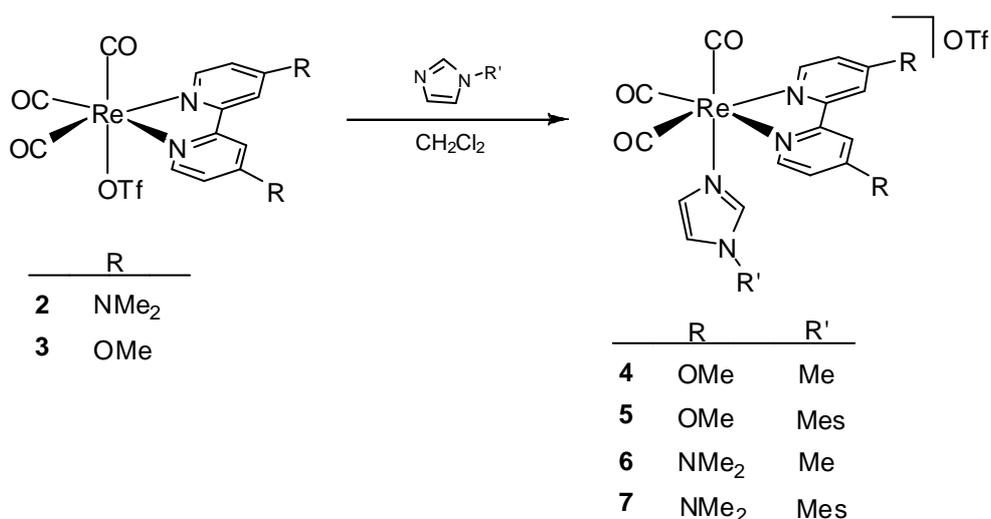
Los espectros de ^{13}C RMN de los compuestos **2** y **3** también son consistentes con la geometría propuesta, debido a la presencia de dos señales para los CO una de intensidad doble que la otra y de señales correspondientes a un ligando bipy- R_2 simétrico.

3. Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy-}\text{R}_2)(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (4-7).

La adición de la cantidad equimolar de un N-alquilimidazol (N-RIm, R= Me, Mes) a una disolución de los complejos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy-}\text{R}_2)]$ (R= NMe_2 , **2**; OMe, **3**) en diclorometano a temperatura ambiente da lugar, al cabo de aproximadamente ocho

horas, a la formación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy-R}_2)(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (**4-7**). En ellos el ligando triflato ha sido desplazado de la esfera de coordinación del renio por el correspondiente imidazol, dando lugar a la formación de complejos catiónicos con un ligando N-RIm coordinado (Esquema 11).

Los compuestos **4-7** se obtienen en buen rendimiento y como únicos productos de reacción.



Esquema 11 Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy-R}_2)(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (**4-7**)

Los datos espectroscópicos en disolución son consistentes con la estequiometría y geometrías propuestas. Así, en los espectros de IR de los compuestos **4-7** se observan las bandas típicas para un fragmento *fac*- $\{\text{M}(\text{CO})_3\}$. La frecuencia ν_{CO} de las mismas es muy similar a la de los productos de partida, a pesar de que los precursores son compuestos neutros y los productos finales son catiónicos. Este hecho se puede atribuir a la gran capacidad de los N-alquilimidazoles para actuar como ligandos σ -dadores, lo que compensa la deficiencia electrónica del metal al tratarse de un compuesto catiónico.

En los espectros de ^1H RMN de los compuestos **4-7**, además de las señales correspondientes a un ligando bipy-R_2 simétrico, análogas a las descritas en los complejos precursores, se observa la incorporación de un ligando N-RIm por cada

fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy-R}_2)\}$. Se observan así tres singuletes entre 7.30 y 6.60 ppm, que integran cada uno por un átomo de hidrógeno y que corresponden a los tres grupos C-H del anillo del imidazol. Para los compuestos **4** y **6** se observa, además, un singulete (a 3.59 ppm para **4** y a 3.61 ppm para **6**) que integra por tres átomos de hidrógeno y que se asigna al sustituyente metilo del imidazol. Para los compuestos **5** y **7**, en los que el sustituyente del imidazol es un mesitilo, se observan dos singuletes (a 2.31 y 1.74 ppm para **5** y a 2.32 y 1.76 ppm para **7**), uno de doble intensidad que el otro, correspondientes a los grupos metilo en posición *orto* y *para* respectivamente, y una señal a 6.96 ppm para **5** y 6.98 ppm para **7** que integra por dos hidrógenos, y que corresponde a los hidrógenos en posición *meta* del grupo mesitilo.

En la figura 3 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de ^1H RMN del compuesto **5** en CD_2Cl_2 .

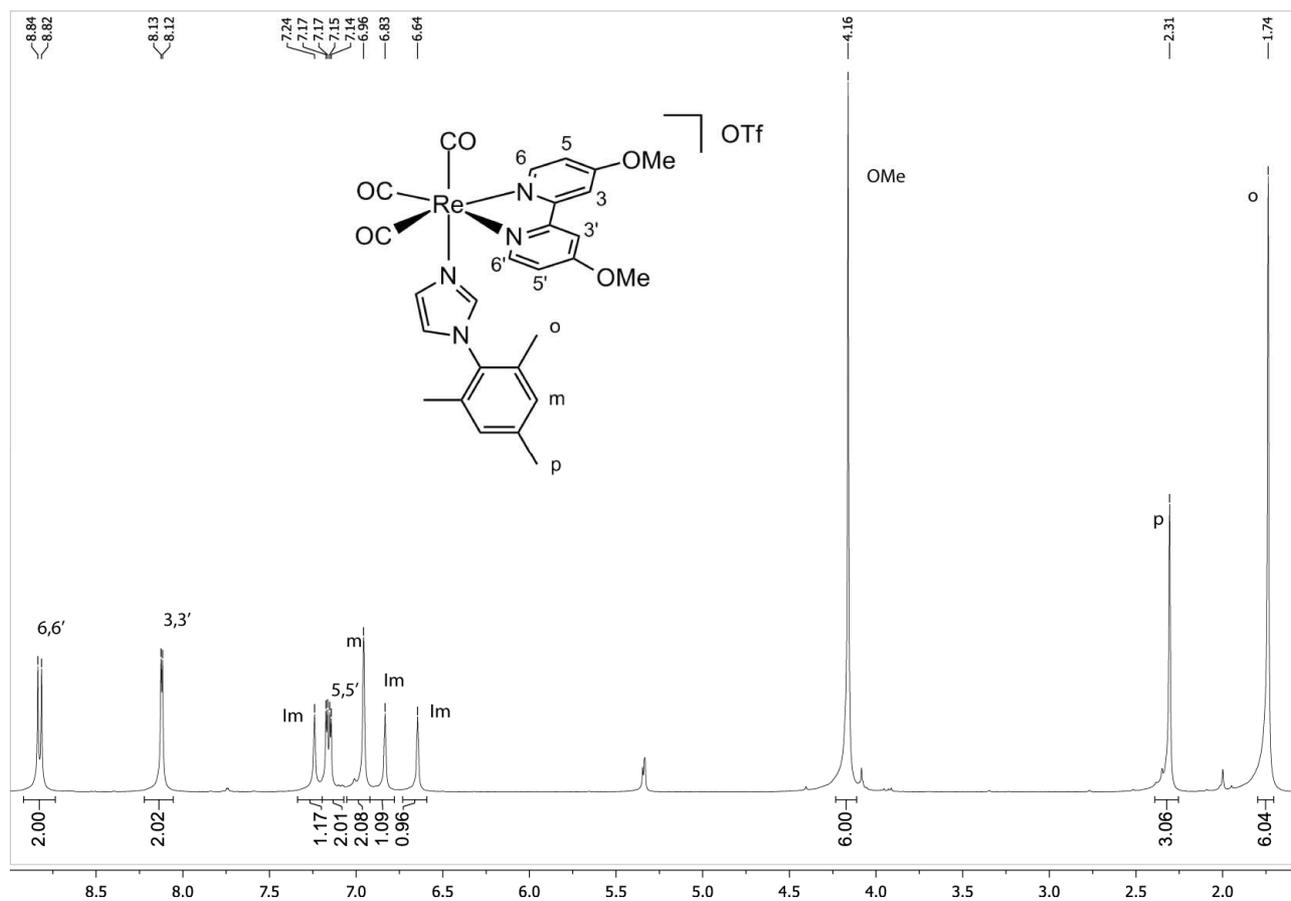


Figura 3 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **5**

Los espectros de ^{13}C RMN de los compuestos **4-7** son consistentes con la geometría propuesta, observándose además de las señales correspondientes al ligando imidazol, dos señales para los CO, una de doble intensidad que la otra, y las señales correspondientes a un ligando bipy- R_2 simétrico.

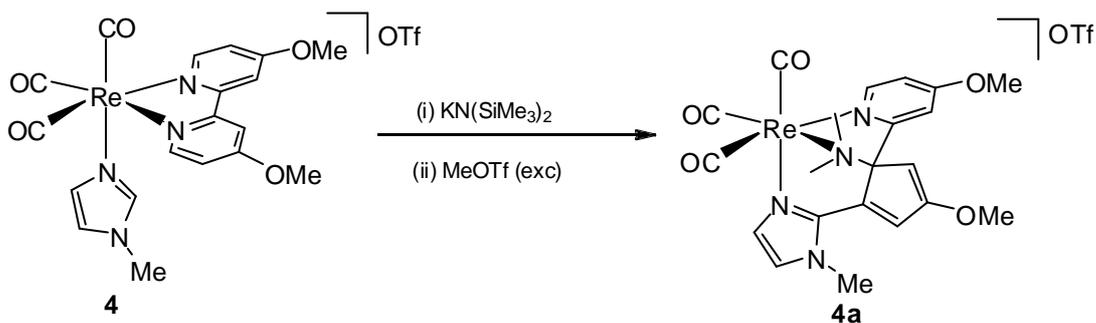
4. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**4**). Síntesis de **4a**.

La adición de un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a una disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**4**) en THF a baja temperatura, origina un

llamativo cambio de color, de amarillo a rojo intenso, y el seguimiento de la reacción por espectroscopía IR en la zona de carbonilos muestra que la reacción tiene lugar de forma prácticamente instantánea. Así, en el espectro de IR de la disolución resultante, se observa que el patrón correspondiente a un fragmento *fac*-tricarbonílico se mantiene, pero las bandas ν_{CO} aparecen a frecuencias considerablemente menores (pasando de 2025, 1915 cm^{-1} a 2004, 1884 cm^{-1}), lo que resulta coherente con la formación de un complejo neutro.

El producto de esta reacción resultó ser demasiado inestable para poder ser aislado, por lo que decidimos hacerlo reaccionar *in situ* con un electrófilo para intentar obtener un producto más estable.

La adición de un exceso de MeOTf al crudo de reacción origina progresivamente un cambio en el color de la disolución, que pasa de rojo a amarillo, y la variación hacia frecuencias más altas de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR (2032, 1925 cm^{-1}), como es de esperar al reaccionar con un sustrato electrófilo. Teniendo en cuenta las condiciones de reacción, los resultados previamente obtenidos por nuestro grupo de investigación para el compuesto análogo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$, y en base a datos espectroscópicos en disolución, podemos proponer que esta reacción da lugar a la formación del compuesto **4a** (Esquema 12).



Esquema 12 Síntesis del compuesto 4a

El espectro de ^1H RMN de **4a** presenta un patrón de señales que indica que el complejo ya no posee un plano de simetría y que se ha producido la desprotonación del ligando N-MeIm, observándose sólo dos grupos CH (a 7.45 y 7.20 ppm). Por otra parte, las señales de los hidrógenos 1, 2 y 3 (ver figura 4) se observan en la zona correspondiente a los hidrógenos aromáticos (8.58, 6.95 y 7.10 ppm respectivamente), con las multiplicidades típicas para un anillo piridínico con un sustituyente en posición *para*, mientras que el espectro muestra claramente que el otro anillo piridínico ha perdido su naturaleza heteroaromática como consecuencia de la reacción. Así, las señales correspondientes a los hidrógenos 4 y 5 aparecen a desplazamientos químicos más bajos (5.58 y 6.83 ppm), lo que indica la desaromatización de este anillo piridínico. La presencia de dos señales diferentes para los grupos OMe a 4.04 y 3.95 ppm concuerda con la asimetría del complejo. Por último, se observan tres singuletes a 3.85, 3.31 y 2.76 ppm que corresponden a tres hidrógenos cada uno que permiten proponer, por tanto, la reacción de doble metilación mostrada en el esquema 12. En la figura 4 se muestra el espectro de ^1H RMN del compuesto **5a** en CD_2Cl_2 y la asignación de las señales según la estructura propuesta.

El espectro de ^{13}C es también consistente con la estructura propuesta, ya que en él aparecen tres señales para los ligandos CO y señales que se pueden asignar al anillo

piridínico intacto y al que ha sufrido la ruptura del enlace C-N.

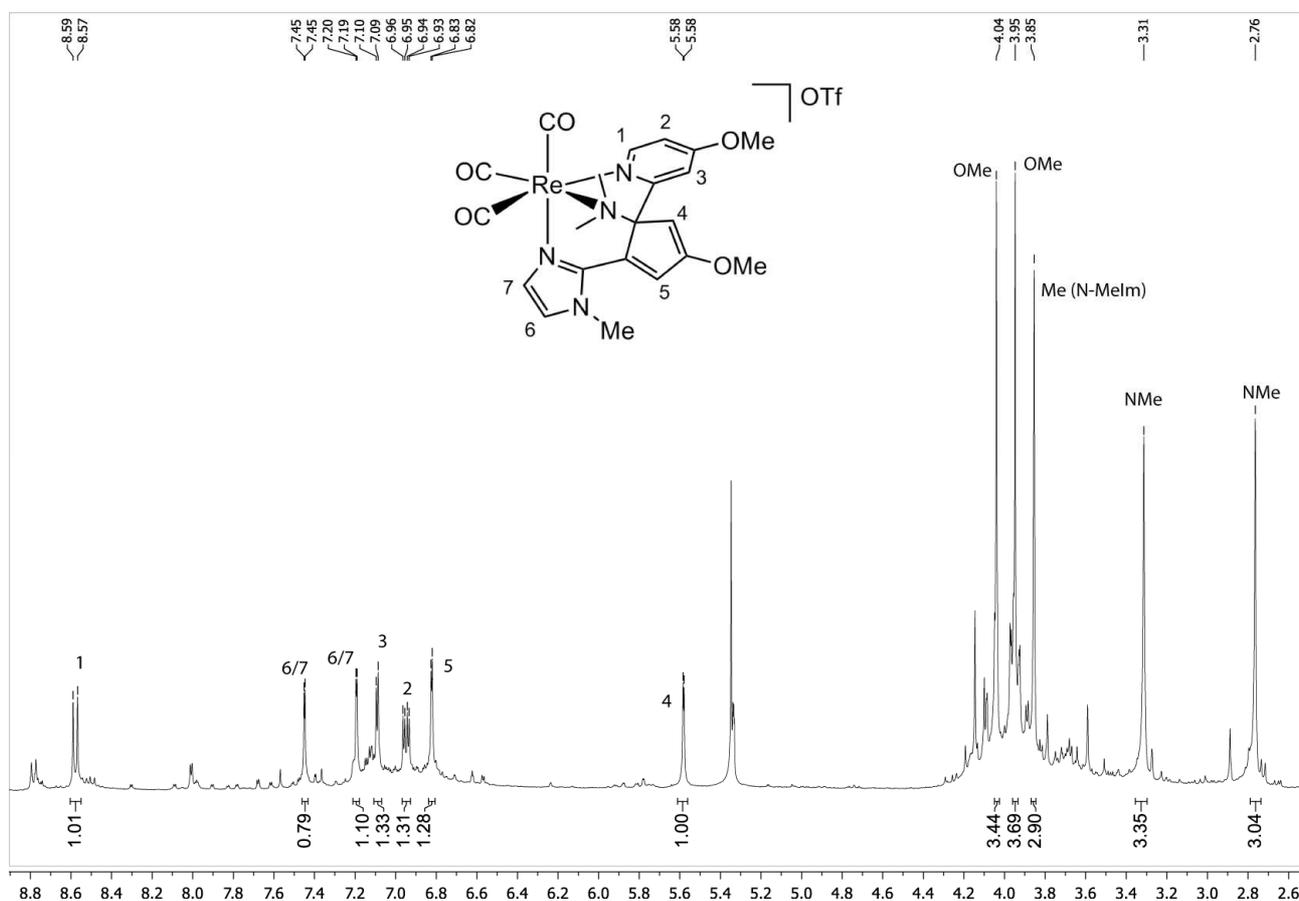


Figura 4 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **4a**

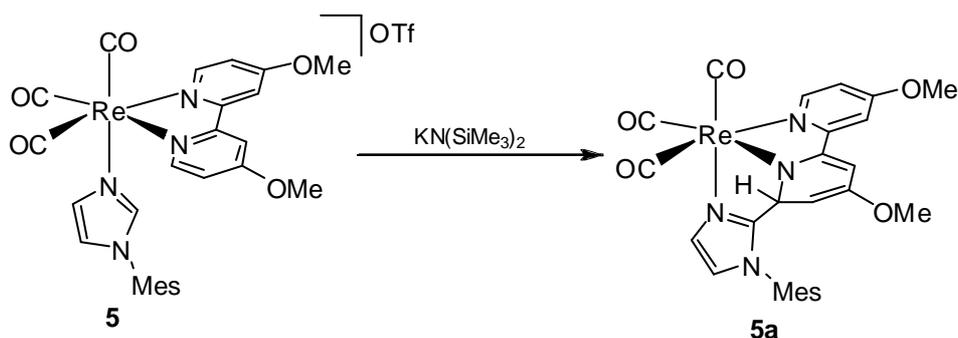
Aunque no hemos realizado estudios mecanísticos la formación de la especie **4a** podría tener lugar mediante la desprotonación del grupo CH central del ligando N-metilimidazol y su posterior ataque nucleófilo al carbono 6' del ligando bipyridina. La posterior adición de MeOTf provocaría en un primer paso la metilación del átomo de nitrógeno del anillo desaromatizado. A continuación, la segunda metilación sobre el mismo átomo daría lugar a una reorganización del anillo que conduciría a la extrusión de dicho átomo de nitrógeno, generándose así el compuesto **4a**. Este mecanismo es el mismo que se ha propuesto para el precedente de esta reacción con el complejo

$[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$, que ha sido caracterizado espectroscópicamente en disolución y mediante difracción de rayos X de monocristal en estado sólido.¹⁶ La síntesis del compuesto **4a** constituye un nuevo ejemplo que añadir a los pocos conocidos de apertura de un anillo piridínico mediada por un metal de transición en condiciones suaves de reacción.

5. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (5**) frente a una base fuerte. Síntesis de **5a**.**

Dado que el producto de desprotonación del compuesto **4** mostró una inestabilidad muy elevada, impidiendo su aislamiento y caracterización, llevamos a cabo la misma reacción con el compuesto **5**, el cual contiene un ligando N-mesitilimidazol que podría originar especies algo más estables, debido a una combinación de efectos estéricos (es más voluminoso) y electrónicos (al ser el sustituyente un anillo aromático en lugar de un alquilo, la especie neutra generada por la desprotonación estará algo más estabilizada). Este efecto ha sido previamente encontrado para los complejos análogos con 2,2'-bipiridina (ver referencia 16).

La reacción de una disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{OMe})_2)(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**5**) en THF con un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a baja temperatura, produce inmediatamente un cambio de color, de amarillo a rojo, y el seguimiento de la reacción por espectroscopía IR en la zona de carbonilos muestra un descenso de la frecuencia de las bandas ν_{CO} , de 2027, 1918 cm^{-1} a 2005, 1890 cm^{-1} (Esquema 13).



Esquema 13 Síntesis del compuesto 5a

La estabilidad de la especie neutra así formada, **5a**, resultó ser suficiente para permitir el registro de su espectro de ^1H RMN en disolución.

En dicho espectro, representado en la figura 5, se aprecia en primer lugar la asimetría de la molécula, observándose una señal para cada hidrógeno del ligando bipyridina, y dos señales diferentes para los grupos metoxi de la misma. Por otra parte, tres de los hidrógenos de la bipy-(OMe)₂ aparecen a campos demasiado altos para tratarse de hidrógenos aromáticos (a 3.46, 5.24 y 5.35 ppm*) lo que permite proponer una desaromatización de uno de los anillos de la bipy. Ésta es consecuencia del acoplamiento entre uno de los carbonos *orto* de la bipy y el carbono central del imidazol (para el que, como resultado de la desprotonación, sólo se observan dos señales a 7.13 y 6.76 ppm, parcialmente solapados con las señales de los grupos CH del anillo piridínico no desaromatizado), como se muestra en el esquema 13.

*. La asignación de esta señal a 5.35 ppm superpuesta con el pico residual del disolvente se pudo realizar mediante el espectro COSY, dado que en él se encuentra una fuerte correlación entre esta señal y las otras dos asignadas a los hidrógenos de ese mismo anillo. Este espectro se muestra en la figura 6.

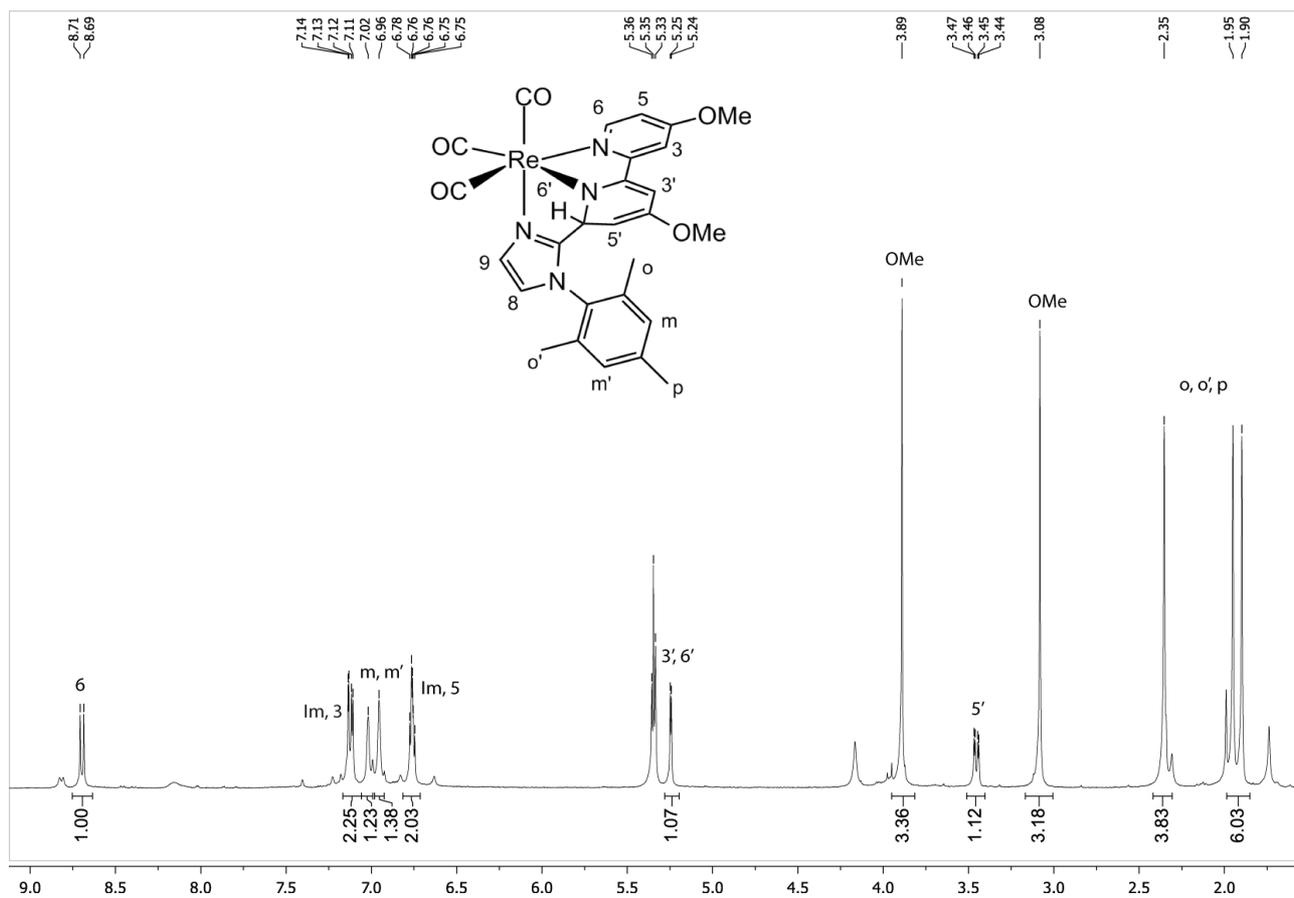


Figura 5 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **5a**

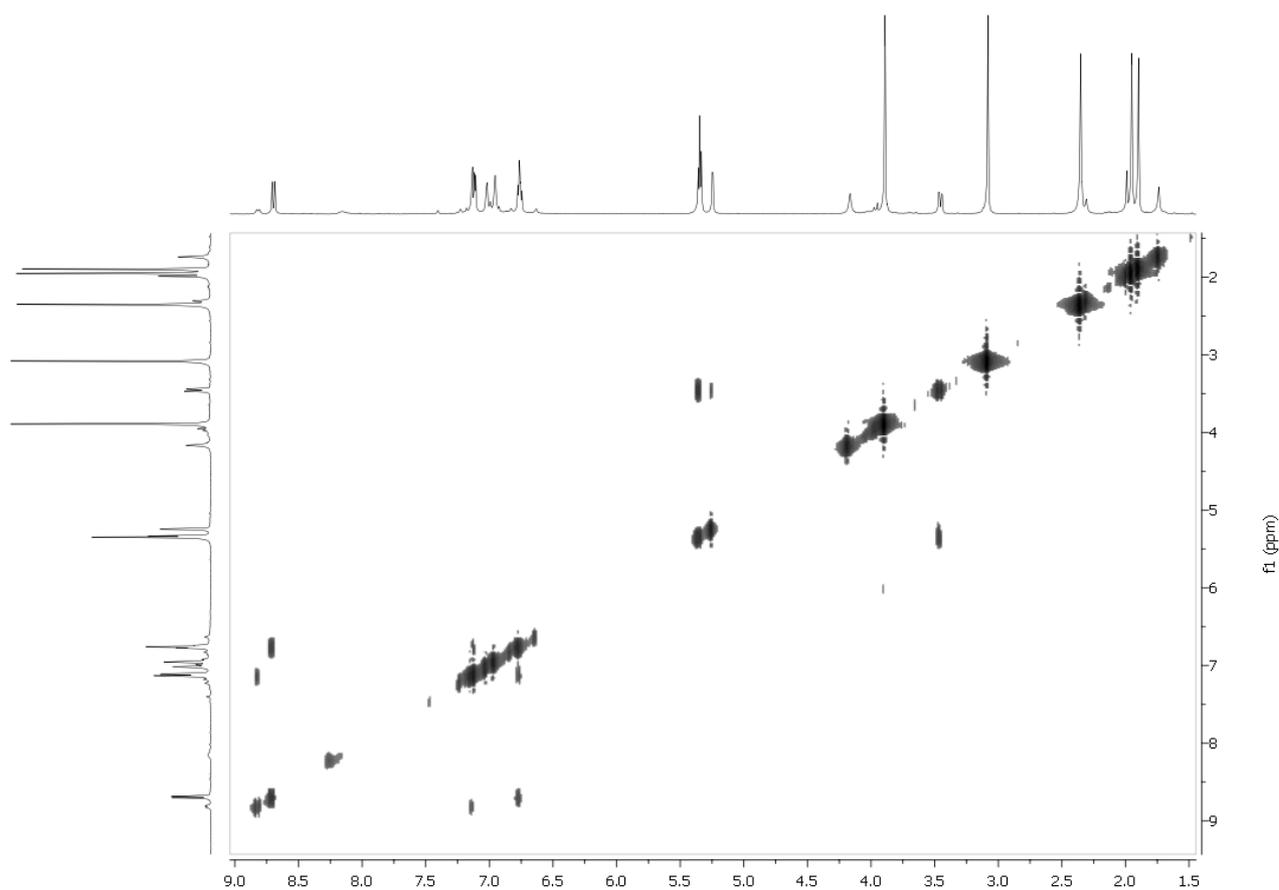
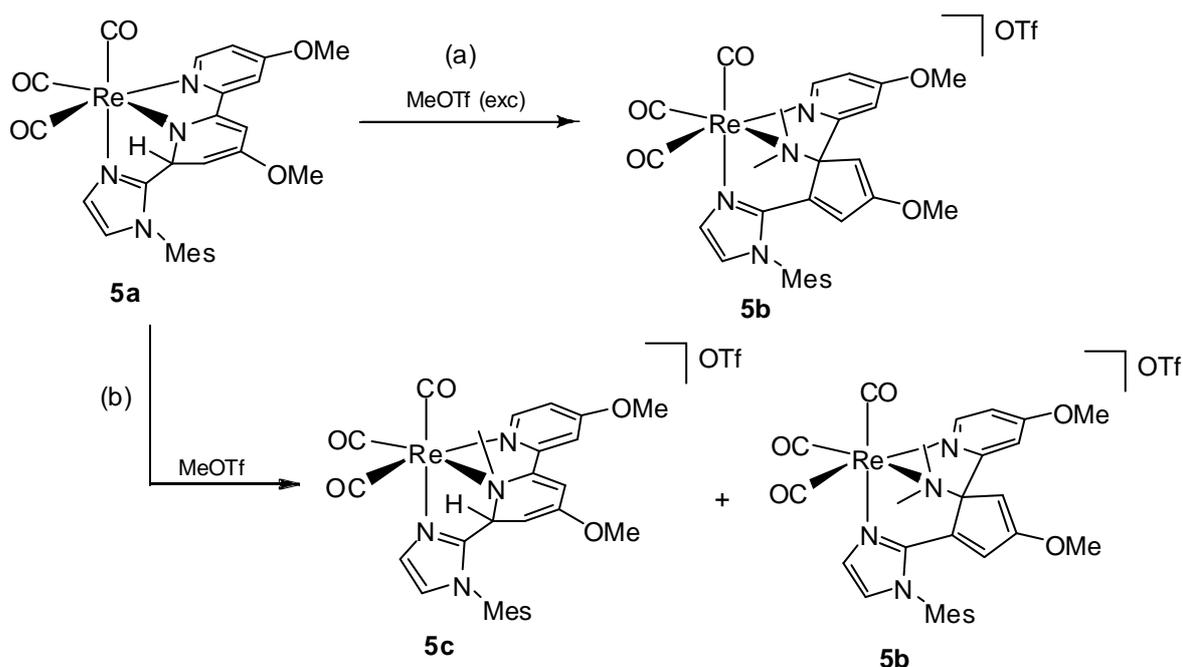


Figura 6 Espectro COSY del compuesto **5a**

6. Reacción del compuesto **5a** con MeOTf. Síntesis de **5b** y **5c**.

La adición del doble de la cantidad equimolar de MeOTf a una disolución del compuesto **5a** en CH₂Cl₂ da lugar, al cabo de 30 minutos a temperatura ambiente, a la formación del producto de doble metilación **5b** (Esquema 14a).



Esquema 14 Reactividad del compuesto **5a** con MeOTf

La formación de este nuevo compuesto catiónico se ve reflejada en el espectro de IR, en el que se observa un aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} (de 2005, 1890 cm^{-1} a 2032, 1923 cm^{-1}).

El espectro de ^1H RMN del compuesto **5b** (figura 7) es similar al observado para el derivado análogo **4a**, comentado anteriormente, y consistente por tanto con el producto resultante de la ruptura de un enlace C-N de un anillo piridínico.

En este caso el empleo del ligando N-mesitilimidazol, si bien permite la caracterización de la especie neutra, **5a**, resultante de la desprotonación, no inhibe la reacción de apertura piridínica como ocurría con los complejos con 2,2'-bipiridina.¹⁶ Se puede proponer que el empleo de la 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina hace que el complejo metálico sea más rico en densidad electrónica, de manera que el carbeniato generado por la desprotonación va a ser más nucleófilo que en caso de los complejos con 2,2'-bipiridina.²¹

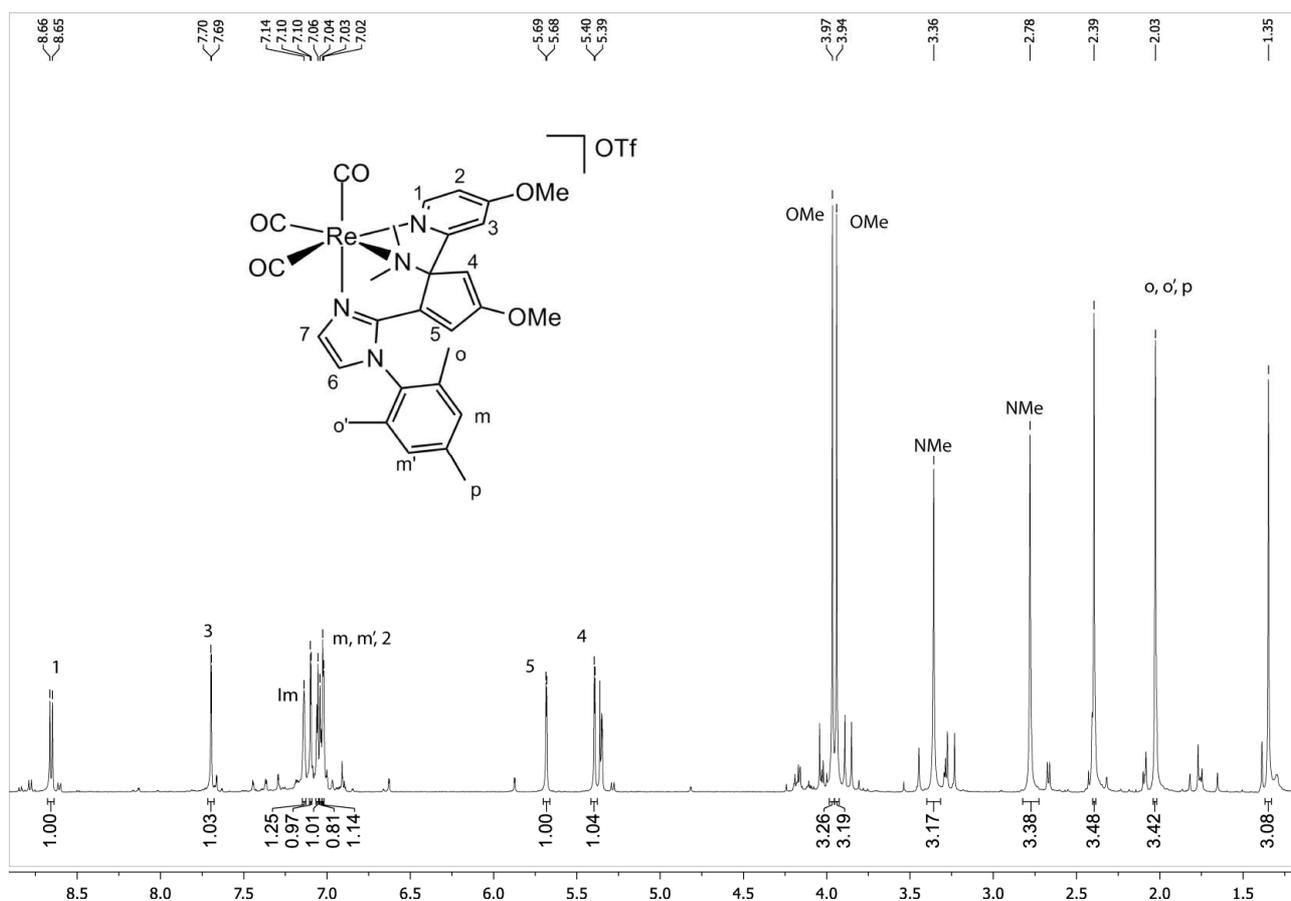


Figura 7 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **5b**

Cuando la reacción de metilación del complejo **5a** se lleva a cabo con la cantidad estequiométrica de MeOTf, el espectro de IR de la disolución resultante muestra igualmente un aumento de la frecuencia de las bandas correspondientes a los carbonilos de 2005, 1890 cm^{-1} a 2032, 1923 cm^{-1} . Sin embargo el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 corresponde a una mezcla de dos compuestos metálicos, uno de los cuales es el compuesto de doble metilación **5b**, cuya formación acabamos de comentar. En el espectro de ^1H RMN se observan además las señales correspondientes a un compuesto con una bipyridina desaromatizada y monometilado, **5c** (ver esquema 14b). Se observan así tres señales a 4.20, 5.29 y 6.62 ppm que integran por un átomo de hidrógeno cada

una y que asignamos al grupo piridina desaromatizado, y un singulete a 3.45 ppm que corresponde al CH₃ del nitrógeno de la bipy. Se observan además las señales correspondientes al otro anillo piridínico (a 8.79, 7.30 y 7.10 ppm), los dos grupos metoxi (a 3.27, 2.23 ppm) y las señales correspondientes al N-Mesilimidazol desprotonado. El compuesto **5c** es análogo al obtenido al hacer reaccionar el compuesto [Re(CO)₃(bipy)(N-MesIm)]OTf con KN(SiMe₃)₂, y a continuación con un equivalente de MeOTf.¹⁶

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de la mezcla de reacción (**5b** y **5c**) en CH₂Cl₂ a -20°C dio lugar a la formación de cristales de color amarillo, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Los resultados mostraron que la especie cristalizada era el producto de monometilación, mostrándose una representación gráfica del catión presente en la estructura en la Figura 8 y en la Tabla 1 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

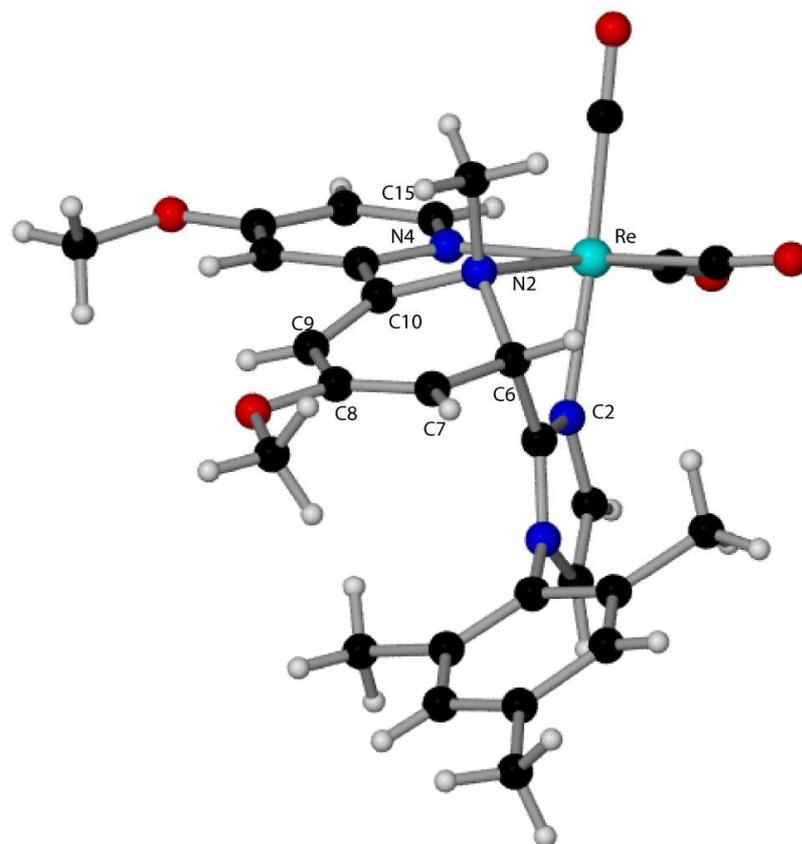


Figura 8 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **5c**

Distancias de enlace (Å)			
Re(01)-C(20)	1.902(9)	N(2)-C(10)	1.479(9)
Re(01)-C(21)	1.907(11)	N(2)-C(6)	1.532(9)
Re(01)-C(22)	1.928(10)	C(7)-C(6)	1.510(10)
Re(01)-N(4)	2.161(8)	C(7)-C(8)	1.337(11)
Re(01)-N(1)	2.182(6)	C(9)-C(8)	1.458(10)
Re(01)-N(2)	2.257(6)	C(9)-C(10)	1.348(10)
C(2)-C(6)	1.492(11)		

Ángulos de enlace (°)			
C(10)-N(2)-C(1)	109.6(6)	C(7)-C(6)-N(2)	111.8(6)
C(10)-N(2)-C(6)	108.4(5)	N(4)-C(15)-C(14)	123.8(8)
C(1)-N(2)-C(6)	109.9(5)	C(15)-N(4)-C(11)	116.8(7)
C(10)-N(2)-Re(01)	108.8(4)	C(15)-N(4)-Re(01)	123.8(6)
C(2)-C(6)-C(7)	114.7(6)	C(11)-N(4)-Re(01)	119.3(6)
C(2)-C(6)-N(2)	104.0(6)		

Tabla 1 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **5c**

Como se observa en la Figura 8 el complejo catiónico presente en **5c** está constituido por un fragmento *fac*-{Re(CO)₃} al que se encuentran coordinado un ligando tridentado quelato, resultante del acoplamiento entre el ligando imidazol y el ligando bipyridina. Este acoplamiento ha tenido lugar mediante la desprotonación del carbono central del imidazol y su posterior ataque nucleófilo a la posición *orto* de un anillo de la bipyridina. La metilación tiene lugar sobre el átomo de nitrógeno del anillo piridínico desaromatizado, N2, de manera que la estructura en estado sólido coincide con la deducida a partir de los datos espectroscópicos en disolución.

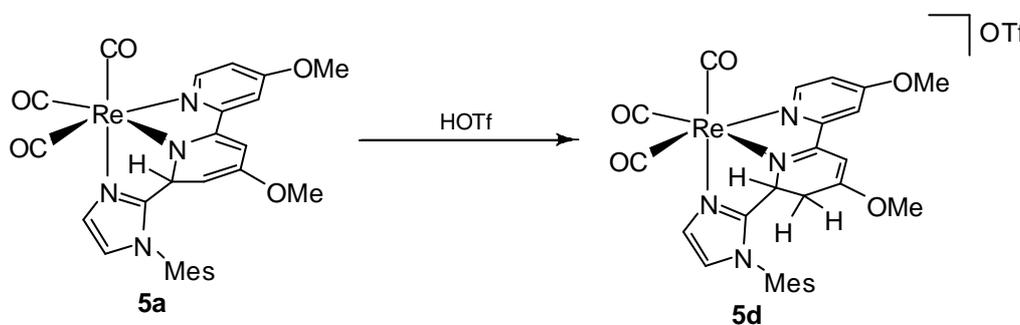
En la estructura del catión queda patente la desaromatización de la bipyridina, ya que los ángulos en torno a N2 y C6 muestran una geometría aproximadamente tetraédrica de los mismos, a diferencia de los átomos N4 y C15, situados en el anillo no desaromatizado, que mantienen una geometría sp². Asimismo, las distancias N2-C6 (de 1.532(9) Å), N2-C10 (de 1.479(9) Å) y C6-C7 (de 1.510(10) Å) son características de enlaces sencillos C-N y C-C respectivamente, mientras que la distancia C7-C8 (de 1.337(11) Å) es típica de un enlace doble. La distancia Re-N2, de 2.257(6) Å, es consistente con un ligando de tipo amino como consecuencia de la metilación, pasando de una configuración sp² a una sp³. La distancia C2-C6, de 1.492(11) Å, típica de un enlace sencillo C-C, confirma el acoplamiento entre el ligando imidazol y el anillo de la

bipiridina.

A la vista de estos resultados se comprueba que, a pesar de que el ligando bipiridina tiene sustituyentes fuertemente dadores que hacen que tanto los anillos aromáticos como el centro metálico tengan mayor densidad electrónica que en el caso de la bipy,²¹ el patrón de reactividad se mantiene, teniendo lugar igualmente la desprotonación del CH central del imidazol y el ataque nucleófilo al anillo piridínico, conduciendo finalmente al producto de acoplamiento C-C y desaromatización.

7. Reacción de 5a con HOTf. Síntesis de 5d.

La adición de la cantidad estequiométrica de ácido triflico a una disolución del compuesto **5a** en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente origina un cambio de color, de rojo a amarillo, y al cabo de 30 minutos a la formación del compuesto **5d** como único producto de reacción (Esquema 15).



Esquema 15 Síntesis del compuesto 5d

El seguimiento de la reacción se llevó a cabo, al igual que en las reacciones descritas hasta ahora, mediante espectroscopía IR en disolución, observando un aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} (de 2005, 1887 cm⁻¹ a 2028, 1921 cm⁻¹), como consecuencia de la reacción con el electrófilo.

El compuesto catiónico **5d** se caracterizó espectroscópicamente en disolución y mediante difracción de rayos X de monocristal en estado sólido. En la figura 9 se muestra una representación gráfica del catión y en la Tabla 2 se recogen las distancias y ángulos más significativos de la estructura cristalina.

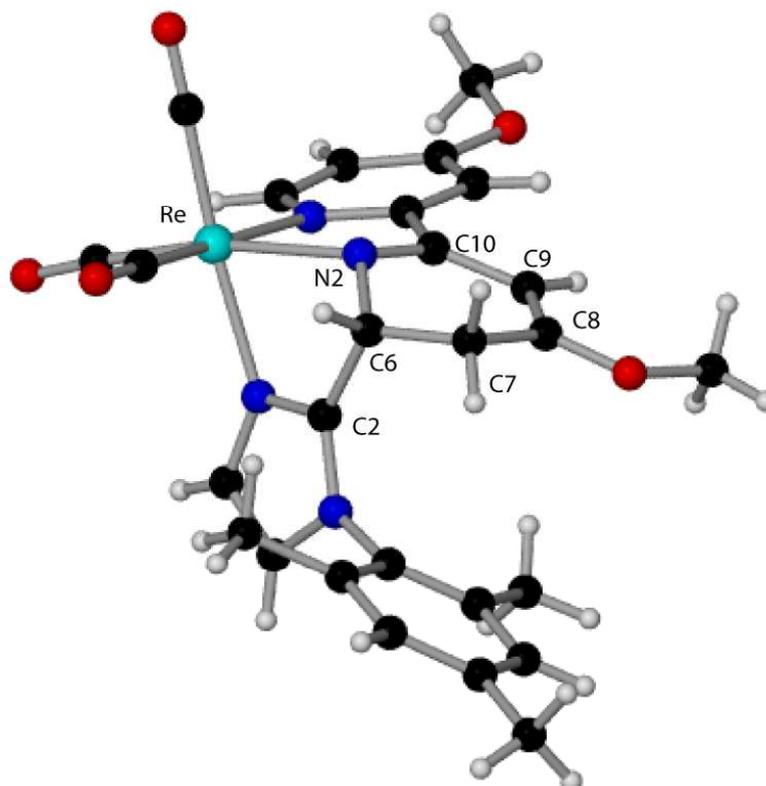


Figura 9 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **5d**

Distancias de enlace (Å)			
Re(01)-C(19)	1.912(6)	N(2)-C(10)	1.308(6)
Re(01)-C(18)	1.923(5)	N(2)-C(6)	1.489(6)
Re(01)-C(20)	1.940(6)	C(7)-C(6)	1.516(6)
Re(01)-N(2)	2.148(4)	C(7)-C(8)	1.491(6)
Re(01)-N(4)	2.193(4)	C(9)-C(8)	1.348(7)
Re(01)-N(1)	2.202(4)	C(9)-C(10)	1.433(6)
C(6)-C(2)	1.526(6)		

Ángulos de enlace (°)			
C(10)-N(2)-C(6)	115.9(4)	C(7)-C(6)-C(2)	118.2(4)
C(10)-N(2)-Re(01)	119.8(3)	C(8)-C(7)-C(6)	111.6(4)
C(6)-N(2)-Re(01)	111.4(3)	N(4)-C(15)-C(14)	123.0(5)
N(2)-C(6)-C(7)	114.0(4)	C(13)-C(14)-C(15)	118.3(4)
N(2)-C(6)-C(2)	99.3(3)		

Tabla 2 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **5d**

En la estructura mostrada en la figura 9 se puede observar que, efectivamente, se ha producido el acoplamiento entre el C2 del imidazol y uno de los carbonos *orto* de la bipy, siendo la distancia C2-C6, de 1.526(6) Å, típica de un enlace sencillo. Como consecuencia la 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina resulta desaromatizada en uno de sus anillos, tal y como evidencian las distancias y ángulos de enlace en torno al carbono C6. No obstante, lo más sorprendente de esta estructura es que la protonación por la reacción con el HOTf tiene lugar sobre el átomo de carbono C7, contiguo al que ha experimentado el ataque nucleófilo (C6), dando lugar a la formación de un grupo CH₂, y no sobre el átomo de nitrógeno del mismo anillo (N2) como ocurría en la reacción con MeOTf para formar el compuesto **5c** y en los resultados previos con 2,2'-bipiridina. Esto se ve reflejado en las distancias de enlace C6-C7, de 1.516(6) Å, y C7-C8, de 1.491(6) Å, que corresponden claramente a enlaces sencillos C-C, mientras que las distancias C8-C9, de 1.348(7) Å, y N2-C10, de 1.308(6) Å, son típicas de enlaces dobles C-C y C-N respectivamente.

Los datos de RMN en disolución del compuesto **5d** son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. El espectro de ¹H RMN (figura 10) muestra claramente la desaromatización y consecuente asimetría de la bipiridina. En él se ven tres señales, a 8.84, 7.94 y 7.20 ppm, que integran cada una de ellas por un hidrógeno y que se asignan a los hidrógenos del anillo piridínico no desaromatizado. Para el anillo

desaromatizado se observa una señal a 6.27 ppm que asignamos al hidrógeno 3', una señal a 5.70 ppm para el CH del carbono que ha sufrido el ataque nucleófilo ($H_{6'}$) y dos multipletes a 3.07 y 1.99 ppm para el grupo CH_2 . Se aprecian también dos señales distintas para los dos grupos metoxi, a 4.17 y 4.02 ppm y dos señales a 7.34 y 7.01 ppm correspondientes a los dos grupos CH del imidazol acoplado. Como cabe esperar se observan también las señales correspondientes a un sustituyente mesitilo sin ningún elemento de simetría.

La asignación de las señales del espectro de 1H RMN de **5d** se llevó a cabo basándonos en el espectro COSY del mismo (figura 11), que muestra claramente la correlación entre las señales a 5.70, 3.07 y 1.99 ppm, que se asignan a los hidrógenos unidos a los carbonos 6' y 5' respectivamente.

El espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **5d** es consistente con la geometría encontrada, mostrando tres señales para los ligandos CO y señales claramente diferenciadas para los dos anillos de la biperidina.

Un experimento DEPT 135 confirmó la asignación del carbono 5' como grupo CH_2 al aparecer su señal en antifase al resto.

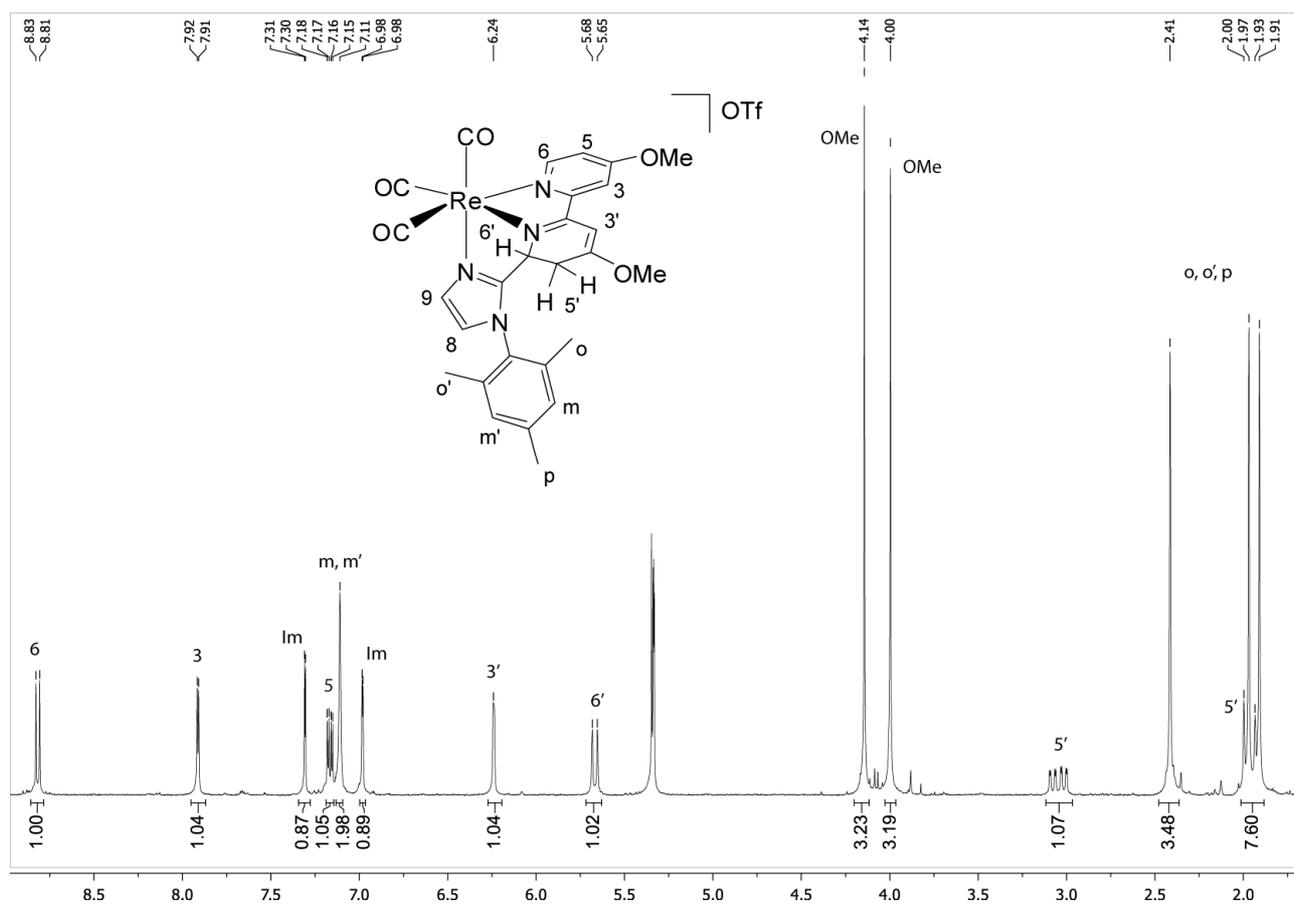


Figura 10 Espectro de ^1H RMN del compuesto **5d**

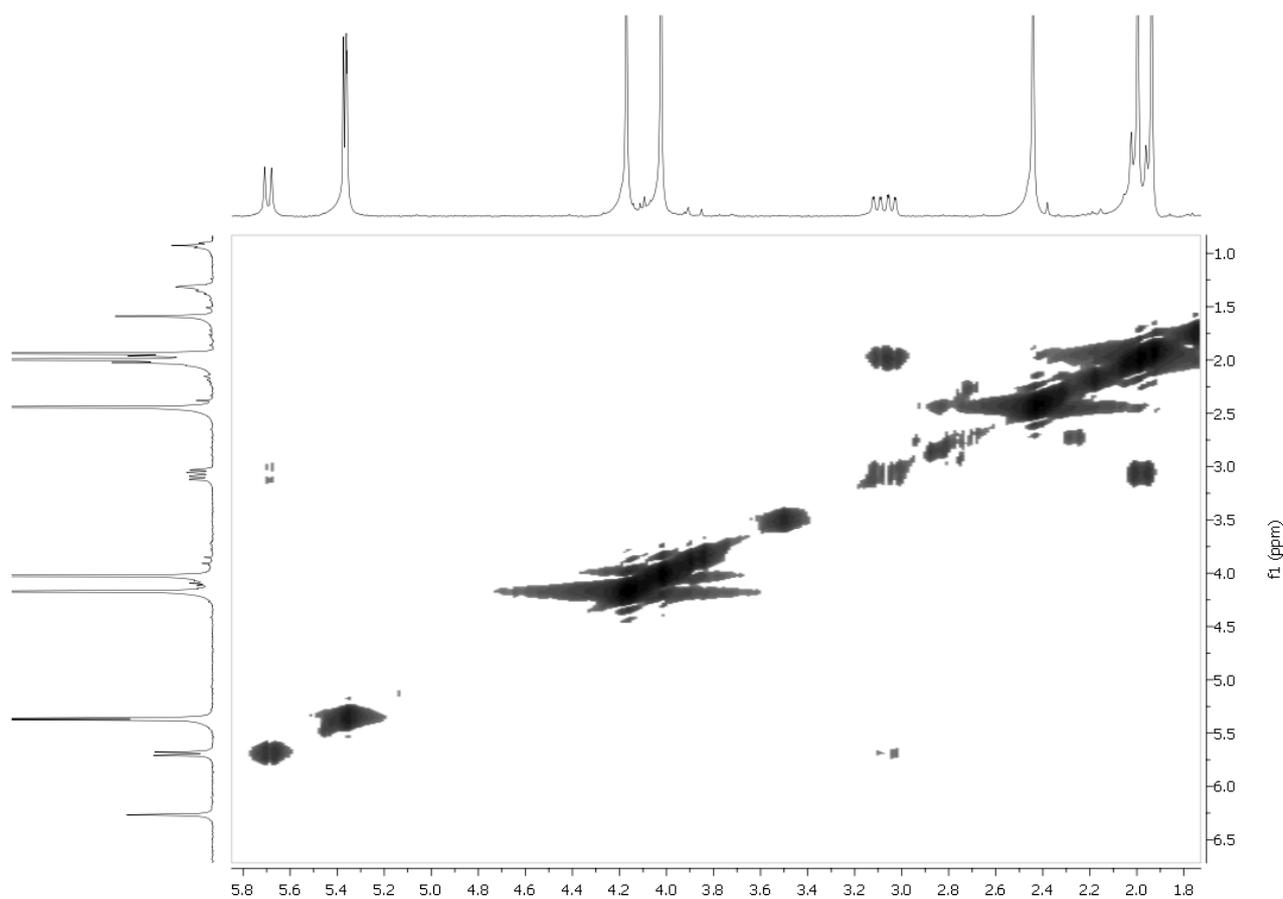
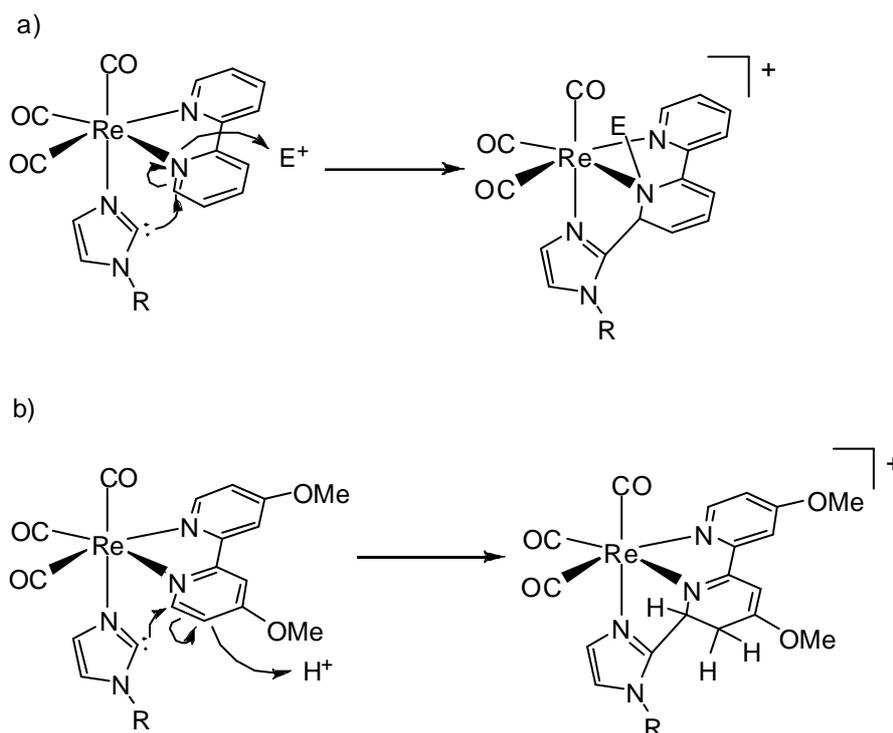


Figura 11 Espectro COSY del compuesto **5d**

La reactividad del compuesto **5a** con ácido tríflico contrasta con la encontrada por nuestro grupo de investigación hasta el momento, en la que el acoplamiento entre el carbono central del imidazol y uno de los carbonos *orto* de la bipy originaba la desaromatización de esta última. Como consecuencia el átomo de nitrógeno imínico del anillo piridínico desaromatizado pasaba a ser un amiduro, y por tanto el que reaccionaba con los electrófilos (Esquema 16a). Dado que se trata de resultados muy recientes, no disponemos aún de estudios mecanísticos para explicar la reactividad en el caso de la 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina, pero podría proponerse que la presencia del grupo metoxi estabilice la deslocalización de la densidad electrónica del anillo hacia el átomo de carbono contiguo y que sea éste, en lugar del nitrógeno, el que reaccione con el ácido

(Esquema 16b).

**Esquema 16** Reactividad de los complejos $[Re(CO)_3(N-N)(N-RIm)]$ frente a electrófilos

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos empleando 4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina en lugar de 2,2'-bipiridina en el estudio de la reactividad de los compuestos $[Re(CO)_3(bipy)(N-RIm)]OTf$ frente a bases fuertes, parece claro que la estructura electrónica de la diimina afecta notablemente a la reactividad de estas especies.* En principio podríamos pensar que la presencia de dos grupos metoxi, que aumentan considerablemente la densidad electrónica de los anillos, en las posiciones 4,4' de la bipy podrían inhibir el ataque nucleófilo por parte del imidazol desprotonado sobre uno de los anillos piridínicos (ahora mucho más ricos electrónicamente) y forzar así la formación de un complejo imidazol-2-ilo, o el ataque sobre un ligando carbonilo en disposición *cis*. Sin embargo, ésto, lejos de ser así, parece indicar que se aumenta muy

*. Recientemente T. R. Cundari y colaboradores han publicado un estudio teórico sobre la influencia de sustituyentes en las posiciones 4,4' de ligandos 2,2'-bipiridina en la reactividad de los complejos de fórmula *cis*- $[Rh(Me)X(bipy-R_2)]$. Ver referencia 21.

notablemente la densidad electrónica del complejo metálico haciéndolo por tanto más reactivo una vez desprotonado.

Siguiendo este planteamiento nos pareció interesante extender estos estudios a otros ligandos 2,2'-bipiridina sustituidos en las posiciones 4,4', tanto con grupos más dadores electrónicamente (NMe_2), como electrón atractores (NO_2 , por ejemplo) y evaluar el efecto de los mismos sobre la reactividad de los complejos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy-R}_2)(\text{N-R'Im})]\text{OTf}$. En las secciones siguientes se describen brevemente los resultados preliminares obtenidos al emplear la 4,4'-bis(N,N-dimetilamino)-2,2'-bipiridina.

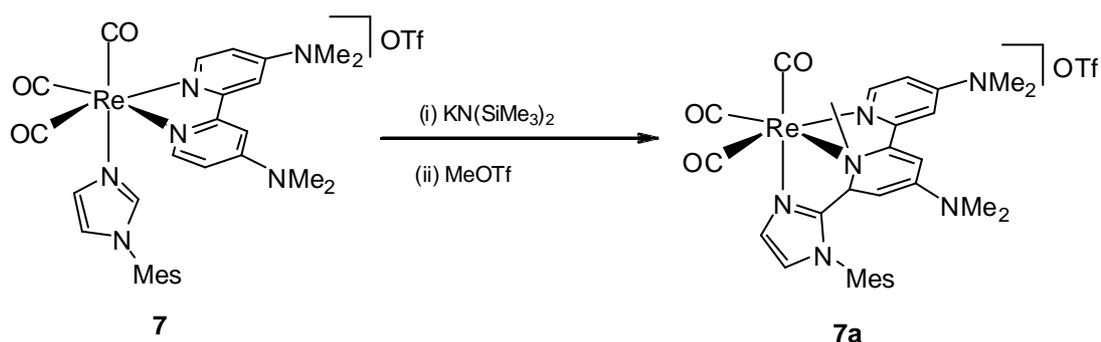
8. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (6).

Resultados preliminares de la reacción de desprotonación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (6) muestran la formación de una especie de color rojo oscuro, con bandas ν_{CO} en el espectro de IR consistentes con la formación de un derivado neutro *fac*-tricarbonílico (a 2001, 1883 cm^{-1}). Sin embargo, el producto resultante ha resultado ser muy inestable, de manera que hasta el momento no ha podido ser aislado ni caracterizado en disolución.

9. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (7).

En un intento de obtener productos algo más estables llevamos a cabo el estudio de la reactividad frente a la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ del compuesto análogo con un ligando N-Mesitilimidazol 7. La reacción del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (7) con la cantidad equimolar de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF a baja temperatura dio lugar a un cambio de color instantáneo de amarillo a rojo, junto a la disminución de la frecuencia

de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR, de 2019, 1907 cm^{-1} a 2000, 1883 cm^{-1} . Como hemos visto anteriormente que sucedía con los compuestos **4** y **6**, el producto de esta reacción resultó ser demasiado inestable para poder ser aislado, por lo que se hizo reaccionar *in situ* con MeOTf. Esto originó, como en casos anteriores un cambio de color progresivo, de rojo a amarillo, junto a un aumento de las frecuencias de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR, pasando a 2024, 1908 cm^{-1} .



Esquema 17 Síntesis del compuesto 7a

Los estudios que hemos realizado hasta el momento muestran que el resultado de esta reacción es una mezcla de varios productos, no habiendo podido aislar el compuesto **7a** puro. Al intentar purificar esta mezcla mediante cristalización fraccionada, la difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de la mezcla en CH_2Cl_2 a -20°C dio lugar a la formación de cristales del compuesto **7a** de color amarillo, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Una representación gráfica del catión presente en la estructura se muestra en la Figura 12 y en la Tabla 3 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

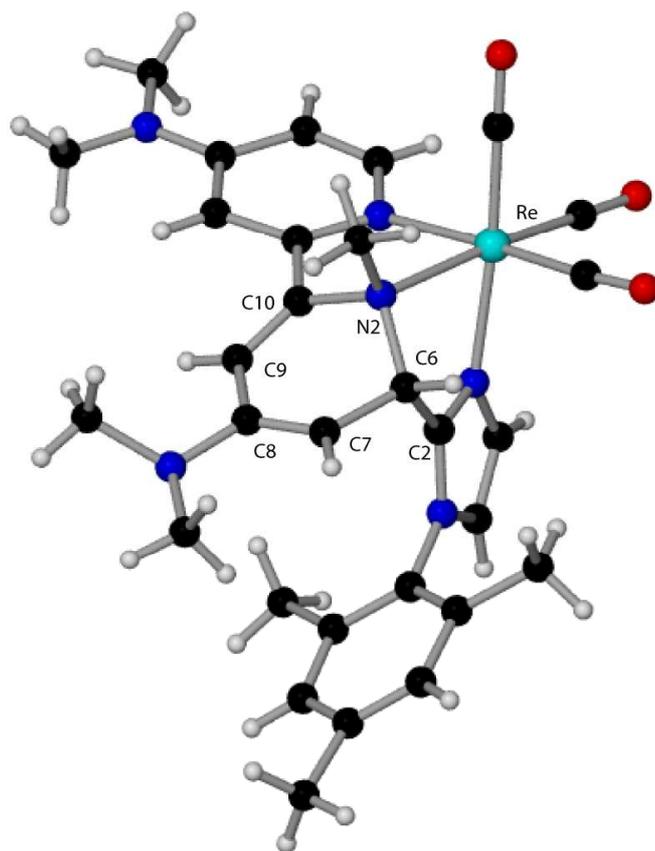


Figura 12 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **7a**

Distancias de enlace (Å)			
Re(1)-C(21)	1.911(13)	C(10)-N(2)	1.486(19)
Re(1)-C(22)	1.927(15)	N(2)-C(6)	1.537(14)
Re(1)-C(20)	1.937(19)	C(7)-C(6)	1.55(2)
Re(1)-N(4)	2.126(10)	C(7)-C(8)	1.30(2)
Re(1)-N(1)	2.194(10)	C(10)-C(9)	1.32(2)
Re(1)-N(2)	2.230(12)	C(8)-C(9)	1.459(17)
C(2)-C(6)	1.48(2)		

Ángulos de enlace (°)			
C(10)-N(2)-C(1)	106.0(11)	N(2)-C(6)-C(7)	109.7(10)
C(10)-N(2)-C(6)	107.8(9)	C(14)-C(15)-N(4)	125.7(16)
C(1)-N(2)-C(6)	110.0(10)	C(15)-N(4)-C(11)	114.5(12)
C(10)-N(2)-Re(1)	111.7(8)	C(15)-N(4)-Re(1)	125.4(11)
C(2)-C(6)-N(2)	103.8(9)	C(11)-N(4)-Re(1)	119.3(7)
C(2)-C(6)-C(7)	115.6(11)		

Tabla 3 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **7a**

La estructura del catión presente en el compuesto **7a** es muy similar a la encontrada para el compuesto **5c**. Está constituida por tanto por un fragmento *fac*-{Re(CO)₃} al que está coordinado un ligando tridentado quelato, que se ha formado como resultado del acoplamiento entre el carbono central del imidazol y el carbono *orto* de uno de los anillos de la bipy. Este acoplamiento se comprueba al observar la distancia C2-C6 (de 1.48(2) Å), que es típica de un enlace sencillo C-C. Al igual que en la estructura del compuesto **5c**, se aprecia la desaromatización de uno de los anillos de la bipy. Dicha desaromatización queda patente al observar que las distancias N2-C6 (de 1.537(14) Å), N2-C10 (de 1.486(19) Å) y C6-C7 (de 1.55(2) Å) son características de enlaces sencillos C-N y C-C respectivamente, mientras que las distancias C9-C10 (de 1.32(2) Å) y C7-C8 (de 1.30(2) Å) son típicas de enlaces dobles C-C. En la distancia Re-N2, más larga que las distancias a los otros átomos de nitrógeno (N1 y N4), se aprecia el cambio que ha tenido lugar, pasando de una configuración sp² a una sp³. Este cambio de hibridación se observa también en los entornos de los átomos N2 y C6, que muestran una geometría aproximadamente tetraédrica.

PARTE EXPERIMENTAL

Aspectos generales.

Condiciones generales de reacción.

Todas las reacciones que se describen en este apartado han sido efectuadas en atmósfera de nitrógeno, empleando matraces de Schlenk, líneas de vacío convencionales y agitación magnética. Todas las filtraciones se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, empleando tierra de diatomeas en columnas entre 15 y 40 cm de altura y 1-2 cm de diámetro, o con papel de filtro en el extremo de una cánula de acero a través de la cual se ha hecho pasar la disolución empleando presión de nitrógeno. El diclorometano ha sido destilado sobre CaH_2 , el tetrahidrofurano (THF) y el éter dietílico sobre Na/benzofenona y el hexano y el tolueno sobre Na. La destilación de los disolventes se ha llevado a cabo, en todos los casos, bajo atmósfera de nitrógeno. Todos los reactivos han sido obtenidos de fuentes comerciales, excepto los compuestos de partida $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$,²² $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bipy-OMe})]$ ²³ y N-MesIm,²⁴ que se han preparado de acuerdo con los métodos bibliográficos descritos.

Técnicas empleadas para la caracterización de compuestos.

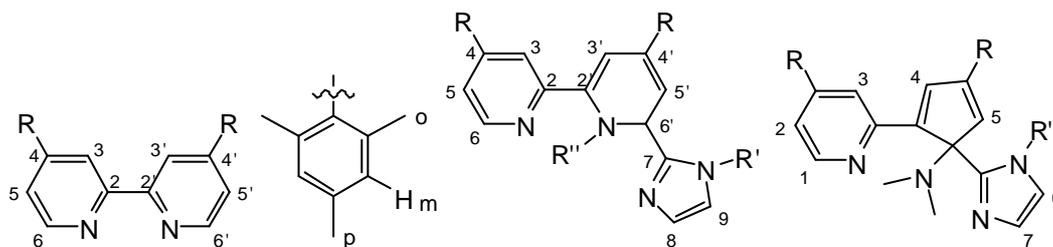
Espectroscopia de infrarrojo (IR).

Los espectros de infrarrojo han sido obtenidos en un espectrómetro Perkin Elmer FT1720-X con una resolución de 2 cm^{-1} , empleando celdas de CaF_2 de 0.1 mm de espesor y se ha restado en cada caso el espectro del disolvente puro correspondiente para descontar las bandas debidas al mismo.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

La resonancia magnética nuclear de ^1H y $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ ha sido obtenida en espectrómetros Bruker DPX-300, Bruker AV-400, Bruker AV-300 y Bruker NAV-400. En todos los casos se han empleado tubos de 5mm y la señal de deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. El disolvente empleado ha sido CD_2Cl_2 previamente desoxigenado y guardado protegido de la luz en tubos Young sobre tamices moleculares de 4 Å. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), tomando como referencia TMS (^1H y ^{13}C). Las constantes de acoplamiento (J) se muestran entre paréntesis, expresadas en hertzios (Hz). Los espectros de ^{13}C se obtuvieron con desacoplamiento total de protón y se expresan como $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ RMN.

Las notaciones empleadas para la asignación de señales en los espectros de ^1H y ^{13}C RMN han sido:

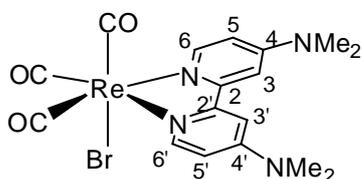


Estudios de difracción de rayos X.

La toma de datos de los compuestos determinados mediante difracción de rayos X de monocristal ha sido llevada a cabo por la Unidad de Difracción de Rayos X de Monocristal de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo. La resolución de las estructuras ha sido llevada a cabo por la Dra. Lucía Riera (CSIC-Universidad de Oviedo). Los datos cristalográficos se recogen en las tablas del Apéndice.

Síntesis de los compuestos incluidos en esta Memoria

Síntesis de $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{bipy}-(\text{NMe}_2)_2)]$ (**1**)



A una disolución de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (200 mg, 0.492 mmol) en tolueno (20 mL) se le añade 4,4'-bis(N,N'-dimetilamino)-2,2'-bipiridina (131 mg, 0.541 mmol). La mezcla se calienta a reflujo durante tres horas. Pasado este tiempo se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose el producto **1** como un sólido naranja que se lava con hexano (2x20 mL) y éter dietílico (2x15 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento

251 mg (86%)

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})

2016, 1906, 1889 (ν_{CO})

^1H RMN

δ 8.47 (d ($J=6.7$), 2H, $\text{H}_{6,6'}$), 7.18 (d ($J=2.6$), 2H, $\text{H}_{3,3'}$),

(CD_2Cl_2 , 300 MHz)

6.61 (dd ($J=6.7, 2.6$), 2H, $\text{H}_{5,5'}$), 3.18 (s, 12H, NMe_2)

^{13}C RMN

(Las señales de los ligandos CO no aparecen debido a la

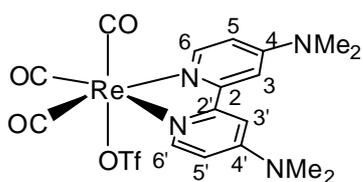
(CD_2Cl_2 , 300 MHz)

baja solubilidad del compuesto) δ 156.6, 155.3 ($\text{C}_{2,2'}$ y

$\text{C}_{4,4'}$), 152.3 ($\text{C}_{6,6'}$), 108.8 ($\text{C}_{5,5'}$), 104.5 ($\text{C}_{3,3'}$), 39.9

(NMe_2)

Síntesis de [Re(OTf)(CO)₃(bipy-(NMe₂)₂)] (2)



A una disolución de [ReBr(CO)₃(bipy-(NMe₂)₂)] (**1**) (200 mg, 0.337 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade AgOTf (104 mg, 0.405 mmol). La mezcla se agita durante dos horas a temperatura ambiente protegida de la luz y transcurrido ese tiempo se observa por IR que la reacción ha terminado. El crudo de reacción se filtra a través de tierra de diatomeas y se evapora el disolvente a vacío, obteniéndose el producto **2** como un sólido naranja que se lava con hexano (3x15 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento

172 mg (77%)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)

2027, 1921, 1901 (ν_{CO})

¹H RMN

δ 8.51 (d (J= 6.7), 2H, H_{6,6'}), 7.20 (d (J= 2.1), 2H, H_{3,3'}),

(CD₂Cl₂, 300 MHz)

6.60 (m, 2H, H_{5,5'}), 3.21 (s, 12H, NMe₂)

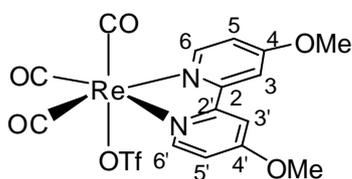
¹³C RMN

δ 197.3 (2CO), 193.8 (CO), 156.5, 155.2 (C_{2,2'} y C_{4,4'}),

(CD₂Cl₂, 300 MHz)

152.4 (C_{6,6'}), 108.3 (C_{5,5'}), 103.8 (C_{3,3'}), 39.5 (NMe₂)

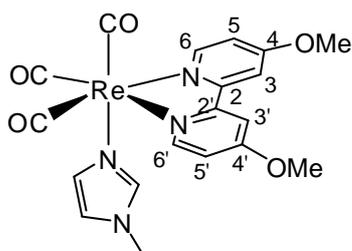
Síntesis de [Re(OTf)(CO)₃(bipy-(OMe)₂)] (3)



Se prepara análogamente a como se ha descrito para el compuesto **2**, partiendo de [ReBr(CO)₃(bipy-(OMe)₂)] (200 mg, 0.353 mmol) y de AgOTf (109mg, 0.424 mmol). El compuesto **3** se obtiene como un sólido amarillo.

<u>Rendimiento</u>	175 mg (78%)
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)	2033, 1930, 1909 (ν _{CO})
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 8.86 (d (J= 6.5), 2H, H _{6,6'}), 7.64 (d (J= 2.6), 2H, H _{3,3'}), 7.09 (dd (J= 6.5, 2.6), 2H, H _{5,5'}), 4.06 (s, 6H, OMe)
¹³C RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 196.6 (2CO), 192.7 (CO), 168.8, 157.9 (C _{2,2'} y C _{4,4'}), 155.5 (C _{6,6'}), 112.7 (C _{5,5'}), 110.7 (C _{3,3'}), 57.2 (OMe bipy- (OMe) ₂)

Síntesis de [Re(CO)₃(bipy-(OMe)₂)(N-MeIm)]OTf (4)

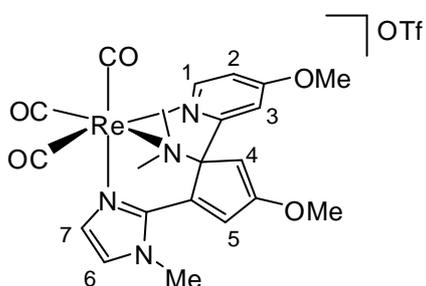


A una disolución de [Re(OTf)(CO)₃(bipy-(OMe)₂)] (3) (100mg, 0.157 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade N-metilimidazol (14 μL, 0.173 mmol). La mezcla se agita durante ocho horas a temperatura ambiente. Pasado este tiempo la disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL, se le añade hexano (20 mL), lo que provoca la precipitación de un sólido amarillo, que se lava con hexano (3x15 mL) y se seca a vacío

<u>Rendimiento</u>	86 mg (76%)
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)	2028, 1919 (ν _{CO})
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 8.78 (d (J= 6.5), 2H, H _{6,6'}), 8.02 (d (J= 2.6), 2H, H _{3,3'}), 7.18 (s, 1H NCHN N-MeIm), 7.13 (dd (J= 6.5, 2.6), 2H, H _{5,5'}), 6.81 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.64 (s, 1H, CH N-

	MeIm), 4.15 (s, 6H, OMe), 3.59 (s, 3H, CH ₃ N-MeIm)
¹³ C RMN	δ 196.9 (2CO), 193.1 (CO), 169.1, 158.0, 154.1, 115.1,
(CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	111.3 (bipy-OMe), 139.9, 130.1, 122.7 (N-MeIm), 57.7 (2 OMe bipy-(OMe) ₂), 34.9 (CH ₃ N-MeIm)

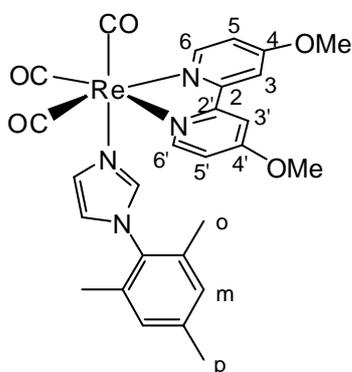
Reacción de [Re(CO)₃(bipy-(OMe)₂(N-MeIm)]OTf (4) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con un exceso de MeOTf. Síntesis de 4a



Se añaden KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol) a una disolución de [Re(CO)₃(bipy-(OMe)₂(N-MeIm)]OTf (4) (65 mg, 0.091 mmol) en THF (20 mL) a -78°C, produciéndose un cambio de color instantáneo de amarillo a rojo. El disolvente se evapora a vacío, al residuo sólido así obtenido se le añade una disolución preparada previamente de MeOTf (26 µL, 0.286 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) y se deja con agitación a temperatura ambiente durante media hora. La mezcla se filtra utilizando una cánula y presión positiva de nitrógeno y la disolución resultante se concentra evaporando el disolvente a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL. La adición de hexano provoca la precipitación de un sólido marrón que se lava con hexano (3x15 mL) y se seca a vacío.

<u>Rendimiento</u>	27 mg (53 %)
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)	2032, 1925 (ν _{CO})
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 8.59 (d (J=6.5), 1H, H ₁), 7.45 (d (J= 1.6), 1H, H ₆ /H ₇), 7.20 (d (J= 1.6), 1H, H ₆ /H ₇), 7.10 (d (J= 2.7), 1H, H ₃), 6.95 (dd (J= 6.5, 2.7), 1H, H ₂), 6.83 (d (J= 1.7), 1H, H ₅), 5.58 (d (J= 1.7), 1H, H ₄), 4.04 (s, 3H, OMe), 3.95 (s, 3H, OMe), 3.85 (s, 3H, CH ₃ N-MeIm), 3.31 (s, 3H, NMe), 2.76 (s, 3H, NMe)
¹³C RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 196.6 (CO), 195.9 (CO), 195.1 (CO), 169.3, 167.3, 160.6, 155.4 (C ₁), 139.6, 134.9, 133.7 (C ₆ /C ₇), 130.6 (C ₅), 127.1 (C ₆ /C ₇), 112.8 (C ₂), 111.2 (C ₃), 95.9 (C ₄), 87.0 (C ₈), 59.0 (OMe), 57.5 (NMe), 57.1(OMe), 47.3 (NMe), 37.9 (CH ₃ N-MeIm)

Síntesis de [Re(CO)₃(bipy-(OMe)₂)(N-MesIm)]OTf (**5**)

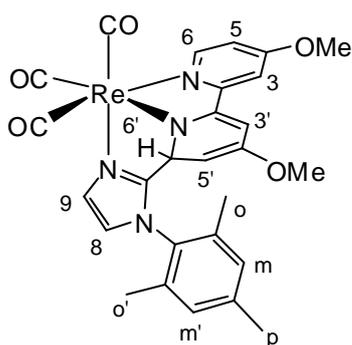


Se prepara análogamente a como se ha descrito para **4**, partiendo de [Re(CO)₃(bipy-(OMe)₂)OTf] (**3**) (100mg, 0.157 mmol) y de N-mesitilimidazol (32 mg, 0.173 mmol). El compuesto **5** se obtiene como un sólido amarillo.

<u>Rendimiento</u>	92 mg (71%)
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)	2032, 1927, 1914 (ν _{CO})
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 8.81 (d (J= 6.4), 2H, H _{6,6'}), 8.14 (d (J= 2.5), 2H, H _{3,3'}), 7.23 (s, 1H NCHN N-MesIm), 7.14 (dd (J= 6.4, 2.5), 2H, H _{5,5'}), 6.96 (s, 2H, H _m), 6.83 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.64 (s, 1H, CH N-MesIm), 4.17 (s, 6H, OMe), 3.59 (s, 3H, CH ₃ N-MeIm), 2.31 (s, 3H, CH _{3p} N-MesIm), 1.74 (s, 6H, CH _{3o} N-MesIm)
¹³C RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 196.8 (2 CO), 192.9 (CO) 169.4, 158.2, 154.0, 140.7, 139.8, 134.9, 131.7, 129.7, 129.6, 123.2, 115.5, 111.0 (bipy-(OMe) ₂ y N-MesIm), 58.0 (2 OMe bipy-(OMe) ₂), 21.1 (CH _{3p} N-MesIm), 17.1 (2 CH _{3o} N-MesIm)

Reacción de [Re(CO)₃(bipy-OMe)(N-MesIm)]OTf (5) con KN(SiMe₃)₂. Síntesis de

5a

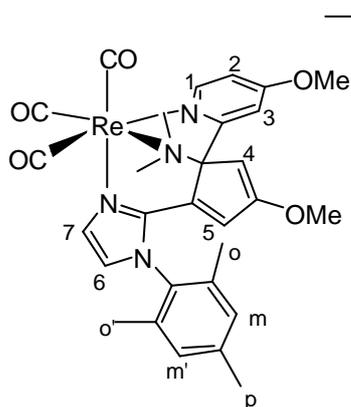


Se añade KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol) a una disolución de [Re(CO)₃(bipy-OMe)(N-MesIm)]OTf (**5**) (75 mg, 0.091 mmol) en THF (20 mL) a -78°C, produciéndose un cambio de color instantáneo de amarillo a rojo. La disolución resultante se evapora a presión reducida, el residuo se extrae en CH₂Cl₂ (20 mL) y se filtra utilizando una cánula y presión positiva de nitrógeno. El disolvente se evapora a vacío y el sólido rojo resultante se lava con hexano (3x15

mL).

<u>Rendimiento</u>	51 mg (76%)
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)	2006, 1890 (ν _{CO})
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 8.70 (d (J= 6.4), 1H, H ₆) , 7.12 (m, 2H, H ₈ /H ₉ + H ₃), 7.02 (s, 1H, H _m /H _{m'}), 6.96 (s, 1H, H _m /H _{m'}), 6.77 (m, 2H, H ₈ /H ₉ + H ₅), 5.36 (m, 1H, H _{3'}), 5.24 (d (J= 2.1), 1H, H ₆ '), 3.89 (s, 3H, OMe), 3.46 (dd (J= 6.4, 2.1), 1H, H _{5'}), 3.08 (s, 3H, OMe), 2.35, 1.95, 1.90(s, 3H cada uno, CH ₃ N-MesIm)

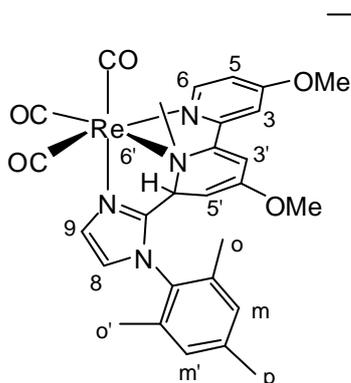
Reacción del compuesto **5a** con un exceso de MeOTf. Síntesis de **5b**.



Al compuesto **5a** (50 mg, 0.069 mmol) se le añade una disolución de MeOTf (17.0 μL, 0.153 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL), y se deja con agitación media hora a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL, y se le añade hexano (20 mL), lo que provoca la precipitación de un sólido marrón claro que se lava con hexano (3x15 mL).

<u>Rendimiento</u>	31 mg (52%)
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)	2032, 1923 (ν _{CO})
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 8.66 (d (J=6.4), 1H, H ₁), 7.70 (d (J=1.6), 1H, H ₃), 7.14, 7.10 (s, 1H cada uno, H ₆ y H ₇), 7.04 (m, 3H, H _m ,H _{m'} ,H ₂), 5.68 (d (J=1.7), 1H, H ₅), 5.39 (d (J=1.7), 1H, H ₄), 3.97 (s, 3H, OMe), 3.94 (s, 3H, OMe), 3.36 (s, 3H, NMe), 2.78 (s, 3H, NMe), 2.39, 2.03, 1.35 (s, 3H cada uno, CH ₃ de N-MesIm)

Reacción del compuesto 5a con la cantidad estequiométrica de MeOTf. Síntesis de 5c.

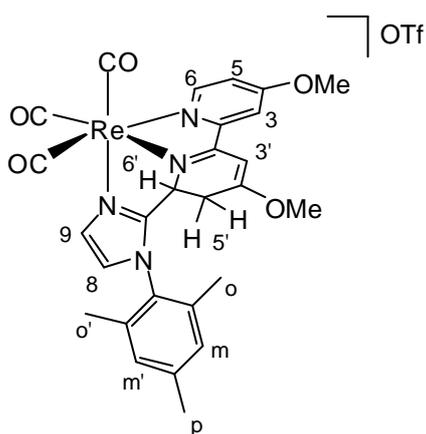


OTf A una disolución del compuesto **5a** (50 mg, 0.069 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade MeOTf (8.50 μL, 0.076 mmol), y se deja con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Transcurrido ese tiempo la disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL. La adición de hexano (20 mL) provoca la precipitación de un sólido que se lava con hexano (3x15 mL). La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de la mezcla en CH₂Cl₂ a -20°C dio lugar a la formación de cristales del compuesto **5c**, uno de los cuales se empleó para la determinación de su estructura

mediante difracción de rayos X de monocristal

<u>Rendimiento</u>	21 mg (35%)
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)	2032, 1923 (ν _{CO})
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 8.77 (d (J=6.5), 1H, H ₆), 7.35 (d (J=2.6), 1H, H ₃), 7.28 (s, 1H, H ₈ /H ₉), 7.05 (m, 4H, H _m , H _{m'} , H ₅ , H ₈ /H ₉), 6.61 (d (J=1.7), 1H, H _{3'}), 5.27 (d, J=6.4 Hz, 1H, H _{6'}), 4.19 (dd (J=6.4, 1.7), 1H, H _{5'}), 3.43 (s, 3H, NMe), 3.26 (s, 3H, OMe), 3.22 (s, 3H, OMe), 2.38, 1.77, 1.35 (s, 3H cada uno, CH ₃ N-MesIm)

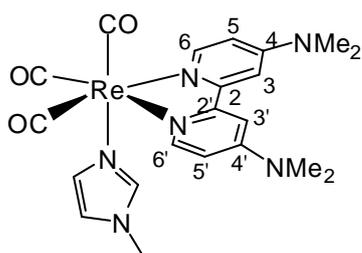
Reacción del compuesto 5a con HOTf. Síntesis de 5d



Al compuesto **5a** (50 mg, 0.069 mmol) se le añade una disolución de HOTf (7.0 μL, 0.079 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL), y se deja con agitación durante media hora a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL, y se le añade hexano (20 mL), lo que provoca la precipitación de un sólido marrón que se lava con hexano (3x15 mL). La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto **5d** en CH₂Cl₂

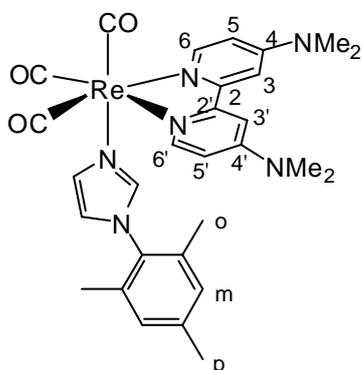
a -20°C dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

<u>Rendimiento</u>	30 mg (54%)
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)	2028, 1921 (ν _{CO})
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 8.82 (d (J= 6.4), 1H, H ₆), 7.91 (d (J= 2.7), 1H, H ₃), 7.31 (d (J= 1.5), 1H, H ₈ /H ₉), 7.17 (dd (J= 6.4, 2.7), 1H, H ₅), 7.14 (s, 2H, H _m y H _{m'}), 6.98 (d, (J= 1.5), 1H, H ₈ /H ₉), 6.27 (s, 1H, H _{3'}), 5.67 (d (J= 8.9), 1H, H _{6'}), 4.17 (s, 3H, OMe), 4.02 (s, 3H, OMe), 3.05 (ddd (J= 19.0, 8.9, 1.8), 1H, H _{5'}), 2.44, 2.00, 1.94 (s, 3H cada uno, CH ₃ N-MesIm), 1.99 (d (J= 19.0), 1H, H _{5'}),
¹³C RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 197.8 (CO), 195.2 (CO), 192.4 (CO), 177.5, 173.1, 169.25, 159.1, 154.4, 151.6, 141.9, 135.1, 135.1, 130.7, 130.3, 130.2, 124.2, 116.4, 113.7 (C aromáticos), 94.4 (C _{3'}), 65.7 (C _{6'}), 59.0 (OMe), 58.0 (OMe), 28.1 (C _{5'}), 21.3, 17.2, 17.1 (3 CH ₃ N-MesIm)

Síntesis de [Re(CO)₃(bipy-(NMe₂)₂)(N-MeIm)]OTf (6**)**

Se prepara análogamente a como se ha descrito para el compuesto **4**, partiendo de [Re(OTf)(CO)₃(bipy-(NMe₂)₂)] (**2**) (100 mg, 0.151 mmol) y de N-metilimidazol (13 μ L, 0.166 mmol). El compuesto **6** se obtiene como un sólido naranja.

<u>Rendimiento</u>	84 mg (75%)
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)	2022, 1911 (v _{CO})
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 8.42 (d (J= 6.7), 2H, H _{6,6'}), 7.44 (d (J= 2.5), 2H, H _{3,3'}), 7.16 (s, 1H NCHN N-MeIm), 6.82 (s, 1H, CH N-MeIm), 6.63 (dd (J= 6.7, 2.5), 2H, H _{5,5'}), 6.62 (s, 1H, CH N-MeIm), 3.61 (s, 3H, CH ₃ N-MeIm), 3.24 (s, 12H, NMe ₂)
¹³C RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz)	δ 198.0 (2CO), 194.7 (CO), 156.4, 155.7, 151.9, 109.19, 106.0 (bipy-NMe ₂), 139.7 130.0, 122.4 (N-MeIm), 40.1 (2 NMe ₂ bipy-NMe ₂), 34.9 (CH ₃ N-MeIm)

Síntesis de [Re(CO)₃(bipy-(NMe₂)₂)(N-MesIm)]OTf (7)

La síntesis del compuesto **7** se lleva a cabo análogamente a como se ha descrito para **4**, partiendo de [Re(OTf)(CO)₃(bipy-(NMe₂)₂)] (**2**) (100mg, 0.151mmol) y de N-mesitilimidazol (31 mg, 0.166 mmol). El compuesto **5** se obtiene como un sólido naranja.

Rendimiento

101 mg (79%)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)2024, 1913 (ν_{CO})**¹H RMN****(CD₂Cl₂, 300 MHz)**

δ 8.48 (d (J= 6.8), 2H, H_{6,6'}), 7.40 (d (J= 2.7), 2H, H_{3,3'}), 7.19 (s, 1H NCHN N-MesIm), 6.98 (s, 2H, H_m), 6.82, 6.74 (s, 1H cada uno, CH N-MesIm), 6.64 (dd (J= 6.8, 2.7), 2H, H_{5,5'}), 3.25 (s, 12H NMe₂), 2.32 (s, 3H CH_{3p} N-MesIm), 1.76 (s, 6H CH_{3o} N-MesIm)

¹³C RMN**(CD₂Cl₂, 300 MHz)**

δ 197.5 (2CO), 194.1 (CO), 156.2, 155.4, 151.4, 140.2, 139.2, 134.7, 131.5, 129.5, 129.3, 122.4, 108.8, 105.4 (bipy-(NMe₂)₂ y N-MesIm), 39.8 (2 NMe₂), 20.7 (CH_{3p} N-MesIm), 16.8 (2 CH_{3o} N-MesIm)

CONCLUSIONES

1. Se ha llevado a cabo la síntesis y caracterización de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy-R}_2)(\text{N-R}'\text{Im})]\text{OTf}$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{NMe}_2, \text{R}' = \text{Me}, \text{Mes}$).
2. Los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy-R}_2)(\text{N-R}'\text{Im})]\text{OTf}$ ($\text{R} = \text{OMe}, \text{NMe}_2, \text{R}' = \text{Me}, \text{Mes}$) reaccionan con la base fuerte $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ para dar lugar a la desprotonación del grupo CH central del ligando N-alquilimidazol.
3. Las especies neutras así obtenidas son muy reactivas y sólo ha podido caracterizarse en el caso de los ligandos $\text{bipy}-(\text{OMe})_2$ y N-mesitilimidazol. Éste ha resultado ser el producto de acoplamiento C-C entre el grupo CH central del imidazol y uno de los carbonos *orto* de la bipy, lo que provoca la desaromatización de esta última.
4. Los productos neutros resultantes de la desprotonación reaccionan con electrófilos para dar lugar a la formación de especies de gran interés, como son productos de ruptura de un enlace C-N de un anillo piridínico, o productos de acoplamiento C-C y desaromatización de la bipy.

BIBLIOGRAFÍA

1. Smith, A. P.; Fraser, C. L. *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 1 (Eds.: McCleverty, J. A.; Meyer, A. B. P.), Pergamon, Oxford, **2004**. (b) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed., Wiley, New York, **1999**. (c) Constable, E.C. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1989**, 34, 1.
2. (a) Boller T. M.; Murphy J. M.; Hapke, M.; Ishiyama, T.; Miyaura, N.; Hartwig, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14263. (b) McFarland, J. M.; Francis, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13490.
3. Jordan, R. F.; Guran, S. A. *Organometallics* **1990**, 9, 2116.
4. Jordan, R. F.; Taylor, D. F.; Baenziger, N. C. *Organometallics* **1990**, 9, 1546.
5. Jantunen, K C.; Scoot, B. L.; Hay, P. J.; Gordon, J. C.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6322.
6. (a) Gray, S. D.; Weller, K. J.; Bruck, M. A.; Brigs, P. M.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10678. (b) Gray, S. D.; Smith, D. P.; Bruck, M. A.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5462. (c) Weller, K. J.; Gray, S. D.; Brigs, P. M.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1995**, 14, 5588. (d) Weller, K. J.; Filippov, I.; Brigs, P. M.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1998**, 17, 322. (e) Weller, K. J.; Filippov, I.; Brigs, P. M.; Wigley, D. E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, 528, 225. (f) Allen, K. D.; Bruck, M. A.; Gray, S. D.; Kinsborough, R. P.; Smith, D. P.; Weller, K. J.; Wigley, D. E. *Polyhedron* **1995**, 14, 3315.
7. (a) Kleckley, T. S.; Bennet, J. L.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 247. (b) Bonanno, J. B.; Veige, A. S.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 345, 173. (c) Covert, K. J.; Neirhamer, D. R.; Zonneville, M. C.; Lapointe, R. E.; Schaller, C. P.

- Wolczanski, P. T. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2494. (d) Neirhamer, D. R.; Parkanyi, L.; Mitchel, J. F.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421.
8. (a) Fout, A. R.; Bailey, B. C.; Tomaszewski, J.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1640. (b) Bailey, B. C.; Fan, H.; Huffman, J. C.; Baik, M. H.; Mindiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6798.
9. Pool, J. A.; Scoot, B. L.; Kiplinger, J. L. *Chem. Commun.* **2005**, 2591.
10. Carver, C. T.; Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7558.
11. (a) Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711. (b) Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163. (c) Schance, K. S.; MacQueen, D. B.; Perkins, T. B.; Caban, L. A. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 63. (d) Stufkens, D. J.; Vlcek Jr., A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127. (e) Farrel, I. R.; Vlcek Jr., A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 87. (f) Striplin, D. R.; Crosby, G. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 163
12. (a) Collins, J. P.; Sauvage, J. P. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *93*, 245. (b) Christensen, P.; Hamnett, A.; Muir, A. V. G.; Timney, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1455. (c) Stor, G. J.; Hartl, F.; van Outerstep, J. W.; Stufkens, D. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 1115. (d) Johnson, F. P. A.; George, M. W.; Hartl, F.; Turner, J. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 3374. (e) Scheiring, T.; Klein, A.; Kaim, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2569. (f) Rossenaar, B. R.; Hartl, F.; Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6194.
13. (a) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759. (b) Slone, R. V.; Yoon, D. I.; Calhoun, R. M.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813. (c) Slone, R. V.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5422.
14. (a) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4673. (b) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2002**, 1814. (c)

- Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 5312. (d)
Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*,
3858. (e) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics*
2002, *21*, 1750. (f) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; del Río, I.; García-
Granda, S.; Miguel, D. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4510. (g) Hevia, E.; Pérez, J.;
Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2002**, *21*, 1966. (h) Hevia, E.; Pérez, J.;
Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 257. (i) Hevia, E.; Pérez, J.;
Riera, V.; Miguel, D.; Campomanes, P.; Menéndez, M. I.; Sordo, T.; García-
Granda, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3706. (j) Cuesta, L.; Gerbino, D. C.;
Hevia, E.; Morales, D.; Clemente, M. E. N.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.;
Miguel, D.; del Río, I.; García-Granda, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1765. (k)
Cuesta, L.; Hevia, E.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D.
Organometallics **2006**, *25*, 1717. (l) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel,
D. *Organometallics* **2006**, *25*, 4909. (m) Cuesta, L.; Huertos, M. A.; Morales, D.;
Pérez, J.; Riera, L., Riera, V.; Miguel, D.; Menéndez-Velázquez, A.; García-
Granda, S. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2836.
15. (a) Cuesta, L.; Hevia, E.; Morales, D.; Pérez, J.; Riera, V.; Seitz, M.; Miguel, D.
Organometallics **2005**, *24*, 1772. (b) Cuesta, L.; Hevia, E.; Morales, D.; Pérez,
J.; Riera, V.; Rodríguez, E.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2005**, 116.
16. Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662.
17. (a) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Menéndez-Velázquez, A. *J. Am. Chem.*
Soc. **2008**, *130*, 13530. (b) Huertos, M. A., Pérez, J., Riera L., Díaz J., López R.
Chem. Eur. J., **2010**, *16*, 8495.
18. Ruiz, J.; Perandones, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298
19. Stor, G. J.; Hartl, F.; van Outerstep, J. W.; Stufkens, D. J. *Organometallics* **1995**,

- 14, 1115
20. Juris, A.; Campagna, S.; Bidd, I.; Lehn, J. M.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4007.
21. Pahls, D. R.; Groves, J. T.; Gunnoe, T. B.; Cundari, T. R. *Organometallics* **2014**, *33*, 1936.
22. S. P. Schmidt, W. C. Trogler, F. Basolo, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 160.
23. Tenn, W. J.; Conley, B. L.; Hovelmann, C. H.; Ahlquist, M.; Nielsen, R. J.; Ess, D. H.; Oxgaard, J.; Bischof, S. M.; Goddard, W. A.; Periana, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2466.
24. A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547.

APÉNDICE

Datos cristalográficos del compuesto 5c

Fórmula	C ₃₀ H ₃₀ F ₃ N ₄ O ₈ ReS
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	920.74
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	C2/c
a (Å)	10.595(5)
b (Å)	21.397(5)
c (Å)	15.950(5)
α (°)	90.0
β (°)	106.404(5)
γ (°)	90.0
V (Å ³)	3469(2)
Z	2
F(000)	1816
D _{calcd} (g.cm ⁻³)	1.763
Dimensiones del cristal (mm)	0.3 x 0.34 x 0.5
μ (mm ⁻¹)	3.788
Temperatura (K)	150.0
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.90 a 25.51
Relación datos/parámetros	4025 / 442
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0364
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.0971

Datos cristalográficos del compuesto 5d

Fórmula	C ₂₉ H ₂₈ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ₈ ReS
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	906.71
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P1
a (Å)	10.6877(4)
b (Å)	11.3894(5)
c (Å)	15.5194(7)
α (°)	99.974(4)
β (°)	108.769(4)
γ (°)	102.369(3)
V (Å ³)	1682.21(12)
Z	2
F(000)	892
D _{calcd} (g.cm ⁻³)	1.786
Dimensiones del cristal (mm)	0.18 x 0.26 x 0.29
μ (mm ⁻¹)	9.713
Temperatura (K)	150.0
Radiación (Å)	1.54180
Rango de toma de datos, θ (°)	3.12 a 69.28
Relación datos/parámetros	6195 / 433
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0463
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1320

Datos cristalográficos del compuesto 7a

Fórmula	C ₃₂ H ₃₆ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ₆ ReS
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	946.83
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P21/c
a (Å)	11.9649(4)
b (Å)	11.7892(4)
c (Å)	26.2158(8)
α (°)	90.
β (°)	90.561(3)
γ (°)	90.
V (Å ³)	3697.7(2)
Z	4
F(000)	1880
D _{calcd} (g.cm ⁻³)	1.701
Dimensiones del cristal (mm)	0.06 x 0.19 x 0.25
μ (mm ⁻¹)	8.860
Temperatura (K)	140.0
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.37 a 89.03
Relación datos/parámetros	6639 / 450
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0965
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.3788