



Universidad de Oviedo

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Programa de Doctorado: Síntesis y Reactividad Química

**Nuevos modos de reactividad de
ligandos N-heterocíclicos coordinados
a fragmentos organometálicos**

Tesis Doctoral

Purificación Cañadas Jaime

2022



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis

Español/Otro Idioma: Nuevos modos de reactividad de ligandos *N*-heterocíclicos coordinados a fragmentos organometálicos

Inglés: New reactivity types of *N*-heterocyclic ligands coordinated to organometallic fragments

2.- Autor

Nombre: Purificación Cañadas Jaime

DNI/Pasaporte/NIE:

Programa de Doctorado: Síntesis y Reactividad Química

Órgano responsable: Centro Internacional de Postgrado

RESUMEN (en español)

Se han estudiado nuevos modos de reactividad de *N*-heterociclos coordinados a fragmentos organometálicos de Re(I) y Mo(II), en particular las reacciones de desprotonación de *N*-alquilimidazoles coordinados al fragmento *cis,trans*-{Re(CO)₂(*N-N*)(PMe₃)⁺ (*N-N*= 2,2'-bipiridina, bipy; 1,10-fenantrolina, phen) obteniéndose productos de acoplamiento C-C y desaromatización de bipy o phen. La reacción de estos con electrófilos, como MeOTf o MeI, en exceso da lugar a la apertura de uno de los anillos de piridina, tanto con bipy como con phen, por ruptura de uno de los enlaces C-N del heterociclo aromático. La apertura de un ligando fenantrolina no contaba con precedentes bibliográficos, y resulta especialmente interesante al poder considerarse como un modelo de quinolina, una de las impurezas nitrogenadas más difíciles de eliminar de los crudos de fueles y petróleos mediante procesos de hidrogenitrogenación.

Cuando el ligando *N*-heterocíclico objeto de estudio es el 1-metil-1,2,3-triazol (Metz), la adición de una base fuerte origina la desprotonación de una posición mesoiónica del heterociclo, aún más nucleofílica que en el caso de los imidazol-2-ilidenos, y cuya orientación promueve una reacción de adición intermolecular, tanto para Re(I) como para Mo(II). La presencia, en el medio de reacción de complejos metálicos de diversa naturaleza que actúan como electrófilos [Ag(I), Cu(I), Ru(II), Rh(I), Ir(III), etc.] da lugar a la formación de un nuevo tipo de 1,2,3-triazol-5-ilidenos en los que el sustituyente del átomo de nitrógeno N3 del 1,2,3-triazol es un complejo organometálico de Re(I) o Mo(II). Estas especies *N*-metaladas muestran que la capacidad dadora de densidad electrónica del carbeno *N*-metalado es considerablemente mayor que la de los 1,2,3-triazol-5-ilidenos convencionales, con un sustituyente alquilo o arilo en N3, lo que las hace especialmente atractivas para ser empleadas en catálisis homogénea.

RESUMEN (en Inglés)

New reactivity patterns of *N*-heterocycles coordinated to Re(I) and Mo(II) fragments have been studied, in particular, the deprotonation reactions of *N*-alkylimidazoles coordinated to the *cis,trans*-{Re(CO)₂(*N-N*)(PMe₃)⁺ (*N-N*= 2,2'-bipyridine, bipy; 1,10-phenanthroline, phen) fragment, affording C-C coupling and products of dearomatization of bipy or phen. The reaction of these species with electrophile reagents, such as MeOTf or MeI, in excess lead to pyridine ring-opening with both bipy and phen, by cleavage of a C-N bond of the aromatic heterocycle. Ring-opening of a phen ligand had no precedents, and it is especially interesting as it could be regarded as a quinoline model, one of the nitrogenated impurities most difficult to eliminate from petrol crudes by hydrodenitrogenation processes.

When the *N*-heterocyclic ligand is 1-methyl-1,2,3-triazole (Metz), the addition of a strong base caused the deprotonation of a mesoionic position of the heterocycle, which is even more nucleophilic than that in imidazol-2-ylidenes, and whose orientation promotes an intermolecular addition reaction, with both for Re(I) and Mo(II). The presence in the reaction medium of different metal complexes that can act as electrophiles [Ag(I), Cu(I), Ru(II), Rh(I), Ir(III), etc.] affords a new type on 1,2,3-triazol-5-ylidenes in which the substituent at N3 of the 1,2,3-triazole is a Re(I) or Mo(II) organometallic complex. These *N*-metalated species show an electron donor ability considerably enhanced compared to that of convectional 1,2,3-triazol-5-ylidenes, with an alky or aryl subsituent at N3, a fact that makes them especially attractive to be used in homogeneous catalysis.

SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA

ÍNDICE

Lista de abreviaturas	vii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	23
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
CAPÍTULO 1	29
DESAROMATIZACIÓN DE N-HETEROCICLOS COORDINADOS A FRAGMENTOS CARBONÍLICOS DE Re(I).	29
1.1. DESAROMATIZACIÓN Y APERTURA HETEROCÍCLICA DE LIGANDOS BIPY Y PHEN.	31
1.1.1. Síntesis de los compuestos <i>cis,trans</i> -[Re(CO) ₂ (N-N)(N-RIm)(PMe ₃)]OTf (3-4)	40
1.1.2. Reactividad de los compuestos <i>cis,trans</i> -[Re(bipy)(CO) ₂ (N-RIm)(PMe ₃)]OTf (R= Me, 3a , Mes, 3b) frente a una base fuerte y posterior reacción con MeOTf	44
1.1.3. Reactividad de los compuestos <i>cis,trans</i> -[Re(CO) ₂ (N-RIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (R= Me, 4a , Mes, 4b) frente a una base fuerte y posterior reacción con electrófilos	55
1.2. DESAROMATIZACIÓN DE LIGANDOS PIRIDÍNICOS 2-(FOSFANOMETIL)PIRIDINA.	78
1.2.1. Síntesis de los compuestos <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-RIm)(PMP)]BAR' ₄ (16a,b)	81
1.2.2. Reactividad de los compuestos <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-RIm)(PMP)]BAR' ₄ (R= Me, 16a ; Mes, 16b) frente a KN(SiMe ₃) ₂ y posterior reacción con electrófilos	86
1.2.3. Síntesis de los compuestos <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-RIm)(PMP-Ph)]OTf (R= Me, 21a ; Mes, 21b)	92
1.2.4. Reacción de los compuestos <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-RIm)(PMP-Ph)]OTf (R= Me, 21a ; Mes, 21b) con la base fuerte KN(SiMe ₃)	94
CAPÍTULO 2	97
SÍNTESIS DE COMPUESTOS 1-METIL-1,2,3-TRIAZOL-5-ILIDENO N-METALADOS.	97
2.1. Síntesis de los compuestos con ligandos 1-metil-1,2,3-triazol <i>fac</i> -[Re(bipy)(CO) ₃ (Metz)]OTf (23) y <i>cis</i> -[Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(bipy)(CO) ₂ (Metz)]OTf (24).	101
2.2. Reactividad de los compuestos <i>fac</i> -[Re(bipy)(CO) ₃ (Metz)]OTf (23) y <i>cis</i> -[Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(bipy)(CO) ₂ (Metz)]OTf (24) frente a una base fuerte en presencia de fragmentos metálicos.	103

2.3. Reactividad de $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{M}})_2]\text{OTf}$ (M= Re, 28 ; Mo, 30) como agentes transferentes del ligando N-metala-1,2,3-triazol-5-ilideno. Reacciones de transmetalación con otros complejos metálicos.	124
2.4. Síntesis del compuesto <i>cis,trans</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Metz})(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (48).	146
2.5. Reactividad del compuesto <i>cis,trans</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Metz})(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (48) frente a una base fuerte en presencia de fragmentos metálicos.	147
PARTE EXPERIMENTAL	153
ASPECTOS GENERALES	155
CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN	155
TÉCNICAS EMPLEADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS	156
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 1	157
Síntesis de <i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (1)	157
Síntesis de <i>fac</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (2)	157
Síntesis de <i>cis,trans</i> - $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{NCMe})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (3)	158
Síntesis de <i>cis,trans</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NCMe})(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (4)	159
Síntesis de <i>cis,trans</i> - $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-Melm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (3a)	159
Síntesis de <i>cis,trans</i> - $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (3b)	160
Síntesis de <i>cis,trans</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N-Melm})(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (4a)	160
Síntesis de <i>cis,trans</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (4b)	161
Reacción de <i>cis</i> - $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-Melm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (3a) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior reacción con MeOTf . Síntesis de 5	163
Reacción de <i>cis</i> - $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (3b) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Caracterización de 6	163
Reacción de <i>cis</i> - $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (3b) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posteriormente con la cantidad equimolar de MeOTf . Síntesis de 7 .	164
Reacción de <i>cis</i> - $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (3b) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior reacción con exceso de MeOTf . Síntesis de 8a y 8b	165
Reacción de <i>cis</i> - $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N-Melm})(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (4a) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$.	166

Síntesis de **9a**

Reacción de <i>cis</i> -[Re(CO) ₂ (N-MesIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (4b) con KN(SiMe ₃) ₂ . S de 9b	167
Reacción de <i>cis</i> -[Re(CO) ₂ (N-MeIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (4a) con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de 10a	168
Reacción de <i>cis</i> -[Re(CO) ₂ (N-MesIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (4b) con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de 10b	169
Reacción de <i>cis</i> -[Re(CO) ₂ (N-MeIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (4a) con KN(SiMe ₃) ₂ y posteriormente con la cantidad equimolar de MeOTf. Síntesis de 11a y 11b	170
Reacción de <i>cis</i> -[Re(CO) ₂ (N-MeIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (4a) con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de 12a y 12b	172
Reacción de <i>cis</i> -[Re(CO) ₂ (N-MeIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (4a) con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior reacción con Mel. Síntesis de 12a'	174
Reacción de <i>cis</i> -[Re(CO) ₂ (N-MesIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (4b) con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de 13	175
Reacción de <i>cis</i> -[Re(CO) ₂ (N-MesIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (4b) con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior reacción con Mel. Síntesis de 13'	176
Reacción de <i>cis</i> -[Re(CO) ₂ (N-MesIm)(phen)(PMe ₃)]OTf (4b) con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de 14	177
Síntesis de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (OTf)(PMP)] (15)	178
Síntesis de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-MeIm)(PMP)]BAR ₄ (16a)	179
Síntesis de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-MesIm)(PMP)]BAR ₄ (16b)	180
Reacción de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-MeIm)(PMP)]BAR ₄ (17a) con KN(SiMe ₃) ₂	181
Reacción de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-MesIm)(PMP)]BAR ₄ (17b) con KN(SiMe ₃) ₂	182
Reacción de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-MeIm)(PMP)]BAR ₄ (16a) con KN(SiMe ₃) y posteriormente con MeOTf. Síntesis de (18a)	183
Reacción de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-MesIm)(PMP)]BAR ₄ (16b) con KN(SiMe ₃) y posteriormente con MeOTf. Síntesis de (18b)	182
Reacción de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-MeIm)(PMP)]BAR ₄ (16a) con KN(SiMe ₃) y posteriormente con DMAD. Síntesis de (19)	183

Síntesis de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (OTf)(PMP-Ph)] (20)	184
Síntesis de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-Melm)(PMP-Ph)]OTf (21a)	184
Síntesis de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-MesIm)(PMP-Ph)]OTf (21b)	185
Reacción de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-Melm)(PMP-Ph)]OTf con KN(SiMe ₃) ₂ . Síntesis de (22a)	186
Reacción de <i>fac</i> -[Re(CO) ₃ (N-Melm)(PMP-Ph)]OTf con KN(SiMe ₃) ₂ . Síntesis de (22b)	187
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 2	188
Síntesis de <i>fac</i> -[Re(bipy)(CO) ₃ (Metz)]OTf (23)	188
Síntesis del compuesto <i>cis</i> -[Mo(η^3 C ₄ H ₇)(CO) ₂ (bipy)(Metz)]OTf (24)	189
Reacción de <i>fac</i> -[Re(bipy)(CO) ₃ (Metz)]OTf (23) con KN(SiMe ₃) ₂ en presencia de [Pd(η^3 C ₃ H ₅)Cl ₂] ₂ . Síntesis del compuesto [Pd(η^3 C ₃ H ₅)(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (25)	189
Reacción de <i>fac</i> -[Re(bipy)(CO) ₃ (Metz)]OTf (23) con KN(SiMe ₃) ₂ en presencia de [AuCl(PPh ₃)] Síntesis del compuesto [Au(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (26) y [Au(PPh ₃)(MetzNHC ^{Re})]OTf (27)	190
Reacción de <i>fac</i> -[Re(bipy)(CO) ₃ (Metz)]OTf (23) con KN(SiMe ₃) ₂ en presencia de AgOTf. Síntesis del compuesto [Ag(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (28)	193
Caracterización del compuesto [Ag(MetzNHC ^{Re})OTf] (29)	194
Reacción de <i>cis</i> -[Mo(η^3 C ₄ H ₇)(bipy)(CO) ₂ (Metz)]OTf (24) con KN(SiMe ₃) ₂ en presencia de AgOTf. Síntesis del compuesto [Ag(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (30)	195
Evolución del compuesto [Ag(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (30) en CD ₂ Cl ₂ . Síntesis del compuesto [Mo(η^3 C ₄ H ₇)(bipy)(CO) ₂ (MetzNHC ^{Mo})]OTf 31	196
Reacción de <i>fac</i> -[Re(bipy)(CO) ₃ (Metz)]OTf (23) con KN(SiMe ₃) ₂ en presencia de [CuCl(IPr)]. Síntesis del compuesto [Cu(IPr)(MetzNHC ^{Re})]OTf (32)	196
Reacción de <i>cis</i> -[Mo(η^3 C ₄ H ₇)(bipy)(CO) ₂ (Metz)]OTf (24) con KN(SiMe ₃) ₂ en presencia de [CuCl(IPr)]. Síntesis del compuesto [Cu(IPr)(MetzNHC ^{Mo})]OTf (33a)	197
Reacción de <i>cis</i> -[Mo(η^3 C ₄ H ₇)(bipy)(CO) ₂ (Metz)]OTf (24) con KN(SiMe ₃) ₂ en presencia de [AgCl(IPr)]. Síntesis del compuesto [Ag(IPr)(MetzNHC ^{Mo})]OTf (33b)	198
Reacciones de transmetalación mediante el empleo de los compuestos 28 y 30 como agentes de transferencia.	198

Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (30) con [CuCl(SMe ₂)]. Obtención de los compuestos [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(bipy)(CO) ₂ (MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (31) y [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(bipy)(CO) ₂ (MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (34)	199
Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (28) con [RhCl(cod)] ₂ . Síntesis de [Rh(cod)(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (35a)	199
Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (28) con [IrCl(cod)] ₂ . Síntesis de [Ir(cod)(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (35b)	200
Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (30) con [RhCl(cod)] ₂ . Síntesis de [Rh(cod)(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (36a)	201
Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (30) con [IrCl(cod)] ₂ . Síntesis de [Ir(cod)(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (36b)	202
Reacción de [Rh(cod)(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (35a) con CO _(g) . Síntesis de [Rh(CO) ₂ (MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (37a)	203
Reacción de [Ir(cod)(Metz-NHC ^{Re}) ₂]OTf (35b) con CO. Síntesis de [Ir(CO) ₂ (Metz-NHC ^{Re}) ₂]OTf (37b)	203
Reacción de [Rh(cod)(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (36a) con CO. Síntesis de [Rh(CO) ₂ (MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (38a)	204
Reacción de [Ir(cod)(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (36b) con CO. Síntesis de [Ir(CO) ₂ (MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (38b)	205
Evolución del compuesto [Ir(cod)(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (35b) en disolución. Síntesis del compuesto [IrCl ₂ (cod)(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (39)	205
Evolución del compuesto [Ir(cod)(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (36b) en disolución. Caracterización del compuesto [IrCl ₂ (cod)(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (40)	206
Reacción de [Ir(cod)(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (35b) en HCl o un medio ácido. Síntesis del compuesto [HlrCl(cod)(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (41).	207
Reacción de [Ir(cod)(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (36b) en HCl o un medio ácido. Síntesis del compuesto [HlrCl(cod)(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (42).	208
Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (28) con [RhCp*Cl ₂] ₂ . Síntesis de [RhClCp*(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (43a)	209
Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (28) con [IrCp*Cl ₂] ₂ . Síntesis de [IrClCp*(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (43b)	210
Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (30) con [RhCp*Cl ₂] ₂ . Síntesis de [RhClCp*(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (44a)	210

Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (30) con [IrCp*Cl ₂] ₂ . Síntesis de [IrClCp*(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (44b)	211
Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (28) con [Rh(cym)Cl ₂] ₂ . Síntesis de [RuCl(cym)(MetzNHC ^{Re}) ₂]OTf (45)	212
Reacción de [Ag(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (30) con [Ru(cym)Cl ₂] ₂ . Síntesis de [RuCl(cym)(MetzNHC ^{Mo}) ₂]OTf (46)	213
Caracterización del compuesto [Pd(bimy)Br ₂ (MetzNHC ^{Re})] (47)	214
Síntesis del compuesto <i>cis,trans</i> -[Re(CO) ₂ (Metz)(phen)(PMe ₃)]OTf (48)	215
Síntesis del compuesto [Ag(IPr)(MetzNHC ^{Re} (PMe ₃))]OTf (49)	215
Síntesis del compuesto [Ag(MetzNHC ^{Re} (PMe ₃) ₂)]OTf (50)	216
Caracterización del compuesto [Ag(MetzNHC ^{Re} (PMe ₃))(OTf)] (51)	217
CONCLUSIONES	219
BIBLIOGRAFÍA	223
APÉNDICE	235
Datos cristalográficos de los compuestos caracterizados por difracción de rayos X de monocristal	237

ABREVIATURAS EMPLEADAS

$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$	η^3 -alilo; alilo
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$	η^3 -metalilo; 2-metilalilo
BAr'_4	tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato
bimy	1,3-diisopropilbencimidazolin-2-ilideno
bipy	2,2'-bipiridina
$t\text{Bu}$	<i>terc</i> -butilo
C_6Me_6	Hexametilbenceno
cod	1,5-ciclooctadieno
Cp^*	η^5 -pentametilciclopentadienilo
cym	<i>p</i> -cimeno; 4-isopropiltolueno
DCM	Diclorometano
DFT	Teoría del funcional de la densidad
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
HDN	Hidrodesnitrogenación
IPr	2,6-(diisopropil)fenilimidazol-2-ilideno
IR	Infrarrojo
Kcal	kilocaloria
Me	metilo
Mes	mesitilo; 2,4,6-trimetilfenilo
MeCN	acetonitrilo
Metz	1-metil-1,2,3-triazol
MIC	carbeno N-heterocíclico mesoiónico
MLC	Cooperación Metal-Ligando; Metal-Ligand Cooperativity
NHC	Carbeno N-heterocíclico
N-Melm	N-metilimidazol
N-MesIm	N-mesitilimidazol
<i>n</i> NHC	Carbeno N-heterocíclico normal
N-N	Ligando bidentado N,N-dador
N-RIm	N-alquilimidazol
OMe	metoxi
OTf	triflato, trifluorometilsulfonato
Ph	fenilo
phen	1,10-fenantrolina
PMP	2-(difenilfosfanometil)piridina
PMP-Ph	2-((difenilfosfino)fenilmetil)piridina

P-N	ligando bidentado P,N-dador
<i>i</i>Pr	<i>iso</i> -propilo
py	piridina
RMN	resonancia magnética nuclear
t.a.	temperatura ambiente
terpy	2,2':6',2''-terpiridina
THF	tetrahidrofurano
THT	tetrahidrotiofeno
TMS	tetrametilsilano

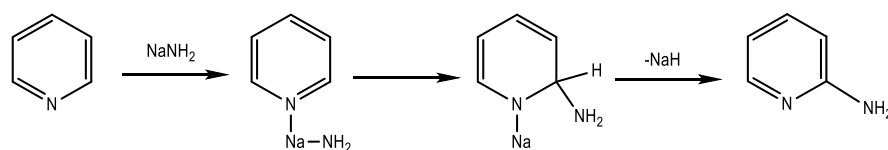
Abreviaturas empleadas en RMN

δ	desplazamiento químico
d	doblete
dd	doblete de dobletes
Hz	hertzios
J	constante de acoplamiento
m	multiplete
ppm	partes por millón
s	singulete
s_a	singulete ancho

INTRODUCCIÓN

Las piridinas son, probablemente, los compuestos N-heterocíclicos aromáticos de mayor relevancia debido, en parte, a su presencia en gran cantidad de productos naturales, así como en moléculas artificiales con actividad fisiológica.¹ Las piridinas se pueden describir como un anillo de benceno en el que uno de los grupos CH ha sido reemplazado por un átomo de nitrógeno. Son, por tanto, heterociclos pobres electrónicamente y, si bien presentan un par de electrones no compartido sobre el átomo de nitrógeno, son especies reactivas frente a nucleófilos. La reacción de adición de nucleófilos a piridinas es muy conocida desde hace mucho tiempo,² y en ellas el nucleófilo ataca principalmente a las posiciones *orto* o *para*, que son las que presentan un mayor carácter electrofílico. Este ataque da como resultado la obtención de amidas no aromáticas que tienden a recuperar la aromaticidad rápidamente, a través de una posterior eliminación, completando así una reacción de sustitución mediante una adición-eliminación. De hecho, los sustratos aromáticos tienden a dar productos de sustitución en lugar de adición.

Un ejemplo clásico de este tipo de reactividad de adición de un nucleófilo a una piridina es la reacción de aminación de Chichibabin, en la que una piridina reacciona con amida de sodio obteniéndose una 2-aminopiridina (Esquema 1).³ El mecanismo propuesto para esta reacción implica la coordinación de la piridina (py) al centro metálico (sodio), seguida de la migración del nucleófilo a la posición C2 del anillo, dando lugar a un intermedio no aromático. Finalmente se produce la rearomatización del N-heterociclo con la consecuente eliminación de hidruro de sodio.



Esquema 1 Mecanismo propuesto para la reacción de Chichibabin

Otro ejemplo es el reactivo de Landsbury, que se emplea frecuentemente como reductor selectivo en química orgánica.⁴ Este es el producto de la reacción entre una piridina e hidruro de litio y aluminio. El reactivo de Landsbury fue caracterizado estructuralmente en 1999 por el grupo de Hensen, siendo su fórmula $[\text{Li}(\text{py})_4][\text{Al}(\text{1,4-dihidropiridina})_4]$ (Figura 1).⁵

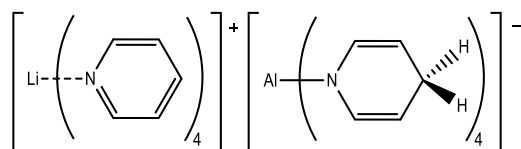
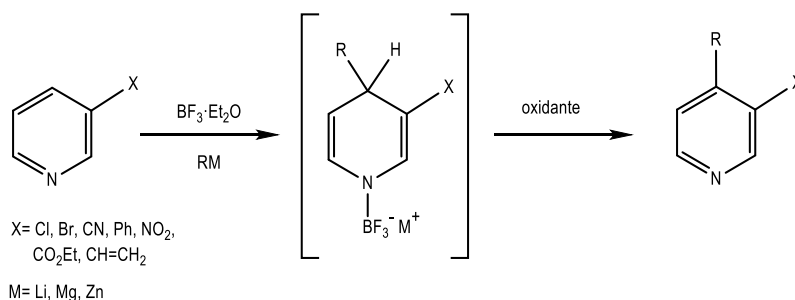


Figura 1 Reactivo de Landsbury

Por otra parte, las piridinas reaccionan con compuestos organometálicos de metales de los grupos principales, tales como magnesianos u organolitiados, dando lugar a piridinas alquiladas, principalmente, en el carbono C2. Estas reacciones transcurren mediante un mecanismo similar al de la reacción de Chichibabin. En primer lugar, se produce la coordinación de la piridina al centro metálico, aumentando la electrofilia de la misma y, a continuación, el grupo alquilo migra al carbono C2 formándose un intermedio desaromatizado. Finalmente tiene lugar la rearomatización de la piridina mediante una oxidación. El mecanismo de estas reacciones tan empleadas ha comenzado a adquirir importancia en los últimos años y, en particular, se considera que la coordinación inicial de la piridina al centro metálico es un paso fundamental en este tipo de reacciones. De hecho, P. Knochel y colaboradores encontraron que la coordinación previa de la piridina a un ácido de Lewis modificaba completamente el transcurso de la reacción. Estos autores demostraron que la coordinación de BF_3 a una piridina impide la coordinación de la misma al centro metálico del reactivo organometálico, haciendo que la reacción transcurra mediante otro mecanismo. Como resultado, la reacción da lugar al producto de sustitución en la posición *para* de la piridina de manera regioselectiva (Esquema 2).⁶



Esquema 2 Reacción de acoplamiento cruzado oxidante mediada por BF_3

Mientras que las reacciones de sustitución nucleófila han sido observadas y estudiadas en piridinas y polipiridinas libres, apenas hay precedentes en los que se produzca el ataque nucleofílico a piridinas coordinadas a metales de transición. Dadas las propiedades electrónicas de la piridina, siendo

buenos σ -dadores y π -aceptores, son consideradas buenos ligandos para todo tipo de fragmentos metálicos. Los ligandos basados en piridina suelen ser resistentes a la oxidación⁷ y raramente experimentan una transformación química en el anillo piridínico. Sin embargo, la labilidad de los complejos de piridinas monodentadas restringe en gran parte la aplicabilidad, y el estudio de la reactividad de los mismos. En cambio, complejos con ligandos polidentados basados en piridina, como 2,2'-bipiridina (bipy) o 1,10-fenantrolina (phen), son robustos y estables frente a la sustitución, y se han empleado ampliamente en la química de la coordinación.⁸

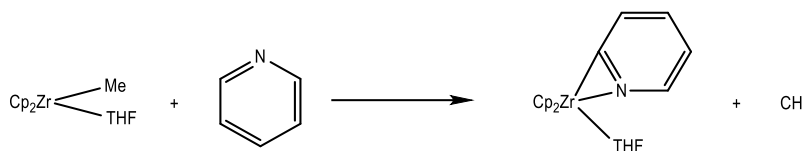
Por tanto, consideramos que resulta interesante el estudio del comportamiento de piridinas y derivados de esta coordinados a fragmentos metálicos de metales de transición, pues podría dar lugar a nuevos patrones de reactividad. Las piridinas se coordinan, casi sin excepciones, a través de su átomo de nitrógeno a gran cantidad de metales de transición, y son muy pocos los casos en los que se produce la activación de estos ligandos. En los escasos ejemplos conocidos, suelen participar fragmentos metálicos de los primeros grupos de transición, muy electrófilos y, por consiguiente, muy reactivos.

La activación de heterociclos aromáticos nitrogenados, como piridinas, polipiridinas o quinolinas, resulta de gran interés, especialmente si culmina con la ruptura de enlaces C-N, debido a la estrecha relación que este hecho presenta con los procesos de hidrodensnitrigenación (HDN) de fueles y petróleos. La HDN es uno de los procesos catalíticos que se emplean en refinerías modernas con el objetivo principal de la eliminación de impurezas nitrogenadas de los crudos. La eliminación del nitrógeno en los combustibles permite la reducción en lo máximo posible de la emisión de óxidos de nitrógeno a la atmósfera y evita a su vez el envenenamiento de los catalizadores empleados en reacciones incluidas en el procesado del petróleo. Este tipo de procesos ha ganado un notable interés y relevancia debido a la gran tendencia de empleo de otros recursos naturales como fuentes alternativas de energía, como puede ser la biomasa o los esquistos bituminosos, pues son fuentes de energía con un contenido en nitrógeno superior al presente en el petróleo. La HDN se fundamenta en la eliminación de los N-heterociclos mediante la conversión de estos en NH_3 y productos hidrocarbonados que no presentan nitrógeno.⁹ Esta transformación se lleva a cabo bajo unas condiciones catalíticas en las que se requiere de catalizadores heterogéneos basados en óxidos de metales de transición, altas presiones y temperaturas, además de un exceso de hidrógeno. Bajo estas condiciones existen numerosos aspectos y procesos elementales que ocurren sobre la superficie del catalizador, así como el propio mecanismo de cada proceso, que aún no están claros y se desconocen.

Por tanto, profundizar en la naturaleza de estas transformaciones y ampliar el conocimiento de las mismas, en los que se produce la ruptura de enlaces C-N en productos nitrogenados aromáticos, podría permitir mejorar la eficiencia de estos procedimientos y, en concreto, el ahorro de energía e hidrógeno.

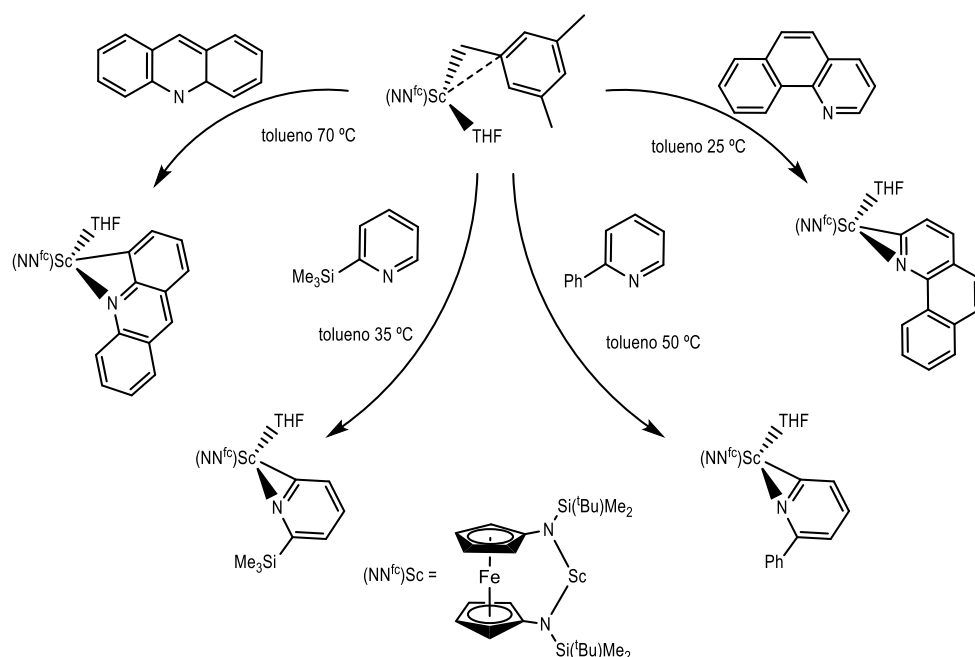
Para saber más sobre estos procesos, resulta de especial interés el estudio de sistemas moleculares que estén bien definidos y en los que se produzca la activación y desaromatización, si no la apertura, de anillos de piridina. No obstante, la fortaleza del enlace C-N de heterociclos aromáticos (133 kcal/mol en el caso de la piridina) limita los ejemplos en los que se produce la ruptura de este enlace en condiciones suaves y mediadas por un metal de transición. En los casos que se conocen, suelen participar, como ya se ha comentado, fragmentos muy reactivos en los que el metal implicado es de los primeros grupos de transición y se encuentra en un alto estado de oxidación.

La activación de un enlace C-H de una piridina mediada por un metal de transición suele dar lugar, en la gran mayoría de los casos, a la formación de un aducto $\kappa^2(\text{N,C})$ -piridilo. A modo de ejemplo, se muestra en el Esquema 3 cómo R. F. Jordan y colaboradores obtuvieron uno de los primeros compuestos de esta naturaleza a partir de un precursor de Zr(IV) muy reactivo.¹⁰



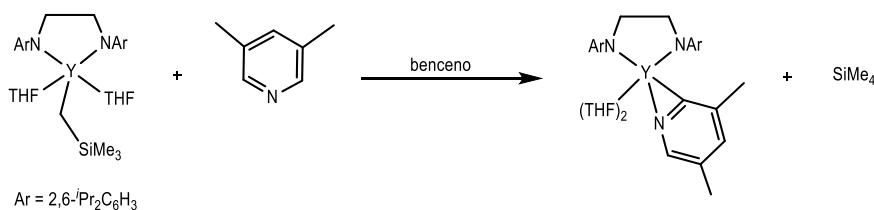
Esquema 3 Reacción de activación de un enlace C-H de piridina mediada por un complejo de Zr(IV)

P. L. Diaconescu y colaboradores han realizado una gran contribución a esta área con el estudio de la reactividad de complejos alquilo de metales del grupo 3, encontrando varias formas de activación de N-heterociclos aromáticos,¹¹ siendo una de ellas mediante la formación de especies $\kappa^2(\text{N,C})$ -piridilo (Esquema 4). Estos fragmentos metálicos, muy electrofílicos, consiguieron, además de activar enlaces C-H, la activación de enlaces C-N.



Esquema 4 Activación de derivados de piridilo mediada por un complejo de Sc(III)

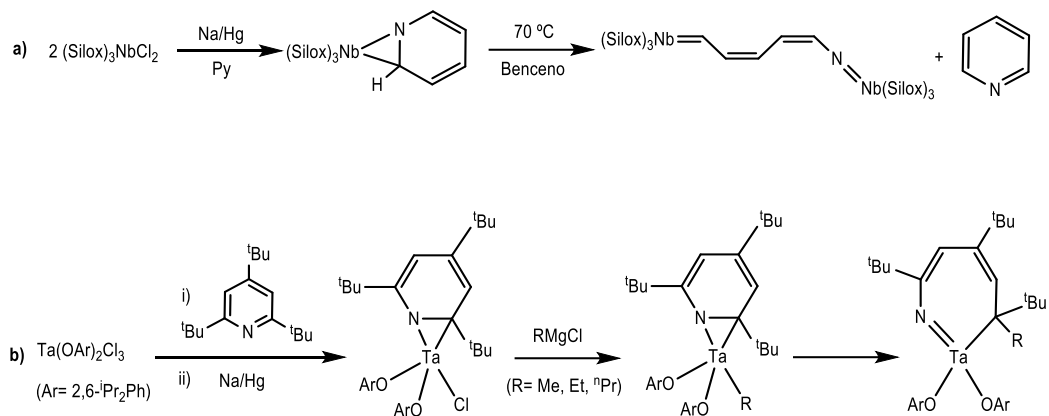
Otro ejemplo de formación de un aducto $\kappa^2(\text{N,C})$ -piridilo más reciente es el que publicó el grupo de Mashima, por reacción de un complejo alquilo de itrio con 3,5-dimetilpiridina (Esquema 5).¹²



Esquema 5 Activación de 3,5-dimetilpiridina empleando un complejo de Y(III)

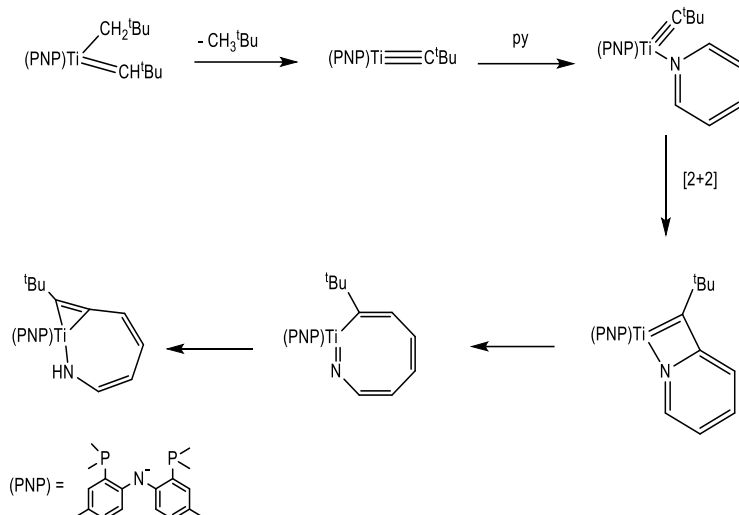
A pesar de que el modo de coordinación de piridinas, y ligandos derivados de esta, a metales de transición normalmente es a través del átomo de nitrógeno, existen también algunos casos donde el modo de coordinación es κ^6 - o $\kappa^2(\text{N,C})$.¹³ Este último modo de coordinación, $\kappa^2(\text{N,C})$, el enlace C-N piridínico involucrado se debilita significativamente y el átomo de carbono presenta un mayor carácter electrofílico. Por tanto, estas especies consideradas metalaziridinas presentan una mayor reactividad. De hecho, en algunos casos, la apertura de anillos piridínicos mediada por un metal de transición comienza con la activación de un sustrato piridínico mediante una coordinación $\kappa^2(\text{N,C})$ al fragmento

metálico. En el Esquema 6 se muestran los primeros ejemplos de apertura de anillos de piridina publicados por D. E. Wigley¹⁴ y P. T. Wolczanski¹⁵. En ellos, una vez formados los intermedios $\kappa^2(\text{N,C})$ -piridina en fragmentos metálicos del grupo 5, una posterior reducción (Esquema 6a), o bien con la migración de un grupo alquilo (Esquema 6b), dan lugar a la ruptura C-N del anillo piridínico.



Esquema 6 Ejemplos de apertura de un anillo de piridina donde tiene lugar: a) una reacción de reducción, b) la migración de un grupo alquilo

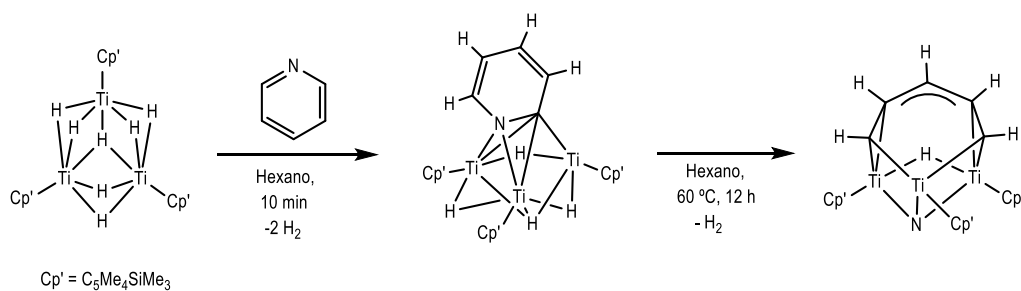
Es de gran relevancia también el ejemplo publicado en 2006 por D. J. Mindiola y colaboradores en el que se produce la activación y ruptura de un enlace C-N de un anillo de piridina en un medio no reductor y a temperatura ambiente. Esta apertura de anillo se llevó a cabo a partir de un intermedio alquilidino de titanio que dio lugar a una reacción del cicloadición [2+2] de un enlace C-N aromático y del enlace $\text{Ti}\equiv\text{C}$ (Esquema 7).¹⁶



Esquema 7 Reactividad de los compuestos de Ti(II) estudiados por D. J. Mindiola

Años más tarde los mismos autores consiguieron, empleando el mismo tipo de complejos alquilo de Ti(II), la ruptura de un enlace C-N de especies bicíclicas como la quinolina o la isoquinolina, especies mucho más difíciles de activar que las piridinas en los procesos de HDN.¹⁷

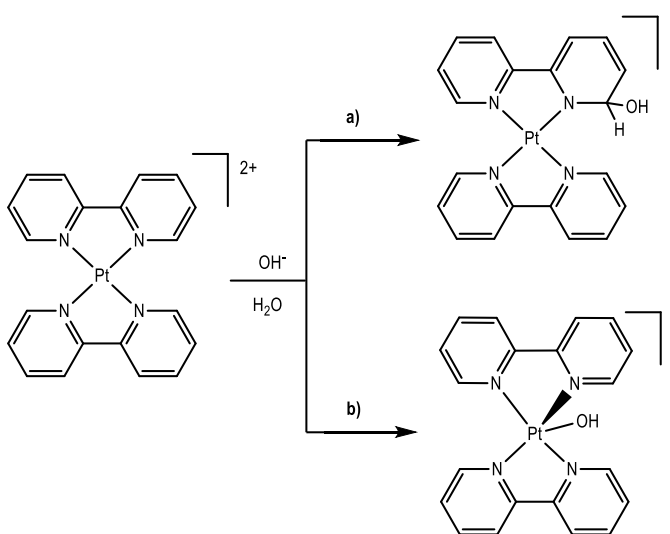
Más recientemente, Y. Luo y colaboradores, consiguieron la extrusión del átomo de nitrógeno de una piridina o de una quinolina empleando un complejo polihidruro trinuclear de titanio (Esquema 8).¹⁸ Estos autores lograron realizar la ruptura de los dos enlaces C-N de estos N-heterociclos, demostrando que no es necesaria una hidrogenación de los enlaces C=C para conseguir la desnitrógenación de un N-heterociclo aromático.



Esquema 8 Apertura de piridina empleando un complejo polihidruro trinuclear de titanio

Considerando la dificultad que requiere la activación y, en su caso, la apertura de anillos de ligandos derivados de piridina coordinados a metales de transición, y los escasos ejemplos conocidos, la existencia de casos análogos con ligandos polipiridínicos, como bipy o phen son aún más raros. De hecho, en la gran mayoría de los casos, estos ligandos se comportan como ligandos espectadores, es decir, capaces de estabilizar el fragmento metálico mientras la reacción tiene lugar en otra parte de la molécula.

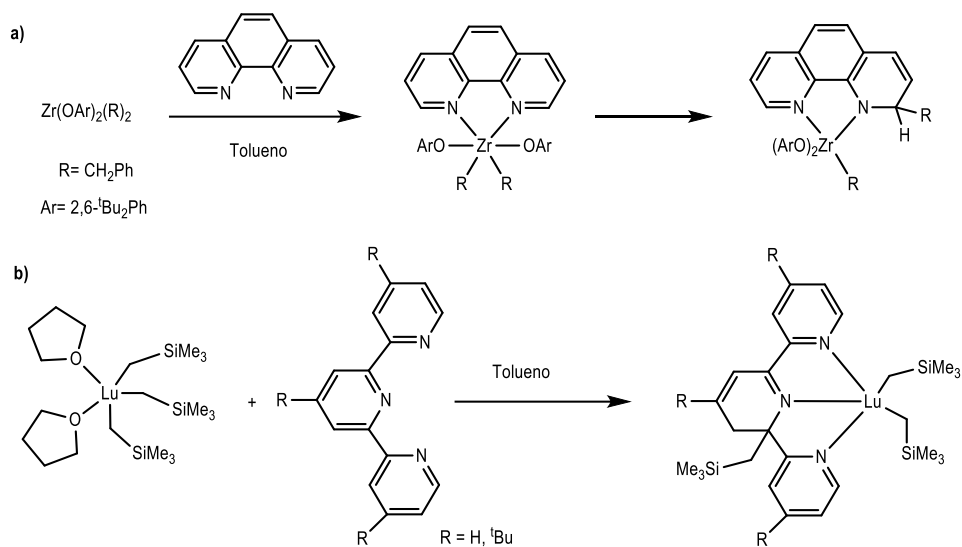
En 1973 R. D. Gillard propuso el ataque de un anión hidróxido sobre un carbono *orto* de uno de los anillos de bipy en el complejo $[Pt(bipy)_2]^{2+}$ (Esquema 9a).¹⁹ Esta propuesta generó una gran controversia debido a la falta de evidencias.²⁰ En 2003 se demostró experimentalmente que empleando las condiciones de reacción de Gillard lo que tiene lugar es el ataque directo del anión hidróxido al átomo metálico (Esquema 9b).²¹



Esquema 9 Reactividad del complejo $[Pt(bipy)_2]^{2+}$ en medio acuoso básico

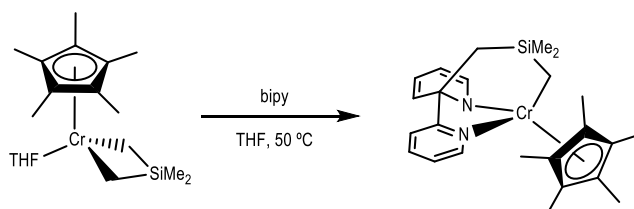
No obstante, sí que se demostró el ataque de un anión hidróxido, en condiciones hidrotermales, sobre un ligando fenantrolina coordinado a un complejo de cobre, incluyendo la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal.²² Estudios posteriores han permitido proponer que el anión hidróxido ataca en primer lugar al metal, para después producirse una migración intramolecular a la phen.²³ Este tipo de reacción es el que se ha encontrado en los escasos ejemplos en los que se produce la activación de esta clase de ligandos.²⁴ En el Esquema 10 se muestran dos

ejemplos en los que se produce la desaromatización de ligandos polipiridínicos por migración de un grupo alquilo (Esquema 10a),^{24c} o de un grupo trimetilsililo (Esquema 10b)^{24a} del metal (Zr(IV) o Lu(III), respectivamente) al ligando (phen o 2,2':6,2''-terpiridina (terpy)).



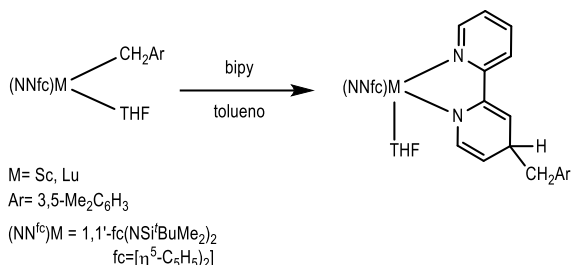
Esquema 10 Desaromatización de un anillo piridínico de: a) un ligando phen coordinado a Zr(IV); b) un ligando terpy coordinado a Lu(III)

El grupo de K. H. Theopold encontró otro tipo de desaromatización de un ligando bipy en el que se produce la migración de un grupo alquilo del metal al carbono cuaternario de bipy, el carbono C2, en un complejo de Cr(III) (Esquema 11). El producto presentó la estabilidad suficiente como para determinar su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.^{24b}



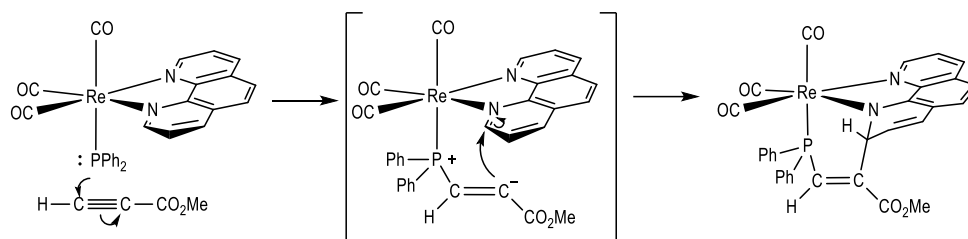
Esquema 11 Desaromatización de un ligando bipy coordinado a un fragmento de Cr(III)

En 2010, P. L. Diaconescu publicó la migración de un grupo alquilo del centro metálico al carbono C4 de bipy (Esquema 12).²⁵ En esta reacción, los autores proponen una primera migración 1,3 del grupo alquilo al carbono C2, para producirse después una isomerización que da lugar al producto más estable termodinámicamente. Más recientemente, M. Hill publicó la desaromatización de ligandos bipy, phen o terpy que se encuentran coordinados a un átomo de magnesio, como consecuencia de la migración de un hidruro o de un grupo alquilo.²⁶



Esquema 12 Desaromatización de un ligando bipy coordinado a fragmentos metálicos del grupo 3

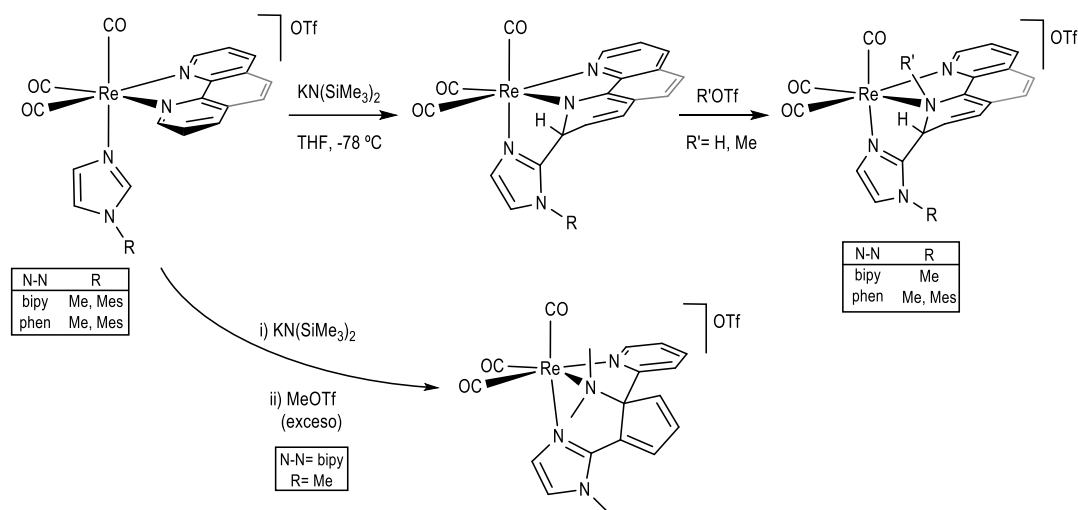
Nuestro grupo de investigación publicó en 2005 un ejemplo de adición nucleofílica intramolecular sobre un ligando phen completamente diferente a los comentados hasta ahora. En este ejemplo, el compuesto *fac*-[Re(CO)₃(phen)(PPh₂)] reacciona con acetilenos activados, como propiolato de metilo, generando un átomo de carbono muy nucleófilo. Este carbono ataca al carbono *orto* C2 de phen provocando la desaromatización de esta última (Esquema 14).²⁷ Esta reactividad resultó de gran novedad ya que los compuestos organometálicos *fac*-{Re(CO)₃(N-N)} (N-N= bipy, phen) han sido extensamente estudiados, principalmente por sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas²⁸ y han demostrado una elevada estabilidad. También se han empleado en varias áreas de la química, como en activación catalítica de CO₂,²⁹ química supramolecular³⁰ o aplicaciones biomédicas.³¹ A pesar de tan numerosos estudios de estos compuestos de renio, nunca se había encontrado que se produjese ninguna reactividad sobre sus ligandos bipy o phen.



Esquema 13 Reacción del complejo $[Re(PPh_2)(CO)_3(phen)]$ con propiolato de metilo

Posteriormente, nuestro grupo de investigación encontró nuevos ejemplos de desaromatización de ligandos bipy o phen coordinados a fragmentos *fac*- $\{Re(CO)_3\}$, mediante la desprotonación de ligandos N-alkil o N-arilimidazol (N-RIm).^{*32} Así, la reacción de los compuestos *fac*- $[Re(CO)_3(N-N)(N-RIm)]OTf$ (N-N= bipy, phen; N-RIm= N-metilimidazol (N-Melm), N-mesitilimidazol (N-MesIm); OTf= trifluorometanosulfonato) con una base fuerte provoca la desprotonación del grupo CH central del ligando imidazol, originando un carbono muy nucleófilo, que ataca al carbono *orto* (C6 de bipy o C2 de phen), dando lugar al producto de acoplamiento carbono-carbono con la consecuente desaromatización de ese anillo de la α -diimina (Esquema 14). Los derivados neutros así obtenidos, de los cuales no todos fueron lo suficientemente estables como para ser aislados y caracterizados, reaccionan con electrófilos como triflato de metilo o ácido triflico para dar lugar a la metilación o protonación, respectivamente, del átomo de nitrógeno del anillo piridínico que ha sido desaromatizado (Esquema 14). En particular, hay que destacar la reacción del derivado neutro obtenido en la desprotonación del compuesto con N-metilimidazol y bipy, *fac*- $[Re(bipy)(CO)_3(N-Melm)]OTf$, con exceso de MeOTf, que da lugar a la doble metilación del nitrógeno piridínico de bipy causando la apertura de dicho anillo con la extrusión del nitrógeno. Esta reacción constituye el primer ejemplo de ruptura de un enlace C-N de un heterociclo aromático mediado por un metal de transición en condiciones suaves de reacción. Además, este ejemplo se diferencia de los previamente publicados hasta ese momento, en que se trata de un compuesto estable, bien definido y en el que el metal se encuentra en bajo estado de oxidación.

* A lo largo de esta Memoria se empleará el término N-alkilimidazol de manera extensiva para indicar tanto sustituyentes alquilo como arilo en el nitrógeno N1 del heterociclo.



Esquema 14 Reactividad de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(N-R)]OTf frente a KN(SiMe₃)₂ y posteriormente con electrófilos

Otro tipo de activación de piridinas y sus derivados, mediada por un metal de transición, es el proceso de tautomerización que puede experimentar el N-heterociclo, pasando de estar N- a C-coordinado a través del carbono C2 del anillo, dando lugar a la formación de un derivado de tipo carbeno. En la Figura 2 se muestran, a modo de ejemplo, los posibles tautómeros de la piridina.

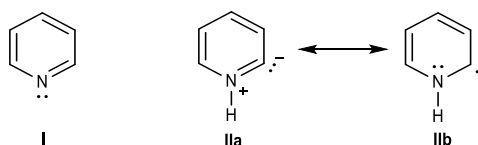
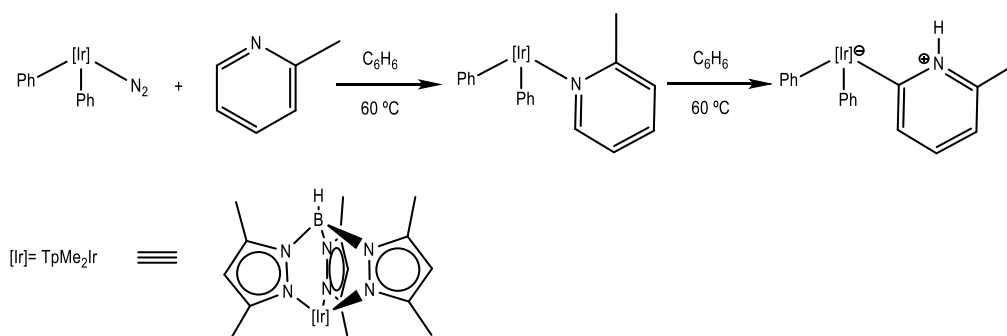


Figura 2 Tautómeros de la piridina

Cabe destacar que la tautomerización I a II no ha sido observada, pues el tautómero II es aproximadamente 45-50 kcal/mol menos estable que I y, además, el paso de I a II requiere superar una barrera energética de 85 kcal/mol. La especie II, el tautómero 2-carbeno de la piridina (I), se propuso por primera vez hace unos 80 años³³, y se ha podido generar solamente en fase gas a escala de microsegundos,³⁴ o mediante la protonación del nitrógeno de derivados 2-piridilo de oro.³⁵

Posteriormente, algunos grupos de investigación han logrado generar estos procesos de tautomerización mediados por metales de transición, basándose en tautomerizaciones de N-heterociclos a complejos carbeno NH-N-heterocíclico (NH-NHC). Uno de los primeros ejemplos lo

publicaron E. Carmona y colaboradores, y en él se produce la tautomerización de una 2-picolina mediada por un complejo de Ir(III) (Esquema 15).³⁶



Esquema 15 Tautomerización de 2-picolina mediada por un complejo de Ir(III)

En general, en los pocos ejemplos conocidos de este tipo de tautomerizaciones de heterociclos piridínicos, es necesaria la presencia de un sustituyente en uno de los carbonos *orto* para favorecer así la formación del carbeno N-heterocíclico metálico frente a la N-coordinación.³⁷

Los carbenos N-heterocíclicos (NHC) son considerados como especies heterocíclicas constituidas por un carbono carbénico y al menos un átomo de nitrógeno en el anillo. Los NHCs más comunes son los derivados del esqueleto del imidazol, los imidazol-2-ilidenos. La primera vez que se propuso la existencia de los carbenos NHC fue en 1960,³⁸ pero no fue hasta 1968 cuando, de manera independiente, H.W. Wanzlick³⁹ y K. Öfele,⁴⁰ consiguieron aislar los primeros complejos de mercurio y cromo con ligandos NHC. En 1988 G. Bertrand y colaboradores establecieron por primera vez que la presencia de heteroátomos como, por ejemplo, fósforo o silicio, adyacentes al carbono carbénico, mejoraba la estabilidad de dichas especies.⁴¹ A. J. Arduengo en 1991 consiguió aislar y caracterizar por completo, con estructura de rayos X incluida, un carbeno NHC, constituido por un anillo central de imidazol con un grupo adamantilo en cada átomo de nitrógeno (Figura 3).⁴² En un principio se creía que el factor crucial para la estabilidad y aislamiento de este NHC era lo voluminoso de los grupos adamantilo, pero años después se demostró que también existían otros factores electrónicos determinantes para la estabilidad del carbeno.⁴³ Además, la deslocalización de los pares de electrones no enlazantes de los dos átomos de nitrógeno, que se encuentran contiguos al carbono carbénico, rebaja en estas especies el carácter electrofílico del carbono carbénico incrementando, por tanto, su estabilidad.

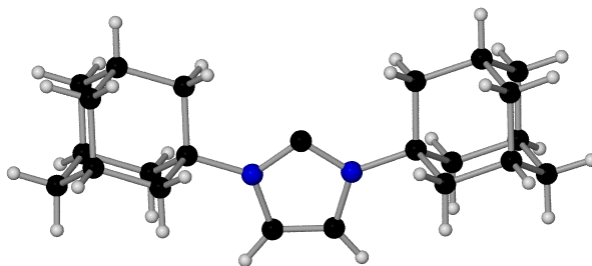


Figura 3 Estructura en estado sólido del primer NHC caracterizado por difracción de Rayos X de monocristal

A partir de entonces, los carbenos N-heterocíclicos despertaron un gran interés, ya que resultaron ser excelentes ligandos en fragmentos metálicos con elementos de los bloques d y f.⁴⁴ Esto se debe a que son ligandos voluminosos y fuertemente dadores, pudiendo compararse en cuanto a sus propiedades con los ligandos trialkil- o triarilfosfano que han sido enormemente empleados como ligandos en fragmentos metálicos con alta actividad catalítica.

Los NHC se pueden clasificar en función de las propiedades electrónicas y estructurales que presenta el esqueleto del carbeno. Existen cuatro características principales de la estructura del carbeno NHC que son determinantes para su clasificación (Figura 4): el número de átomos de nitrógeno o, en su lugar, de otros heteroátomos, adyacentes al carbono carbénico, los sustituyentes de los átomos de nitrógeno, que pueden limitar la reactividad del carbono carbénico o evitar procesos de polimerización o descomposición, la presencia de insaturaciones (que puede contribuir en la aromaticidad del sistema heterocíclico, mejorando la estabilidad termodinámica), y el tamaño del anillo.

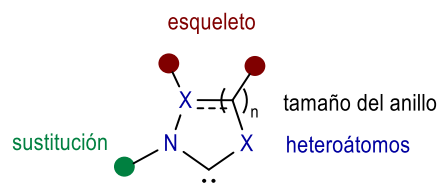
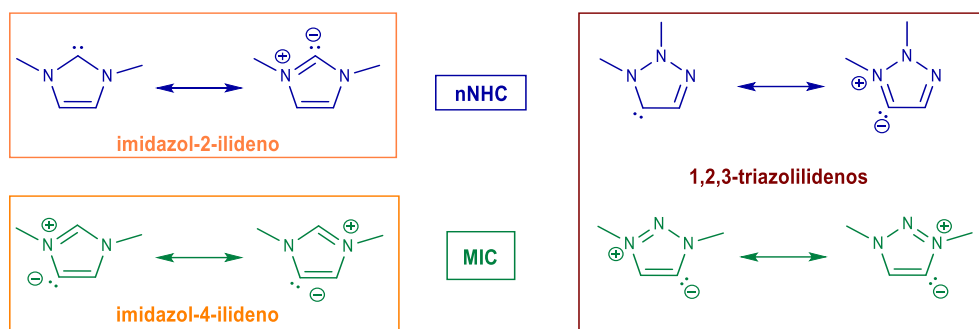


Figura 4 Características estructurales de los NHCs

Una clasificación general de los carbenos NHC permite discernir entre los carbenos NHC normales (nNHC), que son aquellos que presentan al menos una forma resonante neutra sin la necesidad de usar cargas formales, y los carbenos NHC anormales, o más comúnmente conocidos como carbenos mesoiónicos (MICs), los cuales no pueden representarse con una estructura resonante sin requerir de cargas formales en algún núcleo (Esquema 16).



Esquema 16 Estructuras resonantes de ejemplos de carbenos NHC normales y mesoiónicos

Los triazolilidenos son una subclase de compuestos carbeno N-heterocíclicos y en los últimos años han adquirido gran relevancia por las grandes aplicaciones que ofrecen en catálisis, como organocatalizadores^{37d,45} o coordinados a metales de transición.⁴⁶ Estos carbenos derivados del anillo de triazol se pueden dividir en dos tipos diferenciados por el isómero de triazol que se trate, distinguiendo entre los 1,2,3-triazolilidenos o los 1,2,4-triazolilidenos (Figura 5).

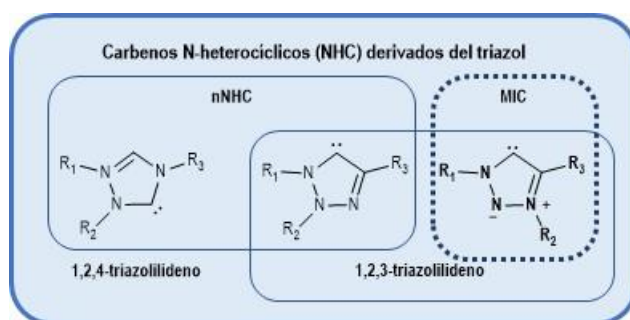
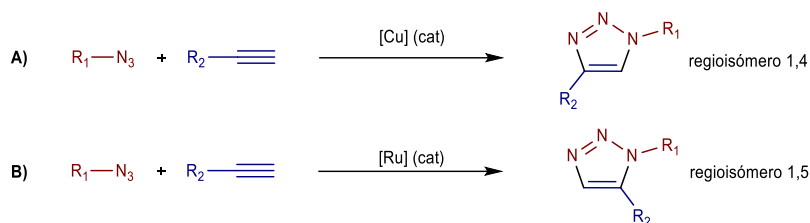


Figura 5 Selección de carbenos NHC derivados del triazol

Centrándonos en la familia de los carbenos NHC derivados del 1,2,3-triazol, existen dos tipos de triazolilidenos que se diferencian en el patrón de sustitución que presenta el anillo de triazol y que a su vez afectará en las propiedades electrónicas y dadoras del carbono carbénico. Así, nos encontramos con los 1,2,3-triazolilidenos 1,2,4-trisustituidos y los 1,3,4-trisustituidos, presentando estos últimos un carácter mesoiónico.

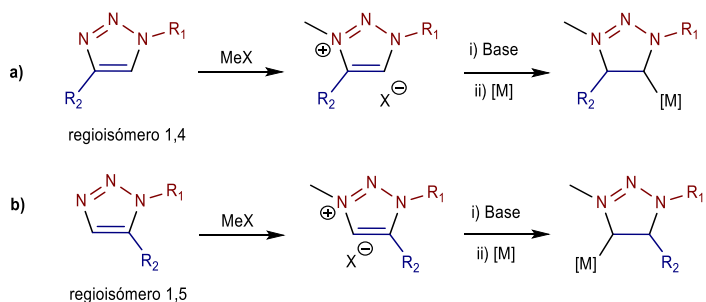
En las últimas dos décadas, los 1,2,3-triazolilidenos 1,3,4-trisustituidos han adquirido gran popularidad y han sido ampliamente estudiados, en especial, por su fácil accesibilidad y por la versatilidad que presentan como ligandos en complejos de metales de transición. Debido a su carácter mesoiónico estos ligandos son fuertemente dadores de densidad electrónica, incluso más que los imidazol-2-ilidenos, lo que ha provocado que los complejos de metales de transición con estos ligandos muestren una gran aplicabilidad catalítica.^{46a-c}

En general, los ligandos 1,2,3-triazolilideno mesoiónicos se encuentran 1,3,4-trisustituidos al proceder, en su inmensa mayoría, de una reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre un alquino y una azida que da lugar a 1,2,3-triazoles 1,4- o 1,5-disustituidos dependiendo si la reacción ha sido catalizada por cobre⁴⁷ o por rutenio, respectivamente (Esquema 17).⁴⁸



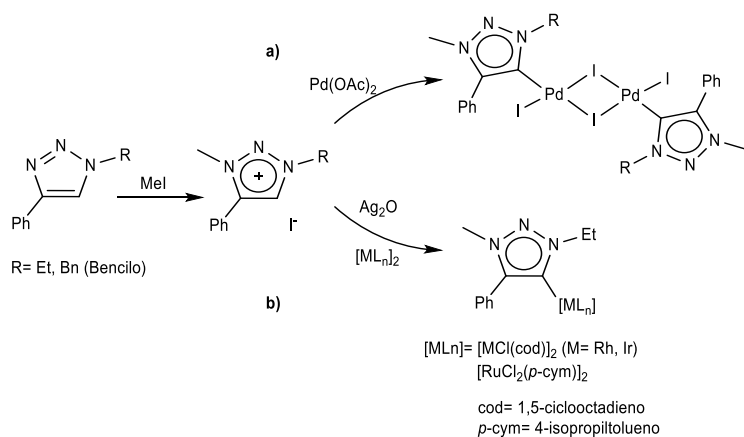
Esquema 17 Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre un alquino y una azida catalizadas por Cu (A) o por Ru (B)

La posterior alquilación del átomo de nitrógeno N3 de estos triazoles (que es la posición más nucleófila del anillo) da lugar a la obtención de las sales de triazolio 1,3,4-trisustituidas (o 1,3,5-trisustituidas). La posterior desprotonación de las misma en presencia de fragmentos metálicos da lugar a la formación de complejos con ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno (o 1,2,3-triazol-4-ilideno) mesoiónicos (Esquema 18).



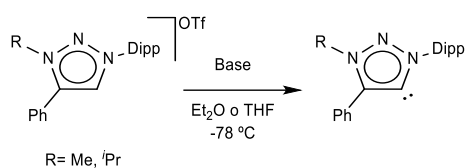
Esquema 18 Síntesis de complejos metálicos con ligandos: a) 1,2,3-triazol-5-ilideno, b) 1,2,3-triazol-4-ilideno

Los primeros complejos metálicos con ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno fueron preparados por M. Albrecht y colaboradores en 2008, mediante dos rutas sintéticas diferentes, partiendo en ambos casos de las sales de triazolío 1,3,4-trisustituidas.⁴⁹ Por un lado, se llevó a cabo la reacción directa de la sal de triazolío con $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, promoviendo así la activación del enlace C-H que da lugar a la formación de un complejo dinuclear mesoiónico de Pd(II) mediante un proceso concertado desprotonación/metalación (Esquema 19a). Por otro lado se añadió Ag_2O a la sal de triazolío para obtener un intermedio 1,2,3-triazol-5-ilideno de plata con el que se llevó a cabo la reacción de transmetalación con complejos de Rh(I), Ir(I) y Ru(II) (Esquema 19b).



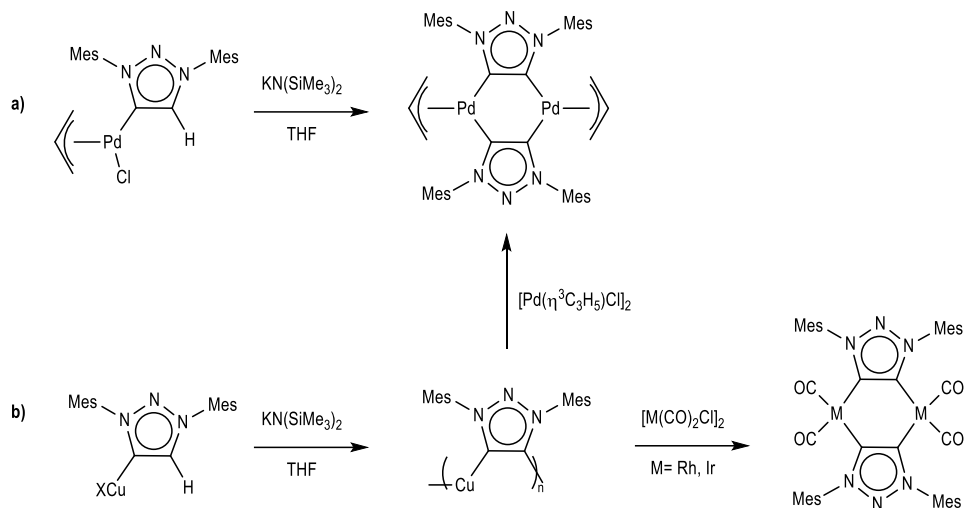
Esquema 19 Síntesis de los primeros complejos metálicos 1,2,3-triazol-5-ilideno

En 2010, G. Bertrand y colaboradores consiguieron aislar el primer 1,2,3-triazol-5-ilideno libre mediante la desprotonación de la sal de triazolío que se muestra en el Esquema 20.⁵⁰ El gran tamaño de los sustituyentes fue un factor determinante en la estabilidad de estas especies mesoiónicas, y en este caso la presencia de los grupos diisopropilfenilo permitió el aislamiento y cristalización del triazolilideno libre. No obstante, estas especies mostraron una limitada estabilidad a temperatura ambiente.⁵⁰



Esquema 20 Primer 1,2,3-triazol-5-ilideno libre aislado y caracterizado

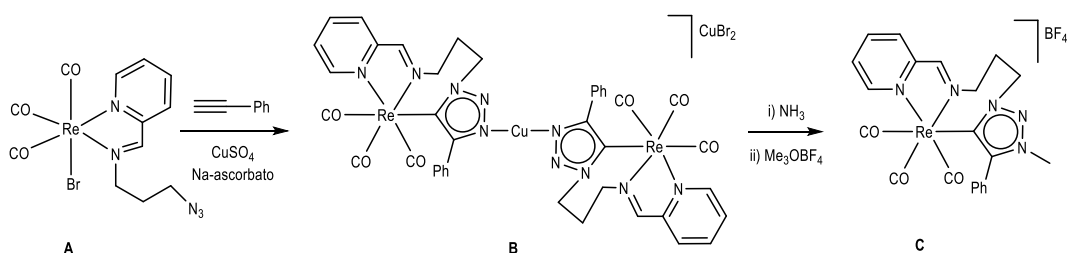
El grupo de G. Bertrand publicó en 2012 la síntesis de complejos bimetalicos con ligandos aniónicos 1,2,3-triazol-4,5-diilideno actuando como puente entre ambos fragmentos metálicos.⁵⁴ La desprotonación de un complejo 1,2,3-triazol-4-ilideno de Pd(II) dio lugar a la formación del dímero correspondiente, tal y como se muestra en el Esquema 21a. También es posible la desprotonación de un 1,2,3-triazol-4-ilideno de cobre (I) que da lugar a una especie polimérica que actúa como agente de transmetalación, dando lugar a la formación de complejos bimetalicos discretos, por ejemplo de Rh e Ir(I) (Esquema 21b).⁵¹



Esquema 21 Síntesis de complejos bimetalicos con ligandos aniónicos 1,2,3-triazol-4,5-diilideno

Posteriormente se han sintetizado una gran variedad de complejos 1,2,3-triazolilideno de metales de transición, pudiendo emplear diversas estrategias sintéticas dependiendo de las características estructurales y electrónicas de la sal de triazolio, de la naturaleza del centro metálico.^{46c} Así, se ha empleado la metalación directa mediante la desprotonación *in situ* de una sal de triazolio en presencia del fragmento metálico, o bien mediante la acción de un ligando básico unido a la sal metálica precursora (como por ejemplo, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$). La reacción de transmetalación a través de un intermedio triazolilideno de plata es, en líneas generales, el método sintético más empleado. No obstante, hay otras alternativas sintéticas, aunque menos empleadas. Por ejemplo, la reacción de transmetalación de un compuesto triazolilideno de cobre como agente transferente,⁵² la generación del carbeno a partir de un aducto de amoníaco,⁵³ o la tautomerización de un ligando triazol a triazolilo, pasando de estar unido por el N a estar C- coordinado, y una posterior alquilación de ligando.⁵⁴

Cabe destacar el ejemplo publicado por D. Miguel y colaboradores en el que se llevó a cabo la formación de un triazol directamente en la esfera de coordinación de un complejo de renio (I).^{54c} A partir del complejo **A** (ver Esquema 22), con un ligando piridilimina funcionalizado con un grupo azida, llevaron a cabo una cicloadición con un alquino en presencia de una sal de cobre (I), obteniendo directamente el triazolilideno de renio **B**. En este complejo el átomo de nitrógeno N3 no está alquilado sino metalado con cobre, que actúa como puente entre dos fragmentos metálicos idénticos. Los autores proponen que el complejo triazolilo de Cu(I), que resultaría de la cicloadición, actúa de manera espontánea como agente transferente del ligando triazolilo al renio, quedando el cobre coordinado al N3. Finalmente, una reacción de alquilación rompe la naturaleza dimérica de **B** para dar lugar al triazolilideno monómero de renio, **C** (Esquema 22).

**Esquema 22**

Síntesis de un complejo 1,2,3-triazolilideno de renio mediante una reacción de cicloadición

En la presente Memoria se recogen los resultados obtenidos del estudio de la reactividad, frente a bases fuertes, de N-heterociclos aromáticos coordinados a fragmentos organometálicos de Re(I) o Mo(II).

En particular, se han llevado a cabo reacciones de desprotonación de ligandos N-alkilimidazol coordinados a fragmentos de Re(I) más ricos en densidad electrónica que los estudiados previamente en nuestro de investigación (Capítulo 1), o bien con ligandos diferentes de bipy o phen (Capítulo 2). Se han obtenido así nuevos ejemplos de desaromatización de ligandos piridínicos (bipy, phen o piridilfosfano), e incluso se ha logrado la apertura heterocíclica de anillos de piridina de bipy o phen, reacción que en el caso de la phen no contaba con precedentes bibliográficos.

Por otro lado, la desprotonación del ligando 1-metil-1,2,3-triazol coordinado a Re(I) o Mo(II) ha dado lugar a reacciones intermoleculares en las que, en presencia de otros fragmentos metálicos, se forma un nuevo tipo de complejos 1,2,3-triazolilideno bimetálicos.

OBJETIVOS

- * Estudiar la reacción de desprotonación de los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-N)(N-RIm)(PMe₃)]OTf (N-N= bipy, phen; N-RIm= N-alquilimidazol), más ricos electrónicamente que los derivados *fac*-tricarbónicos, *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(N-RIm)]OTf, previamente estudiados en nuestro grupo de investigación. Una mayor riqueza electrónica de los complejos metálicos podría implicar una mayor reactividad frente a electrófilos de los derivados neutros, resultantes de la desprotonación. Esto podría dar lugar a nuevos ejemplos de desaromatización de ligandos bipy o phen, y en último caso, de apertura de anillos piridínicos, lo que contribuiría a profundizar en el conocimiento de este tipo de procesos de apertura de N-heterociclos aromáticos, de gran relevancia en los procesos de HDN.

- * Extender el estudio de reacciones de desaromatización de N-heterociclos a otros ligandos bidentados diferentes de bipy o phen. En concreto, se emplearán ligandos piridilfosfano coordinados al fragmento *fac*-{Re(CO)₃}, manteniendo la naturaleza catiónica del complejo (para facilitar su desprotonación) y la presencia de un ligando N-alquilimidazol (susceptible de ser desprotonado y actuar como nucleófilo).

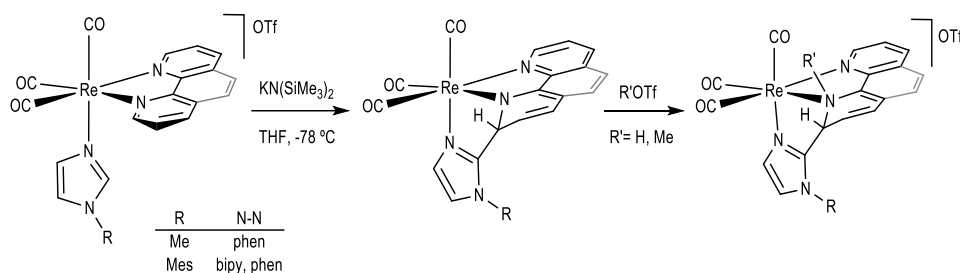
- * Estudiar las reacciones de desprotonación de complejos catiónicos de Re(I) y Mo(II) con un ligando 1-metil-1,2,3-triazol en presencia de otros fragmentos metálicos. El empleo del ligando triazol en lugar de imidazol supone la desprotonación de una posición mesoiónica del ligando, que además no está apropiadamente orientada para originar un ataque nucleofílico intramolecular. Estudios previos con el fragmento metálico de Mo(II) pusieron de manifiesto la naturaleza intermolecular de este tipo de reacciones, por lo que se llevará a cabo un extenso estudio de la desprotonación de los complejos catiónicos de Mo(II) y Re(I) en presencia de otros fragmentos metálicos [Pd(II), Cu(I), Ag(I), Ru(II), Rh(I), Ir(III), etc].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 1.
DESAROMATIZACIÓN DE N-HETEROCICLOS
COORDINADOS A
FRAGMENTOS CARBONÍLICOS DE Re(I)

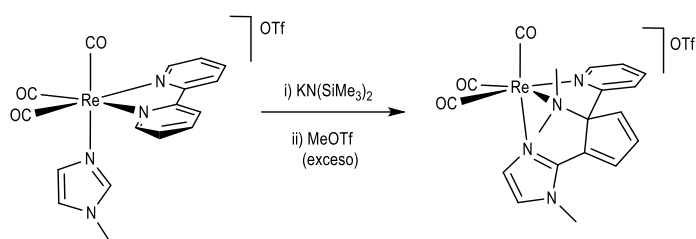
1.1. DESAROMATIZACIÓN Y APERTURA HETEROCÍCLICA DE LIGANDOS BIPY Y PHEN.

Como se ha comentado en la Introducción General, nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo el estudio de la desprotonación de ligandos N-alkilimidazol coordinados a fragmentos organometálicos, encontrando una amplia y variada reactividad que, en muchos casos, no contaba con precedentes bibliográficos. En concreto, se ha encontrado que la reacción de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(N-RIm)]OTf (N-N= bipy, phen; R= Me, Mes) frente a una base fuerte provoca la desprotonación del grupo CH central del N-alkilimidazol, generando una especie muy reactiva. El átomo de carbono desprotonado ataca como nucleófilo al carbono C6 de bipy (carbono C2 en el caso de phen), dando lugar a un producto de acoplamiento carbono-carbono. Como consecuencia, se produce la desaromatización del anillo piridínico involucrado y el nitrógeno, de tipo imino, pasa a ser de tipo amido.³² Las especies neutras obtenidas, que no siempre han podido ser aisladas y caracterizadas, reaccionan con electrófilos como triflato de metilo o ácido triflico para dar lugar a la metilación o protonación, respectivamente, del átomo de nitrógeno del anillo piridínico desaromatizado (Esquema 1.1).



Esquema 1.1 Reactividad de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(N-N)]OTf frente a una base fuerte, y posteriormente frente a un electrófilo

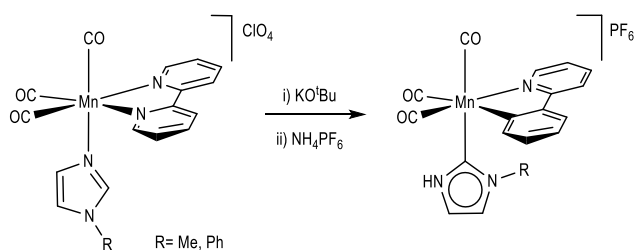
Cabe destacar la reactividad que se observa, en particular, con el complejo con bipy y N-Melm, *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(N-Melm)]OTf. En este caso el complejo que se obtiene al desprotonar muestra una elevada reactividad y no pudo ser aislado ni caracterizado. La adición de MeOTf al producto neutro así generado dio lugar a un producto de acoplamiento C-C entre los ligandos imidazol y bipy, en el que, además, se ha producido la apertura de uno de los anillos piridínicos de esta última, como consecuencia de la doble metilación del átomo de nitrógeno (ver Esquema 1.2).³²



Esquema 1.2 Reactividad del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(N-Melm)]OTf frente a KN(SiMe₃)₂ y posteriormente exceso de MeOTf

Es importante destacar que este es uno de los primeros ejemplos en los que se produce la activación y ruptura de un enlace C-N de un heterociclo aromático mediada por un metal de transición en condiciones suaves de reacción. Además, difiere, de los casos conocidos hasta ese momento al tratarse de un compuesto estable, bien definido y en el que el metal de transición se encuentra en bajo estado de oxidación.

Estos resultados contrastan con los obtenidos por J. Ruiz y colaboradores en la reacción de desprotonación de complejos análogos de Mn(I) con una base fuerte. En los compuestos *fac*-[Mn(bipy)(CO)₃(N-RIm)]ClO₄ (R= Me, Ph), la desprotonación del imidazol originó la tautomerización del N-alquilimidazol, que pasa de estar N- a C- coordinado. La posterior reacción con un ácido débil produjo la protonación del átomo de nitrógeno sin sustituyentes, obteniéndose un complejo NH-NHC (Esquema 1.3).⁵⁵

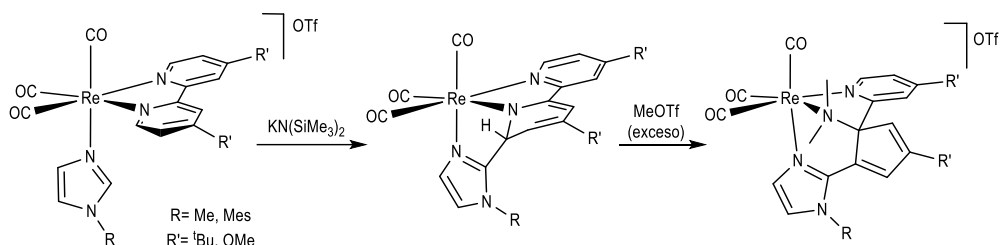


Esquema 1.3 Reacción de tautomerización de un ligando N-RIm a NH-NHC, mediada por la acción consecutiva de una base y un ácido, en los complejos de Mn(I)

Considerando la distinta reactividad encontrada para complejos análogos de renio y manganeso, se amplió el estudio a otros complejos de Re(I) modificando sus propiedades electrónicas. Se

prepararon así, nuevos complejos derivados del fragmento $fac\text{-[Re(CO)}_3\text{]}$ análogos a los descritos anteriormente, empleando una α -diimina funcionalizada con sustituyentes en las posiciones 4 y 4' de bipy, o 4 y 7 de phen, modificando así la riqueza electrónica de dicho ligando y, en su conjunto, del complejo organometálico.⁵⁶

La reacción de los compuestos $fac\text{-[Re(bipy)(CO)}_3\text{(N-RIm)(4,4'-R}'_2\text{-bipy)]OTf}$ ($R' = t\text{Bu, OMe}$), cuyos sustituyentes en bipy son moderadamente dadores, con la base fuerte, $\text{KN(SiMe}_3\text{)}_2$, dio lugar a la desprotonación del grupo CH central del imidazol. El carbeniato generado ataca al carbono *orto* de bipy, C6, dando el producto de acoplamiento carbono-carbono entre el imidazol y la bipy quedando, a su vez, el anillo piridínico que ha sufrido el ataque nucleofílico, desaromatizado (Esquema 1.4). Esta reactividad es semejante a la encontrada en los complejos análogos, anteriormente comentados, en donde la bipy no está funcionalizada. Las especies neutras generadas reaccionan con exceso de MeOTf, dando como resultado la doble metilación del nitrógeno perteneciente al anillo piridínico desaromatizado y la ruptura de un enlace C-N de dicho anillo, originando así la apertura piridínica en ambos casos, con N-Melm y con N-MesIm. (Esquema 1.4).

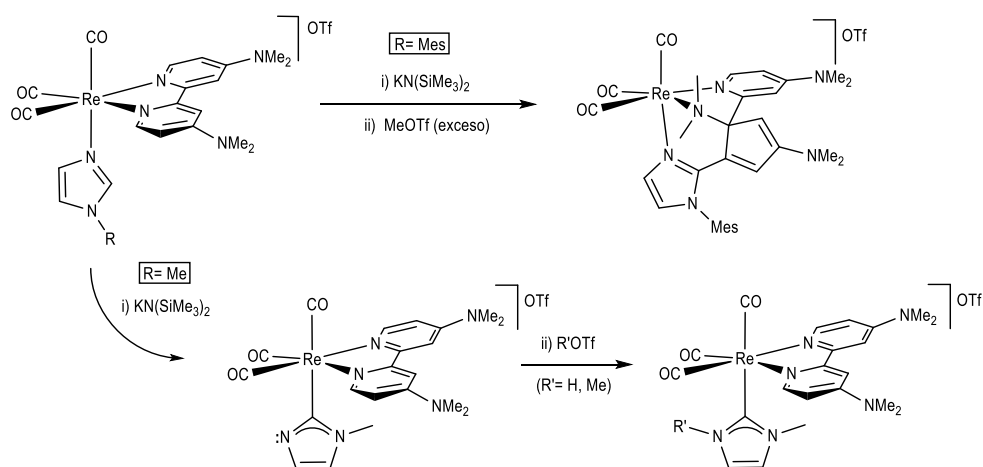


Esquema 1.4 Reactividad de los compuestos $fac\text{-[Re(bipy)(CO)}_3\text{(4,4'-R}'_2\text{-bipy)(N-RIm)]OTf}$ con $\text{KN(SiMe}_3\text{)}_2$ y posterior reacción con MeOTf

La reacción de apertura de anillos de piridina en los compuestos donde la bipy coordinada no presenta sustituyentes está limitada al complejo con N-Melm, mientras que en el caso del complejo con N-MesIm la reacción con MeOTf dio lugar a la metilación del nitrógeno de tipo amido, pero sin llegar a producirse la ruptura del enlace C-N. La presencia de sustituyentes dadores de densidad electrónica en la bipyridina promueve la apertura del anillo piridínico tanto para complejos con N-Melm como con N-MesIm, a pesar del menor carácter nucleófilo de este último. Este hecho se puede atribuir a la mayor densidad electrónica del ligando bipyridina como consecuencia de la presencia de los sustituyentes *terc*-butilo o metoxo en las posiciones 4 y 4'. Estos grupos, incrementan la riqueza electrónica de la bipy, pero sin impedir el ataque nucleofílico del imidazol desprotonado al carbono *orto* de bipy y, una

vez que este se ha producido, la mayor densidad electrónica aumenta notablemente la reactividad frente al triflato de metilo.

Los complejos con grupos dimetilamino como sustituyentes en la bipy, mucho más dadores de densidad electrónica que OMe o ^tBu, muestran una reactividad, frente a una base fuerte, que está condicionada por el sustituyente del ligando imidazol. En el caso del compuesto *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(4,4'-(NMe₂)₂-bipy)]OTf se obtuvo, una vez desprotonado el grupo CH central del imidazol, el producto de acoplamiento entre el imidazol y la bipy con la desaparomatización de un anillo de esta última. Este derivado neutro reaccionó con MeOTf dando una reactividad análoga a la encontrada en los complejos con sustituyentes ^tBu y OMe, produciéndose la apertura del anillo piridínico que ha sido desaromatizado, y quedando el nitrógeno de dicho heterociclo doblemente metilado (ver Esquema 1.5).

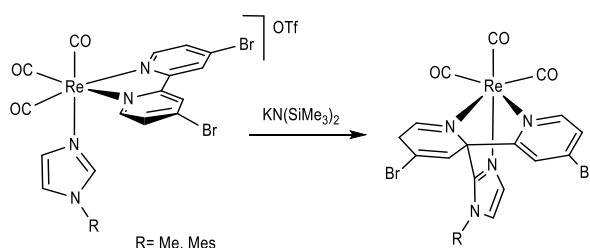


Esquema 1.5 Reactividad de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(4,4'-(NMe₂)₂-bipy)(N-RIm)]OTf frente a KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con MeOTf

Por el contrario, si el sustituyente del imidazol es un grupo metilo, el compuesto *fac*-[Re(CO)₃(4,4'-(NMe₂)₂-bipy)(N-MeIm)]OTf reaccionó con base para dar un derivado neutro en el que se produjo un cambio en el modo de coordinación del N-metilimidazol, pasando de estar coordinado por el nitrógeno a estar coordinado por el carbono central que ha sido desprotonado (Esquema 1.5). La formación de este complejo imidazol-2-ilo puede deberse a la combinación de una bipyridina notablemente más rica en densidad electrónica (debido a la presencia de los grupos dimetilamino en las posiciones en las posiciones 4 y 4'), haciéndola menos susceptible de experimentar un ataque nucleofílico, y un ligando N-metilimidazol, con mayor densidad electrónica que el N-MesIm. Por tanto, en este caso, se ve más

favorecida la formación de un ligando 2-imidazolilo por tautomerización del N-Melm, con la consecuente ruptura del enlace Re-N(imidazol), que el acoplamiento C-C con la bipy. El complejo imidazol-2-ilo, reaccionó con MeOTf o HOTf para dar lugar a la metilación o protonación, respectivamente, del nitrógeno sin sustituyentes del imidazol, formándose los correspondientes complejos carbeno NHC (ver Esquema 1.5).

Se estudió también el efecto del empleo de ligandos bipyridina con sustituyentes, en las posiciones 4 y 4', que retirasen densidad electrónica, tales como cloruro o bromuro. La adición de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a los compuestos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ produjo la extracción del hidrógeno del carbono central del imidazol, que dio lugar al ataque nucleofílico sobre el carbono C2 de bipy (ver Esquema 1.6). A diferencia de los ejemplos comentados anteriormente, en los que se produjo el acoplamiento del imidazol con el carbono C6 de bipy, en este caso el acoplamiento se llevó a cabo con el otro carbono *orto* del anillo piridínico, obteniéndose un nuevo modo de acoplamiento carbono-carbono y desaromatización del ligando bipyridina. Este tipo de acoplamiento se había observado previamente al llevar a cabo la desprotonación de un ligando sulfuro de dimetilo coordinado al fragmento $\text{fac-}\{\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\}$.⁵⁷



Esquema 1.6 Reactividad de los compuestos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})]\text{OTf}$ frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se llevó a cabo un estudio computacional que ayudase a racionalizar el distinto comportamiento observado en la desprotonación de los compuestos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})]\text{OTf}$ ($\text{R}' = \text{Br}, \text{}^t\text{Bu}, \text{NMe}_2$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}$).⁵⁶ Para ello se estudiaron, mediante cálculos DFT (Density Functional Theory), los posibles caminos de reacción de los complejos resultantes de la desprotonación del grupo CH central del ligando N-alkylimidazol, los cuales se consideran los compuestos iniciales y se les asigna el valor 0 en energía ([I], Figura 1.1). El resto de las energías son relativas a estos compuestos iniciales. Los caminos de reacción considerados son:

- * A1: para dar lugar a la formación del producto de acoplamiento C-C entre el carbono central del imidazol desprotonado (C_{im}), y el carbono C6 de bipy, P_{A1} .
- * A2: para dar lugar al producto de acoplamiento C-C entre C_{im} y el carbono C2 de bipy, P_{A2} .
- * B: para originar la formación del complejo imidazol-2-ilo mediante un mecanismo de dos pasos. En primer lugar, se produce el ataque nucleofílico del carbono C_{im} a un ligando carbonilo en disposición *cis*, obteniéndose el intermedio I_B . En un segundo paso se forma el producto 2-imidazolilo, P_B .

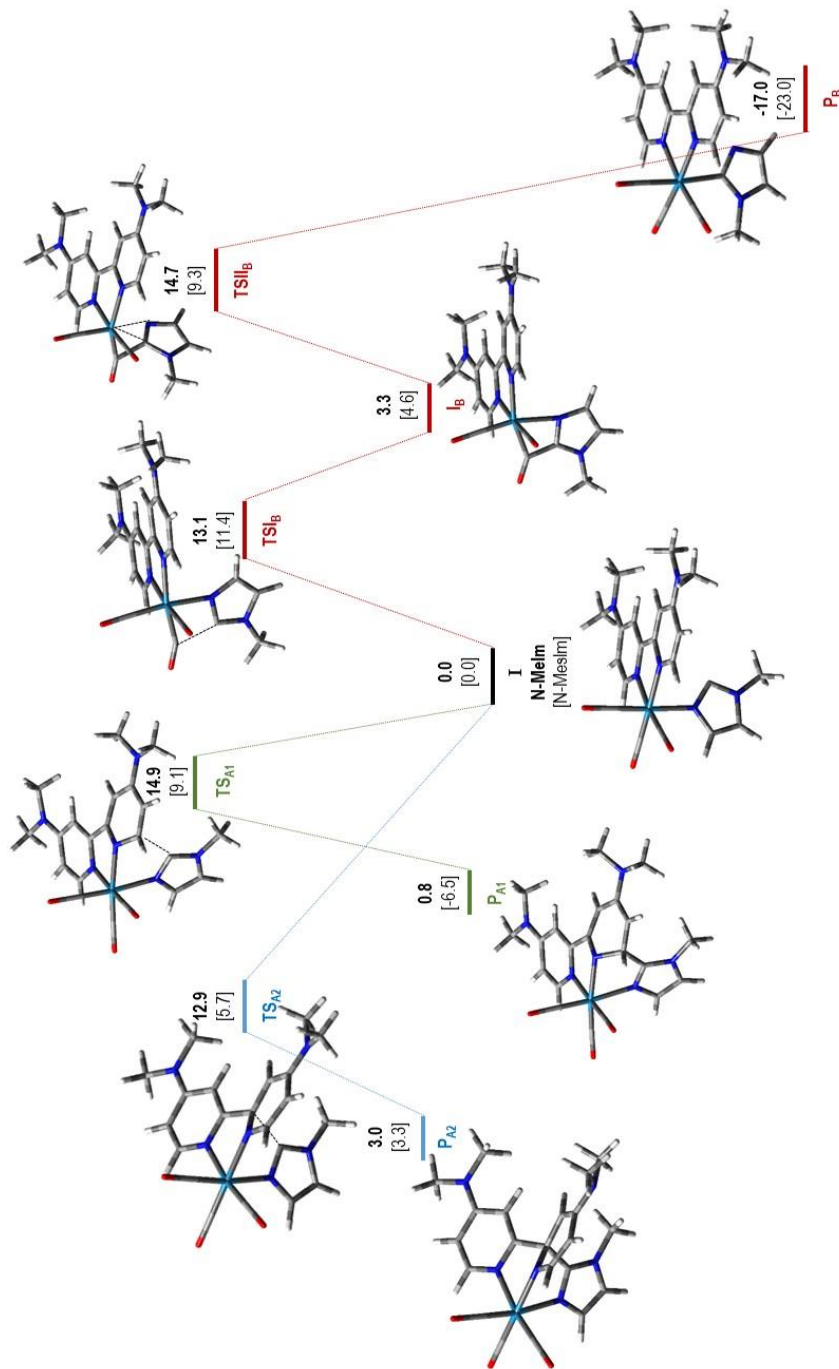


Figura 1.1 Perfiles de reacción para la evolución del producto de desprotonación de los compuestos $\text{fac-[Re(CO)}_3(4,4'-(\text{NMe}_2)_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]^{+}}$ ($\text{R} = \text{Me, Mes}$). Valores de energía de Gibbs en kcal/mol

R'	R	TS _{A1}	P _{A1}	TS _{A2}	P _{A2}	TS _{I_B}	I _B	TS _{II_B}	P _B
NMe ₂	Me	14.9	0.8	12.9	3.0	13.1	3.3	14.7	-17.0
NMe ₂	Mes	9.1	-6.5	5.7	-3.3	11.4	4.6	9.3	-23.0
^t Bu	Me	10.6	-6.4	9.8	-2.3	14.2	2.2	13.4	-18.9
^t Bu	Mes	7.5	-11.4	5.3	-7.8	8.4	1.2	9.5	-21.5
Br	Me	5.4	-12.6	3.4	-9.8	10.4	-0.4	10.8	-20.3
Br	Mes	6.4	-15.9	3.6	-11.7	11.3	0.4	9.6	-21.8

Tabla 1.1 Energías de Gibbs (kcal/mol) para los estados de transición (TS), intermedios (I) y productos (P) de los caminos de reacción en la desprotonación de los compuestos $\text{fac-[Re(CO)}_3(4,4'\text{-R}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]^{+}}$

Los resultados de los estudios teóricos indicaron que el camino de reacción que siguen los complejos una vez desprotonados depende, de manera muy estrecha, del balance de los factores cinéticos y termodinámicos. Analizando los valores de las energías de Gibbs obtenidos para las especies estudiadas (Tabla 1.1) se observó que los complejos imidazol-2-ilo (**P_B**) son los productos de formación termodinámicamente más estables. Sin embargo, la barrera energética necesaria para la formación de estos productos es, en general, más elevada que la requerida para dar lugar a la formación de los productos de acoplamiento carbono-carbono. Además, la barrera energética para que se produzca el ataque sobre el carbono C2 suele ser menor que la correspondiente al ataque sobre el carbono C6, sin embargo, la estabilidad del producto de acoplamiento con el carbono C2 suele ser significativamente más baja que la del producto de acoplamiento con el carbono C6.

Así, por ejemplo, si la bipyridina se funcionaliza con sustituyentes que retiren densidad electrónica, como haluros, aumentará su carácter electrofílico, favoreciendo la reacción de desaromatización y acoplamiento C-C. Se observó así, una disminución notable de la barrera energética necesaria para la formación del producto de acoplamiento con el carbono C2, así como una estabilización termodinámica significativa de dicho producto (ver Tabla 1.1) que es, de hecho, el producto que se obtiene experimentalmente al emplear 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridina.

La presencia de grupos dadores de densidad electrónica (^tBu, OMe) en las posiciones 4 y 4' dio lugar a un aumento de la densidad electrónica de este ligando y, por tanto, desfavorece el ataque nucleofílico sobre el mismo y la formación de un producto de acoplamiento C-C. Sin embargo, para estos sustituyentes el coste energético requerido para la formación de productos imidazolilo es aún

más elevado, así que una vez que se ha producido el ataque nucleofílico, la mayor densidad electrónica del producto resultante hace que sea más reactivo frente a MeOTf, que actúa como electrófilo, y se obtengan así productos de apertura de un anillo de piridina tanto con alquil como con arilimidazoles.

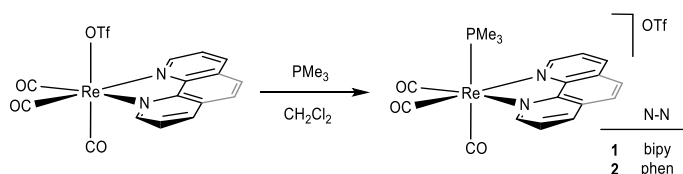
Cuando la bipyridina está funcionalizada con grupos dimetilamino, aún más dadores de densidad electrónica que los anteriores, el producto de la reacción de desprotonación viene determinado por la naturaleza del N-alquilimidazol. En la Figura 1.1 se muestran los perfiles de reacción encontrados para la evolución de los productos resultantes de la desprotonación de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(4,4'-(NMe₂)₂-bipy)(N-RIm)]OTf. Analizando las barreras energéticas y la estabilidad de los productos de reacción, se aprecia que con N-MesIm la formación de ambos productos de acoplamiento C-C está energéticamente favorecida sobre la formación del complejo imidazol-2-ilo (ver Tabla 1.1). La mayor estabilidad termodinámica mostrada por el producto de acoplamiento con C6 (**P**_{A1}, -6.5 kcal/mol, frente a -3.3 kcal/mol para el producto de acoplamiento con C2), hace que sea este el producto que se forma. Por el contrario, en el caso del complejo con N-Melm, las barreras energéticas necesarias, para la formación de los tres tipos de productos, son bastante similares. La mayor estabilidad del producto imidazolilo (-17.0 kcal/mol), junto con la inestabilidad de los productos desaromatizados (**P**_{A1}, 3.0 kcal/mol y **P**_{A2} 0.8 kcal/mol) claramente justifican la formación del primero.

El conjunto de resultados experimentales y computacionales parecen indicar que un aumento de la riqueza electrónica de los complejos de Re(I) estudiados da lugar a reacciones de apertura piridínica más fácilmente. Por ello, nos planteamos sintetizar nuevos compuestos carbonílicos de Re(I) con ligandos α-diimina (bipy o phen) y N-alquilimidazol (N-metilimidazol o N-mesitilimidazol) en disposición mutuamente *cis* y que sean más ricos electrónicamente que los ya estudiados en nuestro grupo de investigación, *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(N-RIm)]OTf. Este cambio podría implicar una mayor reactividad de los derivados neutros (obtenidos tras la desprotonación del grupo CH central del derivado de imidazol) frente a electrófilos y, de esta manera, se podrían generar nuevos ejemplos de desaromatización de ligandos bipy y phen, e incluso profundizar en el conocimiento del proceso de apertura de anillos piridínicos, de gran relevancia en los procesos de HDN. En particular, nos planteamos, lograr la apertura de uno de los anillos de piridina de 1,10-fenantrolina, reacción que hasta donde sabemos no cuenta con precedentes bibliográficos, y que sería especialmente interesante al poder considerar a la phen como un modelo de quinolinas e isoquinolinas, que son las impurezas aromáticas nitrogenadas más difíciles de eliminar en fueles y petróleos.

1.1.1. Síntesis de los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-N)(N-RIm)(PMe₃)]OTf (3-4).

Dado que los carbonilos son uno de los ligandos más π -aceptores, decidimos estudiar si la sustitución de uno de estos ligandos por otro más dador de densidad electrónica daría lugar a complejos significativamente más ricos electrónicamente. Teniendo en cuenta que se conocen complejos dicarbonílicos de Re(I),⁵⁸ nos planteamos la sustitución de un CO por un grupo trimetilfosfano en los compuestos ampliamente estudiados en nuestro grupo *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(N-RIm)]OTf, y estudiar así la reactividad de los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-N)(N-RIm)(PMe₃)]OTf resultantes. La estrategia sintética, basada en referencias bibliográficas de síntesis de algunos complejos dicarbonílicos de Re(I), consiste en partir de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(PMe₃)]OTf para, a continuación, mediante una reacción en dos pasos, sustituir el CO *trans* al fosfano por un N-alquilimidazol.

La adición de un ligero exceso de trimetilfosfano a una disolución de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(OTf)] (N-N = bipy, phen)⁵⁹ en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente da lugar, al cabo de doce horas, a la formación de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(PMe₃)]OTf (N-N= bipy, **1**; phen, **2**), obteniéndose con buenos rendimientos y como únicos productos de reacción. En esta reacción, el grupo PMe₃ sustituye al ligando triflato, quedando este último fuera de la esfera de la coordinación del centro metálico, formándose así los complejos metálicos catiónicos con el triflato como contraión (Esquema 1.7).



Esquema 1.7 Síntesis de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(PMe₃)]OTf (N-N= bipy, **1**; phen, **2**)

Cabe destacar que la preparación de los complejos análogos con hexafluorofosfato como contraión había sido descrita anteriormente en la bibliografía.⁶⁰ Esta consistía en la adición de AgClO₄ al cloroderivado *fac*-[Re(bipy)Cl(CO)₃] para, tras ocho horas a reflujo en MeCN, realizar la reacción de metátesis del perclorato por hexafluorofosfato, y aislar así el derivado *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(NCMe)]PF₆. Finalmente, la reacción de este complejo nitrilo con gran exceso (diez veces la cantidad equimolar) de PMe₃ en THF a reflujo daba lugar a la formación del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(PMe₃)]PF₆. Consideramos que nuestro método de síntesis presenta varias ventajas con respecto al anterior, pues

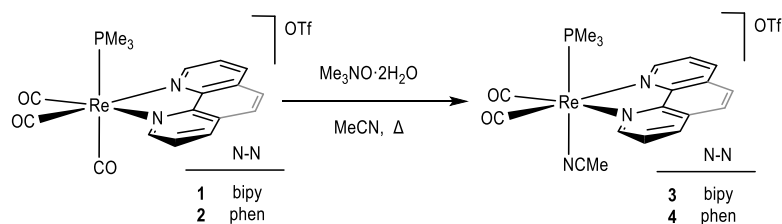
evita el empleo de sales de perclorato (potencialmente explosivas), tiene lugar a temperatura ambiente y no es necesario el empleo de gran exceso de trimetilfosfano.⁶¹

El espectro de IR en disolución del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(PMe₃)]OTf (**1**) muestra, en la zona correspondiente a las tensiones ν_{CO} , tres bandas intensas típicas de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃}, a 2038, 1952 y 1923 cm⁻¹. En general, la transformación de un complejo neutro en uno catiónico provoca un aumento en la frecuencia de las bandas de vibración ν_{CO} , pues supone una disminución de densidad electrónica en el centro metálico. Ello, a su vez, conlleva una menor retrodonación de densidad del metal a los orbitales π antienlazantes de los ligandos CO, fortaleciéndose el enlace y dando, por tanto, una mayor frecuencia en sus bandas de tensión C-O. En este caso, la diferencia de frecuencias entre las bandas del producto catiónico y las del compuesto de partida *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)], a 2036, 1934 y 1915 cm⁻¹, no es muy significativa, lo que se puede atribuir a que el ligando triflato retira fuertemente densidad electrónica, mientras que el ligando PMe₃ destaca por ser un ligando fuertemente σ -dador, lo que contrarresta la pérdida de densidad electrónica que conlleva el pasar de un complejo neutro a uno catiónico.

Los espectros de ¹H RMN de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(PMe₃)]OTf (**1**, **2**), en CD₂Cl₂, presentan cuatro señales correspondientes al ligando α -diimina, consecuentemente con la presencia de un plano de simetría en la molécula. Además, se observa un doblete que integra por nueve átomos de hidrógeno, a 1.13 ppm para el complejo con bipy, y a 1.00 ppm para el de phen, que muestra la incorporación de un ligando PMe₃ por fragmento *fac*-{Re(CO)₃(N-N)}. Asimismo, en los espectros de ¹³C RMN queda igualmente reflejada la presencia de un plano de simetría en los complejos **1** y **2**, al mostrar las señales correspondientes a una α -diimina simétrica y dos señales para los ligandos CO, siendo una de doble intensidad que la otra. Se observa también la señal correspondiente al ligando trimetilfosfano como un doblete, debido a su acoplamiento con ³¹P, a 13.9 ppm, con una constante de acoplamiento de 9.0 Hz, para el complejo con bipy, y a 13.8 ppm, de 8.4 Hz, para el del phen. El espectro de ³¹P RMN confirma la formación de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(PMe₃)]OTf (**1**, **2**) como únicos productos organometálicos de la reacción al observarse en el espectro una única señal, a -27.8 ppm, para el complejo de bipy, y a -28.5 ppm para el de phen.

La reacción de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(PMe₃)]OTf (N-N= bipy, **1**; phen, **2**) con óxido de trimetilamina, en acetonitrilo y a reflujo durante cuatro horas da lugar a la formación de los productos *cis,trans*-[Re(CO)₂(NCMe)(N-N)(PMe₃)]OTf (N-N= bipy, **3**; phen, **4**). De esta manera se consigue la

descarbonilación selectiva del ligando CO *trans* al fosfano, coordinándose en su lugar, un ligando acetonitrilo (Esquema 1.8).⁶²



Esquema 1.8 Síntesis de los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(NCMe)(N-N)(PMe₃)]OTf (**3**, **4**).

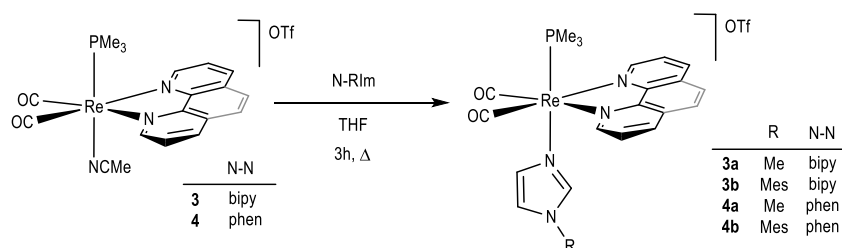
Mediante espectroscopia de infrarrojo se sigue fácilmente la reacción y se observa claramente la variación de un fragmento *fac*-tricarbonílico a uno *cis*-dicarbonílico. Por ejemplo, para el caso del complejo con bipy, la variación en CH₂Cl₂ en la zona correspondiente a los carbonilos, es de tres bandas iniciales, a 2038, 1952, 1923 cm⁻¹, para el compuesto **1**, a dos bandas, a 1937, 1863 cm⁻¹, para el compuesto **3**.

Los espectros de ¹H y ¹³C RMN de los compuestos **3** y **4**, en CD₂Cl₂ muestran, en ambos casos, la existencia de un plano de simetría en la molécula, que hace equivalentes las dos mitades de los ligandos diimina y los dos ligandos carbonilo. En los espectros de ¹H RMN se observa también la incorporación de un ligando acetonitrilo al átomo de renio, mostrando en la región alifática un singulete que integra por tres átomos de hidrógeno (a 2.18 ppm para bipy, y a 2.06 ppm para phen), además del doblete correspondiente a los tres grupos metilo del fosfano. Los espectros de ¹³C RMN de los compuestos **3** y **4** en CD₂Cl₂ son coherentes con la geometría propuesta, observándose las señales típicas de una diimina simétrica y una señal correspondiente a los carbonilos, siendo esta un doblete por su acoplamiento con fósforo. El espectro de ³¹P RMN confirma la formación de los compuestos **3** y **4** como únicos productos organometálicos de reacción en ambos casos.

La formación de los compuestos *cis*-dicarbonílicos **3** y **4** tiene lugar mediante una reacción de sustitución de un ligando carbonilo por un grupo acetonitrilo promovida por óxido de trimetilamina. La reacción se fundamenta en el carácter nucleófilo del Me₃NO, el cual ataca a un ligando carbonilo, para, a continuación, eliminar CO₂ y dar lugar a un intermedio con un ligando trimetilamina. Seguidamente se produce la sustitución de la amina por el acetonitrilo, que se encuentra en exceso al ser el disolvente de la reacción.⁶³ La descarbonilación selectiva del CO *trans* al ligando PMe₃ se puede atribuir a la

menor retrodonación π del metal a este ligando CO con respecto a los otros dos. Esto haría que el átomo de carbono de dicho ligando CO tenga mayor carácter electrófilo siendo así más susceptible del ataque nucleofílico del Me_3NO .⁶³⁻⁶⁴ Un efecto similar se ha observado previamente en otros complejos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{PR}_3)]^+$ (N-N= 2-(piridil)benzotiazol, bipy, phen; PR_3 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantano, tris(hidroximetil)fosfano, tritínifosfano), cuyo interés reside precisamente en su empleo como moléculas que liberan, de manera fotoinducida, monóxido de carbono.⁶⁵ La mayor influencia *trans* del fosfano en comparación con bipy o phen, se atribuye al mayor carácter aceptor π del fosfano, que compite más efectivamente por la retrodonación de densidad electrónica desde el metal con el carbonilo en posición *trans*, debilitando el enlace entre este y el metal.

La adición de un ligero exceso de N-metilimidazol o N-mesitilimidazol a una disolución de los complejos nitrilo *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{NCMe})(\text{N-N})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**3**, **4**) en THF, da lugar, al cabo de tres horas a reflujo, a la formación de los compuestos *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (N-N= bipy, R= Me, **3a**, Mes, **3b**; phen, R= Me, **4a**, Mes, **4b**). En esta reacción se produce la sustitución del ligando acetonitrilo por el correspondiente imidazol (Esquema 1.9).



Esquema 1.9 Síntesis de los compuestos *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**3a,b**; **4ab**)

Los espectros de IR en disolución muestran en estas reacciones que el fragmento *cis*- $\{\text{Re}(\text{CO})_2\}$ se mantiene, y se observa una disminución significativa en la frecuencia de las bandas ν_{CO} , debido al mayor carácter σ -dador de los ligandos N-alkilimidazol en comparación con el ligando acetonitrilo. A modo de ejemplo, las bandas ν_{CO} del compuesto **3a** se observan a 1922, 1817 cm^{-1} en CH_2Cl_2 mientras que las de su precursor, **3**, se observan a 1937, 1863 cm^{-1} en el mismo disolvente.

Los espectros de ^1H RMN de los productos obtenidos confirman la geometría C_s propuesta en el Esquema 1.9, mostrando cuatro señales, que integran por dos hidrógenos cada una, para los ligandos α -diimina simétricos, y un doblete en la región alifática para el ligando PMe_3 . Se observan, además, las

señales correspondientes a un ligando N-alquilimidazol por fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{PMe}_3)\}$. Así, por ejemplo, para el compuesto **3a**, con N-Melm, se observan tres señales, a 7.22, 6.72 y 6.45 ppm que integran por un hidrógeno cada una, y corresponden a los tres grupos CH del anillo de imidazol, y un singlete a 3.55 ppm, que integra por tres hidrógenos, y que asignamos al grupo metilo presente como sustituyente en dicho anillo. Para los compuestos con N-Meslm se observan, además de las señales de los tres grupos CH del anillo de imidazol, las señales correspondientes al sustituyente mesitilo; es decir, en el caso de **4b**, por ejemplo, un singlete a 6.85 ppm que integra por dos hidrógenos y que corresponde a los dos grupos CH aromáticos, y dos singletes a 2.24 y 1.50 ppm que integran por tres y seis hidrógenos, y que se asignan a los grupos metilo en *para* y *orto*, respectivamente. Los espectros de ^{31}P y ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 de los nuevos compuestos, apoyan la geometría propuesta, observándose una única señal en el espectro de ^{31}P RMN, y las señales que confirman la coordinación del ligando N-alquilimidazol al fragmento *cis*- $\{\text{Re}(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{PMe}_3)\}$ en los espectros de ^{13}C RMN.

1.1.2. Reactividad de los compuestos *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-Rlm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (R= Me, **3a**, Mes, **3b**) frente a una base fuerte y posterior reacción con MeOTf.

La adición de un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a una disolución del compuesto *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-Melm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**3a**) en THF, a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, produce un cambio instantáneo de color, de naranja a granate. El seguimiento de la reacción mediante espectroscopia de infrarrojo muestra, al cabo de veinte minutos, una variación de la frecuencia de las bandas de tensión correspondientes a los carbonilos, que pasan de 1921 y 1847 cm^{-1} , en **3a**, a 1894 y 1815 cm^{-1} en el nuevo compuesto formado. La disminución de la frecuencia de las bandas ν_{CO} es coherente con la formación de un complejo neutro a partir de uno catiónico, acorde a una reacción de desprotonación por la acción de una base fuerte. Por tanto, esto parece indicar que la mayor densidad electrónica del centro metálico no impide la desprotonación del imidazol, aunque el derivado neutro resultante no pudo ser aislado debido a su baja estabilidad, por lo que se decidió llevar a cabo la adición *in situ* de un electrófilo, intentando obtener un producto más estable.

La adición de MeOTf en CH_2Cl_2 , una vez evaporado el disolvente, al crudo de la reacción produce, de manera instantánea, además de un cambio en el color de la disolución, de granate a amarillo, una variación de las bandas ν_{CO} hacia frecuencias más altas en el espectro de infrarrojo (que pasan a observarse a 1929, 1850 cm^{-1}), como es de esperar al producirse la reacción con un electrófilo. El

nuevo compuesto **5**, es, efectivamente, más estable que el complejo neutro precursor, y pudo ser aislado y caracterizado.

La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dio lugar a la formación de cristales amarillos del compuesto **5**, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Los resultados indicaron que **5** es una sal constituida por un anión triflato y un complejo metálico catiónico. En la Figura 1.2 se muestra una representación gráfica de la estructura del catión, donde se observa al átomo de renio en un entorno de coordinación aproximadamente octaédrico, con los dos ligandos carbonilo (en disposición mutuamente *cis*) y el ligando PMe_3 describiendo una de las caras del octaedro. La otra cara está definida por un ligando tridentado N-dador, que puede describirse como un ciclopentadienilo central del que salen tres grupos nitrógeno-dadores diferentes: un grupo 2-piridilo, un grupo dimetilamino y un N-metilimidazol. La formación de este ligando tridentado implica el acoplamiento entre el átomo de carbono central del imidazol (C22) y el carbono C6 de bipy, la ruptura de uno de los enlaces C-N (C6-N1), y la consecuente apertura del anillo piridínico involucrado. El átomo de nitrógeno procedente de bipy (N1) se encuentra doblemente metilado, formando el grupo dimetilamino mencionado anteriormente. De hecho, la distancia Re1-N1, de 2.289(7) Å, es considerablemente más larga que la distancia Re1-N10, de 2.197(5) Å, lo que es consistente con el carácter amino e imino de los átomos de nitrógeno N1 y N10, respectivamente. Las distancias de enlace entre los átomos de carbono que forman el grupo ciclopentadienilo muestran la carencia de deslocalización electrónica en este anillo, siendo C2-C3 (1.53(1) Å), y C2-C6 (1.52(1) Å) distancias características de enlaces sencillos, mientras que la distancia C3-C4, de 1.31(1) Å, es típica de un enlace doble carbono-carbono.

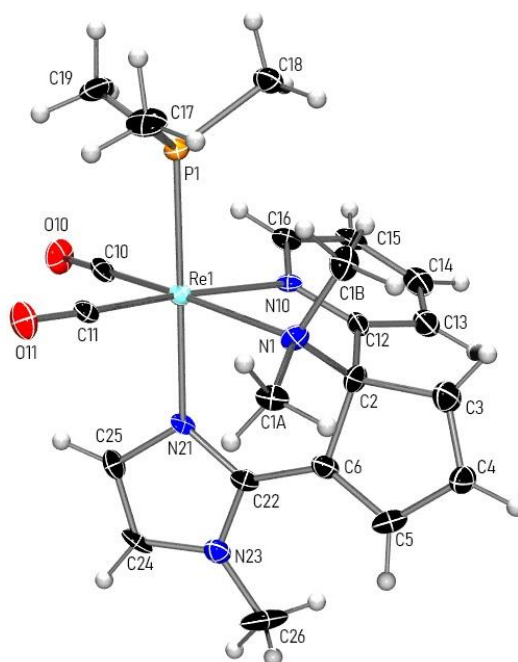
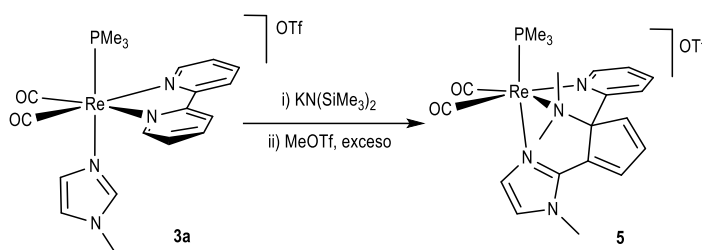


Figura 1.2 Estructura molecular en estado sólido del catión presente en el compuesto **5**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C10	1.894(9)	N10-C12	1.332(8)	C5-C6	1.364(9)
Re1-C11	1.884(7)	N10-C16	1.351(7)	N1-C1A	1.473(8)
Re1-N21	2.166(7)	C2-N1	1.51(1)	N1-C1B	1.50(1)
Re1-N10	2.197(5)	C2-C6	1.52(1)	C22-N21	1.341(8)
Re1-N1	2.289(7)	C3-C2	1.53(1)	N21-C25	1.42(1)
Re1-P1	2.372(2)	C3-C4	1.31(1)	C24-C25	1.35(1)
C6-C22	1.49(1)	C4-C5	1.41(1)	N23-C26	1.400(9)
Ángulos de enlace (°)					
C11-Re1-C10	87.8(4)	C6-C2-C3	101.4(5)	C22-C6-C2	121.6(6)
C10-Re1-N21	91.1(3)	N1-C2-C12	109.3(5)	C1A-N1-C1B	104.8(6)
C11-Re1-N1	101.4(3)	C6-C2-C12	109.8(6)	C1A-N1-C2	112.0(5)
N10-Re1-N1	75.0(2)	C3-C2-C12	110.1(6)	C1B-N1-C2	106.7(7)
N1-Re1-P1	98.0(1)	C4-C3-C2	110.2(8)	C1A-N1-Re1	114.1(5)
N1-C2-C6	110.4(6)	C5-C6-C22	131.7(7)	C1B-N1-Re1	113.0(4)
N1-C2-C3	115.5(7)	C5-C6-C2	106.7(7)	C2-N1-Re1	106.1(4)

Tabla 1.2 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **5**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **5** son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. Así, el espectro de ^1H RMN del compuesto **5** en CD_2Cl_2 muestra las señales del nuevo ligando tridentado formado, con cuatro señales pertenecientes al grupo piridilo, tres al ciclopentadienilo central y las dos señales del imidazol, integrando cada una por un hidrógeno. Otras señales significativas del espectro son las correspondientes a los dos grupos metilo del grupo dimetilamino formado, a 2.63 y 3.18 ppm, que integran por tres átomos de hidrógeno cada una. Cabe destacar que la señal a 3.18 ppm se observa como un doblete, con una constante de acoplamiento de 3.4 Hz, por su acoplamiento con ^{31}P . El espectro de ^{31}P RMN en CD_2Cl_2 muestra una única señal, a -24.5 ppm, correspondiente al ligando PMe_3 . El espectro de ^{13}C RMN de **5** en CD_2Cl_2 está en concordancia con la geometría encontrada en estado sólido y muestra claramente la pérdida de simetría presente en el complejo de partida, observándose ahora, por ejemplo, una señal para cada ligando carbonilo (en forma de doblete por su acoplamiento con ^{31}P). Las señales más características de este espectro son las correspondientes al átomo de carbono C2, ahora con hibridación sp^3 y que se observa a 88.6 ppm, y las señales de los metilos del grupo NMe_2 , una de ellas a 47.6 ppm y otra a 56.5 ppm, siendo esta última un doblete por su acoplamiento con ^{31}P ($^3J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz).



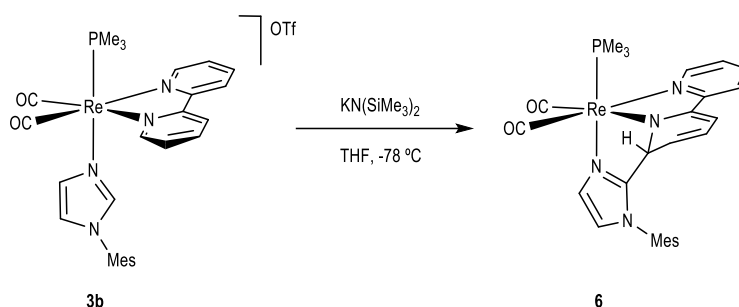
Esquema 1.10 Reactividad del compuesto *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-Melm)(PMe₃)]OTf (**3a**) con KN(SiMe₃)₂ y posteriormente con MeOTf en exceso

Hay que mencionar que la reacción del compuesto *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-Melm)(PMe₃)]OTf (**3a**) con KN(SiMe₃)₂ y la cantidad equimolar de MeOTf dio lugar, igualmente, a la formación del producto de apertura piridínica **5**, aunque con peor rendimiento. La reactividad del compuesto **3a** es, por tanto, análoga a la encontrada previamente en nuestro grupo de investigación para el compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(N-Melm)]OTf,³² y que se ha comentado en la Introducción de este Capítulo.

La formación del compuesto **5**, que acabamos de comentar, constituye uno de los pocos ejemplos en los que se produce la apertura de un anillo piridínico mediada por un metal de transición. La baja estabilidad del derivado neutro obtenido a partir de la reacción del compuesto de partida **3a** con

$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ nos llevó a extender esta reactividad al compuesto análogo *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**3b**). Es presumible que la sustitución del grupo metilo por mesitilo, en el ligando imidazol, aporte una mayor estabilidad como consecuencia de los factores estéricos y electrónicos, al ser el grupo mesitilo más voluminoso y más electrón-atractor que el metilo.

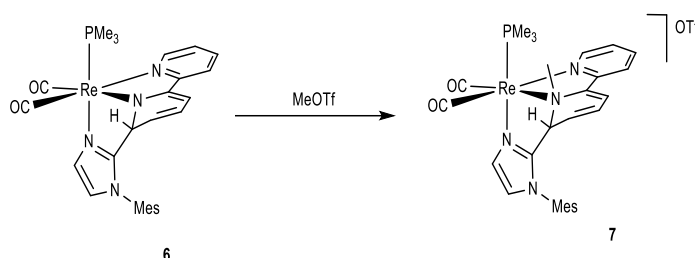
La adición de un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a una disolución de *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**3b**), en THF a baja temperatura, da lugar a un cambio progresivo de color, virando de naranja a magenta, y a una disminución de la frecuencia de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR (de 1921, 1848 cm^{-1} a 1894, 1816 cm^{-1}). El producto de reacción, **6**, resultó lo suficientemente estable para ser caracterizado espectroscópicamente en disolución a baja temperatura (233K).



Esquema 1.11 Reactividad del compuesto *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**3b**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$

En el espectro de ^1H RMN del compuesto **6** en CD_2Cl_2 , a 233K, se observa un conjunto de ocho señales para bipy, lo que refleja la ausencia de simetría en la molécula. De estas señales, hay dos que aparecen a campos demasiado altos como para que sean hidrógenos aromáticos (a 5.20 y 4.18 ppm), lo que permite proponer que se ha producido una desaromatización de uno de los anillos de bipy como resultado del acoplamiento entre uno de los carbonos *orto* del anillo y el carbono central de imidazol (ver Esquema 1.11). El espectro de ^{13}C RMN de **6** en CD_2Cl_2 , a esa misma temperatura, muestra las señales correspondientes a una molécula asimétrica observándose, por ejemplo, dos señales a 209.4 y 207.1 ppm correspondientes a los dos ligandos carbonilo. La señal más destacable del espectro, correspondiente al carbono C6 de bipy, se observa a 62.4 ppm como consecuencia del ataque nucleofílico que ha experimentado por parte del imidazol, siendo este desplazamiento coherente para un carbono con hibridación sp^3 . En el espectro de ^{31}P RMN en CD_2Cl_2 una única señal, a -16.6 ppm, indica claramente que el compuesto **6** es el único producto organometálico de la reacción de desprotonación del compuesto **3b**.

Una vez aislado el producto neutro resultante de la reacción del compuesto *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)(PMe₃)]OTf (**3b**) con KN(SiMe₃)₂, llevamos a cabo su reacción con la cantidad equimolar de MeOTf en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente. El espectro de IR en disolución muestra la formación de una nueva especie catiónica, **7** (Esquema 1.12), observándose la variación de las bandas ν_{CO} hacia frecuencias más altas (pasando de 1923, 1849 cm⁻¹ en **6** a 1927, 1849 cm⁻¹ en **7**).

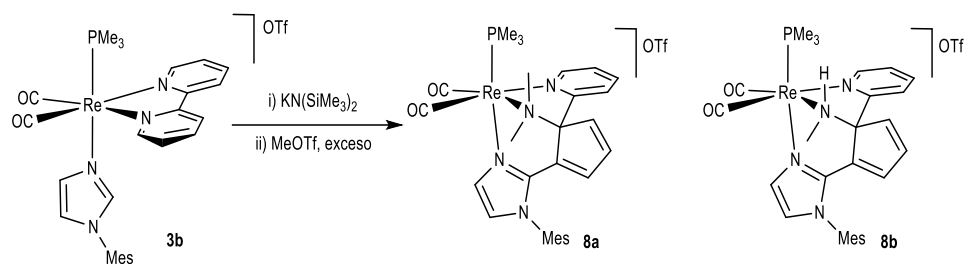


Esquema 1.12 Reacción del derivado neutro **6** con triflato de metilo

El espectro de ¹H RMN del compuesto **7** en CD₂Cl₂ corrobora la formación de un nuevo complejo asimétrico, al mostrar ocho señales que integran por un hidrógeno cada una, para un ligando bipyridina. Las señales a 5.16 y 4.97 ppm indican claramente la desaromatización de uno de los anillos piridínicos. La ausencia de simetría se observa también con la presencia de tres singuletes en la región alifática correspondientes a los tres sustituyentes metilo del grupo mesitilo. La señal más significativa del espectro es un singulete, que integra por tres átomos de hidrógeno, a 3.19 ppm y que asignamos a un grupo metilo resultante de la metilación que se ha producido en el nitrógeno del anillo piridínico desaromatizado (ver Esquema 1.12). En el espectro de ¹³C RMN de **7** en CD₂Cl₂ la señal más significativa es la que se observa a 65.5 ppm y que corresponde al carbono 6 de bipy. Este desplazamiento, coherente con un carbono con hibridación sp³, está en concordancia con el acoplamiento que experimenta el carbono C6 con el carbono central del imidazol tras el ataque nucleofílico de este último. Se observa, además, una señal a 47.1 ppm que pertenece al nuevo grupo metilo. El espectro de ³¹P RMN muestra una señal a -24.7 ppm, correspondiente al ligando PMe₃ del compuesto **7**. En este caso, con N-mesitilimidazol, es posible obtener, por tanto, el producto monometilado, **7**, empleando la cantidad equimolar de MeOTf.

Llevamos a cabo, a continuación, la reacción del compuesto con N-mesitilimidazol, **3b**, con base y exceso de triflato de metilo, en las mismas condiciones en las que se había producido la ruptura del anillo piridínico en el compuesto con N-Melm, **3a**. Así, la reacción del compuesto *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)(PMe₃)]OTf (**3b**) con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de exceso de MeOTf, da

lugar al cabo de treinta minutos, a la formación de una mezcla de dos productos organometálicos como se muestra en el Esquema 1.13.



Esquema 1.13 Reactividad del compuestos *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)(PMe₃)]OTf (**3b**) con KN(SiMe₃)₂ y exceso de MeOTf

Desafortunadamente no fue posible la separación de los productos, pero el análisis espectroscópico en disolución de la mezcla muestra la formación de dos complejos de Re(I) en una proporción 1:1, observándose en el espectro de ³¹P RMN dos señales, a -20.8 y -28.4 ppm. Los espectros de ¹H y ¹³C RMN, ¹H¹H COSY, ¹H¹³C HSQC y ¹H¹³C HMBC, en CD₂Cl₂, permiten proponer que en ambos productos se ha producido la apertura de un anillo piridínico. Se observa así en el espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ un patrón de señales análogo al encontrado para el compuesto dimetilado, **5**, consistente con que uno de los compuestos formados, **8a**, sea completamente análogo y presente un ligando tridentado constituido por un grupo piridilo, un ciclopentadienilo y un imidazolilo. Se observan, además, las señales correspondientes a un sustituyente mesitilo asimétrico, a un ligando PMe₃ y, muy significativamente, otras dos señales a 3.22 y 2.64 ppm, que integran por tres hidrógenos cada una y que corresponden al grupo dimetilamino formado. La señal a 3.22 ppm es un doblete, de 3.4 Hz, por su acoplamiento con ³¹P (ver Figura 1.3).

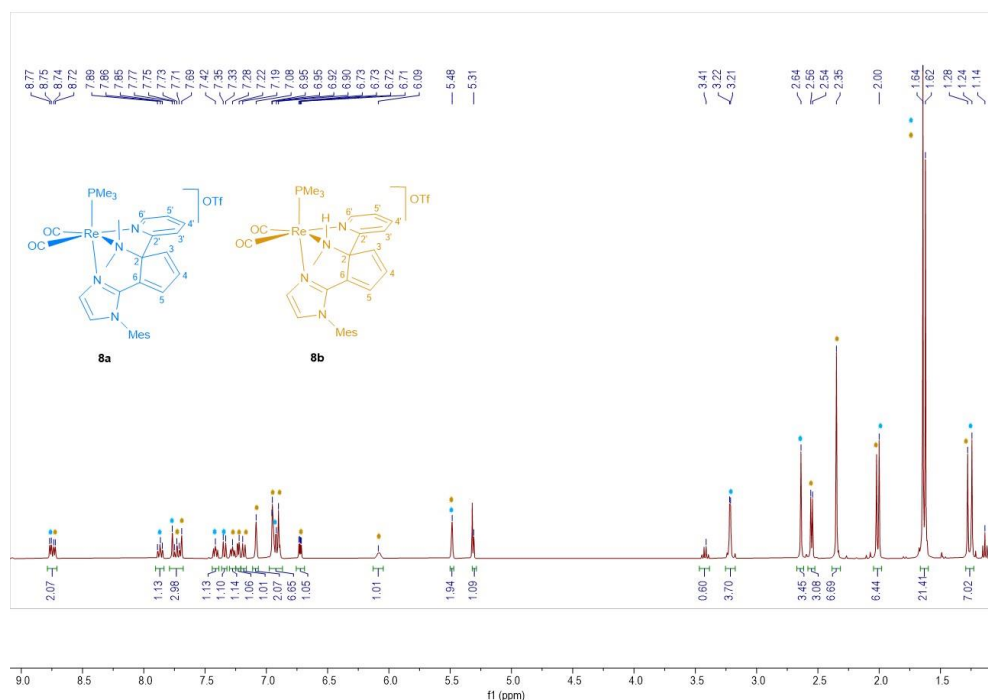


Figura 1.3 Espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ de la mezcla de **8a** y **8b**

La estructura en estado sólido del otro producto obtenido, **8b**, se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal, y mostró que se trata también de un producto de apertura heterocíclica. Como se muestra en la Figura 1.4, el entorno de coordinación del átomo de renio es análogo al encontrado en el compuesto **5**, observándose el acoplamiento C-C entre los ligandos imidazol y bipy (se ha formado el enlace C22-C6), y la apertura de un grupo piridilo de esta última. La principal diferencia se encuentra en el átomo de nitrógeno N1, que ha resultado extruido de la bipy, y que está metilado y protonado, en lugar de doblemente metilado como **8a**.

La distancia Re1-N1, de 2.236(4) Å, es típica para un enlace con un nitrógeno de tipo amino, muy similar a la encontrada en el compuesto **5** (Re1-N1, 2.289(7) Å), y las distancias de enlace N1-C1, de 1.481(7) Å, y N1-C2, de 1.506(6) Å, son propias de enlaces C-N sencillos. Teniendo en cuenta que se trata de un complejo metálico catiónico, y que la suma de los ángulos de enlace en torno al nitrógeno N1 es de 337.4°, muy distinta de 360°, se puede proponer que ha tenido lugar una protonación sobre este átomo de nitrógeno N1. Por otra parte, los ángulos de enlace en torno al carbono C2 (ver Tabla 1.3) y las distancias de enlace C2-C6 y C2-C3, de 1.526(6) Å y 1.513(7) Å, respectivamente, típicas de

enlaces sencillos, indican que el átomo de carbono C2 se encuentra ahora en un entorno de coordinación aproximadamente tetraédrico.

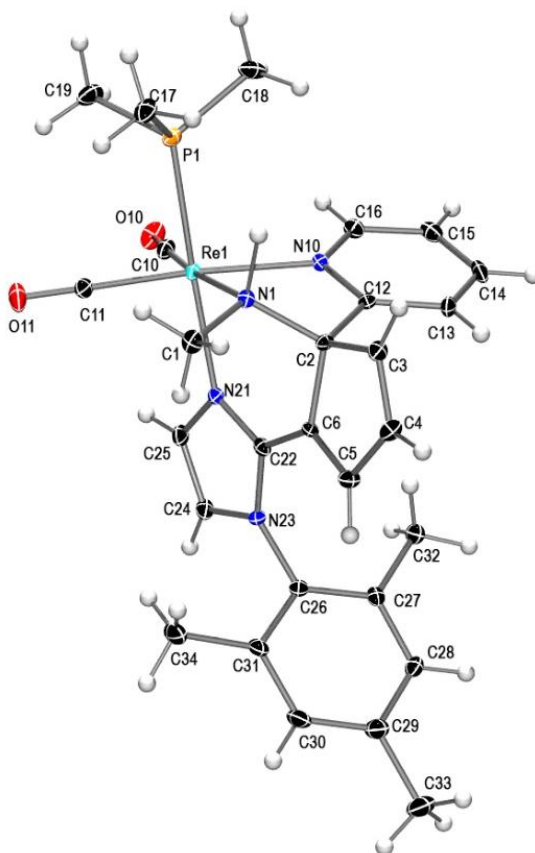


Figura 1.4 Estructura molecular en estado sólido del catión presente en el compuesto **8b**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C10	1.882(6)	N1-C1	1.481(7)	C3-C4	1.332(7)
Re1-C11	1.902(5)	N1-C2	1.506(6)	C22-C6	1.451(7)
Re1-N10	2.194(4)	C3-C2	1.513(7)	N10-C16	1.347(7)
Re1-N21	2.200(4)	C6-C2	1.526(6)	N10-C12	1.356(6)
Re1-N1	2.236(4)	C6-C5	1.351(7)	C16-C15	1.381(8)
Re1-P1	2.357(1)	C5-C4	1.460(7)	C25-C24	1.354(7)

Ángulos de enlace (°)					
C10-Re1-C11	89.4(2)	C1-N1-Re1	116.4(3)	C4-C3-C2	109.8(4)
C10-Re1-N10	97.1(2)	C2-N1-Re1	108.8(3)	C5-C6-C2	109.4(4)
N10-Re1-N21	82.7(1)	C1-N1-C2	112.2(4)	C6-C5-C4	108.9(5)
C11-Re1-N1	99.6(2)	N1-C2-C3	113.8(4)	C3-C2-C6	101.8(4)
N10-Re1-N1	73.9(1)	N1-C2-C6	111.5(4)	C3-C4-C5	110.2(5)
N21-Re1-N1	83.5(1)	N1-C2-C12	108.0(4)	C3-C2-C12	113.1(4)
N1-Re1-P1	93.3(1)	C6-C2-C12	108.6(4)	C16-N10-C12	118.4(4)

Tabla 1.3 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **8b**

Los espectros de RMN de la mezcla de **8a** y **8b** en CD₂Cl₂ son consistentes también con la geometría encontrada en estado sólido para este último (**8b**). El espectro de ¹H RMN muestra (Figura 1.3), muy significativamente para el compuesto **8b**, la incorporación de sólo un grupo metilo como consecuencia de la reacción con MeOTf, observándose un doblete con una constante de acoplamiento de 5.9 Hz, a 2.56 ppm. Esta señal muestra, además, en el espectro ¹H¹H COSY una correlación intensa con un singlete ancho y de baja intensidad, a 6.11 ppm, que asignamos al grupo NH. Coherentemente, para esta señal, correspondiente al grupo NH, no se observa correlación con ninguna señal de carbono en el espectro ¹H¹³C HSQC. Por otra parte, en el espectro de ¹³C RMN en CD₂Cl₂ la señal del grupo metilo aparece como un singlete a 36.2 ppm (y no como un doblete), lo que es coherente con que la multiplicidad observada para esta señal en el espectro de ¹H RMN se deba a su acoplamiento con el grupo NH y no con ³¹P, lo que refuerza igualmente la presencia de dicho grupo NH.

La formación de las nuevas especies **8a** y **8b** parece ser un proceso competitivo promovido por la elevada reactividad frente a electrófilos que presenta el precursor neutro, **6**. La elevada riqueza electrónica del mismo debe ser la causante de su reacción con trazas de acidez presentes inevitablemente en el medio de reacción, y por tanto de la formación del producto de apertura piridínica que está protonado y metilado, **8b**.

Estos resultados reflejan que el incremento de densidad electrónica en el centro metálico favorece la reacción de apertura de anillos piridínicos, ya que, a diferencia de lo que ocurre con las especies *fac*-{Re(CO)₃}, para los complejos derivados del fragmento *cis*-{Re(CO)₂} la apertura heterocíclica no ocurre únicamente con el complejo con N-Melm, sino que además también se produce en el de N-MesIm, a pesar de su menor carácter σ-dador debido a la presencia del grupo mesitilo, capaz de deslocalizar mejor la densidad electrónica del ligando. Hay que mencionar que la apertura de

un grupo piridilo de bipy en complejos con un ligando N-MesIm se había producido únicamente en los casos en los que el ligando bipyridina presentaba sustituyentes fuertemente dadores de densidad electrónica (como por ejemplo grupos dimetilamino o metoxi en las posiciones 4 y 4') incrementando así su riqueza electrónica.⁵⁶

Aunque no disponemos de cálculos computacionales sobre el mecanismo del proceso de apertura piridínica que acabamos de describir, en la Figura 1.5 se muestra una propuesta para la formación de este tipo de productos. Una vez que se haya producido la primera metilación del nitrógeno del anillo piridínico desaromatizado, la presencia de reactivo electrófilo en exceso (MeOTf, o bien protones del medio) provocaría un segundo ataque electrofílico sobre el mismo átomo de nitrógeno, lo que desencadenaría la ruptura del enlace con el átomo de renio, y la desprotonación del carbono C6 de la bipy. Este atacaría nucleofílicamente al carbono C2, dando lugar a la formación del grupo ciclopentadienilo y a una reorganización electrónica que promovería la ruptura del enlace C6-N1, dejando el átomo N1 extruído del ciclo y coordinándose nuevamente el átomo metálico.

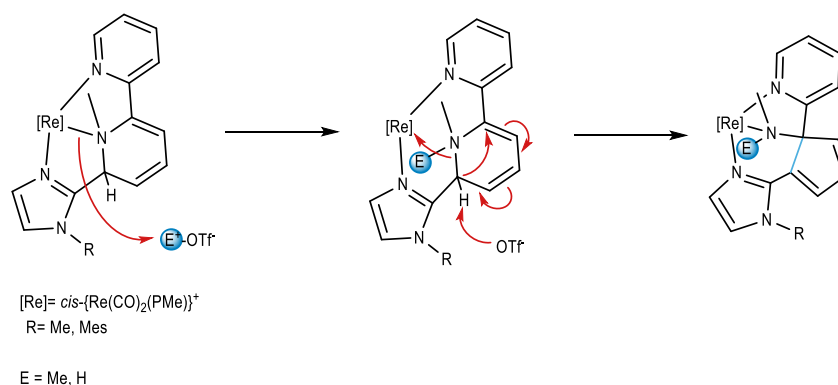
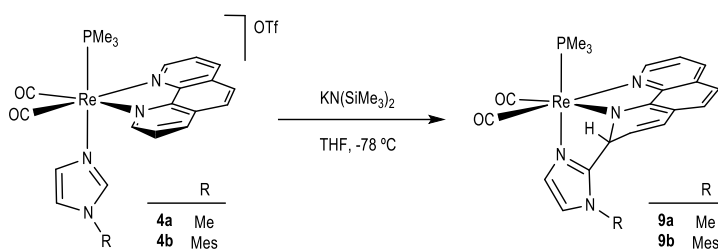


Figura 1.5 Mecanismo propuesto para la apertura de un anillo piridínico del ligando 2,2'-bipyridina coordinado al fragmento *cis,trans*-{Re(CO)₂(N-RIm)(PMe₃)₃}⁺

1.1.3. Reactividad de los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-RIm)(phen)(PMe₃)]OTf (R= Me, **4a**, Mes, **4b**) frente a una base fuerte y posterior reacción con electrófilos.

En vista de la reactividad observada en estos complejos *cis*-dicarbonílicos con bipy, se extendió el estudio a los complejos análogos con phen. La fenantrolina puede aportar, en comparación con la bipyridina, una mayor estabilidad, pues la presencia del anillo central permite la conjugación con el resto del sistema π . Cabe esperar que, con estas especies, la estabilidad de los derivados neutros resultantes de la desprotonación sea mayor, al poder redistribuir más eficazmente la densidad electrónica, disminuyendo así la desestabilización generada por la pérdida de aromaticidad de uno de los anillos de piridina.

La desprotonación de los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-RIm)(phen)(PMe₃)]OTf (R= Me, **4a**; Mes, **4b**) da lugar, en ambos casos, a la formación de especies mucho más estables que las observadas en la desprotonación de los complejos con bipy, que pudieron ser aisladas como unos sólidos de color marrón y caracterizadas espectroscópicamente en disolución. Los nuevos compuestos, **9a** y **9b**, son los productos resultantes del acoplamiento C-C entre el imidazol y el carbono *orto* del ligando fenantrolina, que resulta desaromatizado (Esquema 1.14).



Esquema 1.14 Síntesis de los compuestos **9a** y **9b**

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos **9a,b**, son similares a los encontrados en el complejo **6**, que presentaba un ligando bipyridina desaromatizado. A modo de ejemplo, el espectro de ¹H RMN de **9a**, en CD₂Cl₂, muestra ocho señales para el ligando phen, lo que indica la falta de simetría de la molécula. Además, dos de estas señales, con desplazamientos químicos a 5.65 y 5.97 ppm, permiten proponer la desaromatización de uno de los anillos piridínicos de phen como consecuencia del acoplamiento entre uno de sus carbonos *orto* y el carbono central del imidazol (ver Figura 1.6).

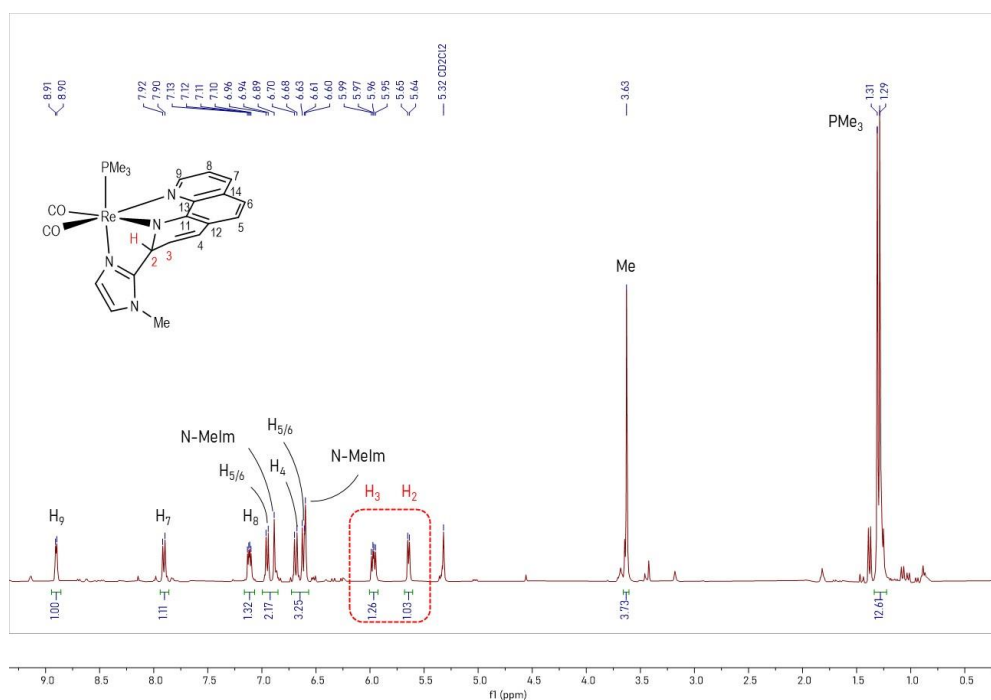


Figura 1.6 Espectro de ^1H RMN del compuesto **9a** en CD_2Cl_2

Los espectros de ^{13}C RMN de estos derivados neutros (**9a,b**) son consistentes con la geometría propuesta para estos productos siendo, en ambos casos, la señal más destacable la correspondiente al carbono C2 del ligando phen, a 61.5 ppm para **9a** y a 63.1 ppm para **9b**. Estos desplazamientos químicos son coherentes con una hibridación sp^3 de dicho carbono, como resultado del ataque nucleofílico del imidazol, provocando la desaromatización de ese anillo piridínico de phen.

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **9a** en THF a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales, de los cuales uno resultó de la calidad apropiada para llevar a cabo la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 1.7 se muestra una representación gráfica de la misma y en la Tabla 1.4 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

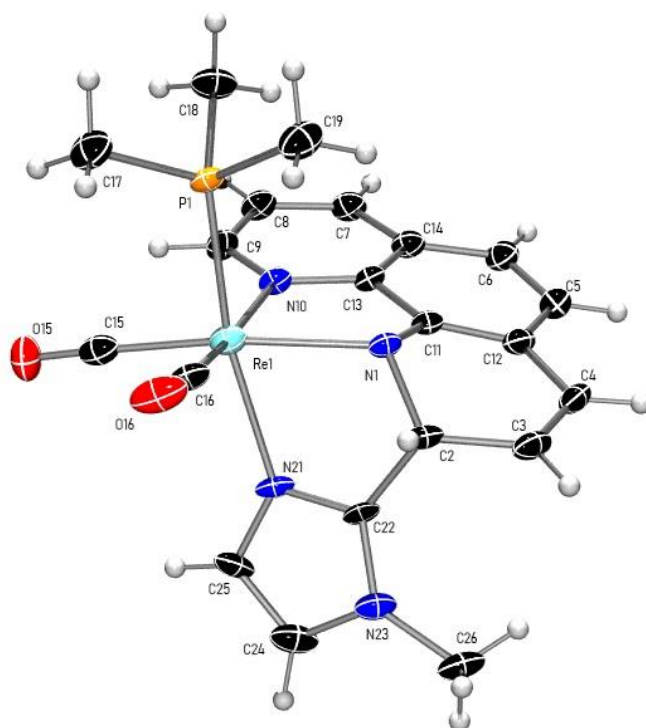


Figura 1.7 Estructura molecular en estado sólido del compuesto **9a**

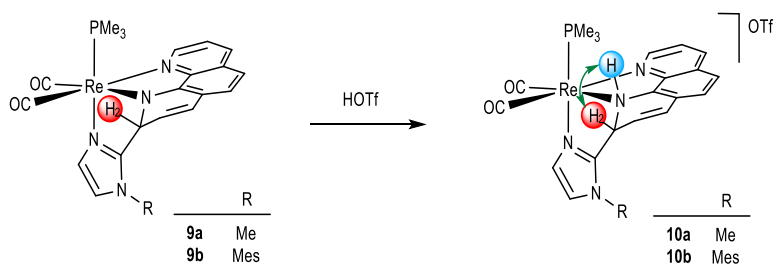
Distancias de enlace (Å)					
Re1-C16	1.903(8)	C24-C25	1.34(1)	C5-C6	1.36(1)
Re1-C15	1.909(9)	C25-N21	1.349(9)	N21-C22	1.339(9)
Re1-N1	2.173(6)	C24-N23	1.38(1)	N1-C2	1.473(8)
Re1-N10	2.200(5)	C22-N23	1.336(9)	C7-C8	1.37(1)
Re1-N21	2.234(5)	C2-C22	1.54(1)	C3-C4	1.31(1)
Re1-P1	2.344(1)	C6-C14	1.42(1)	C2-C3	1.50(1)
Ángulos de enlace (°)					
C16-Re1-C15	91.1(3)	N1-Re1-N21	72.0(2)	C2-N1-Re1	112.7(4)
C16-Re1-N1	101.9(3)	N10-Re1-N21	93.3(2)	N1-C2-C3	112.3(6)
C15-Re1-N1	163.6(3)	N21-Re1-P1	168.7(1)	N1-C2-C22	103.6(5)
C15-Re1-N10	92.5(3)	C11-N1-C2	111.9(5)	N1-C11-C12	125.1(6)
N1-Re1-N10	76.0(2)	C11-N1-Re1	114.3(4)	C2-C3-C4	121.0(6)

Tabla 1.4 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **9a**

Como se puede ver en la Figura 1.7, la estructura en estado sólido de **9a** coincide con la deducida a partir de sus datos espectroscópicos en disolución, y en ella se puede observar que, efectivamente, se ha producido un acoplamiento entre el carbono central del imidazol (C22) y uno de los carbonos *orto* de phen (C2). Como consecuencia, esta última resulta desaromatizada en uno de sus anillos, tal y como evidencian las distancias y ángulos de enlace alrededor del carbono C2, así como la pérdida de planicidad del anillo piridínico afectado. Las distancias de enlace N1-C2 (de 1.473(8) Å) y C2-C3 (de 1.50(1) Å), permiten proponer un enlace sencillo entre ellos, mientras que la distancia C3-C4 (de 1.31(1) Å) indica una cierta multiplicidad. Además, se observa cómo los ángulos en torno al carbono C2 indican que su geometría es aproximadamente tetraédrica, es decir, presenta una hibridación sp^3 en lugar de sp^2 , como correspondería a un carbono aromático. La distancia C2-C22, de 1.54(1) Å, muestra la formación de un enlace sencillo entre estos dos átomos. Las distancias y ángulos de enlace en el anillo de imidazol muestran una gran deslocalización electrónica en sus enlaces, siendo indistinguibles las cuatro distancias C-N y siendo la distancia C24-C25 (de 1.34(1) Å), característica de un enlace C-C aromático. Por otro lado, el átomo de nitrógeno del anillo piridínico activado ha pasado de pertenecer a un ligando de tipo imina neutro, a uno de tipo amido aniónico. Este hecho se ve reflejado no solo en que la distancia Re1-N1 (2.173(6) Å) es ligeramente más corta que la distancia Re1-N10 (2.200(5) Å), sino, más significativamente, en que la geometría alrededor del átomo de nitrógeno N1 ha dejado de ser plana, siendo la suma de los ángulos alrededor de N1 de 338.9°, indicativa de una geometría piramidal.

Estudiamos a continuación la reactividad de los complejos neutros desaromatizados, resultantes de la desprotonación de los compuestos de partida *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-RIm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**, **4b**). Dado que estas especies contienen un nitrógeno de tipo amido, con un par de electrones no compartido, empleamos en este estudio reactivos electrófilos como ácido trifílico o triflato de metilo.

La adición de un ligero exceso de HOTf a una disolución de los derivados neutros **9a** o **9b** en CH₂Cl₂, obtenidos tras la reacción de los compuestos N-alquilimidazol de partida, **4a** o **4b**, con KN(SiMe₃)₂, da lugar a la formación, como únicos productos de reacción, de los compuestos **10a** y **10b**, respectivamente (Esquema 1.15). La reacción de protonación se produce de manera prácticamente instantánea, formándose un nuevo producto catiónico como claramente se aprecia en los espectros de IR en disolución, al observar un aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} . Por ejemplo, en el caso del compuesto con N-MesIm, la variación es de 1891, 1808 cm⁻¹, en **9b**, a 1924, 1845 cm⁻¹, en **10b**.



Esquema 1.15 Reacción de protonación de los derivados neutros **9a** o **9b**

En los espectros de ^1H RMN de los compuestos **10a** o **10b**, en CD_2Cl_2 , se ve claramente que se mantiene la desaromatización de sus complejos precursores neutros. Se observan así, ocho señales, de un hidrógeno cada una, que corresponden a un ligando fenantrolina asimétrico, y dos de ellas especialmente desapantalladas (a 5.55 y 5.26 ppm para el compuesto **10b**, por ejemplo) lo que claramente indica la desaromatización de este ligando. Esto nos permite descartar que haya tenido lugar la protonación del carbono central del imidazol, con la consecuente ruptura del enlace C-C, para regenerar el complejo imidazol de partida. En los espectros de ^1H RMN se observa, además, un singlete ancho y de baja intensidad, a 7.73 ppm en el caso de **10a** (y a 7.65 ppm para **10b**) que asignamos al grupo NH resultante de la protonación. Los espectros bidimensionales $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY de estas especies muestra, coherentemente, una fuerte correlación entre la señal que asignamos al grupo NH y la correspondiente al hidrógeno H2 del ligando fenantrolina (ver Esquema 1.15).

La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada del compuesto **10b** en diclorometano a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dio lugar a la formación de cristales, de los cuales uno resultó adecuado para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

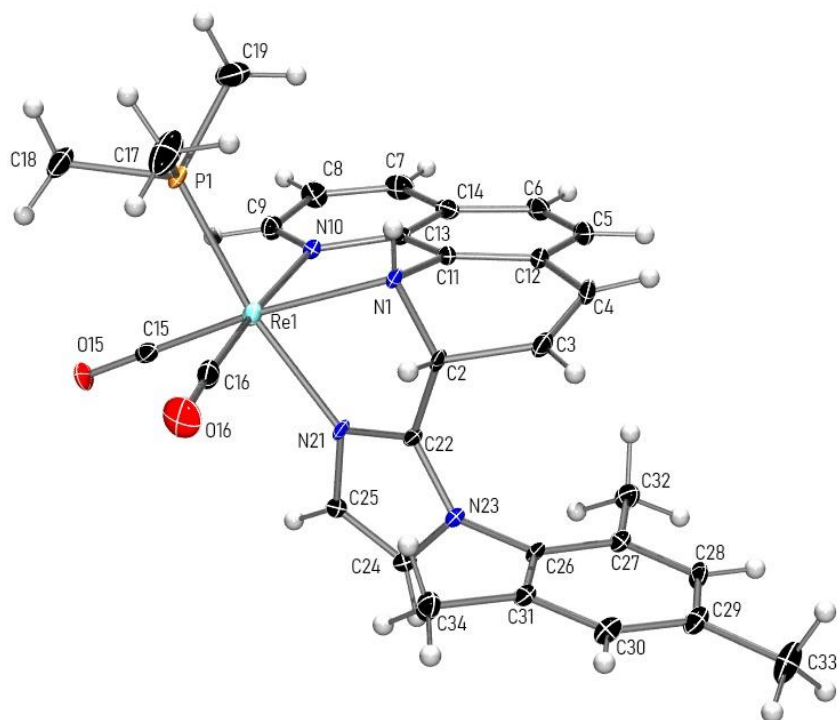


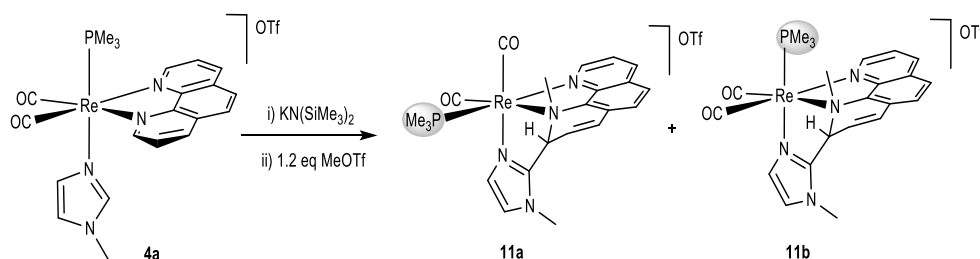
Figura 1.8 Estructura molecular en estado sólido del catión presente en el compuesto **10b**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C16	1.879(6)	Re1-P1	2.357(1)	C8-C9	1.401(8)
Re1-C15	1.896(6)	N1-C11	1.455(6)	C3-C4	1.326(8)
Re1-N10	2.188(4)	N1-C2	1.499(6)	C2-C3	1.522(7)
Re1-N21	2.199(4)	C2-C22	1.503(7)	C6-C14	1.420(8)
Re1-N1	2.251(4)	C7-C8	1.364(9)	C6-C5	1.363(9)
Ángulos de enlace (°)					
C16-Re1-C15	87.7(2)	C15-Re1-N1	169.6(1)	C11-N1-Re1	109.1(3)
C15-Re1-N10	97.2(1)	P1-Re1-N21	169.0(1)	C2-N1-Re1	109.2(3)
C16-Re1-N21	88.4(2)	P1-Re1-N1	97.9(1)	N21-C22-C2	120.5(4)
C15-Re1-N21	101.0(1)	N10-Re1-N1	76.3(1)	N1-C2-C22	103.4(4)
N10-Re1-N21	88.8(1)	N21-Re1-N1	71.5(1)	N1-C2-C3	111.0(4)
C16-Re1-N1	98.5(2)	C11-N1-C2	109.1(4)	C22-C2-C3	116.1(4)

Tabla 1.5 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **10b**

En la Figura 1.8 se muestra la estructura del catión presente en el compuesto **10b**. En ella se observa que el ligando tridentado formado por el acoplamiento entre el imidazol y la fenantrolina se mantiene coordinado en disposición facial al fragmento $cis\text{-[Re(CO)}_2\text{(PMe}_3\text{)]}$. La distancia C2-C22, de 1.503(7) Å, es característica de un enlace sencillo C-C, y las distancias de enlace N1-C2 y C2-C3, de 1.499(6) Å y 1.522(7) Å, respectivamente, son consistentes con la desaromatización del anillo piridínico, permitiendo proponer un enlace sencillo entre los átomos N1 y C2, al igual que entre C2 y C3. El átomo de nitrógeno N1 presenta una geometría piramidal, siendo la suma de los ángulos en torno a este átomo de 327.4°. Este hecho, junto con la distancia Re1-N1, de 2.251(4) Å, típica para un nitrógeno de tipo amino en este tipo de compuestos, nos permiten proponer que la protonación ha tenido lugar sobre ese átomo de nitrógeno, N1.

Análogamente a la reactividad que acabamos de describir con HOTf, se llevó a cabo la reacción con la cantidad equimolar de MeOTf. La desprotonación del compuesto $cis,trans\text{-[Re(CO)}_2\text{(N-Melm)(phen)(PMe}_3\text{)]OTf}$ (**4a**), y posterior adición de la cantidad equimolar de MeOTf en CH₂Cl₂, da lugar a un cambio de color de la disolución, de marrón a naranja, y a la variación de las bandas de tensión ν_{CO} a frecuencias más altas en el espectro de IR en disolución, coherente con la formación de un producto catiónico. El espectro de ³¹P RMN en CD₂Cl₂ indica, con la presencia de dos señales, a -21.2 y -25.3 ppm, que la reacción de metilación da lugar a la formación de dos productos de Re(I), **11a** y **11b** (Esquema 1.16). Consistentemente, en el espectro ¹H RMN se observan las señales correspondientes a dos productos de acoplamiento C-C con el ligando fenantrolina desaromatizado.



Esquema 1.16 Reactividad del compuesto $cis\text{-[Re(CO)}_2\text{(N-Melm)(phen)(PMe}_3\text{)]OTf}$ (**4a**) frente a $KN(SiMe_3)_2$ y MeOTf

Afortunadamente, los compuestos **11a** y **11b** se pudieron separar mediante cristalización fraccionada. La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada de una mezcla de **11a** y **11b** dio lugar a la formación de cristales naranjas que resultaron ser de **11a**. Posteriormente la difusión lenta

de hexano en una disolución concentrada de la mezcla **11a** y **11b** enriquecida en **11b** dio lugar a la formación de cristales naranjas de **11b**.

La Figura 1.9 muestra la representación gráfica de la estructura del complejo organometálico catiónico presente en **11a**, determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. Se observa así que se ha producido el acoplamiento entre el átomo de carbono central del imidazol (C22) y uno de los carbonos *orto* de phen (C2). Como consecuencia esta última resulta desaromatizada, tal y como indican los ángulos y distancias de enlace en torno a este átomo de carbono (C2) y la pérdida de planicidad del anillo piridínico afectado. El átomo de nitrógeno de dicho anillo (N1) se encuentra metilado y como resultado, ha pasado de ser tipo amido (en la especie neutra, **9a**) a ser de tipo amino (en **11a**), lo que se ve claramente reflejado en un alargamiento de la distancia Re1-N1 (de 2.173(6) Å en **9a** a 2.284(5) Å **11a**). Sorprendentemente, la estructura en estado sólido de **11a** muestra que el complejo ha experimentado una isomerización y el ligando PMe_3 , inicialmente en *trans* al imidazol, se encuentra ahora en disposición *cis*.

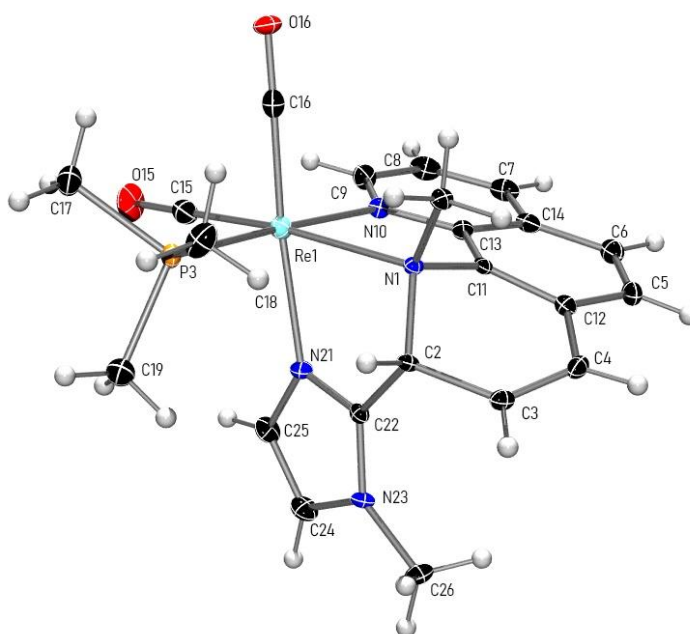


Figura 1.9 Estructura molecular en estado sólido del catión presente en el compuesto **11a**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C16	1.886(7)	Re1-P3	2.374(1)	C5-C6	1.37(1)
Re1-C15	1.901(8)	C2-C22	1.523(8)	N10-C9	1.339(9)
Re1-N10	2.175(5)	N1-C11	1.470(8)	N10-C13	1.366(8)
Re1-N21	2.187(5)	N1-C1	1.497(8)	C8-C9	1.39(1)
Re1-N1	2.284(5)	N1-C2	1.508(8)	C3-C2	1.504(8)
Ángulos de enlace (°)					
C16-Re1-C15	87.2(3)	N21-Re1-N1	72.4(2)	C1-N1-C2	109.9(5)
C16-Re1-N10	92.5(2)	C16-Re1-P3	89.2(2)	C1-N1-Re1	108.3(4)
C15-Re1-N10	95.4(3)	C15-Re1-P3	87.5(2)	C1-N1-Re1	112.5(4)
C15-Re1-N21	99.1(3)	N21-Re1-P3	90.7(1)	C2-N1-Re1	110.2(4)
N10-Re1-N21	87.4(2)	N1-Re1-P3	100.1(1)	C22-N21-C25	106.5(5)
C16-Re1-N1	101.4(2)	C22-N21-Re1	118.1(4)	C3-C2-N1	112.1(5)
C15-Re1-N1	168.5(3)	C11-N1-C1	108.7(5)	C3-C2-C22	116.9(5)
N10-Re1-N1	76.8(1)	C11-N2-C2	107.1(5)	N1-C2-C22	104.2(5)

Tabla 1.6 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **11a**

Los datos espectroscópicos en disolución de **11a** están en concordancia con la estructura obtenida en estado sólido. El espectro de ^{31}P RMN en CD_2Cl_2 muestra que la señal del ligando PMe_3 de **11a** aparece a -21.2 ppm. En el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 se observan ocho señales correspondientes a una phen asimétrica y con un anillo piridínico desaromatizado. Cabe destacar la señal correspondiente al hidrógeno H2 de phen, que se observa especialmente apantallada, a 5.53 ppm, como consecuencia del ataque nucleofílico del imidazol al grupo C2-H. En la zona alifática, además de la señal correspondiente a los grupos metilo del ligando fosfano y la del grupo metilo de N-Melm, se observa un singulete, que integra por tres hidrógenos y que confirma la metilación del nitrógeno piridínico (ver Figura 1.10a). El espectro de ^{13}C RMN, de **11a** en CD_2Cl_2 , refleja la asimetría de la estructura, observándose una señal para cada ligando carbonilo, al igual que una señal para cada carbono de los ligandos fenantrolina e imidazol. Las señales más significativas de este espectro son las correspondientes al carbono C2, ahora con naturaleza sp^3 , a 64.3 ppm, y la correspondiente al nuevo grupo metilo, a 35.9 ppm.

La caracterización del compuesto **11b**, se llevó a cabo espectroscópicamente en disolución. En el espectro de ^{31}P RMN en CD_2Cl_2 se observa la presencia de una única señal a -25.3 ppm. El espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 presenta gran similitud con el del compuesto **11a**, con el mismo patrón de

señales, pero valores de desplazamiento químico ligeramente diferentes (Figura 1.10b). En él se aprecia la asimetría de la estructura, la desaromatización de uno de los anillos piridínicos del ligando fenantrolina y la presencia de un grupo Me como resultado de la reacción de metilación. La principal diferencia entre los espectros ^1H RMN de **11a** y **11b**, se observa en la señal correspondiente al nuevo grupo NMe, pues en **11b** es un doblete, por acoplamiento con ^{31}P , mientras que en **11a** es un singulete (ver Figura 1.10). Esta diferencia se debe indudablemente a la isomerización del ligando fosfano en este último.

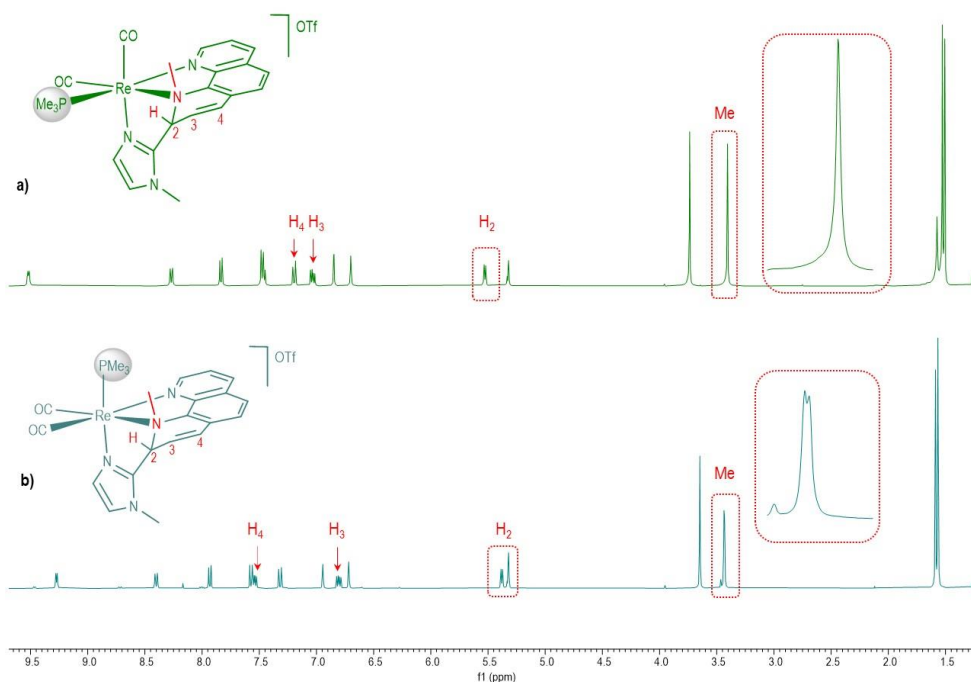


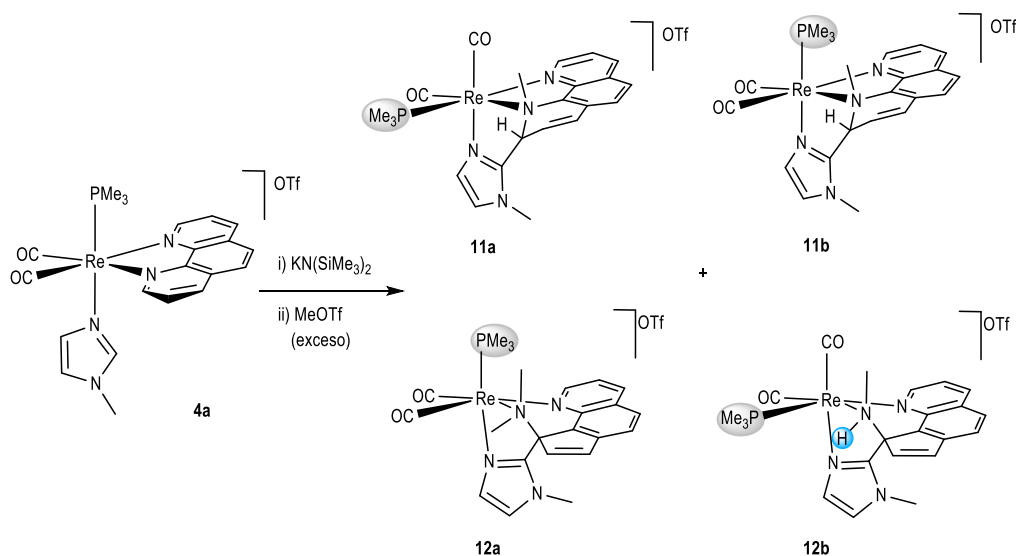
Figura 1.10 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto: a) **11a**; b) **11b**

La similitud de estos complejos catiónicos también se observa en los espectros de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 siendo, en ambos casos, la señal más apantallada del ligando fenantrolina la correspondiente al carbono C2, a 65.6 ppm **11b**. La señal a 49.3 ppm, correspondiente al grupo metilo incorporado a la molécula en **11b**, se observa como un doblete, por acoplamiento con ^{31}P , con una constante de acoplamiento de 3.1 Hz, mientras que en **11a**, la señal de este metilo se observa como un singulete, análogamente a lo que ocurre en el espectro de ^1H RMN.

A la vista de los datos espectroscópicos en disolución se puede proponer que el complejo de renio presente el **11b** es el producto de acoplamiento C-C entre el imidazol y phen, habiéndose producido la desaromatización de un anillo piridínico de phen. El átomo de nitrógeno del mismo ha sido metilado y, a diferencia de lo que ocurre en la formación de **11a**, no se produce un proceso de isomerización y conserva el ligando trimetilfosfano en disposición *trans* al imidazol (Esquema 1.16).

Finalmente llevamos a cabo la adición de triflato de metilo en exceso a los productos resultantes de la desprotonación de los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-RIm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a,b**), en las condiciones previamente empleadas para lograr la apertura piridínica en los compuestos análogos con bipy.

La reacción del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-MeIm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**), con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de exceso de MeOTf en CH₂Cl₂, da lugar al cabo de treinta minutos, a un significativo ensanchamiento y a un aumento de la frecuencia de las bandas de tensión ν_{CO} en el espectro de IR. Estas nuevas bandas, anchas, parecen indicar la formación de más de un producto organometálico de reacción. El espectro de ³¹P RMN en CD₂Cl₂ del crudo de reacción revela la formación de cuatro productos organometálicos de Re(I) (Esquema 1.17), dos de los cuales, con desplazamientos químicos a -21.2 y -25.3 ppm, son los productos monometilados **11a** y **11b** que acabamos de comentar. Los otros dos compuestos, **12a** y **12b**, se pudieron separar mediante cristalización fraccionada.



Esquema 1.17 Reacción del compuesto *cis*-[Re(CO)₂(N-MeIm)(phen)(PMe₃)]OTf **4a** con KN(SiMe₃)₂ y exceso de MeOTf

La Figura 1.11 muestra la representación gráfica de la estructura del complejo metálico catiónico presente en **12a**. En ella se observa un fragmento metálico en el que el átomo de renio central se encuentra en un entorno de coordinación pseudooctaédrico, con los dos carbonilos y el ligando PMe_3 en disposición facial. La cara opuesta la ocupa un ligando tridentado N-dador, que es el resultado del acoplamiento C-C entre el carbono central del imidazol (C22) y uno de los carbonos *orto* de phen (C2), y de la ruptura de un enlace C-N piridínico del anillo que ha sido atacado (C11-N1). La formación del enlace C11-C2 provoca la extrusión del átomo de nitrógeno originalmente del ligando fenantrolina, N1, que se encuentra doblemente metilado. Este nuevo ligando puede describirse como un ligando 9-ciclopenta[*h*]quinolina de cuyo átomo de carbono 9 (C2 en la Figura 1.11) parten un grupo dimetilamino y un grupo N-metilimidazol, ambos coordinados al átomo de renio. Las distancias de enlace Re1-N1, Re1-N10 y Re1-N21, de 2.319(3) Å, 2.261(3) Å y 2.134(3) Å, muestran claramente la distinta naturaleza de estos tres átomos de nitrógeno que forman parte de un grupo amino, imino y e imidazolilo respectivamente. Las distancias de los enlaces C2-C22, C2-N1, C2-C3 y C2-C11 son típicas de enlaces sencillos (Tabla 1.7), mientras que las distancias C3-C4 y C11-C12, de 1.311(8) Å y 1.39(1), respectivamente, son propias de enlaces múltiples.

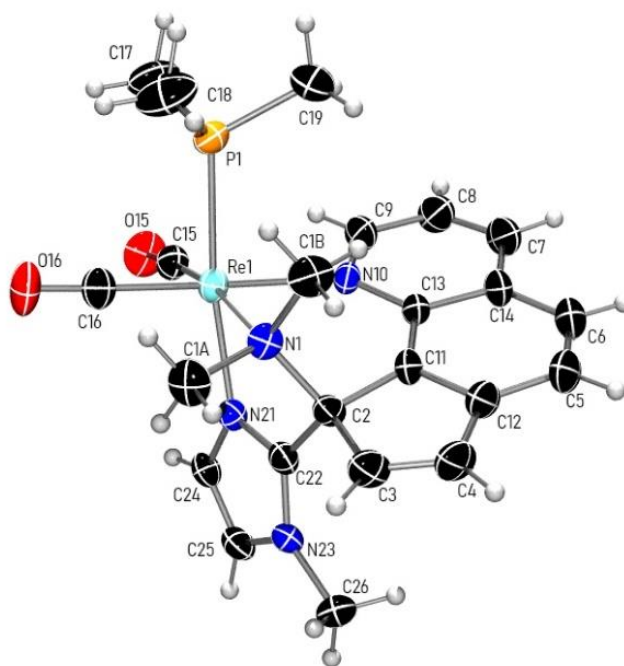


Figura 1.11 Estructura molecular en estado sólido del catión presente en el compuesto **12a**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C15	1.877(5)	N21-C25	1.382(5)	C13-C14	1.424(6)
Re1-C16	1.870(5)	N1-C1A	1.491(6)	C2-C22	1.494(6)
Re1-N21	2.134(3)	N1-C1B	1.499(6)	C2-C11	1.526(6)
Re1-N10	2.261(3)	C2-N1	1.523(5)	C2-C3	1.529(6)
Re1-N1	2.319(3)	N10-C9	1.333(6)	C3-C4	1.311(8)
Re1-P1	2.378(1)	N10-C13	1.374(6)	C11-C12	1.380(7)
N21-C22	1.316(5)	C24-C25	1.337(7)	C5-C6	1.35(1)
C4-C12	1.465(9)	C11-C13	1.397(7)	C7-C8	1.33(1)
Ángulos de enlace (°)					
C16-Re1-C15	84.8(2)	N10-Re1-P1	91.26(9)	C5-C12-C4	130.5(5)
C15-Re1-N10	94.1(1)	N1-Re1-P1	101.61(9)	C13-C11-12	121.0(4)
N21-Re1-N10	82.2(1)	C1A-N1-C1B	106.9(4)	C2-C11-C13	129.7(4)
C16-Re1-N1	94.3(1)	C1A-N1-C2	109.4(4)	C22-C2-N1	105.1(3)
N21-Re1-N1	73.2(1)	C1B-N1-C2	109.3(4)	C22-C2-C11	110.3(3)
N10-Re1-N1	87.1(1)	C1A-N1-Re1	110.2(3)	N1-C2-C11	109.5(3)
C16-Re1-P1	87.2(1)	C1B-N1-Re1	115.6(3)	C22-C2-C3	115.7(4)
C15-Re1-P1	88.8(1)	C2-N1-Re1	105.4(2)	N1-C2-C3	115.3(4)

Tabla 1.7 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **12a**

Si bien esta reactividad puede considerarse análoga a la encontrada para los compuestos con bipy, hay una diferencia significativa y es que, en este caso, el átomo de carbono de fenantrolina que experimenta el ataque del imidazolilo (C2) es el mismo al que permanece unido el grupo dimetilamino (mientras que en el caso de los compuestos con bipy, **5** y **8a,b** se trataba de átomos de carbono contiguos). Este hecho parece venir impuesto por la rigidez conferida por el anillo central del ligando phen, y es crucial para determinar la planicidad del ligando ciclopentaquinolina resultante.

Hasta donde sabemos este es el primer ejemplo de ruptura de un enlace C-N y apertura de un anillo piridínico de un ligando 1,10-fenantrolina.

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **12a** son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido, observándose en el espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ siete señales que integran por un hidrógeno cada una y que asignamos al grupo ciclopentaquinolina, las señales correspondientes al imidazol y al fosfano y, además, dos señales, que integran por tres hidrógenos cada una, a 3.29 ppm y 2.56 ppm que corresponden a los dos metilos del grupo dimetilamino (Figura

1.10). El espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 es consistente con la geometría propuesta, siendo la señal más significativa la correspondiente al carbono C2, que se observa a 81.2 ppm, lo que es consecuente con una hibridación sp^3 de este átomo.

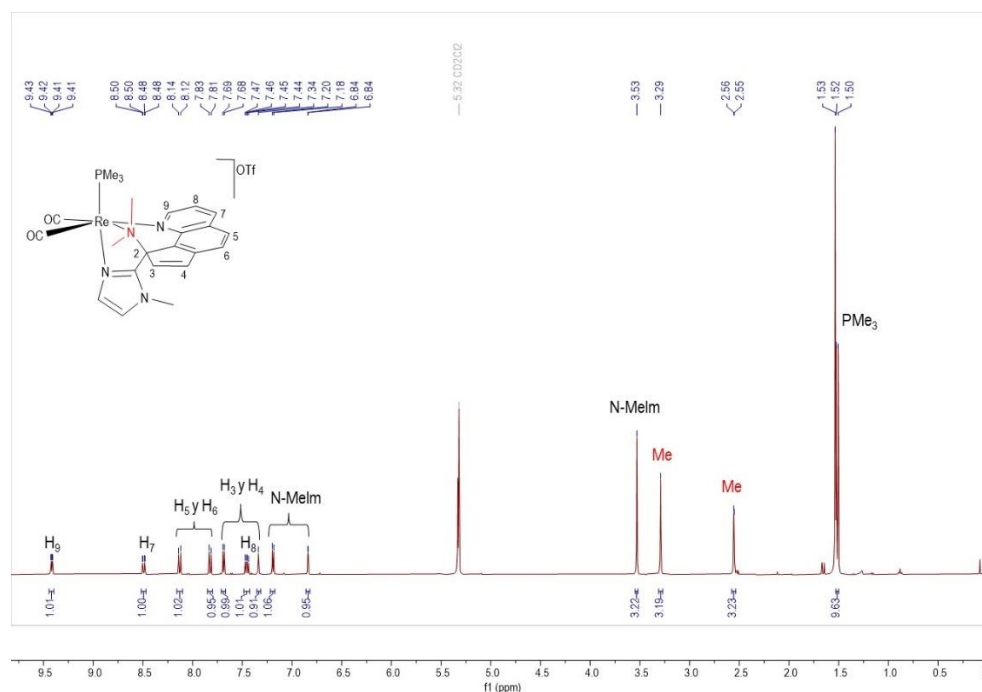


Figura 1.12 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **12a**

Los datos espectroscópicos en disolución del otro producto de la reacción, **12b**, nos permiten proponer que se ha producido una apertura herocíclica análoga a la anterior.

Se observa así, en el espectro de ^1H RMN de **12b** en CD_2Cl_2 las señales del ligando N-Melm y siete señales aromáticas, con un patrón análogo al descrito para el fragmento 9-ciclopental[*h*]quinolina en **12a**. En la región alifática se observa, además de las señales del ligando fosfano y del ligando N-Melm, un doblete a 2.51 ppm ($J = 5.9$ Hz), que integra por tres hidrógenos. Este presenta una clara correlación en el espectro de $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY con un singlete ancho y de baja intensidad a 6.11 ppm, que asignamos a un grupo NH. Estos datos, nos permiten proponer que **12b** es el producto de apertura piridínica que ha experimentado una metilación y una protonación en lugar de una doble metilación como **12a** (ver Figura 1.13).

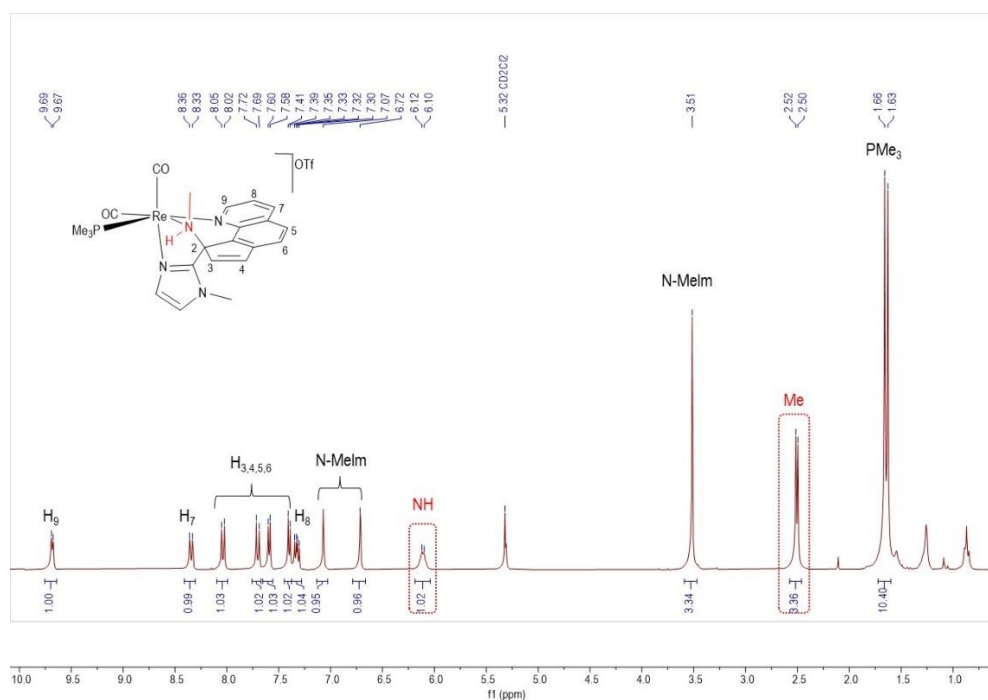


Figura 1.13 Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **12b**

El espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 es consistente con la geometría propuesta. Se observa así, por ejemplo, la señal del carbono C2, a 75.0 ppm, coherentemente con el desplazamiento químico de un carbono con naturaleza sp^3 . Significativamente, se observa solo una señal correspondiente a un grupo metilo, a 35.2 ppm (aparte de la correspondiente al N-Melm), lo que indica claramente que no se trata de un producto doblemente metilado.

Una representación gráfica de la estructura del fragmento metálico catiónico de **12b** determinada mediante difracción de rayos X de monocristal, se muestra en la Figura 1.14, y las distancias y ángulos de enlace más representativos se encuentran recogidos en la Tabla 1.8. La estructura en estado sólido es consistente con los datos espectroscópicos en disolución, mostrando que efectivamente se trata de un producto de acoplamiento C-C y apertura de un anillo piridínico del ligando fenantrolina análogo al encontrado en el compuesto **12a**. El aspecto más llamativo de esta estructura es que nuevamente se ha producido una isomerización y el ligando trimetilfosfano se encuentra en disposición *cis* al imidazol y no en *trans* como en el compuesto de partida.

Las distancias de enlace N1-C1 y N1-C2, de 1.47(1) Å y 1.48(1) Å, respectivamente, son propias de enlaces C-N sencillos. La suma de los ángulos de enlace en torno al nitrógeno N1, de 337.3°, indica que este se encuentra en un entorno piramidal, y la distancia de enlace Re1-N1, de 2.281(9) Å, es propia de un enlace con un nitrógeno de tipo amino, por lo que se puede proponer que en ese átomo de nitrógeno ha tenido lugar una protonación.

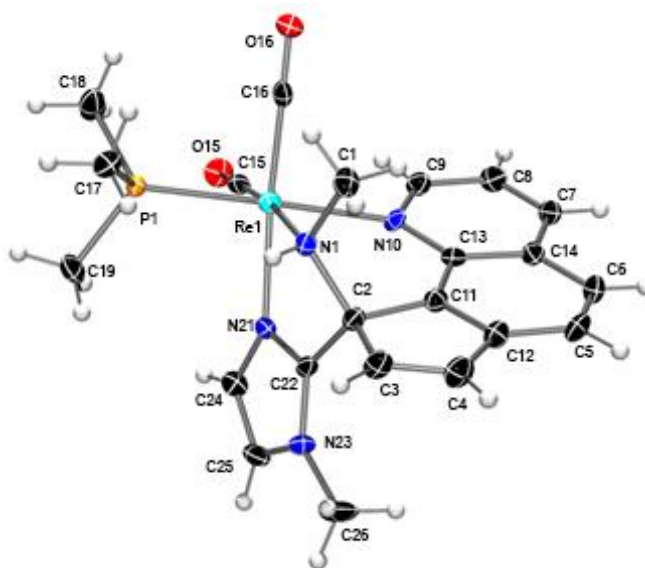


Figura 1.14 Estructura molecular del catión presente en el compuesto **12b**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C15	1.87(1)	C3-C2	1.54(2)	C24-C25	1.36(2)
Re1-C16	1.88(1)	C6-C5	1.36(2)	C2-C22	1.50(2)
Re1-N21	2.159(8)	C12-C5	1.41(2)	C14-C7	1.41(2)
Re1-N10	2.252(8)	C12-C4	1.44(2)	C14-C13	1.42(1)
Re1-N1	2.281(9)	C8-C7	1.35(2)	C14-C6	1.42(2)
Re1-P1	2.347(3)	C8-C9	1.40(2)	N1-C1	1.47(1)
C3-C4	1.31(2)	C11-C2	1.51(1)	N1-C2	1.49(1)
Ángulos de enlace (°)					
N21-Re1-N10	84.1(3)	C7-C14-C13	118.0(1)	N1-C2-C22	105.7(8)
C16-Re1-N1	98.7(4)	C4-C3-C2	111.0(1)	N1-C2-C11	111.1(8)
N21-Re1-N1	73.4(3)	C7-C8-C9	119.0(1)	C22-C2-C11	110.2(8)
N10-Re1-N1	86.6(3)	C11-C12-C4	108.0(9)	C22-C2-C3	115.3(9)
C1-N1-C2	113.8(8)	N1-C2-C3	114.3(9)	C11-C2-C3	100.2(8)
C1-N1-Re1	116.5(7)	C12-C11-C2	109.7(9)	C6-C5-C12	120.0(1)
C2-N1-Re1	107.0(6)	C13-C11-C2	128.6(9)	C3-C4-C12	111.0(1)

Tabla 1.8 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **12b**

La formación de los compuestos **12a** y **12b** puede considerarse un proceso análogo al previamente observado en la formación de los compuestos análogos con bipy **8a** y **8b**. Al igual que en aquellos, la segunda metilación o protonación del átomo de nitrógeno podría ser un proceso competitivo provocado por la elevada riqueza electrónica de estas especies y la inevitable presencia de trazas de humedad o acidez en el medio de reacción.

La apertura de un anillo de piridina del ligando 1,10-fenantrolina en los compuestos estudiados podría tener lugar como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.15, aunque como ya hemos comentado, no disponemos aún de cálculos computacionales sobre el mecanismo de estas reacciones de apertura piridínica. La transformación propuesta es análoga a la realizada anteriormente para el ligando 2,2'-bipiridina, aunque en este caso tiene lugar la ruptura del otro enlace C-N del anillo de piridina desaromatizado, del enlace N1-C11, y no del N1-C2 como ocurría con bipy.

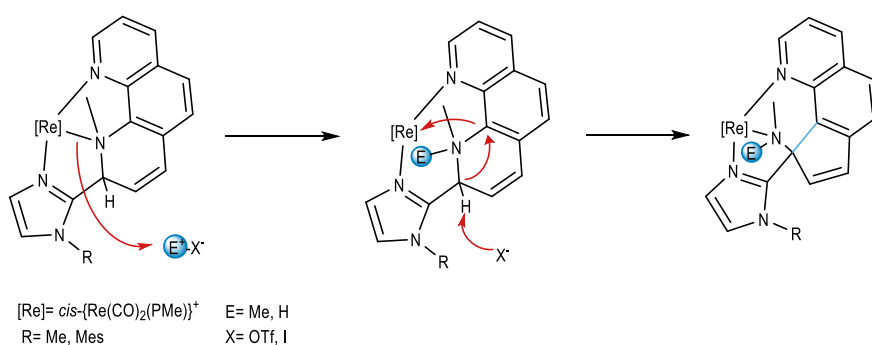


Figura 1.15 Mecanismo propuesto para la apertura piridínica de un anillo de fenantrolina

No obstante, la notable diferencia en la geometría del producto final de apertura piridínica dependiendo de si el ligando bidentado es bipy o phen nos resultó sorprendente, y decidimos llevar a cabo un estudio computacional sobre las propiedades de los dos posibles isómeros que podrían obtenerse en cada caso.

En la Figura 1.16, se muestran los dos posibles isómeros de apertura heterocíclica para el caso del ligando 2,2'-bipiridina, siendo ambos bastante parecidos estructuralmente. En el isómero **1a**, que es el que se obtiene experimentalmente, el grupo ciclopentadienilo que se forma es prácticamente coplanar con el anillo de imidazol (el ángulo diedro calculado es de 13.6 °) y es el grupo piridilo el que se aleja notablemente de ese plano (ángulo diedro calculado de 88.8 °). Si se formara el isómero **1b** la situación sería la inversa, es decir, el ciclopentadienilo estaría prácticamente en el mismo plano que el

grupo piridínico (17.2°) y formando un ángulo de 86.0° con el anillo de imidazol. Por tanto, el grupo ciclopentadienilo está en ambos casos conjugado, bien con el grupo piridilo (en **lb**) o bien con el anillo de imidazol (en **la**). Esto hace que los índices de aromaticidad calculados para ambos sistemas sean muy similares (Tabla 1.9). Las estabildades relativas de ambos isómeros difieren en 5 kcal/mol, siendo más estable **la**, que es, de hecho, el que se obtiene experimentalmente.

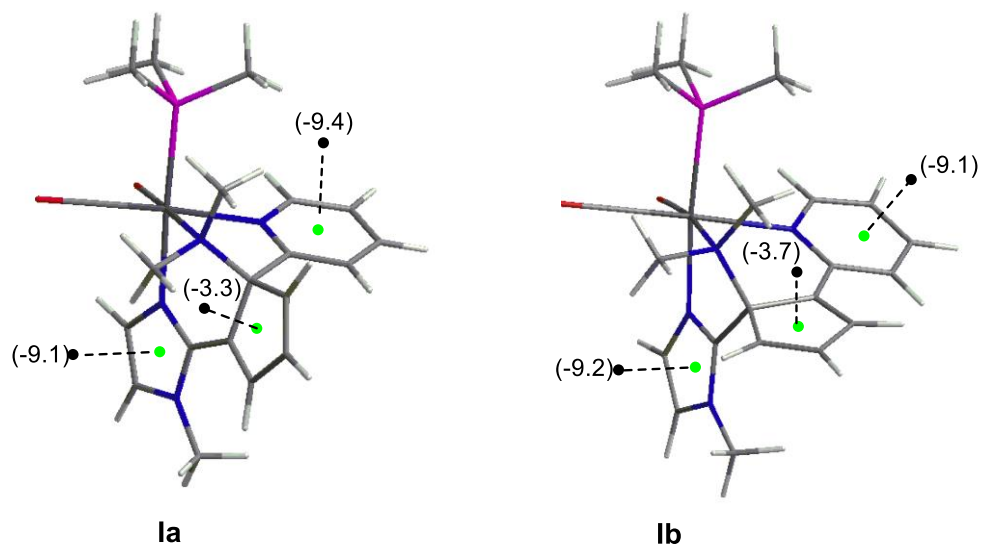


Figura 1.16 Posibles isómeros de apertura heterocíclica del ligando 2,2'-bipiridina

Isómero	Piridilo	Ciclopentadienilo	Imidazolilo
la	-9.4	-3.3	-9.1
lb	-9.1	-3.7	-9.2
IIa	-9.1	-2.0	-8.7
IIb	-9.8	-2.1	-9.1

Tabla 1.9 Índices de aromaticidad

En el caso de la apertura del ligando fenantrolina la situación es completamente diferente pues los dos posibles isómeros difieren notablemente tanto en lo que se refiere a la geometría, como a sus estabildades relativas (Figura 1.17). La formación del isómero **IIa** supondría la presencia de un átomo de carbono con hibridación sp^3 en el anillo central del ligando fenantrolina, lo que implicaría una gran distorsión del mismo, así como la pérdida de aromaticidad (Tabla 1.9). Esto conlleva que esta especie

sea 24 kcal/mol menos estable que el isómero **IIb**, que es el que se obtiene experimentalmente. La formación de **IIb** da lugar a un fragmento ciclopenta[*h*]quinolina que mantiene la planicidad y la conjugación electrónica, haciéndolo mucho más estable.

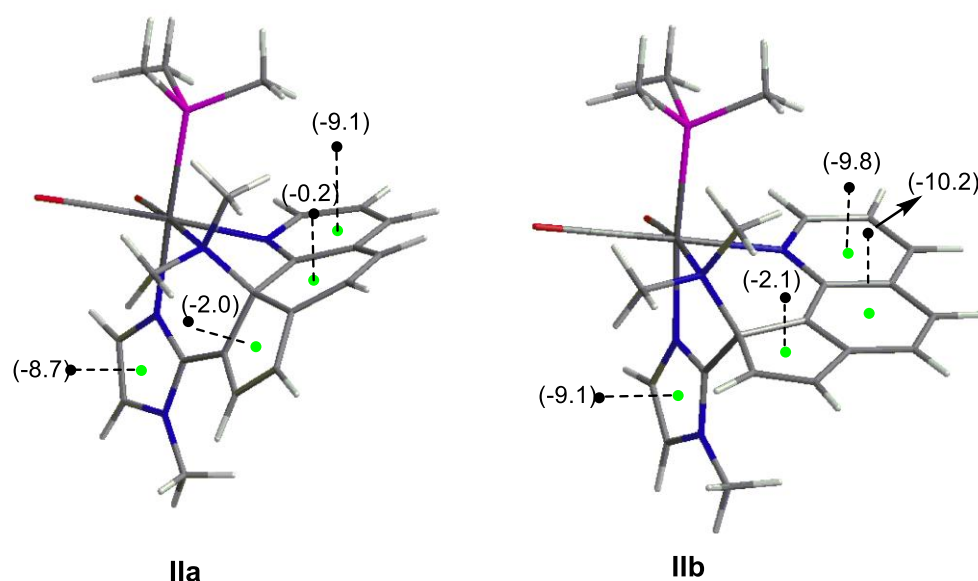
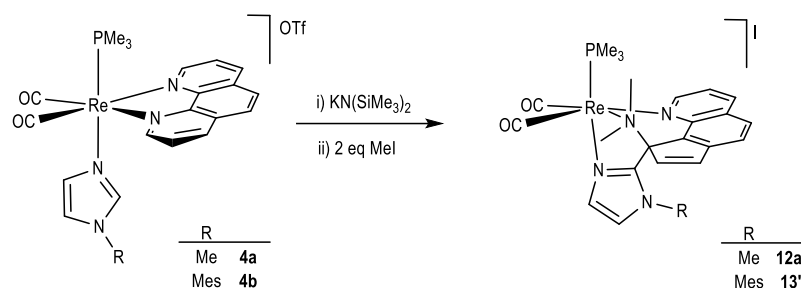


Figura 1.17 Posibles isómeros de apertura heterocíclica de un ligando 1,10-fenantrolina

Sorprendentemente, la reactividad del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**), una vez desprotonado, frente a yoduro de metilo (pasado previamente por alúmina), dio lugar, al cabo de ocho horas a temperatura ambiente, a la formación del compuesto **12a'** (Esquema 1.18). En esta reacción se obtuvo el producto de apertura heterocíclica en el que el nitrógeno piridínico está doblemente metilado de manera selectiva. El patrón de señales del espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ de **12a'** es prácticamente idéntico al observado en el compuesto **12a**. Se observa, por tanto, el conjunto de señales que describen el ligando tridentado 9-ciclopenta[*h*]quinolina, las señales de N-Melm, PMe₃ y junto a estas, las señales de los metilos del grupo dimetilamino. El espectro de ¹³C RMN en CD₂Cl₂ de **12a'** es, igualmente, análogo al encontrado para **12a** aunque no idéntico, lo que nos permite proponer que la nueva especie, **12a'**, tiene como contraanión un yoduro en lugar de un triflato (Esquema 1.18).



Esquema 1.18 Reactividad de $cis,trans-[Re(CO)_2(N-RIm)(phen)(PMe_3)]OTf$ frente base fuerte y posteriormente exceso de yoduro de metilo

De igual modo y en las mismas condiciones que las empleadas para la síntesis de **12a'**, la especie neutra **9b**, generada *in situ* tras la adición de $KN(SiMe_3)_2$ al compuesto $cis,trans-[Re(CO)_2(N-MesIm)(phen)(PMe_3)]OTf$ (**4b**), reaccionó con MeI para dar lugar a la formación del compuesto **13'** (ver Esquema 1.18). Este producto, con N-MesIm, presenta una gran semejanza con su análogo con N-MeIm, **12a'**, mostrando en disolución similitudes espectroscópicas. En el espectro de IR en disolución se observa la formación de un nuevo complejo catiónico con un fragmento $cis-[Re(CO)_2]$. En el espectro de 1H RMN en CD_2Cl_2 de **13'** se observan siete señales correspondientes a los siete hidrógenos del nuevo fragmento 9-ciclopenta[*h*]quinolina, las señales de los ligandos N-MesIm, PMe_3 y las dos señales que confirman la presencia del nuevo grupo dimetilamino. El espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 de **13'** presenta el mismo patrón de señales observado en **12a'**, apreciándose la asimetría en la molécula, las señales del ligando tridentado y, en este caso, las señales correspondientes al sustituyente mesitilo del imidazol. Destaca la señal más apantallada correspondiente al carbono C2, de tipo sp^3 , a 80.8 ppm, y las dos señales de los nuevos grupos metilo incorporados a la estructura, a 55.2 y 45.8 ppm.

La reacción del compuesto $cis,trans-[Re(CO)_2(N-MesIm)(phen)(PMe_3)]OTf$ (**4b**) con $KN(SiMe_3)_2$ y posteriormente con exceso de MeOTf, dio lugar a la formación del compuesto **13** análogo a **13'**, pero con triflato como contraión (ver Esquema 1.19). La difusión lenta de hexano, a baja temperatura, sobre una disolución concentrada en diclorometano del crudo de reacción, permitió la obtención de cristales, uno de los cuales se utilizó para la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 1.18 se muestra el catión presente en el compuesto **13** y se aprecia una conectividad similar a la encontrada en los derivados con N-metilimidazol (**12a** y **12b**), donde una de las caras del octaedro en el que se encuentra el átomo de renio, la conforma un ligando tridentado N-dador que contiene un fragmento ciclopentaquinolina. La formación de este fragmento implica la ruptura

del enlace N1-C11 y la formación del enlace, C2-C11, además de la consecuente extrusión del átomo de nitrógeno N1 del anillo piridínico de fenantrolina. Este átomo de nitrógeno, N1, ahora doblemente metilado, presenta una distancia de enlace, Re1-N1, de 2.311(5) Å, propia de un nitrógeno de tipo amino. Los ángulos de enlace en torno al átomo de N1 indican que este se encuentra en un entorno de coordinación aproximadamente tetraédrico, al igual que ocurre con el átomo de carbono C2 (ver Tabla 1.10). Las distancias de enlace C2-C11, de 1.51(1) Å, y C2-C3, de 1.528(9) Å, son, como es de esperar, típicas de enlaces sencillos.

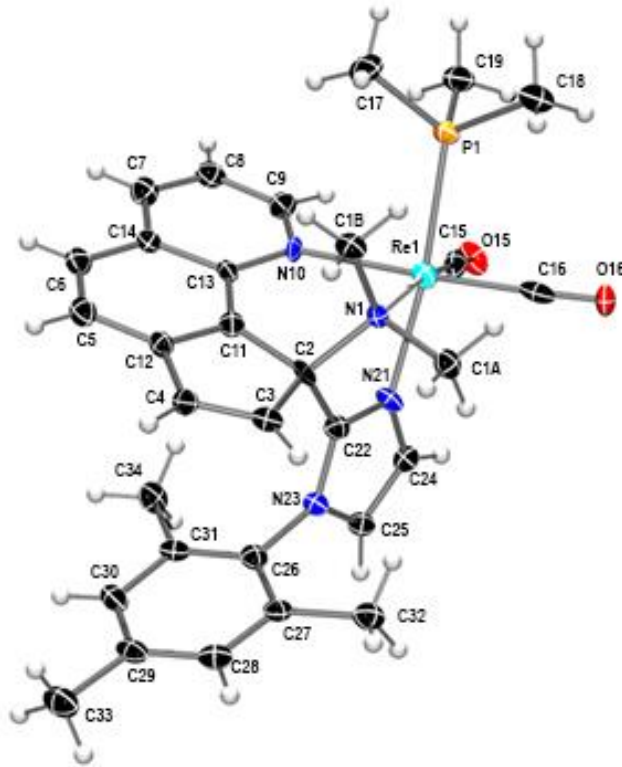


Figura 1.18 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto 13

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C15	1.884(9)	N1-C1A	1.492(9)	C11-C2	1.51(1)
Re1-C16	1.93(1)	N1-C1B	1.515(9)	C11-C12	1.39(1)
Re1-N21	2.163(6)	C2-C22	1.52(1)	C24-C25	1.37(1)
Re1-N10	2.278(5)	C2-C3	1.528(9)	C12-C4	1.47(1)
Re1-N1	2.311(5)	C6-C5	1.36(1)	C12-C5	1.41(1)
Re1-P1	2.393(2)	C3-C4	1.33(1)	C8-C9	1.39(1)
Ángulos de enlace (°)					
C15-Re1-N10	91.8(3)	C1B-N1-Re1	108.9(4)	C11-C2-C22	109.1(6)
N21-Re1-N1	73.0(2)	C2-N1-Re1	105.9(4)	N1-C2-C22	103.9(5)
N10-Re1-N1	87.1(2)	C12-C11-C2	108.7(6)	C11-C2-C3	102.1(6)
C1A-N1-C1B	106.5(5)	C11-C2-N1	111.2(5)	N1-C2-C3	115.6(5)
C1A-N1-C2	109.1(5)	C11-C12-C5	120.5(7)	C22-C2-C3	115.0(6)
C1B-N1-C2	109.5(5)	C11-C12-C4	108.8(6)	C7-C8-C9	118.8(7)
C1A-N1-Re1	116.8(4)	C4-C12-C5	130.7(6)	C5-C6-C14	120.8(7)

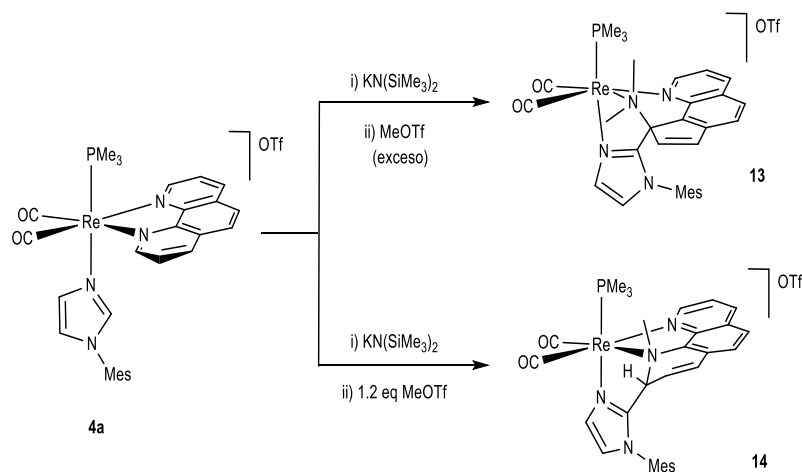
Tabla 1.10 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto **13**

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **13** son análogos a los de **13'**, ya comentados, y se encuentran recogidos en la Parte Experimental de esta Memoria.

La formación de los productos de ruptura C-N y la consecuente apertura piridinica de phen, con el ligando N-mesitilimidazol, **13** y **13'**, es aún más sorprendente que con N-Melm ya que el carácter nucleófilo del N-imidazolilo, generado tras la desprotonación del grupo CH central del imidazol, sea menor con N-Meslm que con N-Melm.

Finalmente, llevamos a cabo la reacción de desprotonación del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-Meslm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4b**) y posterior adición de la cantidad equimolar de MeOTf, que dio lugar a la formación del producto monometilado **14** (ver Esquema 1.19). El espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ de esta especie muestra la asimetría y desaromatización de uno de los anillos de phen como resultado del acoplamiento entre este y el N-Meslm. Se observan ocho señales, de un hidrógeno cada una, correspondientes al ligando fenantrolina, de las cuales destacan dos al estar a campos muy altos para ser hidrógenos aromáticos (5.36 y 5.14 ppm). A 3.38 ppm se observa la señal correspondiente al metilo resultante de la metilación del nitrógeno piridinico, siendo esta un doblete (⁴J_{HP}= 2.0 Hz), por

acoplamiento con ^{31}P . En el espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 se observa claramente la incorporación de solo un grupo metilo, observándose un doblete por acoplamiento con ^{31}P ($^3J_{\text{CP}} = 3.4 \text{ Hz}$) a 49.3 ppm. La señal correspondiente al carbono C2, a 65.7 ppm, indica claramente la naturaleza sp^3 del mismo que originalmente era aromático.



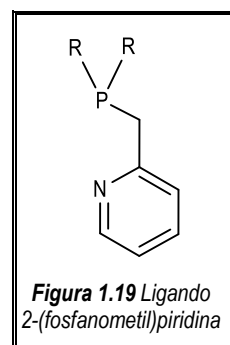
Esquema 1.19 Reactividad del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**) frente a KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de electrófilo

Por tanto, con N-MesIm, al igual que ocurría en los complejos con bipy, es posible obtener el producto monometilado, probablemente debido a la presencia del sustituyente mesitilo en lugar de metilo que hacen que los intermedios de reacción sean un poco menos reactivos.

1.2. DESAROMATIZACIÓN DE LIGANDOS PIRIDÍNICOS 2-(FOSFANOMETIL)PIRIDINA

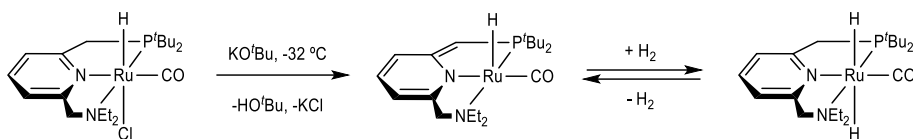
Como se ha visto en la primera parte de este Capítulo, el estudio de la reacción de desprotonación de los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-N)(N-RIm)(PMe₃)]OTf (N-N= bipy, phen; R= Me, Mes) dio lugar a la desaromatización de los ligandos α-diimina mediante el ataque intramolecular a estos por parte del N-alquilimidazol una vez desprotonado. Nos planteamos entonces extender este estudio a otros ligandos piridínicos diferentes de bipy y phen. En particular nos pareció interesante emplear ligandos bidentados, para mantener así una cierta estabilidad frente a las reacciones de sustitución, con un solo anillo piridínico, tales como 2-(fosfanometil)piridina (Figura 1.19).

Por otra parte nos planteamos mantener determinadas características de los complejos metálicos que consideramos cruciales para hacer extensiva la reactividad previamente encontrada, como la disposición *cis* del ligando piridínico y el N-alquilimidazol para favorecer la reacción de acoplamiento C-C entre los mismos, la naturaleza catiónica del complejo para facilitar la reacción de desprotonación, o la presencia de ligandos carbonilo, que además de ser ligandos muy π-aceptores son muy útiles para poder llevar a cabo el seguimiento de las reacciones mediante espectroscopia de IR en disolución.



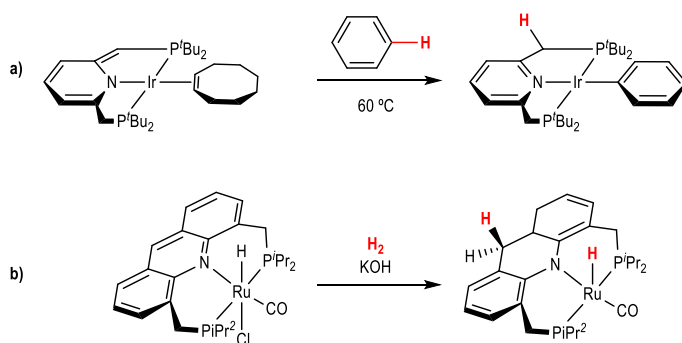
Los ligandos 2-(fosfanometil)piridina están directamente relacionados con ligandos de tipo pincer con un grupo piridilo central del que surgen dos cadenas laterales que terminan en otro átomo dador (N, P, S, etc.), por el cual se coordinan también al centro metálico. Ligandos pincer de este tipo han sido extensamente estudiados por el grupo de D. Milstein, y presentan un gran interés debido a su efectividad en los procesos denominados de cooperación metal-ligando (MLC, de sus siglas en inglés "Metal-Ligand Cooperation"). En los procesos MLC el ligando participa, conjuntamente con el metal, en la activación de enlaces covalentes.⁶⁶ En concreto, D. Milstein y colaboradores contribuyeron significativamente en esta área al introducir un tipo de MLC previamente desconocido que implicaba un proceso de desaromatización/rearomatización de ligandos pincer basados en piridina, sin cambios en el estado de oxidación del centro metálico.⁶⁷ Cabe destacar uno de los primeros ejemplos publicados empleando un ligando pincer PNN (las siglas hacen referencia a los átomos dadores a través de los cuales el ligando se coordina al centro metálico) coordinado a un fragmento de Ru(II), en el que la acción de una base externa dio lugar a la desprotonación de un grupo metileno del ligando PNN, originando así la desaromatización del ligando del anillo de piridina (Esquema 1.20).⁶⁸ Este complejo es capaz de producir la ruptura reversible de hidrógeno promovida por la rearomatización del

ligando pincer y la formación de un hidruro metálico (Esquema 1.20), e incluso la generación térmica de H_2 y fotoinducida de O_2 a partir de agua.⁶⁹



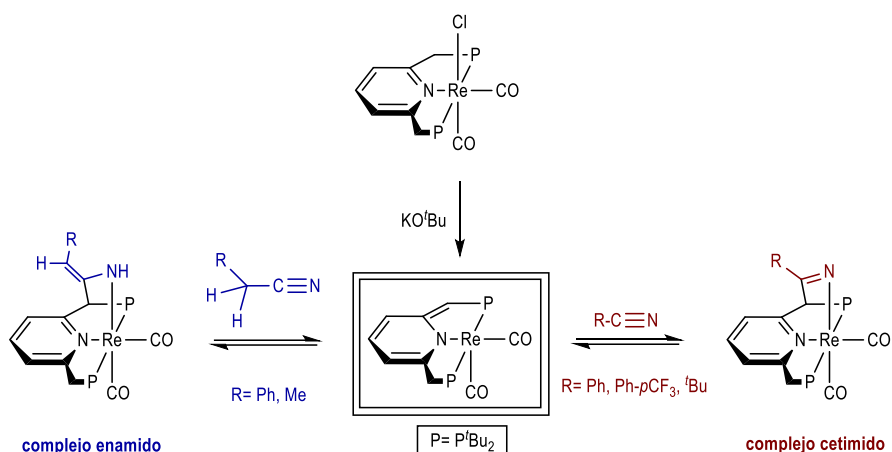
Esquema 1.20 Activación reversible de H_2 mediante MLC con un complejo PNN de $Ru(II)$

La extensión de estos estudios a otros ligandos pincer PNN y PNP, y a otros centros metálicos, ha dado lugar a resultados de gran relevancia, como por ejemplo, la activación de enlaces C-H de benceno empleando un complejo PNP de $Ir(I)$ (ver Esquema 1.21, a),⁷⁰ o la activación de H_2 mediada por un complejo PNP- $Ru(II)$ por MLC de largo alcance (ver Esquema 1.21, b).⁷¹



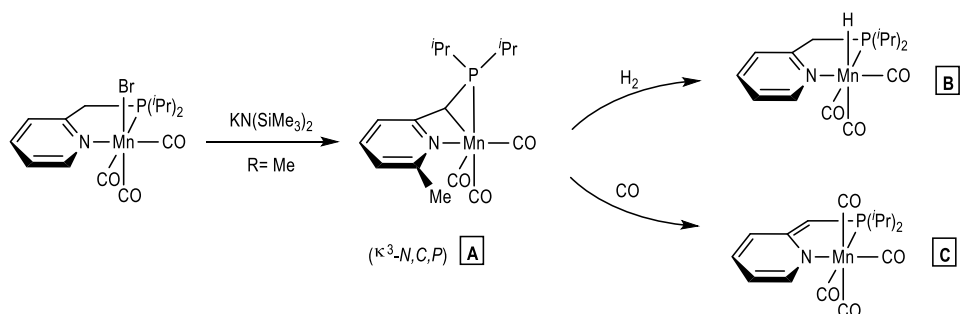
Esquema 1.21 Activación de enlace C-H o H_2 mediante el empleo de un complejo PNP de $Ir(I)$ o $Ru(II)$, respectivamente

Cabe mencionar que este tipo de ligandos también han sido empleados con fragmentos carbonílicos de $Re(I)$, consiguiendo la activación reversible del triple enlace $C\equiv N$ de nitrilos mediada por la desaromatización/aromatización del ligando 2,6-bis(di-*tert*-butilfosfinometil)piridina (PNP^{*t*}Bu). Dependiendo de la naturaleza del sustrato nitrilo empleado, se obtiene la formación de complejos enamido- o cetimido-, catalíticamente activos en reacciones de adición de Michael (Esquema 1.22).⁷² Posteriormente, el mismo grupo de investigación publicó una reactividad similar para compuestos análogos de $Mn(I)$.⁷³



Esquema 1.22 Ejemplos de activación de enlaces $C\equiv N$ de nitrilos mediante MLC con un complejo PNP pincer de $Re(I)$

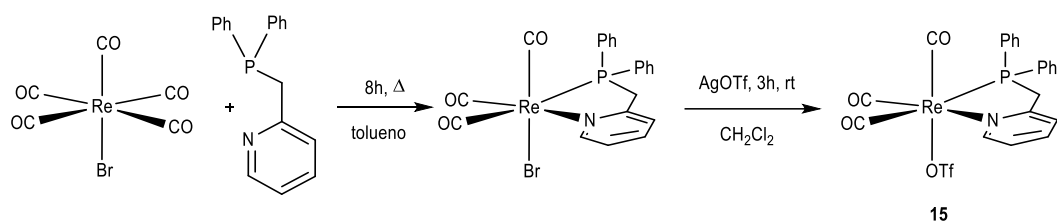
Muy recientemente, D. C. Lacy y colaboradores han estudiado la reactividad de ligandos 2-di(tercbutil)fosfanometilpiridina coordinados al fragmento $fac\text{-}\{MnBr(CO)_3\}$ frente a $KN(SiMe_3)_2$, encontrando que se produce la desprotonación del grupo metileno del ligando bidentado. Sin embargo, en este caso, no se obtienen los productos de desaromatización de la piridina, análogos a los de Milstein, sino productos que presentan un nuevo y atípico ligando tridentado $\kappa^3\text{-}N,C,P$ al producirse la sustitución del bromuro (Esquema 1.23, **A**).⁷⁴ Estas especies presentan una elevada reactividad, siendo capaces de promover, por ejemplo, la activación de H_2 (Esquema 1.23, **B**), o de generar especies desaromatizadas en presencia de CO (Esquema 1.23, **C**).



Esquema 1.23 Reactividad del complejo bidentado $Mn(I)$ frente a $KN(SiMe_3)_2$

1.2.1. Síntesis de los compuestos $fac-[Re(CO)_3(N-RIm)(PMP)]BAR'_4$ (**16a,b**)

Una disolución de $[ReBr(CO)_5]$ con un ligero exceso de 2-(difenilfosfanometil)piridina (PMP) en tolueno dio lugar, al cabo de doce horas a reflujo, a la formación del producto $fac-[ReBr(CO)_3(PMP)]$. De esta forma se produce la sustitución de dos ligandos carbonilo por el nuevo ligando P,N-bidentado. Posteriormente, la reacción de este con triflato de plata ($AgOTf$), en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente, dio lugar a la sustitución del bromuro por un ligando triflato, formándose así el compuesto $fac-[Re(CO)_3(OTf)(PMP)]$ (**15**), en el que el ligando P-N y el ligando triflato, ocupan una de las caras del octaedro en el que se encuentra el átomo de renio, quedando la otra conformada por tres ligandos carbonilo (Esquema 1.24).



Esquema 1.24 Síntesis del compuesto $fac-[Re(CO)_3(PMP)(OTf)]$ (**15**)

Los datos espectroscópicos en disolución confirmaron la formación del nuevo compuesto **15** mostrando en el espectro de 1H RMN, en CD_2Cl_2 , las señales correspondientes al ligando bidentado. En la región aromática se observan cuatro señales, que integran cada una de ellas por un átomo de hidrógeno, correspondientes al fragmento piridilo del ligando PMP, y un multiplete que integra por diez hidrógenos y que asignamos a los grupos fenilo de fosfano. Como señal más representativa del espectro, se observa una a 4.24 ppm que corresponde a los hidrógenos del grupo CH_2 (Figura 1.20). La asimetría de la molécula queda claramente reflejada en la multiplicidad de esta señal, poniendo de manifiesto la inequivalencia química que tiene cada átomo de hidrógeno de este grupo metileno, de manera que se acoplan entre sí, así como con el átomo de fósforo contiguo.

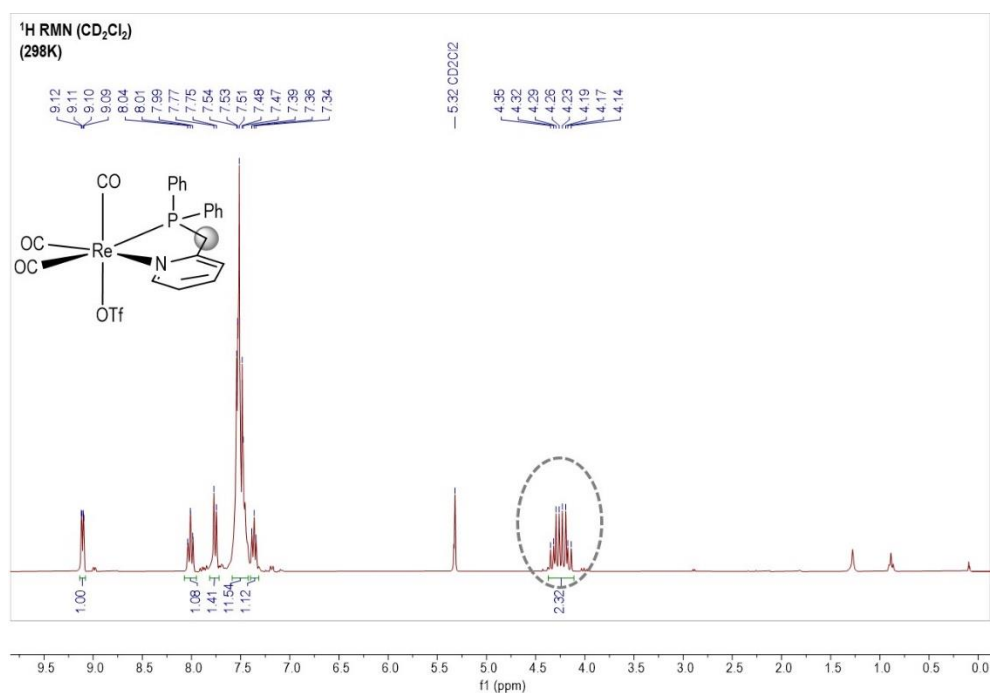


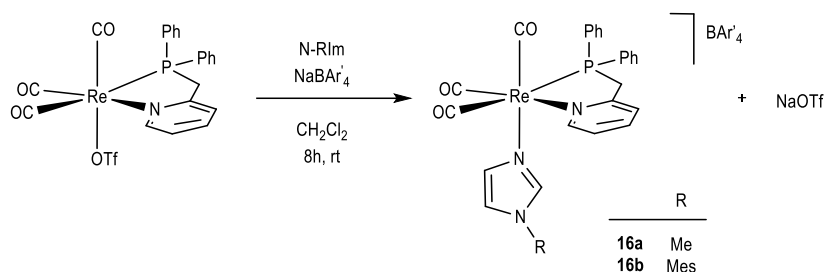
Figura 1.20 Espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ del compuesto **15**

El espectro de ¹³C RMN del compuesto **15** en CD₂Cl₂ muestra las señales del ligando PMP, observándose casi todas como dobletes como consecuencia del acoplamiento con ³¹P. Se distinguen las señales correspondientes al grupo piridilo, siendo la del carbono C2 la más desapantallada de todas ellas, observándose un doblete a 162.5 ppm, con una constante de acoplamiento de 5.6 Hz. Se observan también las señales los dos grupos fenilo, inequivalentes dada la ausencia de simetría en la molécula. Esa falta de simetría también queda claramente reflejada en las señales de los ligandos carbonilo, observándose un doblete para cada uno de ellos. La señal del grupo CH₂ aparece en el espectro como un doblete a 41.8 ppm, con una constate de acoplamiento de 26.9 Hz.

El espectro de ³¹P RMN en CD₂Cl₂ con solo una señal a 33.7 ppm confirma la formación del compuesto **15** como el único producto organometálico de la reacción.

La adición de un ligero exceso de tetraarilborato de sodio, NaBAr'₄ [Ar' = 3,5-bis(trifluorometil)fenilo], y de N-metil- o N-mesitilimidazol a una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP)]

(15) en CH_2Cl_2 dio lugar, al cabo de ocho horas, a la formación de los nuevos compuestos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})(\text{PMP})]\text{BAR}'_4$ ($\text{R} = \text{Me}$, **16a**, Mes , **16b**) como únicos productos de la reacción. En esta reacción se lleva a cabo la sustitución del ligando triflato por el N-alquilimidazol correspondiente, empleando NaBAR'_4 para facilitar esa sustitución al precipitar NaOTf quedando, por tanto, el anión BAR'_4 como contraion fuera de la esfera de coordinación del centro metálico (Esquema 1.25).



Esquema 1.25 Síntesis de los compuestos *fac*- $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})(\text{PMP})]\text{BAR}'_4$ (**16a,b**)

Los espectros de RMN en disolución de los compuestos **16a** y **16b**, en CD_2Cl_2 , muestran la coordinación de un ligando N-Melm o N-MesIm, respectivamente, por fragmento *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$. A modo de ejemplo, en el espectro de ^1H RMN del compuesto **16a** se observa a 6.51 y 6.11 ppm las señales correspondientes a los tres grupos CH del N-Melm, y un singulete a 3.27 ppm que asignamos al grupo CH_3 del mismo (ver Figura 1.21). Se observa igualmente la presencia del anión BAR'_4 con dos señales de gran intensidad a 7.77 y 7.59 ppm, que integran por ocho y cuatro átomos de hidrógeno, respectivamente. Del ligando PMP se observan las cuatro señales del grupo piridilo, las correspondientes a los fenilos del grupo difenilfosfano y un multiplete que se asigna al grupo CH_2 , a 3.99 ppm. En el espectro de ^{31}P RMN se observa una única señal a 29.9 ppm.

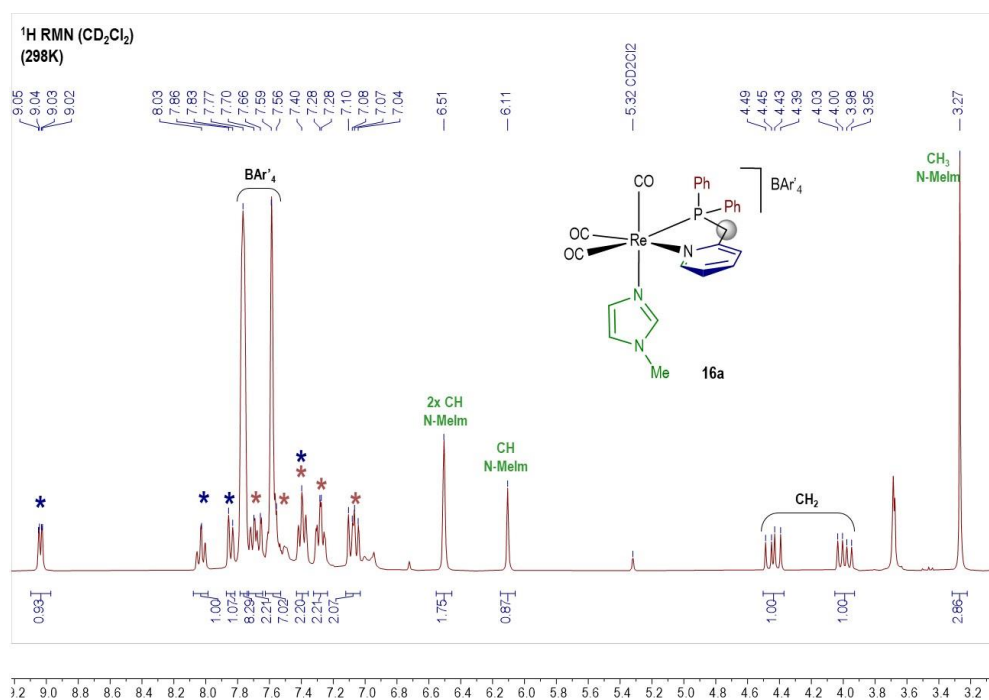


Figura 1.21 Espectro ^1H RMN del compuesto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-Melm})(\text{PMP})]\text{BAR}'_4$ (**16a**) en CD_2Cl_2

Los espectros de ^{13}C RMN de **16a** y **16b**, en CD_2Cl_2 , están en concordancia con los espectros de ^1H RMN. Muestran, en ambos casos, la asimetría de la molécula con tres señales para los ligandos CO, observándose todas como dobletes por acoplamiento con ^{31}P . La señal correspondiente al carbono del grupo metileno se observa como un doblete, a 42.7 ppm, en **16a**, y a 42.3 ppm, en **16b**. En la región alifática se observan las señales de los grupos metilo del N-alkilimidazol y en la región aromática se encuentran las del resto del ligando bidentado, correspondientes a los grupos fenilo y el fragmento piridínico, de las cuales la señal más desapantallada se asigna al carbono C2, a 163.0 ppm ($J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz), para **16a** y 162.8 ppm ($J_{\text{CP}} = 5.6$ Hz), para **16b**. Al igual que en los espectros de ^1H RMN, se observa la presencia del anión BAR'_4 .

La estructura en estado sólido del compuesto **16a** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 1.22 se muestra una representación gráfica de la estructura del catión en la que se observa que el átomo de renio se encuentra en un entorno de coordinación aproximadamente octaédrico con los tres ligandos carbonilo en disposición facial. El ligando bidentado P,N-dador y el N-metilimidazol conforman la otra cara del octaedro, observándose claramente la mayor influencia *trans*

del grupo fosfano con respecto a los dos grupos N-dadores (piridilo e imidazol) tal y como reflejan las distancias Re-CO [de 1.975(9) Å, 1.927(8) Å y 1.922(6) Å, respectivamente].

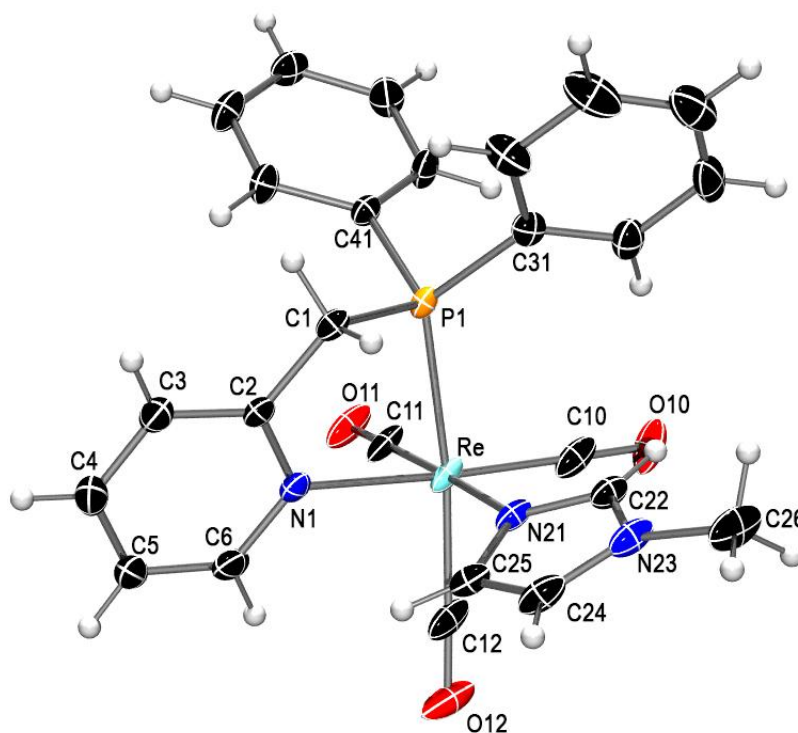


Figura 1.22 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **16a**

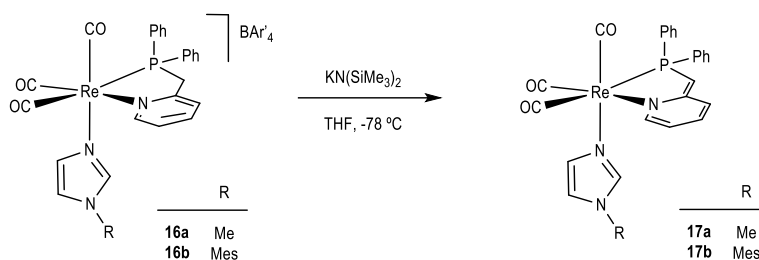
Distancias de enlace (Å)					
Re-C10	1.927(8)	Re-N1	2.217(5)	C6-C5	1.370(1)
Re-C11	1.922(6)	Re-N21	2.207(4)	P1-C1	1.831(6)
Re-C12	1.975(7)	N1-C2	1.350(8)	C1-C2	1.502(8)
C10-O10	1.143(9)	C6-N1	1.352(8)	C41-P1	1.814(5)
C11-O11	1.151(7)	C3-C4	1.360(1)	C31-P1	1.815(6)
C12-O12	1.130(9)	C3-C2	1.399(8)	N21-C22	1.313(7)
Re-P1	2.424(2)	C4-C5	1.390(1)	C22-N23	1.332(7)

Ángulos de enlace (°)					
C11-Re-C10	89.1(3)	C2-C1-P1	110.9(4)	N1-C6-C5	123.1(7)
C11-Re-C12	90.6(3)	C4-C3-C2	120.1(7)	C6-C5-C4	119.2(6)
C10-Re-N1	176.5(2)	C3-C4-C5	118.5(7)	C3-C4-C5	118.5(7)

Tabla 1.11 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto **16a**

1.2.2. Reactividad de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(PMP)]BAR'₄ (R= Me, **16a**; Mes, **16b**) frente a KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con electrófilos.

La adición de KN(SiMe₃)₂ a una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(PMP)]BAR'₄ (R= Me, **16a**; Mes, **16b**) en THF a -78 °C dio lugar a un cambio en el color de la disolución, de blanco a amarillo, en ambos casos. El espectro de IR en disolución muestra una disminución de las bandas de tensión ν_{CO} coherente con el paso de un compuesto catiónico a un producto neutro (por ejemplo, las bandas varían de 2037, 1947, 1925 cm⁻¹, en **16a**, a 2013, 1913, 1892 cm⁻¹, en **17a**). Los compuestos **17a** y **17b**, obtenidos a partir de **16a** y **16b**, respectivamente, fueron caracterizados espectroscópicamente en disolución y son los productos que resultan al producirse la desprotonación del grupo metileno del ligando PMP, causando la desaromatización del grupo piridilo adyacente (ver Esquema 1.26).



Esquema 1.26 Reacción de desprotonación de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(PMP)]OTf (**16a,b**)

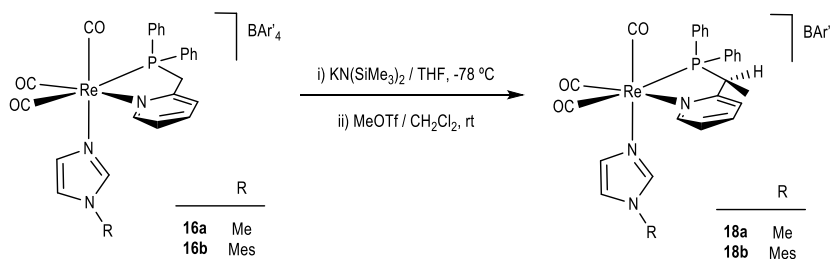
Así, por ejemplo, el espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ del compuesto **17a**, muestra cuatro señales del grupo piridilo, destacando la más apantallada, a 5.53 ppm, desplazamiento químico coherente con la desaromatización de dicho anillo. La señal más significativa del espectro es, no obstante, un singulete en la zona alifática del espectro, a 4.02 ppm, que integra por un átomo de hidrógeno, correspondiente al hidrógeno no desprotonado del grupo metileno y confirmando, por tanto, que ha tenido lugar la

desprotonación del otro hidrógeno metilénico. El espectro muestra, además, las señales de los dos grupos fenilo y del ligando N-Melm.

En el espectro de ^{13}C RMN del compuesto **17a**, en CD_2Cl_2 , es también evidente la pérdida de aromaticidad del anillo piridínico del ligando PMP al observarse una señal, correspondiente al carbono C3, a 105.3 ppm, un desplazamiento químico aproximadamente 20 ppm más bajo que el de ese carbono en el compuesto precursor. Se observan también tres dobletes de los tres ligandos carbonilo, a xx, xx y xx ppm. El espectro muestra en la región alifática la señal del grupo CH del ligando bidentado, a 59.9 ppm ($J = 68.1$ Hz), y la correspondiente al grupo CH_3 del ligando N-Melm, a 34.6 ppm.

Estos resultados muestran que la reacción de los compuestos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})(\text{PMP})]\text{BAR}'_4$ ($\text{R} = \text{Me}$, **16a**; Mes , **16b**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ da lugar a un nuevo tipo de desaromatización del anillo de piridina que constituye el ligando bidentado P,N-dador. A diferencia de lo encontrado previamente, para los compuestos **16a,b** no se produce la desprotonación del ligando N-alquilimidazol, sino del grupo metileno del ligando 2-(fosfanometil)piridina, dando lugar a la desaromatización del ligando PMP.

Una vez aislados los compuestos neutros desaromatizados, obtenidos tras la desprotonación de los compuestos de partida $\text{fac-}[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})(\text{PMP})]\text{BAR}'_4$ ($\text{R} = \text{Me}$, **16a**; Mes , **16b**), se llevó a cabo la reacción de estos con MeOTf (Esquema 1.27). Así, la adición de MeOTf a una disolución de **17a** o **17b**, en CH_2Cl_2 , muestra en el espectro de IR un aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} , indicando la formación de productos catiónicos, siendo por ejemplo la variación para el caso del complejo **17b** de 2016, 1916, 1896 cm^{-1} a 2038, 1949, 1926 cm^{-1} , en **18b** en CH_2Cl_2 .



Esquema 1.27 Reacción de los compuestos neutros **17a,b** con triflato de metilo

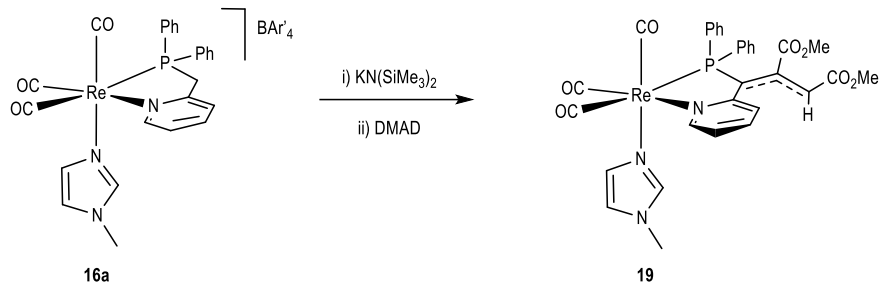
El espectro de ^1H RMN del compuesto **18a**, en CD_2Cl_2 , muestra claramente la rearomatización del anillo piridínico con respecto al compuesto neutro precursor **17a**. Así, se observan en el espectro cuatro señales del anillo de piridina a unos desplazamientos químicos propios de grupos CH aromáticos

(entre 9.10 y 7.40 ppm). En la región alifática se observa el singulete correspondiente al grupo CH₃ del N-Melm y, además, se observan dos señales más que corresponden al nuevo grupo CHMe perteneciente al ligando bidentado, siendo una de ellas un singulete que integra por un átomo de hidrógeno y corresponde al CH, y otro singulete que integra por tres átomos de hidrógeno y se asigna al grupo metilo, resultante de la reacción de metilación.

El espectro de ¹³C RMN de **18a** en CD₂Cl₂ está en concordancia con los datos observados en el espectro de ¹H RMN y se observan cuatro señales que corresponden a un anillo piridínico aromático. De este anillo también se observa la señal del carbono cuaternario, C2, más desapantallada que el resto de señales, a 169.3 ppm ($J_{CP} = 8.2$ Hz). La ausencia de simetría se evidencia al observar una señal para cada ligando carbonilo. Además de la señal a 35.0 ppm correspondiente al grupo CH₃ del ligando N-Melm, se observa una señal a 19.5 ppm correspondiente al nuevo CH₃, que confirma la metilación del carbono originalmente metilénico. La señal de este carbono se observa en el espectro a 46.1 ppm, como un doblete ($J_{CP} = 28.1$ Hz) por su acoplamiento con ³¹P.

Los datos espectroscópicos del compuesto **18b**, con N-Meslm, son análogos a los que se acaban de describir con N-Melm, observándose la aromaticidad del anillo piridínico del ligando PMP y la metilación del carbono metilénico tras la reacción con MeOTf. Los datos espectroscópicos correspondientes al compuesto **18b** se recogen en la Parte Experimental de esta Memoria.

La reacción de la especie neutra **17a**, resultante de la desprotonación del compuesto *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR'₄ (**16a**), con acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) en THF dio lugar a un cambio de color de la disolución, de amarillo a naranja, y a la formación del compuesto **19** (Esquema 1.28). El seguimiento de la reacción por espectroscopia de infrarrojo mostró en el espectro un ligero aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} del fragmento *fac*-{Re(CO)₃}, de 2013, 1913, 1892 cm⁻¹, en **17a**, a 2016, 1917, 1903 cm⁻¹, en **19**. En este nuevo producto se observa, además, la presencia de dos nuevas bandas, de menor intensidad, a 1731 y 1692 cm⁻¹, correspondientes a los grupos CO del DMAD (Esquema 1.28).



Esquema 1.28 Reacción del compuesto *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR'₄ (**17a**) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con DMAD

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **19** en THF dio lugar a la formación de cristales de los cuales uno se utilizó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

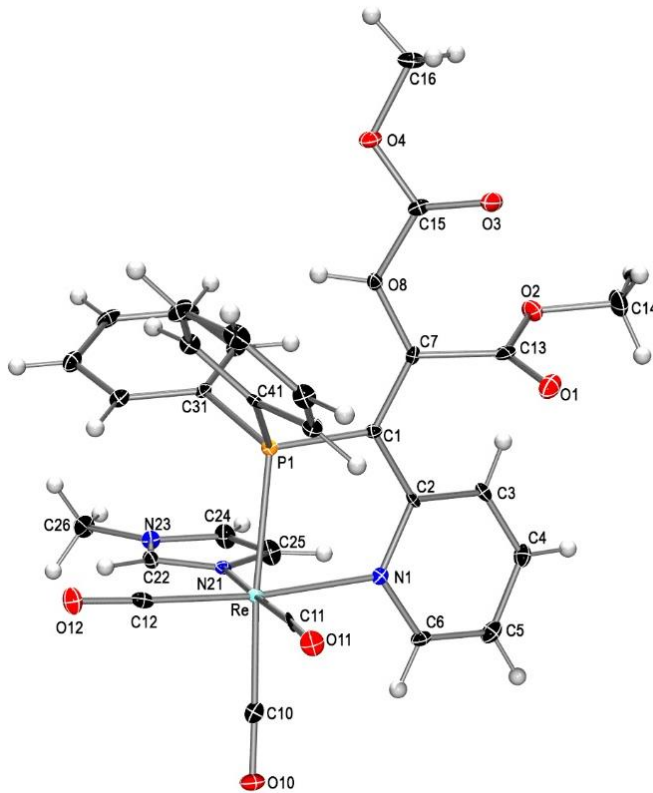


Figura 1.23 Estructura en estado sólido del compuesto **19**

Distancias de enlace (Å)					
Re-C12	1.919(6)	P1-C41	1.828(5)	N1-C6	1.358(7)
Re-C11	1.932(6)	P1-C31	1.837(5)	C4-C3	1.360(8)
Re-C10	1.941(6)	P1-C1	1.776(6)	C4-C5	1.409(8)
O10-C10	1.152(6)	C1-C2	1.437(7)	O1-C13	1.213(7)
O11-C11	1.145(6)	C1-C7	1.421(7)	O2-C13	1.339(7)
O12-C12	1.157(7)	C13-C7	1.500(8)	O2-C14	1.434(7)
Re-N1	2.188(5)	C8-C7	1.377(7)	O3-C15	1.215(7)
Re-N21	2.205(4)	C8-C15	1.436(8)	O4-C15	1.354(6)
Re-P1	2.436(2)	N1-C2	1.388(7)	O4-C16	1.438(7)
Ángulos de enlace (°)					
C12-Re-C11	89.0(2)	N1-C2-C3	117.2(5)	C7-C8-C15	123.7(5)
C12-Re-C10	90.6(2)	C4-C3-C2	122.6(5)	C1-C7-C13	118.5(5)
C12-Re-N1	173.3(2)	C6-C5-C4	117.3(5)	O3-C15-O4	121.0(5)
C11-Re-N21	178.1(2)	C7-C1-C2	123.8(5)	O3-C15-C8	127.1(5)
C10-Re-P1	174.1(2)	C7-C1-P1	120.4(4)	O4-C15-C8	112.0(5)
N1-Re-P1	78.8(1)	C2-C1-P1	115.7(4)	O1-C13-O2	123.7(6)
C5-C6-N1	125.3(5)	C8-C7-C1	126.4(5)	O1-C13-C7	124.5(5)
C3-C4-C5	118.8(5)	C8-C7-C13	115.0(5)	O2-C13-C7	111.7(5)

Tabla 1.12 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto **19**

La estructura molecular del compuesto **19** en estado sólido se muestra en la Figura 1.23, observándose que se ha producido la inserción del DMAD en el enlace C-H que no se ha desprotonado del brazo lateral del ligando bidentado. El entorno de coordinación del átomo de renio es prácticamente idéntico al encontrado en el compuesto precursor **16a**, siendo las distancias Re-ligando indistinguibles en ambas especies. La mayor diferencia se encuentra en torno al carbono C1 que, como consecuencia de la reacción con DMAD, ha pasado de ser de un grupo metileno a un metino, con un carbono sp^2 tal y como lo indica la suma de los ángulos alrededor del mismo, que es de 359.9° (Tabla 1.12). Las distancias de enlace C2-C1, de $1.437(7)$ Å, y C1-C7, $1.421(7)$ Å, indican también un cierto grado de multiplicidad para esos enlaces, y la distancia P1-C1, de $1.776(6)$ Å, es también considerablemente más corta que la del complejo precursor ($1.831(6)$ Å). Estas distancias son, de hecho, intermedias entre las encontradas en los complejos desaromatizados y los rearomatizados (o los precursores) con ligandos de tipo pincer coordinados a fragmentos de Re(I) estudiados por D. Milstein.⁷²

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **19** son coherentes con la estructura encontrada en estado sólido. En la región aromática del espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 se observan las señales correspondientes al ligando PMP, siendo estas las de los grupos fenilo, las tres de los grupos CH del ligando N-Melm y las pertenecientes al anillo piridínico aromático. En la zona alifática del espectro, se observa un singulete, a 4.60 ppm, correspondiente al grupo CH, el singulete del grupo CH_3 de N-Melm a 3.49 ppm y otros singuletes que integran por tres hidrógenos cada uno, a 3.76 y 3.19 ppm, correspondientes a los dos grupos carboxilato procedentes del DMAD (ver Figura 1.24).

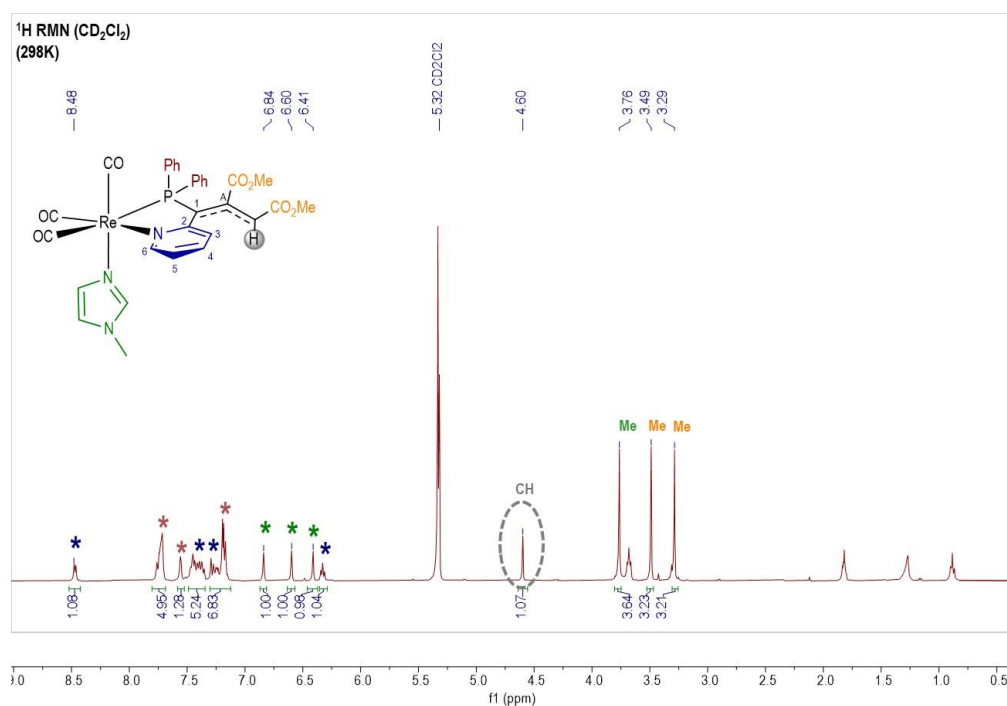


Figura 1.24 Espectro de ^1H RMN del compuesto **19** en CD_2Cl_2

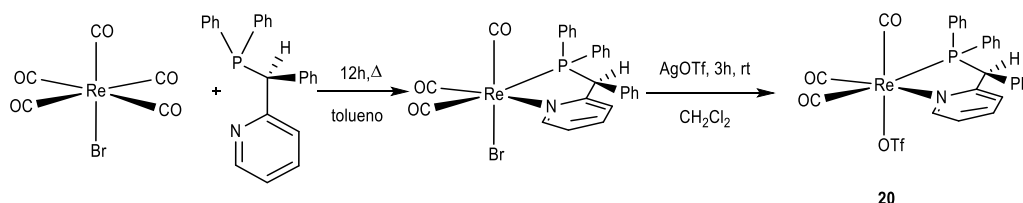
El espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **19** muestra en la región alifática tres singuletes a 52.3, 50.5 y 34.8 ppm, correspondientes a tres grupos metilo, siendo los dos primeros (a 52.3 y 50.5 ppm) los correspondientes a los grupos carboxilato, pues se observa correlación en el espectro $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HMBC con los carbonos cuaternarios olefinicos C1 y C_A (en la Figura 1.24 se muestra la numeración del ligando). Como señales más representativas, también se observan las señales de los ligandos CO del fragmento *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ a 198.4, 194.9 y 189.8 ppm, y a 172.3 y 169.7, las señales correspondientes a los dos nuevos grupos CO que provienen del DMAD. En el espectro de ^{31}P RMN

se observa una única señal a 31.8 ppm, confirmando la formación del compuesto **19** como único producto organometálico de la reacción.

Por tanto, en la reacción del compuesto neutro **17a** con DMAD tiene lugar la rearomatización del grupo pirídilo y la inserción del electrófilo orgánico insaturado en el enlace C-H metilénico restante. La inserción de electrófilos orgánicos insaturados en enlaces X-H (X= N, O) en complejos carbonílicos de Re(I) había sido observada previamente en nuestro grupo de investigación.⁷⁵

1.2.3. Síntesis de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(PMP-Ph)]OTf (R= Me, **21a**; Mes, **21b**).

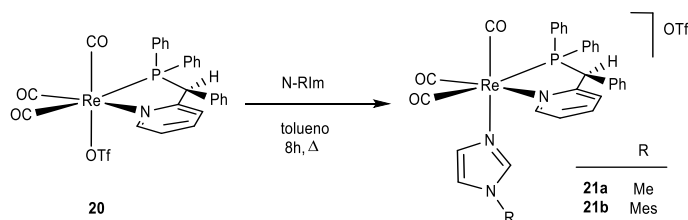
La síntesis del compuesto *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP-Ph)] (**20**) se llevó a cabo mediante la reacción de [ReBr(CO)₅] con un ligero exceso de 2-((difenilfosfino)fenilmetil)piridina (PMP-Ph) en tolueno a reflujo durante doce horas. Una vez formado así el compuesto *fac*-[ReBr(CO)₃(PMP-Ph)] se llevó a cabo la reacción de este con AgOTf, en CH₂Cl₂ y a temperatura ambiente durante tres horas, produciéndose la sustitución del ligando bromuro por triflato. Se preparó así el compuesto **20** que, análogo al compuesto *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP)] (**15**), se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas en disolución (IR, RMN). El espectro de IR en disolución muestra la disposición facial de los tres ligandos carbonilo, constituyendo, por tanto, el ligando bidentado y el triflato la otra cara facial del entorno de coordinación pseudooctaédrico del renio (Esquema 1.29).



Esquema 1.29 Síntesis del compuesto **20**

El espectro de ¹H RMN del compuesto **20** en CD₂Cl₂ muestra la coordinación del ligando PMP-Ph al centro metálico, observándose las señales correspondientes al anillo piridínico y los multipletes que integran por quince átomos de hidrógeno correspondientes a los tres grupos fenilo que constituyen el ligando bidentado. Como señal más significativa del espectro, se observa a 5.57 ppm la señal correspondiente al grupo CH metilénico.

La reacción del compuesto *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP-Ph)] (**20**) con un ligero exceso de N-metil- o N-mesitilimidazol, en tolueno a reflujo, durante tres horas, dio lugar a la coordinación del imidazol al centro metálico mediante la sustitución del ligando triflato, quedando este último como contraión fuera de la esfera de coordinación del metal. Se obtuvieron así los compuestos catiónicos con un ligando N-Melm, **21a**, o N-MesIm, **21b**. El espectro de IR confirmó la formación de los productos catiónicos a partir de uno neutro al aumentar la frecuencia de las bandas de tensión ν_{CO} que se observa en el espectro. Así, por ejemplo, las bandas varían de 2040, 1954, 1913 cm^{-1} , en **20**, a 2030, 1939, 1916 cm^{-1} , en **21a**.



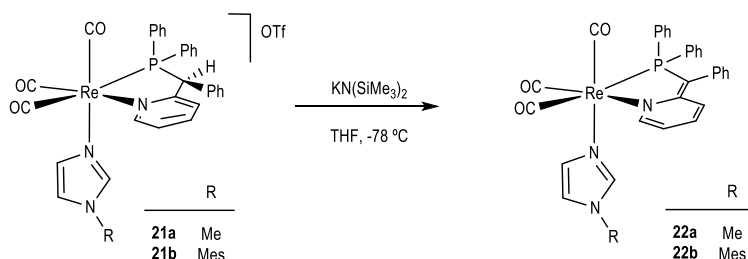
Esquema 1.30 Reacción del compuesto **20** con N-alkilimidazol. Síntesis de los compuestos **21a,b**

La caracterización mediante espectroscopia de RMN de los nuevos compuestos **21a,b** muestra claramente la coordinación del N-alkilimidazol al centro metálico. En los espectros de ¹H RMN en CD₂Cl₂ se observa, por tanto, las señales correspondientes a dichos ligandos, en donde se evidencia la asimetría de la molécula en ambos casos, observándose una señal para cada grupo CH del anillo de imidazol. En los espectros se observan además las señales correspondientes al ligando bidentado PMP-Ph. La integración de las señales indica la incorporación de un ligando N-RIm por fragmento *fac*-{Re(CO)₃(PMP-Ph)}.

Los espectros de ³¹P RMN en CD₂Cl₂ confirmaron la formación de estos compuestos como únicos productos de reacción al observarse una única señal a 47.0 ppm para **21a** y 46.5 ppm para **21b**. Los espectros de ¹³C RMN de los compuestos **21a,b** en CD₂Cl₂ están en concordancia con los espectros de ¹H RMN, reflejando la falta de simetría observándose una señal para cada ligando CO, y una señal para cada carbono de los ligandos N-RIm y PMP-Ph. La señal correspondiente al grupo CH del ligando PMP-Ph se observa a 57.4 ppm, para **21a** y a 57.2 ppm, para **21b**.

1.2.4. Reacción de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(PMP-Ph)]OTf (R= Me, **21a**; Mes, **21b**) con la base fuerte KN(SiMe₃)₂.

La adición de un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ a una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(PMP-Ph)]OTf (R= Me, **21a**, Mes, **21b**) en THF, dio lugar de manera prácticamente inmediata, al cambio en el color de la disolución, de blanco a amarillo, en ambos casos y a una disminución en la frecuencia de las bandas ν_{CO} pasando por ejemplo, de 2031, 1939, 1918 cm⁻¹, en **21b**, a 2014, 1914, 1899 cm⁻¹, en **22b** (Esquema 1.31).



Esquema 1.31 Reacción de desprotonación de los compuestos **21a,b** con la base KN(SiMe₃)₂. Obtención de las especies **22a,b**

Los datos espectroscópicos en disolución muestran cómo, de manera análoga a la reacción de desprotonación de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(PMP)]OTf (**17a,b**), se produce la desprotonación del grupo CH central del ligando bidentado PMP-Ph, con la consecuente desaromatización del anillo piridínico que también forma parte de dicho ligando. Debido a esto, en los espectros de ¹H RMN, en CD₂Cl₂, de las dos especies neutras obtenidas, **22a** y **22b**, tanto con N-MeIm como con N-MesIm, se observan las señales de un anillo de piridina desaromatizado, mostrándose una de ellas demasiado apantallada como para considerarse aromática. Por ejemplo, en el compuesto **22b** la señal del grupo C3-H de py se observa a 5.63 ppm, mientras que en el complejo precursor la señal se observaba a 7.56 ppm.

Los espectros de ³¹P RMN en CD₂Cl₂ muestran la formación de los productos neutros resultantes de la desprotonación como únicos productos organometálicos de reacción, observándose a 29.7 ppm para **22a** y a 28.5 ppm para **22b**. El patrón de señales observado en los espectros de ¹³C RMN de estas especies, en CD₂Cl₂, es bastante similar al observado en los complejos desaromatizados con el ligando PMP, siendo la mayor diferencia entre ellos, la presencia adicional en el espectro de un grupo fenilo

más. La señal más significativa pertenece al carbono que ha sido desprotonado, que ahora es cuaternario y se observa a 75.9 ppm en ambos compuestos, **22a** y **22b**.

La reacción de desprotonación de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(PMP-Ph)]OTf (**21a,b**) pone de manifiesto, de igual modo que los complejos análogos con el ligando PMP (**16a,b**), la mayor tendencia del grupo CH del ligando bidentado a desprotonarse que la del grupo CH central del N-alquylimidazol. En estos casos, además, la sustitución en el ligando PMP de un hidrógeno del grupo metileno por un grupo fenilo, no impide la desprotonación del mismo por impedimento estérico.

CAPÍTULO 2.

SÍNTESIS DE COMPUESTOS 1-METIL-1,2,3-TRIAZOL-5-ILIDENO N-METALADOS

En el capítulo anterior de la presente Memoria la investigación planteada se ha centrado en el estudio de la desprotonación de ligandos N-metil- o N-mesitil- imidazol coordinados a fragmentos organometálicos; en particular a los fragmentos catiónicos *cis*-{Re(CO)₂(N-N)(PMe₃)⁺ (N-N= bipy, phen) y *fac*-{Re(CO)₃(P-N)⁺ (P-N= PMP, PMP-Ph). El origen de este estudio se ha basado en la analogía que puede establecerse entre una sal de imidazolio (I en Figura 2.1) y un complejo metálico catiónico con un ligando N-alkilimidazol (II en Figura 2.1). Estos últimos pueden considerarse como sales de imidazolio N-metaladas, es decir, presentan un fragmento metálico catiónico como sustituyente en uno de los átomos de nitrógeno en lugar de un grupo alquilo o arilo.

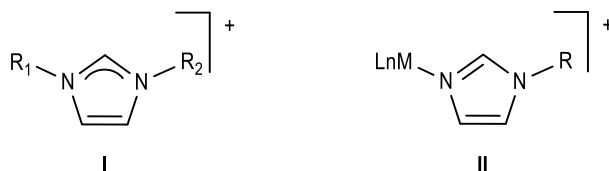
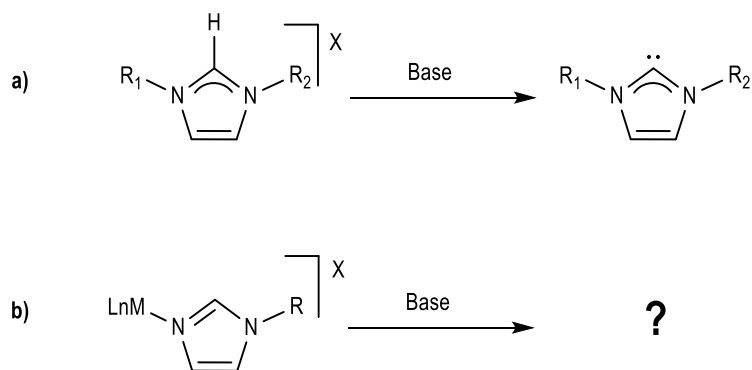


Figura 2.1 I) Sal de imidazolio, II) Complejo metálico con un ligando N-alkilimidazol

Teniendo en cuenta que la desprotonación de una sal de imidazolio es uno de los métodos más empleados para generar los carbenos NHC más populares (imidazol-2-ilidenos), nos pareció interesante plantearnos qué ocurriría al desprotonar una sal de imidazolio N-metalada (Esquema 2.1). Como ya se ha ido comentando a lo largo de esta Memoria, ese estudio ha dado lugar a patrones de reactividad de diversa naturaleza, muchos de los cuales no contaban con precedentes bibliográficos. Se ha encontrado, además, que ligeras modificaciones en el fragmento metálico (tales como la incorporación de sustituyentes en el esqueleto de los ligando bipy o phen, o la naturaleza del sustituyente del ligando imidazol) pueden dar lugar a un cambio drástico en la reactividad de estas especies.

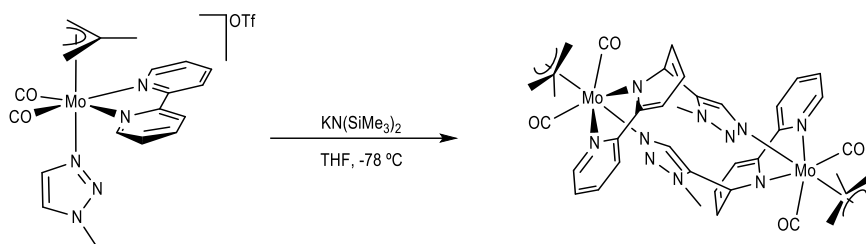


Esquema 2.1 a) Formación de un imidazol-2-ilideno mediante la desprotonación de una sal de imidazolío, b) Reacción de desprotonación de un complejo N-alkylimidazol

En el presente Capítulo nos planteamos extender este estudio a otros azoles que no presenten un grupo CH “central” flanqueado por dos átomos de nitrógeno, y por tanto más susceptibles de ser desprotonado. En particular, emplearemos el ligando 1-metil-1,2,3-triazol (Metz), en el que la reacción de desprotonación, si es que tiene lugar, será en una posición mesoiónica del anillo. Si bien es cierto, la desprotonación en este caso resultará más difícil, debido a la menor acidez del grupo CH, pero de producirse, dará lugar a especies mesoiónicas, en general más reactivas que las especies análogas convencionales (por ejemplo, imidazol-4-ilidenos vs. imidazol-2-ilidenos) y que, por tanto, podrían dar lugar a nuevos patrones de reactividad.

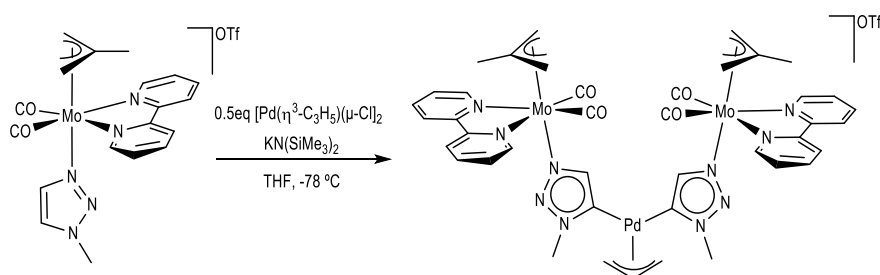
Resultados previos de nuestro grupo de investigación pusieron de manifiesto que la adición de una base fuerte a complejos catiónicos de Mo (II) con un ligando 1-metil-1,2,3-triazol da lugar a la desprotonación del grupo C5-H del triazol.⁷⁶ En concreto, el empleo de los fragmentos *cis*-{Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(N-N)} (N-N= bipy, phen) dio lugar a una reacción intermolecular, en la que el carbono altamente nucleofílico, generado por la desprotonación del triazol, atacó al carbono *orto* de bipy o phen de otro complejo, dando lugar a la formación de dímeros cíclicos desaromatizados (en el Esquema 2.2 se muestra en el caso del ligando 2,2'-bipiridina). De esta reacción, que supuso, efectivamente, un nuevo patrón de reactividad, nos pareció muy interesante su carácter intermolecular, pues consideramos que si la reacción de desprotonación se llevara a cabo en presencia de alguna especie más electrofílica que los ligandos bipy o phen (que son los que experimentan el ataque nucleofílico) el curso de la reacción podría volver a cambiar drásticamente. Hay que destacar que, como ya se ha señalado previamente, bipy o phen se han empleado extensamente como ligandos con todos los

metales de transición, destacando por la estabilidad que confieren a sus complejos y por tratarse generalmente de ligandos espectadores, que no participan directamente en el curso de la reacción.



Esquema 2.2 Reacción de desprotonación del compuesto *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf

Resultados preliminares han mostrado que, efectivamente, cuando la reacción de desprotonación del compuesto *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf se lleva a cabo en presencia de [Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂ el producto resultante es completamente diferente (Esquema 2.3). El ligando triazol, una vez desprotonado, reacciona con el complejo de paladio para dar lugar a un bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de paladio (II).ref tesis?

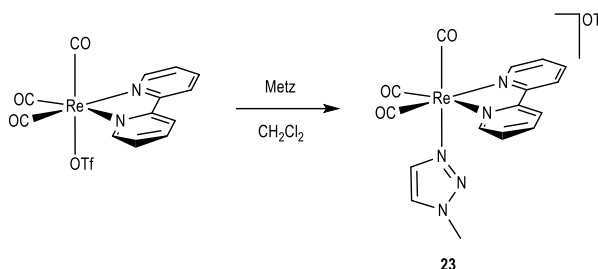


Esquema 2.3 Reacción del compuesto *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [Pd(η^3 -C₃H₅)Cl]₂

En el presente Capítulo se recogen los resultados obtenidos al continuar este estudio empleando otros fragmentos metálicos, especialmente aquellos que dan lugar a productos con un elevado potencial para ser empleados en catálisis homogénea, tales como fragmentos de Ag(I), Cu(I), Au(I), Ir(I), Rh(I), Ir(III), Rh(III), Ru(II), etc. Por otra parte, se extenderá el estudio de la desprotonación a sales de triazolío N-metaladas al empleo del fragmento *fac*-{Re(bipy)(CO)₃} como sustituyente del átomo de nitrógeno N3 (en lugar del fragmento de Mo (II) que acabamos de comentar), a fin de estudiar la posible generalidad de este tipo de reacciones intermoleculares.

2.1 Síntesis de los compuestos con ligandos 1-metil-1,2,3-triazol *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) y *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (**24**).

La adición de un ligero exceso de 1-metil-1,2,3-triazol a una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(OTf)] en CH₂Cl₂, dio lugar al cabo de doce horas a temperatura ambiente, a la formación del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**), obteniéndose como único producto de reacción y en buen rendimiento. El ligando triflato queda como contraion, fuera de la esfera de la coordinación del centro metálico, tras su sustitución por el ligando Metz (Esquema 2.4).*



Esquema 2.4 Síntesis del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**)

El hecho de pasar de un compuesto neutro a uno catiónico no es muy apreciable en el espectro de IR en disolución, pues la variación de la frecuencia de las bandas ν_{CO} es muy pequeña (las bandas del fragmento *fac*-{Re(CO)₃} varían de 2036, 1934, 1915 cm⁻¹ a 2035, 1832 cm⁻¹ en el complejo con bipy), lo que refleja la capacidad que tiene el ligando triflato para retirar densidad electrónica y que el triazol, al ser un ligando fuertemente σ -dador, compensa la deficiencia electrónica que supone el cambio de un complejo neutro a uno catiónico.

El espectro de ¹H RMN de **23** en CD₂Cl₂ muestra claramente la geometría C₃ del complejo al ser los anillos piridínicos de la α -diimina equivalentes, observándose cuatro señales aromáticas, integrando cada una de ellas por dos átomos de hidrógeno. Junto con estas señales se observan los dos singuletes, que integran por un hidrógeno cada uno, correspondientes los dos grupos CH del triazol. En la región alifática se observa un singulete que integra por tres hidrógenos y que corresponde al grupo metilo del ligando Metz. El espectro de ¹³C RMN en CD₂Cl₂ es consistente con la geometría

* La síntesis del compuesto de molibdeno (**24**) ha sido previamente descrita en nuestro grupo de investigación^[76] y se encuentra recogida en la Parte Experimental de esta Memoria al tratarse de uno de los compuestos de partida de este Capítulo.

propuesta, mostrando las señales de un ligando bipyridina simétrico, y observándose dos señales para los ligandos carbonilo, una de doble intensidad que la otra.

La coordinación del ligando 1-metil-1,2,3-triazol al centro metálico podría tener lugar a través de dos posiciones diferentes, bien por el átomo de nitrógeno N3 o por el N2, siendo el factor determinante la diferencia de basicidad entre estos dos nitrógenos. Un análisis NBO del 1-metil-1,2,3-triazol puso de manifiesto que, efectivamente, el átomo de nitrógeno N3 presenta una carga (-0.27 e) significativamente mayor que la del nitrógeno N2 (de -0.07 e), pudiendo proponer así que la coordinación del Metz al centro metálico tiene lugar a través del nitrógeno N3, debido a la mayor basicidad de este. Además, un experimento $^1\text{H}^1\text{H}$ NOESY del compuesto *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (**24**), en CD₂Cl₂, indicó igualmente la coordinación por el átomo N3, al observarse claramente una correlación entre la señal de uno de los grupos CH del triazol y la señal correspondiente a los hidrógenos 6 y 6' de bipy.⁷⁶

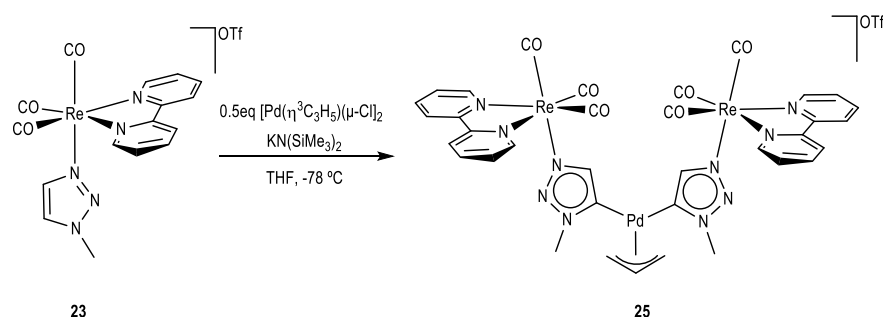
Llevamos a cabo la adición de la cantidad equimolar de KN(SiMe₃)₂ a una disolución del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) en THF a -78 °C, análogamente a la reacción previamente estudiada con el compuesto de Mo(II) (**24**). Se observó, de manera prácticamente instantánea, un cambio en el color de la disolución de amarillo a rosa, y una disminución en el valor de la frecuencia de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR, pasando de 2032, 1926 cm⁻¹ a 2009, 1892 cm⁻¹. Esta notable disminución parece indicar que la desprotonación del ligando triazol ha tenido lugar, sin embargo, todos los intentos de aislar y caracterizar el producto resultante resultaron infructuosos, obteniéndose únicamente productos de descomposición que no fueron posible identificar.

Decidimos entonces llevar a cabo la desprotonación del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) en presencia de agentes electrofílicos externos, como el compuesto [Pd(η^3 -alilo)(μ -Cl)]₂ empleado previamente con el compuesto triazol de molibdeno, para intentar aislar los productos 1,2,3-triazol-5-ilideno resultantes.ref?

2.2 Reactividad de los compuestos *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) y *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (**24**) frente a una base fuerte en presencia de fragmentos metálicos.

La adición de un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ a una disolución del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) en presencia de [Pd(η^3 -C₃H₅)(μ -Cl)]₂, a baja temperatura, dio lugar a un

cambio de color de la disolución, pasando de amarillo a verde, y observándose en el espectro de IR un descenso en la frecuencia de las bandas ν_{CO} , pasando de 2032, 1927 cm^{-1} a 2027, 1920 cm^{-1} . Esta disminución, considerablemente menor que en ausencia del complejo de paladio, permite proponer que en la reacción ha participado la especie electrófila. De esta forma, la desprotonación en presencia del complejo de paladio permitió la obtención de un complejo bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de Pd(II) (**25**) (ver Esquema 2.5).



Esquema 2.5 Reactividad del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) frente a KN(SiMe₃)₂ en presencia de [Pd(η^3 -C₃H₅)(μ -Cl)]₂.

El espectro de ¹H RMN, en CD₂Cl₂, del compuesto **25** muestra la existencia de un plano de simetría en la molécula al observarse las señales de una bipyridina simétrica y aromática, descartándose así el ataque nucleofílico a un anillo de esta. La presencia de solo una señal, a 6.76 ppm, para el anillo de triazol indica claramente la desprotonación de este ligando. En la zona alifática del espectro se observa, además del singlete correspondiente al grupo metilo del Metz, las señales correspondientes a un η^3 -alilo estático y simétrico (un multiplete para un CH central a 4.97 ppm y dos dobletes correspondientes a dos hidrógenos cada uno para los hidrógenos *syn* y *anti*). Hay que destacar que la integración de las señales permite proponer una estequiometría 2:1 entre los fragmentos de renio y paladio, análogamente a lo que se había encontrado para el compuesto *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (**24**).ref? En el espectro de ¹³C RMN del compuesto **25**, en CD₂Cl₂, se observa igualmente la simetría de la molécula, siendo cinco señales las correspondientes al ligando bipy, dos señales para los ligandos carbonilo, a 197.1 y 193.2 ppm, una de doble intensidad respecto a la otra, y dos señales para el ligando alilo. Como señal más informativa, a 155.6 ppm se observa la señal correspondiente al carbono carbénico unido al átomo de paladio.

Estos datos espectroscópicos nos permiten proponer que, análogamente a lo observado para el compuesto de molibdeno (**24**), una vez que se ha producido la desprotonación del grupo C5-H del ligando 1-metil-1,2,3-triazol tiene lugar un ataque nucleofílico al átomo de paladio, dando lugar a un complejo bis(carbeno) de paladio (II) como se muestra en el Esquema 2.5).

El compuesto **25** junto con su análogo de molibdeno (ya descrito en nuestro grupo de investigación), son los primeros ejemplos de complejos 1,2,3-triazol-5-ilideno de paladio que contienen un fragmento metálico como sustituyente en uno de los átomos de nitrógeno. También son los primeros en los que el centro metálico de Pd(II) presenta dos ligandos 1,2,3-triazolilideno monodentados. Hasta el momento, en los escasos ejemplos conocidos de complejos catiónicos de Pd(II) con ligandos 1,2,3-triazolilideno, estos carbonos forman parte de un ligando quelato (ver Figura 2.2).⁷⁷

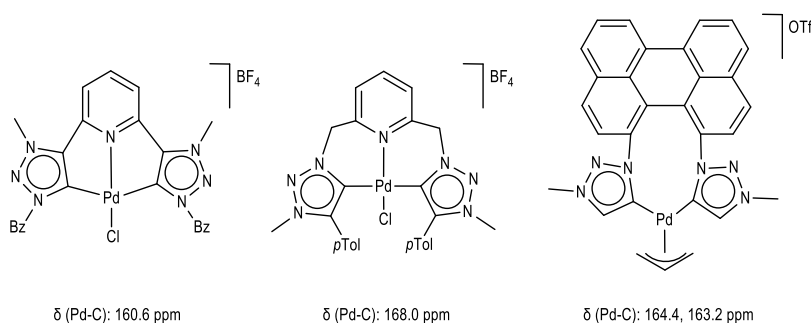
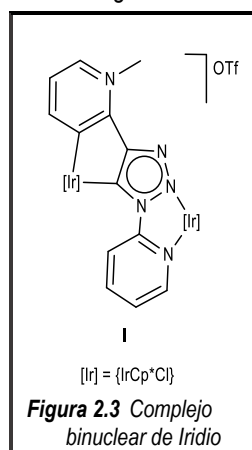


Figura 2.2 Ejemplos de complejos bis(1,2,3-triazolilideno) de Pd(II)

Los valores de desplazamiento químico de los carbonos carbénicos del compuesto **25**, a 155.6 ppm, y el de su análogo de molibdeno, a 155.0 ppm, son ligeramente inferiores a los bis(1,2,3-triazolilideno) catiónicos de Pd(II) recogidos en la bibliografía (ver Figura 2.2). Esta diferencia se atribuye a la mayor riqueza electrónica que presenta el carbono carbénico en estos nuevos ligandos 1,2,3-triazolilideno en comparación con los de los ligandos de los compuestos mostrados en la Figura 2.2. A su vez, esto puede deberse a la presencia de un fragmento metálico, en lugar de un alquilo o arilo, en el átomo de nitrógeno N3 del anillo del triazol. Es así, por tanto, que el desplazamiento químico del carbeno de los compuesto **25**, o el de su análogo de molibdeno, sean más bajos y se asemejen más a los encontrados en complejos neutros bis(1,2,3-triazolilideno) de Pd(II),⁷⁸ a pesar de la menor densidad electrónica que presenta el fragmento de paladio en estos nuevos compuestos por ser complejos catiónicos.

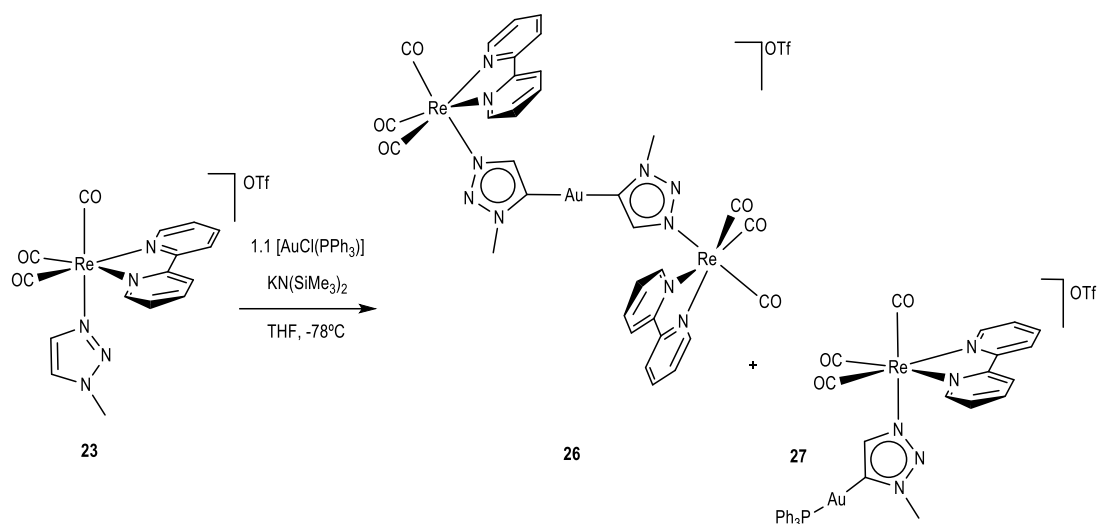
En la reacción de desprotonación de **23** en presencia de $[\text{Pd}(\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ no se ha observado la formación de una especie monocarbeno de Pd(II), a pesar de haberse llevado a cabo la reacción en una estequiometría 1:1 de renio y paladio. Tampoco se han observado evidencias de un ataque nucleofílico al ligando η^3 -alilo coordinado al átomo de paladio, a pesar de que el compuesto $[\text{Pd}(\eta^3\text{C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ ha sido muy empleado en reacciones de catálisis de alquilación alílica asimétrica.⁷⁹

Esta síntesis de biscarbenos de paladio (II) con fragmentos de Mo(II) y Re(I) se podría describir como la desprotonación de la sal de triazolio N-metalada (con el fragmento *fac*-{Re(bipy)(CO)₃} (**23**) o *cis*-{Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂} (**24**) mediante el uso de la base externa KN(SiMe₃)₂, empleando una de las estrategias sintéticas más conocidas y utilizadas para la preparación de 1,2,3-triazolilidenos,^{46c}



como ya se ha comentado en la introducción de este Capítulo. Sin embargo, existen pocos ejemplos en la bibliografía de ligandos triazolilideno que se encuentren C- y N-metalados,⁸⁰ y actúen como puente entre ambos metales, tal y como sucede en estos bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de Pd(II). En los casos conocidos, las especies bimetalicas C- y N-metaladas participan como intermedios en las reacciones de cicloadición entre un alquino y una azida catalizadas por cobre (CuAAC),^{80b} o de la versión inorgánica de la misma.^{80c,d} M. Albrecht y colaboradores publicaron en 2016 un complejo binuclear de Ir(III) en el que la doble metalación del triazol se favorece por un doble efecto quelato (**I**, Figura 2.3).^{80a}

Para continuar con el estudio del comportamiento que experimentan estos complejos metálicos con el ligando Metz frente a la base fuerte en presencia de fragmentos metálicos, se llevó a cabo la desprotonación, con la base KN(SiMe₃)₂ y a baja temperatura, del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) en presencia del compuesto [AuCl(PPh₃)]. El seguimiento por espectroscopia de infrarrojo muestra la presencia de dos bandas anchas, pasando de ν_{CO} a 2032, 1927 cm⁻¹, en **23**, a 2030, 1923 cm⁻¹ en el producto. Mediante espectroscopia de RMN se confirmó que la reacción dio lugar a la formación de una mezcla de productos (Esquema 2.6).



Esquema 2.6 Reactividad del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [AuCl(PPh₃)]

La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada del crudo de reacción en diclorometano dio lugar a la obtención de cristales, uno de los cuales resultó de la calidad apropiada para la caracterización de rayos X de monocristal. En la Figura 2.4 se muestra la representación gráfica del catión presente en uno de los productos de la reacción, **26**. El compuesto es una sal constituida por un anión triflato y un complejo metálico con carga positiva en el cual el átomo de oro se encuentra en un entorno de coordinación lineal y está unido a través del carbono que ha sido desprotonado a dos ligandos Metz (los cuales presentan en el átomo de nitrógeno N3 un fragmento de {Re(bipy)(CO)₃}) (ver Figura 2.4).

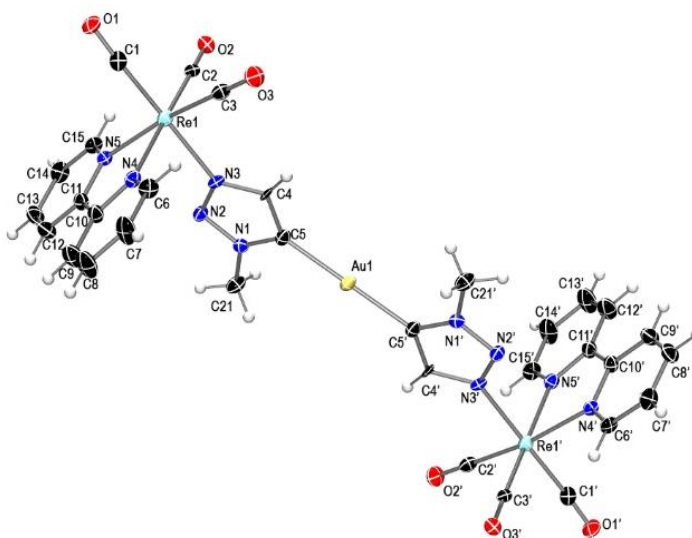


Figura 2.4 Cation presente en el compuesto **26**

Distancias de enlace (Å)					
C1-Re1	1.9534(8)	Re1-N4	2.184(7)	N3-C4	1.363(11)
C2-Re1	1.947(9)	Re1-N5	2.152(7)	C4-C5	1.396(12)
C3-Re1	1.924(8)	N3-N2	1.308(10)	C5-N1	1.347(11)
Re1-N3	2.176(6)	N2-N1	1.339(10)	C5-Au1	2.026(8)
Ángulos de enlace (°)					
O1-C1-Re1	175.315(9)	N4-Re1-C3	99.9(3)	N3-C4-C5	108.3(8)
O2-C2-Re1	179.5(9)	N4-Re1-N3	84.2(3)	N2-N1-C5	114.5(7)
O3-C3-Re1	177.9(6)	N5-Re1-C1	95.33(19)	N1-C5-C4	101.8(7)
C1-Re1-N3	179.54(19)	N5-Re1-N3	84.3(3)	N1-C5-Au1	125.7(6)
C2-Re1-N3	91.8(3)	N3-N2-N1	105.0(6)	C4-C5-Au1	132.1(7)
C3-Re1-N3	91.7(3)	N2-N3-C4	110.4(6)	C5-Au-C5'	180.0(3)

Tabla 2.1 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **26**

Comentar RX

La caracterización espectroscópica en CD_2Cl_2 , del compuesto **26** está en concordancia con la estructura en estado sólido. En el espectro de ^1H RMN está reflejada la simetría y se observan cuatro señales de bipy, integrando cada una de ellas por cuatro átomos de hidrógeno, y la señal correspondiente al grupo CH del ligando Metz que no ha sido desprotonado. En la región alifática se

observa únicamente la señal del grupo metilo del ligando Metz, integrando por seis átomos de hidrógeno. En el espectro de ^{13}C RMN se observa de igual modo la simetría que presenta la molécula y destaca como señal más significativa, la correspondiente al carbono carbénico a 169.2 ppm.

Aunque desafortunadamente no fue posible la obtención de cristales del otro producto de reacción, la caracterización espectroscópica en disolución muestra que el compuesto **27** consiste en un complejo metálico de Au(I) que presenta un ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno y un ligando PPh_3 (Esquema 2.6). El espectro de ^1H RMN de **27**, en CD_2Cl_2 , muestra únicamente cuatro señales de bipy, como consecuencia de la simetría que posee la molécula. Estas señales aromáticas están acompañadas por una señal ancha e intensa, integrando por quince átomos de hidrógeno, correspondiente a los grupos fenilo del ligando trifenilfosfano. Además, se observa un singulete a 7.24 ppm, que integra por un hidrógeno, asignado al grupo CH del ligando Metz que no ha sido desprotonado. A 3.84 ppm se ve el singulete correspondiente al grupo metilo que está unido al N1 del triazol.

El espectro de ^{31}P RMN en CD_2Cl_2 confirma la incorporación del fragmento $\{\text{AuPPh}_3\}$ al producto con la señal que se observa a 42.4 ppm, siendo este desplazamiento típico en compuestos con dicho fragmento y con ligandos 1,2,3-triazolilideno. La información más relevante del espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 , está en la señal correspondiente al carbono carbénico por el que está unido el fragmento metálico de oro al triazol, observándose a 169.4 ppm como un doblete, debido a su acoplamiento con ^{31}P , con una constante de acoplamiento de 125.5 Hz, pudiendo así proponer que este se encuentra en posición *trans* al trifenilfosfano.^{ref} Este monocarbene de Au(I) muestra una gran analogía con el complejo catiónico imidazol-2-ilideno de Au(I) descrito anteriormente en nuestro grupo de investigación, el cual presentaba un carbene 2-imidazolilideno con un fragmento *cis*- $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2\}$ en uno de sus nitrógenos.⁸¹ Comparando los desplazamientos químicos de las señales de los respectivos carbonos carbénicos en ^{13}C RMN, en CD_2Cl_2 , se aprecia claramente la distinta naturaleza de ambas especies, ya que la señal carbénica del ligando N-metalaimidazol-2-ilideno se observa a 189.9 ppm, mientras que la del carbono carbénico del ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno del compuesto **27** está a 169.4 ppm, un campo significativamente más alto. Estos desplazamientos químicos están en concordancia con el mayor carácter dador que presentan los 1,2,3-triazolilidenos frente a los 2-imidazolilidenos. El menor valor de la constante de acoplamiento de la señal carbénica del derivado de triazolilideno comparado con el de imidazol-2-ilideno es coherente con la mayor influencia *trans* del triazolilideno (ver Figura 2.5).⁸² Además, el fuerte carácter dador de este nuevo ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno queda

también reflejado al ser el valor de desplazamiento químico del carbono carbénico en **27** ligeramente inferior a los observados en otros ejemplos de complejos catiónicos 1,2,3-triazolilideno recogidos en la bibliografía.⁸²⁻⁸³

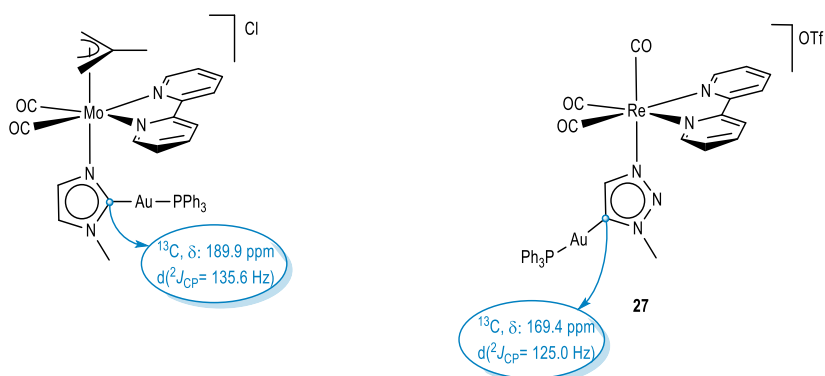
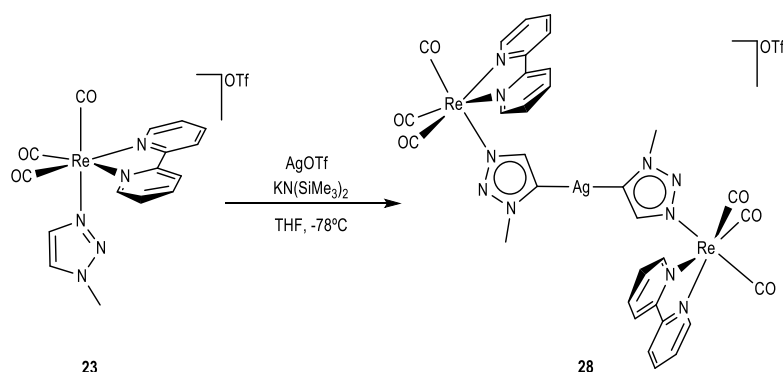


Figura 2.5 Comparación entre un complejo imidazol-2-ilideno de Au(I) y un complejo 1,2,3-triazol-5-ilideno de Au(I)

La reacción de desprotonación del complejo *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) en presencia de un ligero exceso de AgOTf dio lugar, de manera casi inmediata a la formación de un nuevo compuesto. Si bien la variación de la frecuencia de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR no es significativa, el análisis, mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear en disolución confirmó la formación de un complejo bistriazolilideno de Ag(I) (**28**, ver Esquema 2.7).



Esquema 2.7 Reacción de desprotonación del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) en presencia de AgOTf.

La estructura molecular del compuesto **28** en estado sólido se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal, confirmando que se trata de un complejo bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de plata (Figura 2.6). El complejo de Ag(I) es isoestructural al compuesto de Au(I) **26**, y se trata de un complejo catiónico bis(1,2,3-triazolilideno) de Ag(I), en el que el átomo de plata se encuentra en un entorno de coordinación lineal unido a dos ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno equivalentes que contienen el fragmento de {Re(bipy)(CO)₃} como sustituyente del átomo de nitrógeno N3. Desafortunadamente, la baja calidad de los datos cristalográficos no permite una discusión de distancias y ángulos de enlace más detallada, aunque no deja duda sobre la conectividad de la molécula.

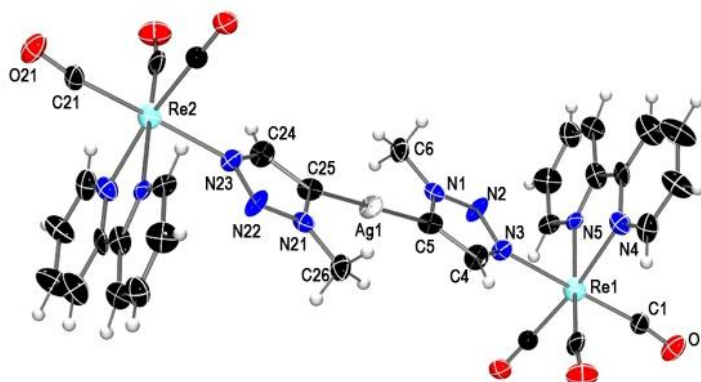


Figura 2.6 Estructura molecular del catión de **28**

El compuesto **28** mostró una baja estabilidad en disolución, por lo que su caracterización mediante espectroscopia de RMN se llevó a cabo a 213K. El espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ del compuesto **28** muestra cuatro señales correspondientes a un ligando bipyridina simétrico en la región aromática y un singulete, a 6.76 ppm, correspondiente al grupo CH que no ha sido desprotonado del triazol. En la zona alifática, se observa la señal del metilo del ligando 1-metil-1,2,3-triazol.

En el espectro de ¹³C RMN del compuesto **28** en CD₂Cl₂ la señal más significativa, que es la correspondiente al átomo de carbono carbénico, se observa como dos dobletes, a 159.2 ppm, con unas constantes de acoplamiento de 154 y 175 Hz (ver Figura 2.7). Esto se debe a la existencia de dos isótopos, ¹⁰⁷Ag y ¹⁰⁹Ag cuya abundancia natural es de 51.84% y 48.16%, respectivamente. Ambos, con spin nuclear de 1/2, son activos en RMN por lo que los dos dobletes se deben al acoplamiento del carbono carbénico con los dos isótopos

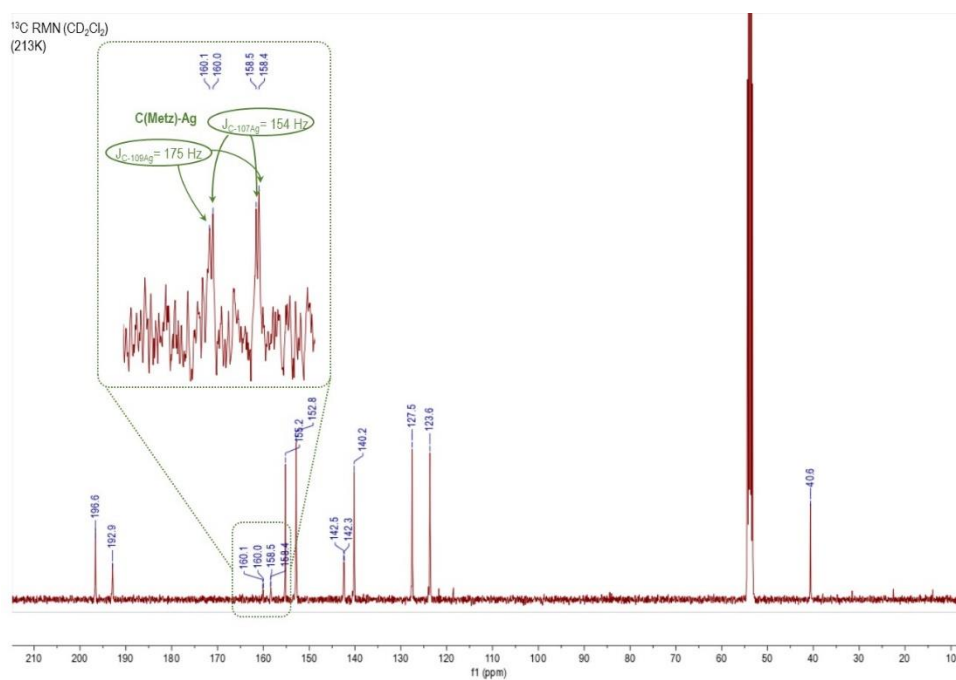
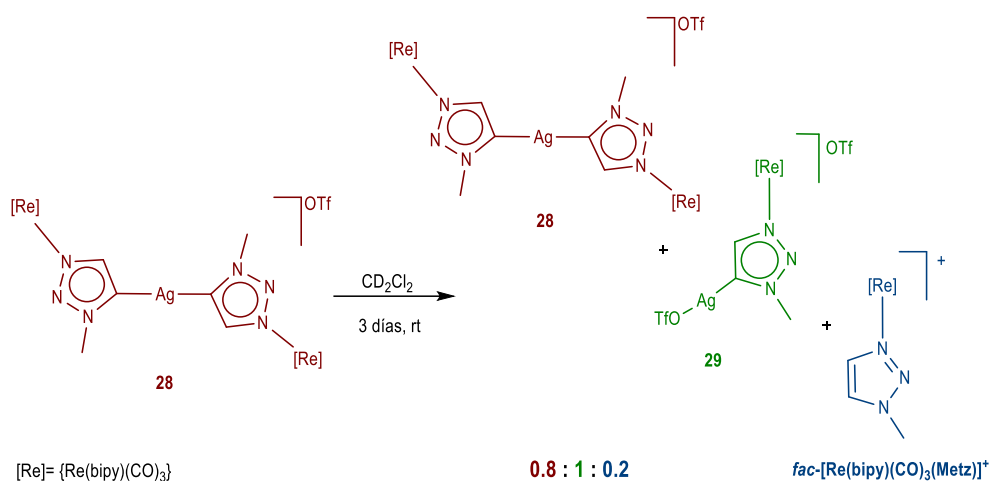


Figura 2.7 Espectro ^{13}C RMN, en CD_2Cl_2 a 213K, del compuesto **28**

Como ya hemos comentado, la estabilidad del compuesto **28** en disolución a temperatura ambiente es limitada, por lo que llevamos a cabo una monitorización mediante espectroscopia de RMN de dicho compuesto (en CD_2Cl_2 a 298K, con experimentos ^1H , $^1\text{H}^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HSQC, $^1\text{H}^{13}\text{C}$ HMBC, ^{13}C y ^1H DOSY), lo que nos permitió realizar su completa caracterización. Se observa así, con el paso del tiempo, la formación del complejo 1,2,3-triazol-5-ilideno neutro de plata **29** y, más minoritariamente, un complejo de renio con un ligando 1-metil-1,2,3-triazol (Esquema 2.8). Transcurridos tres días, la proporción relativa de **28:29**: $\{\text{Re}(\text{Metz})\}^+$ es de 0.8:1:0.2, respectivamente, y no evoluciona más.



Esquema 2.8 Evolución del compuesto **28** en disolución (CD_2Cl_2)

El espectro 1H RMN en CD_2Cl_2 de la mezcla (Figura 2.8) permitió ver claramente la formación de los dos nuevos productos metálicos que acompañan al complejo inicial **28**. El uso de una cantidad conocida de hexametilbenceno (C_6Me_6) como patrón externo, permitió la integración de las señales y determinar así la proporción de cada especie en cada momento de la evolución.

Como se puede apreciar en la Figura 2.8, el patrón de señales que presentan el complejo bis(triazolilideno) **28** y el triazolilideno **29** es completamente análogo. Se observan en ambos casos las señales correspondientes a un ligando bipyridina simétrico y las del triazol (la correspondiente al grupo CH y, en la zona alifática, la que asignamos al sustituyente metilo). En el espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 observamos como dato más reseñable las señales de los carbonos carbénicos de los dos complejos mesoiónicos de Ag(I). Cabe destacar que a 298 K hay una pérdida de resolución de la señal del carbono carbénico del complejo catiónico de plata **28** que, a diferencia de lo observado a 213 K, es ahora un singulete, a 156.5 ppm. La señal correspondiente al carbono carbénico de la especie neutra **29** se observa a 157.0 ppm también como un singulete.

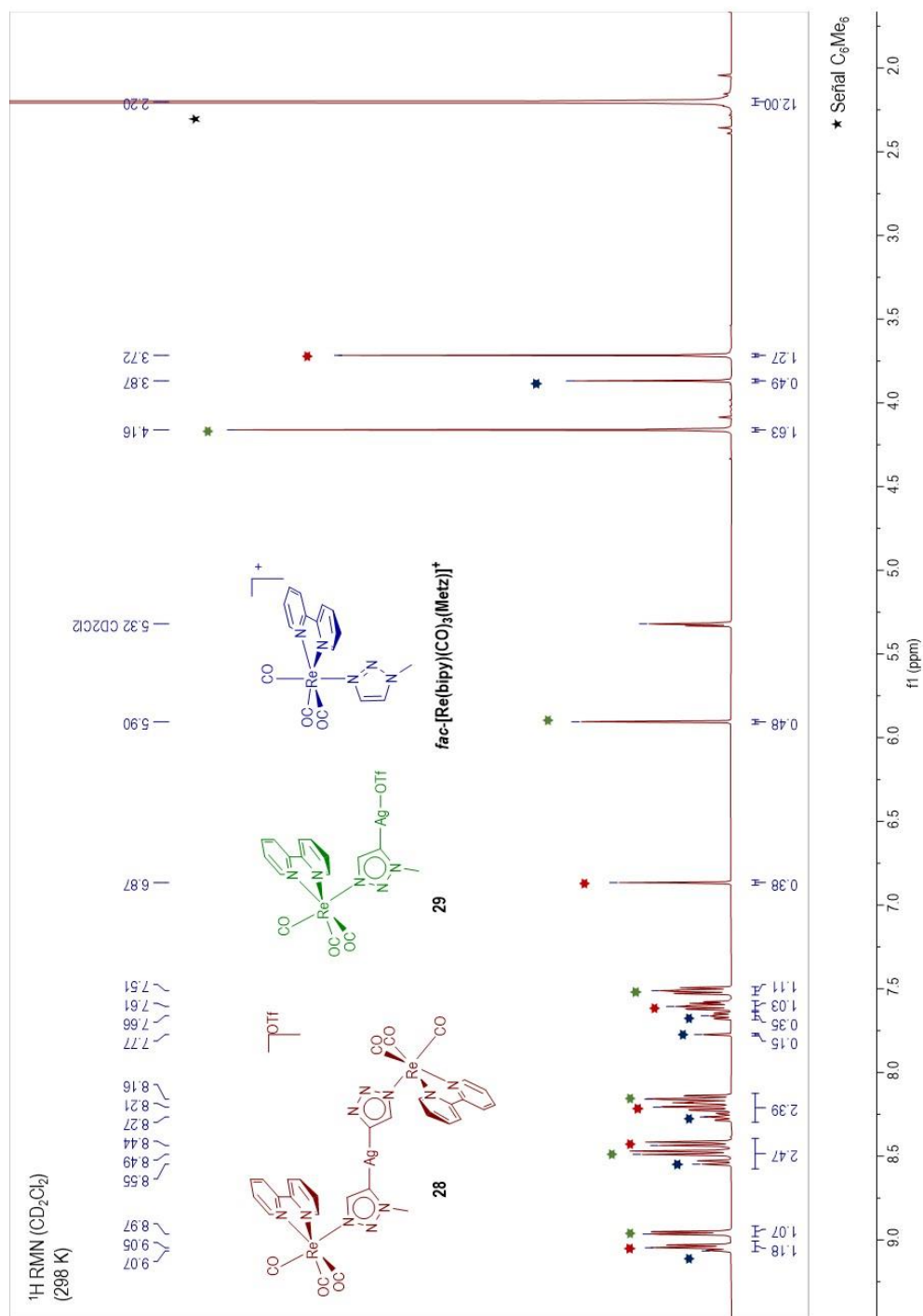


Figura 2.8 Espectro ¹H RMN de la evolución del compuesto **28** en CD₂Cl₂ a 298K

Dado que el patrón de señales de los compuestos **28** y **29** es, como ya se ha comentado, completamente análogo, para poder asignar inequívocamente el conjunto de señales que corresponde a cada especie, se llevó a cabo un experimento ^1H DOSY, que nos permitió discernir entre las dos especies, debido a la considerable diferencia en el peso molecular de las mismas. Este espectro confirmó que el primer producto formado en la reacción, el compuesto **28**, presenta un coeficiente de difusión que se ajusta al peso molecular de la especie bis(carbeno) de plata (resaltado en rojo en la Figura 2.9). Consistentemente, la especie mayoritaria que se forma al evolucionar una disolución del compuesto **28**, presenta un coeficiente de difusión considerablemente menor (en verde en Figura 2.9) y que se ajusta al peso molecular del compuesto neutro triazolilideno **29**. En el espectro ^1H DOSY se observa también la presencia del complejo triazol catiónico con un coeficiente de difusión acorde (en azul en la Figura 2.9).

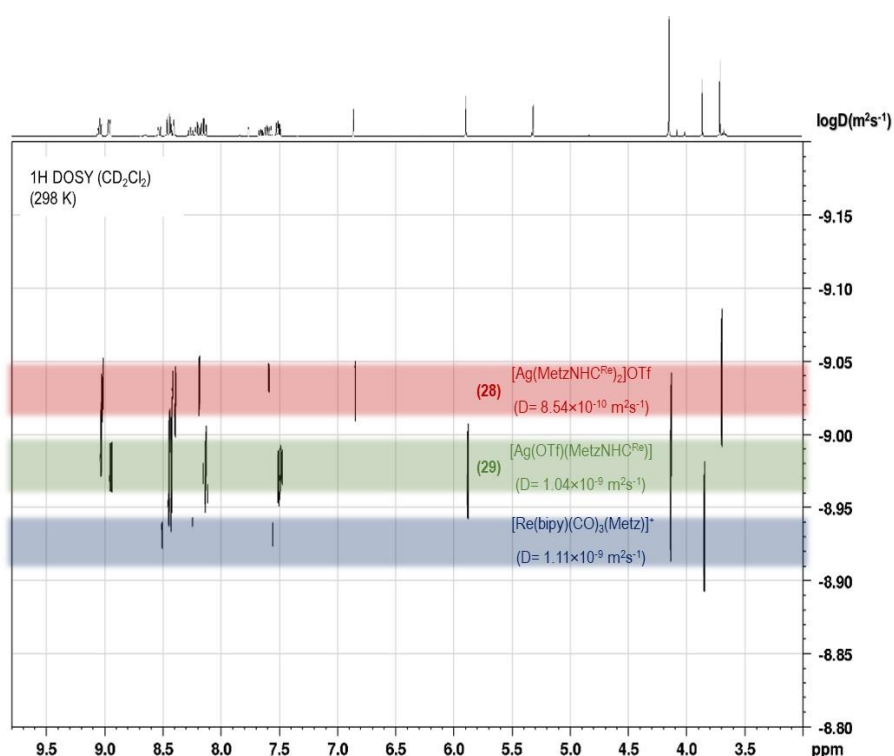


Figura 2.9 ^1H DOSY, en CD_2Cl_2 , de la evolución del compuesto **28**

Los complejos carbeno N-heterocíclicos de plata (I) pueden presentar en disolución una amplia variedad estructural, que se ve condicionada por numerosos factores, como el volumen del ligando

NHC, la naturaleza del contraión de la sal de azolio precursora o incluso el propio disolvente de reacción.^{84, 85} Para este tipo de especies es frecuente encontrar procesos dinámicos en disolución, y con aniones coordinantes, especialmente halógenos, se observa la existencia de un equilibrio rápido entre la forma neutra del complejo de plata, $[\text{Ag}(\text{NHC})\text{X}]$, y la forma iónica, $[\text{Ag}(\text{NHC})_2][\text{AgX}_2]$.^{85, 86, 87} Por el contrario, si el anión es poco coordinante ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-, \text{OTf}^-, \dots$), predomina la especie biscalbena de $\text{Ag}(\text{I})$ $[(\text{NHC})_2\text{Ag}]\text{X}$ (Figura 2.10).⁸⁸

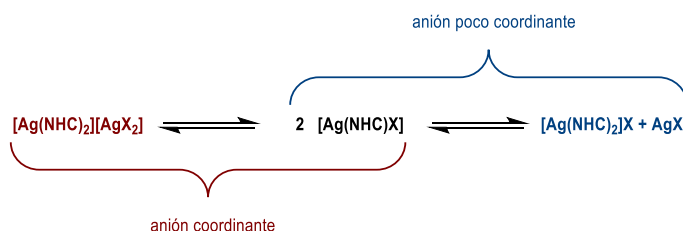
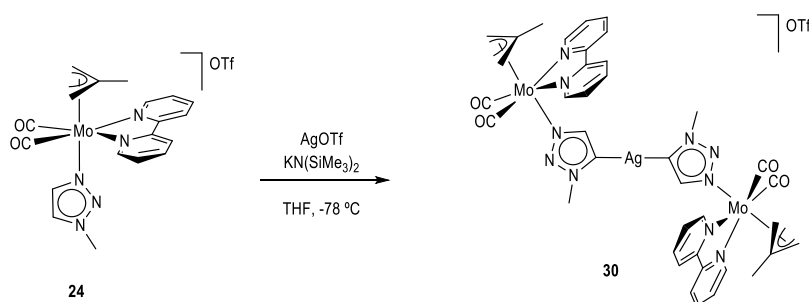


Figura 2.10 Equilibrio en disolución de las especies carbena NHC de $\text{Ag}(\text{I})$

En nuestro caso el compuesto bis(carbena) catiónico **28** evoluciona en disolución para dar lugar al complejo neutro triazolilideno **29**, y también a la formación del complejo triazol *fac*- $\{\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{Metz})\}^+$ (Esquema 2.10). Ello implica la disociación de uno de los ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno del átomo de plata. Este hecho parece indicar que este tipo de compuestos podrían ser buenos candidatos para emplearlos como agentes de transferencia de los ligandos N-metal-1,2,3-triazol-5-ilideno. Por otra parte, M. Albrecht y colaboradores han puesto de manifiesto recientemente la labilidad de ligandos imidazolilideno y triazolilideno coordinados a $\text{Ag}(\text{I})$, obteniendo al hacerlos reaccionar con **S8** las correspondientes tionas de manera cuantitativa.⁸⁹

La desprotonación del compuesto *cis*- $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{Metz})]\text{OTf}$ (**24**) en presencia de AgOTf dio lugar de manera prácticamente instantánea a la formación del compuesto bis(triazolilideno) de plata $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (**30**), análogo al derivado de renio **28** comentado anteriormente. El seguimiento de la reacción mediante espectroscopia de IR en disolución indica claramente la formación de un producto diferente del obtenido al llevar a cabo la desprotonación en ausencia de AgOTf .⁷⁶ Mientras que en aquel caso la variación de la frecuencia de las bandas correspondientes a los carbonilos era de 1955, 1872 cm^{-1} a 1933, 1847 cm^{-1} en THF, en presencia de AgOTf el producto formado presenta sus bandas ν_{CO} a 1952, 1817 cm^{-1} , en el mismo disolvente. Los datos de RMN en CD_2Cl_2 , a 213K, del nuevo compuesto $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (**30**) son consistentes con la formación de un triazolilideno de $\text{Ag}(\text{I})$ al evidenciar solo un grupo CH de triazol en el espectro de ^1H RMN (a 6.80

ppm) y, significativamente, un doblete de baja intensidad a 1587 ppm ($J_{\text{Ag-C}} = 156.2$ Hz) que asignamos al átomo de carbono carbénico en el espectro de ^{13}C RMN.



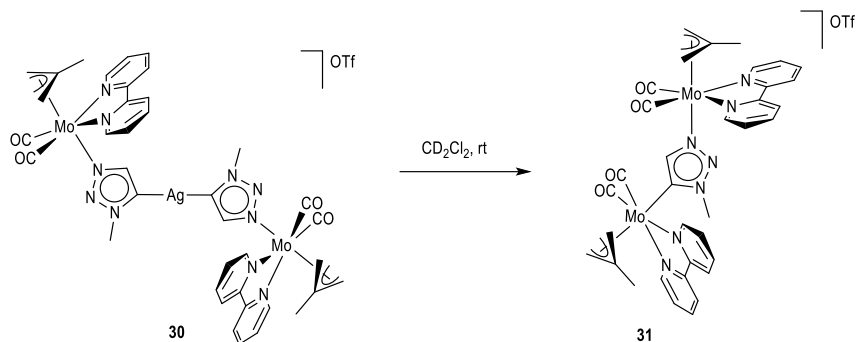
Esquema 2.1 Reacción de desprotonación del compuesto *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (**24**) en presencia de AgOTf.

Hay que recordar que Ag presenta dos isótopos, ^{107}Ag y ^{109}Ag cuya abundancia natural es de 51.84% y 48.16%, respectivamente. Ambos, con spin nuclear de $\frac{1}{2}$, son activos en RMN por lo que cabría esperar que la señal del carbono carbénico en el espectro de ^{13}C RMN, se observase como dos dobletes al acoplarse con los dos isótopos. Sin embargo, no siempre se consigue apreciar el acoplamiento del carbono carbénico con el átomo de plata. Lin y colaboradores demostraron que la labilidad del enlace C_{carbénico}-Ag se ve influenciada por la fluxionalidad que presente el compuesto. Es decir, si el compuesto es estático o presenta un proceso dinámico de rotura y re-formación del enlace C-Ag lento, la señal carbénica se observará como dos dobletes al acoplarse en ^{13}C con los dos isótopos activos de la plata, mientras que, si existe un proceso dinámico, cuánto más rápido sea, la señal se irá ensanchando hasta verse como un doblete o singulete.^{90,87b} En el peor de los casos puede llegar a no observarse, bien por este hecho o por otros factores como el disolvente de reacción o la presencia de cloruros,^{87a} la propia relajación lenta de un carbono cuaternario carbénico o la baja solubilidad del complejo (que afecta, por consiguiente, a la concentración de la muestra impidiendo en algunos casos la apreciación de estas señales).^{84,91}

Desafortunadamente en este caso no fue posible la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal y se propone la formación del complejo bis(triazolilideno) de Ag(I) por analogía con el derivado de renio **28**, y por los datos obtenidos en un análisis elemental de C, H, N.

La evolución del compuesto [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**30**), en CD₂Cl₂, a temperatura ambiente, llevó a la formación de un nuevo complejo 1,2,3-triazol-5-ilideno binuclear de molibdeno, [Mo(η^3 -

$C_4H_7(bipy)(CO)_2(MetzNHC^{Mo})OTf$ (**31**) (Esquema 2.2). La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada del compuesto **31** en diclorometano a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales, de los cuales uno se usó la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 2.2 Evolución del compuesto del bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de Ag(I) (**30**)

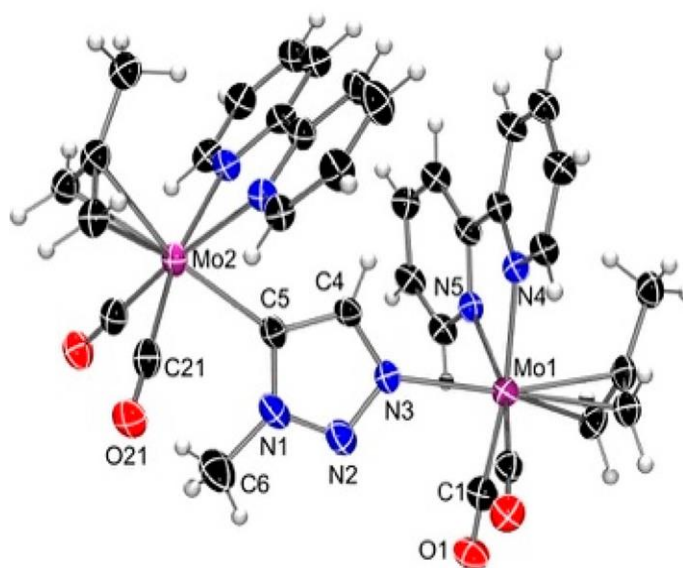


Figura 2.11 Estructura del catión presente en el compuesto **31**

Tabla 2.2 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **31**

Distancias de enlace (Å)					
Mo2-C21	1.950(8)	Mo1-C1	1.960(8)	N1-N2	1.334(9)
Mo2-C22	1.975(8)	Mo1-C2	1.978(8)	N1-C5	1.371(9)
Mo2-N24	2.228(6)	Mo1-N3	2.217(5)	N3-N2	1.328(8)
Mo2-N25	2.237(5)	Mo1-N4	2.226(5)	N3-C4	1.379(8)
Mo2-C5	2.247(7)	Mo1-N5	2.246(5)	C4-C5	1.382(9)
Ángulos de enlace (°)					
O1-C1-Mo1	177.1(7)	C21-Mo2-C5	89.6(3)	C4-C5-Mo2	130.8(5)
O2-C2-Mo1	176.8(6)	N4-Mo1-N5	73.18(19)	N2-N3-C4	107.7(5)
O21-C21-Mo2	178.7(7)	N24-Mo2-N25	72.67(19)	N3-N2-N1	106.7(6)
O22-C22-Mo2	177.9(6)	C1-Mo1-N5	171.5(3)	C5-N1-N2	113.7(6)
C1-Mo1-N3	90.1(3)	C21-Mo2-N25	100.9(2)	C5-C4-N3	110.4(6)
C2-Mo1-N3	84.0(2)	N1-C5-Mo2	127.7(5)	C4-N3-Mo1	132.4(4)
C22-Mo2-C5	85.6(3)	N1-C5-C4	101.5(6)	N2-N3-Mo1	119.9(4)

Tabla 2.3 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto **31**

Como se puede ver en la Figura 2.11, en la estructura del catión del compuesto **31** un fragmento *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂] completa su esfera de coordinación con un ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno que, a su vez, presenta como sustituyente del átomo de nitrógeno N3 un fragmento *cis*-{Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂} idéntico. La distancia de enlace Mo-C5, de 2.247(7) Å, es muy próxima a la encontrada en el enlace Mo-C_{carbénico} del único complejo 1,2,3-triazolilideno de Mo(II) recogido en la bibliografía, que es de un 1,2,3-triazol-5-ilideno normal y cuya distancia de enlace es de 2.221(4) Å.⁹² Estos valores se encuentran en el intervalo general establecido para las distancias Mo-C_{carbénico} de los complejos NHC de Mo(II), que van de 2.143(2) a 2.285(9) Å.⁹³

Los datos espectroscópicos en disolución del compuesto **31** son consistentes con la estructura propuesta en estado sólido. En el espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂, se observan las señales de los dos ligandos bipy y dos ligandos η^3 -C₄H₇, estáticos y simétricos. Se observa, además, un singulete a 4.93 ppm, que integra por un átomo de hidrógeno, correspondiente a un grupo CH de triazol y un singulete a 4.12 ppm para tan solo un grupo metilo, confirmando la presencia de solo un ligando Metz en el producto (Figura 2.12).

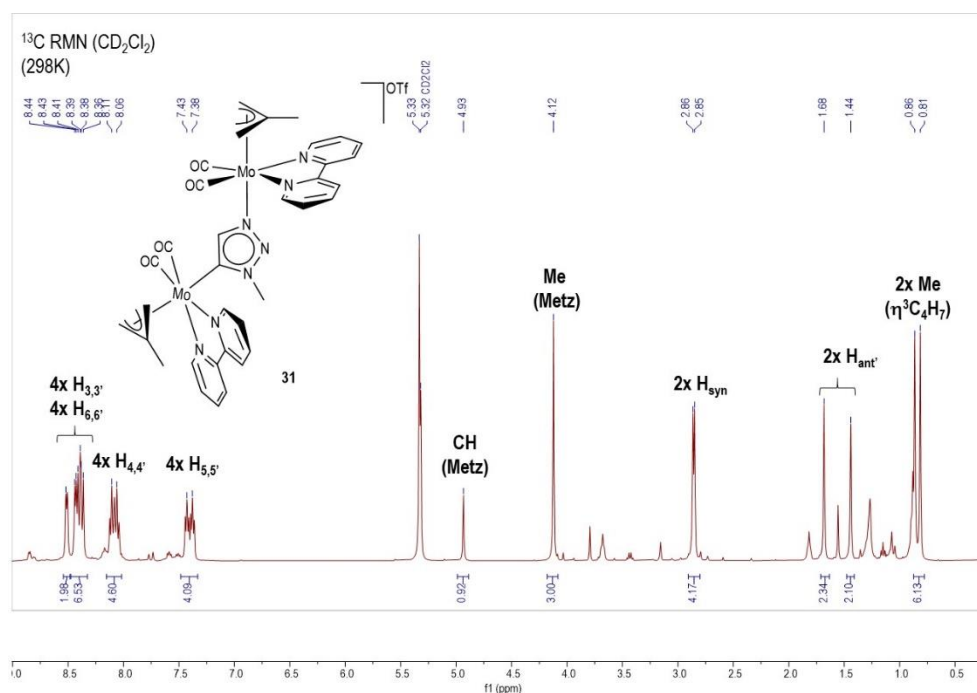
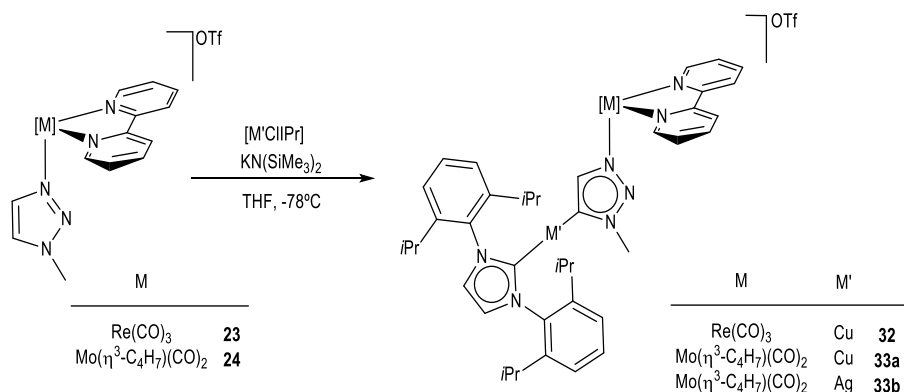


Figura 2.12 Espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **31**

El espectro de ^{13}C RMN del compuesto **31** en CD_2Cl_2 muestra también las señales de dos fragmentos de molibdeno diferentes, observándose por ejemplo dos señales para los ligandos carbonilo, una correspondiente a cada fragmento $\text{cis-}\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2\}$. Análogamente a lo observado en el espectro de ^1H RMN, se observan solo las señales correspondientes a un ligando Metz, destacando la señal del carbono carbénico que se encuentra unido a un átomo de molibdeno, a 166.1 ppm. Esta señal se observa a un campo muy alto si lo comparamos con el complejo 1,2,3-triazolilideno de Mo(II) conocido, a 185.8 ppm,⁹² que indica la gran capacidad σ -dadora que posee este nuevo ligando N-metalado-1,2,3-triazol-5-ilideno.

Para poder conocer de manera más precisa las propiedades electrónicas de los nuevos ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno N-metalados nos pareció interesante intentar preparar algún complejo metálico que tuviera también un ligando NHC convencional. Para ello llevamos a cabo la reacción de los compuestos $\text{fac-}[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})(\text{Metz})\text{OTf}]$ (**23**) o $\text{cis-}[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{Metz})\text{OTf}]$ (**24**) con un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de $[\text{CuCl}(\text{IPr})]$ (IPr= 2,6-(diisopropil)fenilimidazol-2-ilideno), obteniéndose la formación de los nuevos compuestos 1,2,3-triazol-5-ilideno N-metalados **32** y **33a**,

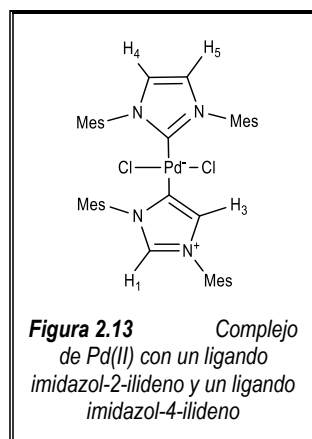
respectivamente (Esquema 2.3). Ambos productos son el resultado de la desprotonación del grupo C5-H del triazol, y metátesis del ligando cloruro para dar lugar a los correspondientes 1,2,3-triazol-5-ilidenos de Cu(I). Los nuevos compuestos son, por tanto, especies bis(carbeno) catiónicos de Cu(I), con dos carbenos N-heterocíclicos diferentes, uno normal (IPr) y otro mesoiónico (1,2,3-triazol-5-ilideno).



Esquema 2.3 Reacción de desprotonación de los compuestos **23** o **24** en presencia de [M']Cl(IPr) (M' = Cu, Ag). Formación de los compuestos **32** y **33a,b**.

En el espectro de ¹H RMN de los compuestos **32** o **33**, en CD₂Cl₂, las señales correspondientes a la incorporación de un fragmento {Cu(IPr)} por fragmento *fac*-{Re(bipy)(CO)₃} o *cis*-{Mo(η³-C₄H₇)(bipy)(CO)₂}, así como la presencia de solo un grupo CH del triazol (a 6.68 ppm para el complejo de renio, y a 6.94 ppm para el de molibdeno).

En el espectro de ¹³C RMN de los nuevos compuestos **32** y **33a** se aprecia claramente la diferente naturaleza electrónica de los dos tipos de carbenos N-heterocíclicos coordinados simultáneamente al átomo de cobre. En ambos casos se observa la señal correspondiente al carbono carbénico del 1,2,3-triazol-5-ilideno a un campo mucho más alto (unos 25 ppm) que la del imidazol-2-ilideno. Por ejemplo, para el complejo de renio, **32**, estos desplazamientos químicos son 155.7 y 181.5 ppm, respectivamente. Cabe mencionar que en el primer complejo aislado con un ligando NHC mesoiónico se encontró un efecto similar. En el complejo



mostrado en la Figura 2.13, con ligandos imidazol-2-ilideno e imidazol-4-ilideno coordinados al fragmento {PdCl₂}, la diferencia en el desplazamiento químico de la señal correspondiente al carbono mesoiónico y el carbeno normal es de 25 ppm, estando el primero a campo más alto.⁹⁴

En los espectros de ¹³C RMN de los compuestos **32** y **33a** el desplazamiento químico de la señal correspondiente al átomo de carbono carbénico del imidazol-2-ilideno (Cu-IPr), a 181.5 y 1816 ppm para renio y molibdeno respectivamente, es similar al de los otros complejos análogos (por ejemplo para el complejo [CuCl(IPr)] este desplazamiento químico es 180.6 ppm en CDCl₃.⁹⁵ Sin embargo, la señal correspondiente al triazolilideno se observa, en ambos casos, a campos considerablemente más altos (a 155.7 ppm en **32** y a 155.0 ppm en **33a**) que los encontrados en los complejos 1,2,3-triazol-5-ilideno de Cu(I) publicados (en el intervalo comprendido entre 162 y 167 ppm).^{46c,96}

La estructura en estado sólido del compuesto con el fragmento de renio, **32**, se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal, mostrando que se trataba de un complejo metálico catiónico y un anión triflato. Como se puede observar en la Figura 2.14, el catión del compuesto **32** presenta una estructura en la que el átomo de cobre se encuentra coordinado linealmente al ligando IPr y al fragmento triazolilideno. Las distancias de enlace cobre-carbono carbénico son, dentro de la precisión de los datos, equivalentes. Ambas distancias, Cu-triazolilideno [Cu1-C5, 1.888(7) Å] y Cu-imidazolilideno [Cu1-C22, 1.906(6) Å] son más cortas que las encontradas para otros complejos imidazol-2-ilideno como [CuCl(IMes)] y [CuCl(IPr)] (de 1.956(10) y 1.953(8) Å, respectivamente), y son análogas a las encontradas en otros complejos de Cu(I) con ligandos carbeno mesoiónicos.^{46c,96}

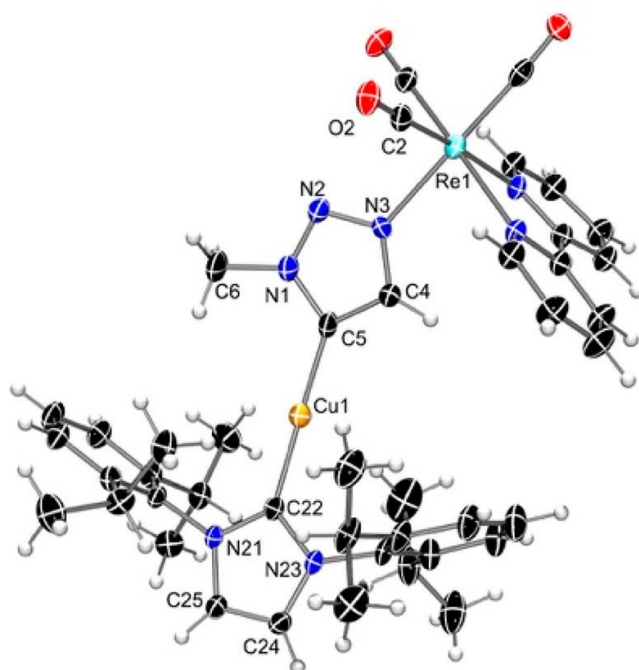


Figura 2.14 Estructura de rayos X de monocristal en estado sólido del catión **32**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C1	1.933(7)	N3-N2	1.314(7)	Cu1-C22	1.906(6)
Re1-C2	1.922(7)	N2-N1	1.321(8)	C22-N21	1.343(8)
Re1-C3	1.934(8)	N3-C4	1.340(8)	C22-N23	1.356(7)
Re1-N3	2.196(5)	C4-C5	1.404(9)	N21-C25	1.371(8)
Re1-N4	2.198(5)	N1-C5	1.354(8)	N23-C24	1.370(8)
Re1-N5	2.188(5)	Cu1-C5	1.888(7)	C24-C25	1.351(9)
Ángulos de enlace (°)					
O1-C1-Re1	178.0(6)	C1-Re1-C2	89.4(3)	C4-C5-Cu1	132.8(5)
O2-C2-Re1	177.7(6)	N3-N2-N1	104.9(5)	C5-Cu1-C22	172.5(3)
O3-C3-Re1	177.2(5)	N2-N3-C4	110.0(5)	N23-C22-Cu1	124.2(4)
C1-Re1-N3	90.7(2)	N2-N1-C5	115.6(5)	N21-C22-Cu1	131.8(4)
C2-Re1-N3	92.1(3)	N3-C4-C5	109.7(6)	N21-C22-N23	103.7(5)
C3-Re1-N3	179.3(2)	N1-C5-C4	99.9(6)	N21-C25-C24	106.4(6)
N5-Re1-N3	86.0(2)	N1-C5-Cu1	126.9(5)	C25-C24-N23	106.3(5)

Tabla 2.4 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto **32**

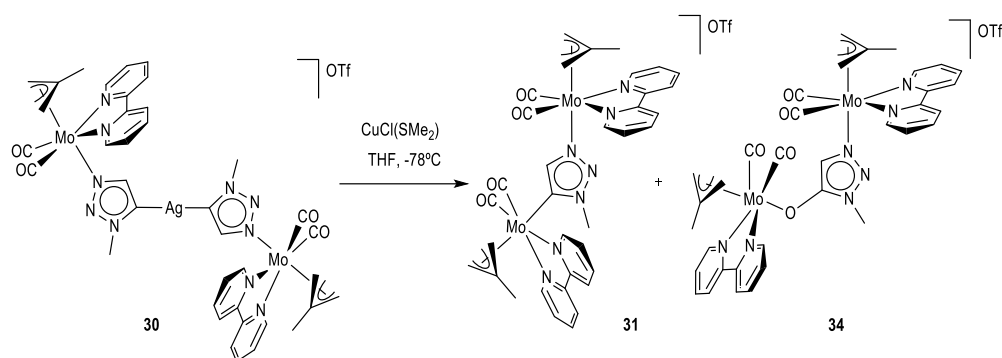
La reacción de desprotonación del complejo *cis*-[Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (**24**) en presencia de [AgCl(IPr)] dio lugar análogamente a la formación del compuesto 1,2,3-triazol-5-ilideno de Ag(I), **33b** (Esquema 2.3). Es, por tanto, un complejo catiónico bis(carbeno) de Ag(I) que presenta simultáneamente un ligando IPr y un triazol-5-ilideno N-metalado con el fragmento *cis*-{Mo(η^3 -C₄H₇)(bipy)(CO)₂}. Los datos espectroscópicos en disolución son consistentes con esta propuesta, y muy similares a los encontradas para el compuesto análogo de Cu(I) **33a**. Cabe destacar las señales correspondientes a los dos tipos de carbono carbénicos en el espectro de ¹³C RMN, observándose en disolución de CD₂Cl₂ la señal del carbeno del imidazol-2-ilideno (Ag-IPr) como dos dobletes a 186.8 ppm por acoplamiento con ¹⁰⁹Ag (*J*= 190.7 Hz) y ¹⁰⁹Ag (*J*= 166.2 Hz), y la señal correspondiente al carbono carbénico del triazolilideno a campo considerablemente más alto, a 157.5 ppm como un doblete mal resuelto (*J*= 179.1 Hz).

2.3 Reactividad de [Ag(MetzNHC^M)₂]OTf (M= Re, **28**; Mo, **30**) como agentes transferentes del ligando N-metalado-1,2,3-triazol-5-ilideno. Reacciones de transmetalación con otros complejos metálicos.

Como se ha comentado anteriormente, son varias las alternativas que existen a la hora de preparar nuevos complejos con ligandos carbeno mesoiónicos, siendo uno de los procedimientos sintéticos más empleados la reacción de transmetalación empleando un compuesto triazolilideno de plata. La reacción de desprotonación de los complejos de partida **23** y **24** en presencia de algunos fragmentos metálicos, como determinados complejos de Cu(I), Au(I), Rh e Ir(I), Rh e Ir(III) o Ru(II), dio lugar a la formación de especies muy inestables que no pudieron ser aisladas ni caracterizadas. Teniendo en cuenta el alto interés que despierta esta nueva familia de compuestos 1,2,3-triazol-5-ilidenos mesoiónicos, decidimos buscar nuevas alternativas de síntesis. Decidimos así, emplear el método de transmetalación utilizando los nuevos complejos biscarbeno de Ag(I), **28** y **30**, y estudiar además su capacidad como agentes transferentes de los ligandos triazolilideno N-metalados.

La adición de un ligero exceso de [CuCl(SMe₂)], a una disolución del complejo bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de Ag(I), [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**30**), en THF, a baja temperatura y protegido de la luz, dio lugar al cabo de una hora, a la formación de dos productos organometálicos de reacción. El espectro de IR muestra, un cambio progresivo de la frecuencia de las bandas de tensión ν_{CO} observándose

finalmente dos bandas anchas con hombros a 1932, 1853 cm^{-1} . Afortunadamente fue posible separar ambos productos por cristalización fraccionada, y caracterizarlos así de manera independiente (Esquema 2.4).



Esquema 2.4 Reacción de transmetalación de $[\text{CuCl}(\text{SMe}_2)]$ con el compuesto de $\text{Ag}(\text{I})$ (**30**). Obtención de los compuestos **31** y **34**

En primer lugar, se pudo confirmar que uno de los productos de esta reacción es el compuesto 1,2,3-triazol-5-ilideno binuclear de $\text{Mo}(\text{II})$ (**31**), anteriormente descrito. Dado que la formación del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})]\text{OTf}$ (**31**) por evolución del bis(triazolilideno) de plata **30** en disolución requeriría de un tiempo muy superior al observado ahora, es crucial la presencia del complejo de $\text{Cu}(\text{I})$ en esta reacción. Por tanto, se propone la formación, prácticamente instantánea, de un complejo 1,2,3-triazol-5-ilideno de cobre (I) cuya elevada inestabilidad hace que se descomponga, presumiblemente por disociación del ligando N-metalatriazolilideno del átomo de cobre (de manera análoga a lo encontrado en plata), para dar lugar a la formación del compuesto binuclear de $\text{Mo}(\text{II})$ **31**.

La estructura en estado sólido del otro producto obtenido en esta reacción **34**, se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal. Como se muestra en la Figura 2.15, el catión presente en **34**, es un oxoderivado bimetalico de $\text{Mo}(\text{II})$, que procede probablemente de la degradación del complejo triazolilideno de $\text{Cu}(\text{I})$ por la presencia de trazas de oxígeno y/o humedad. La formación de óxidos mesoiónicos a partir de complejos triazolilideno de cobre (I) ha sido previamente publicada por M. Albrecht y colaboradores.⁹⁷

La estructura del complejo binuclear catiónico de **34** es muy similar al encontrado en **31**, pero en este caso se ha producido la incorporación de un átomo de oxígeno (O10) entre el átomo de carbono mesoiónico del triazol, C5, y el átomo de molibdeno Mo2. La distancia de enlace C5-O10, de 1.288(6)

Å es característica de un enlace múltiple, el heterociclo es esencialmente plano, y las distancias de enlace en el anillo de triazol son intermedios entre enlaces sencillos y dobles, lo que muestra claramente un elevado grado de deslocalización electrónica (ver Tabla 2.5).

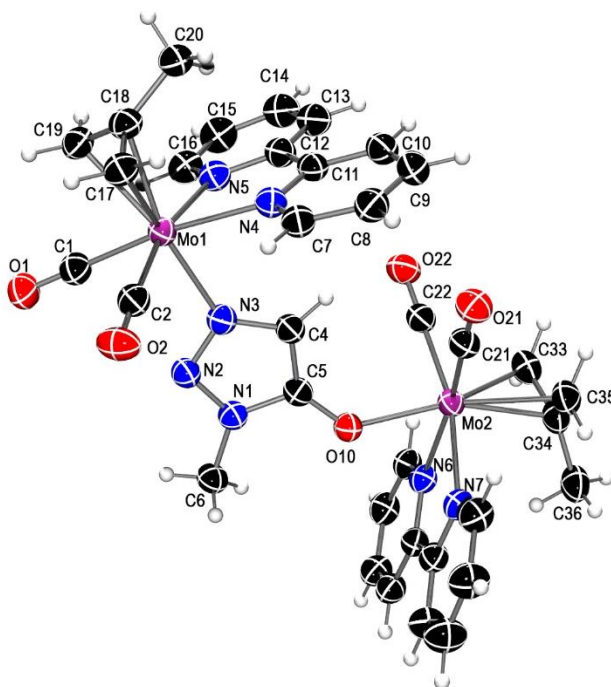


Figura 2.15 Estructura del catión presente en el compuesto **34**

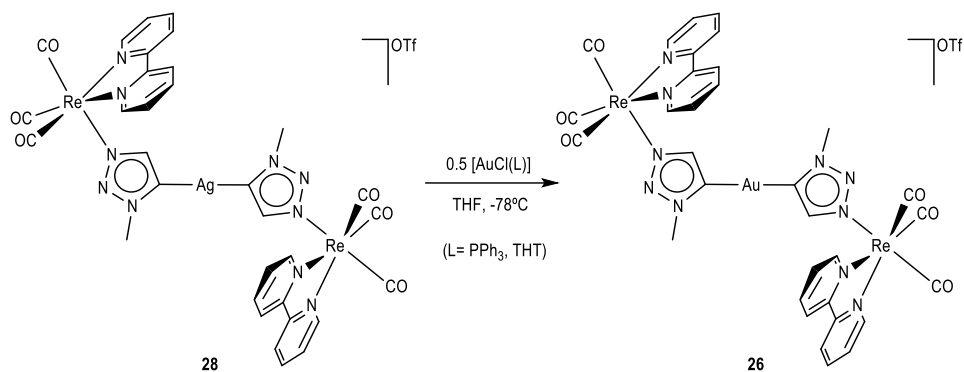
Distancias de enlace (Å)					
Mo1-N3	2.240(4)	Mo1-C19	2.311(5)	Mo2-C21	1.982(5)
Mo1-N5	2.229(4)	N3-C4	1.351(6)	Mo2-C22	1.954(5)
Mo1-N4	2.216(4)	N3-N2	1.318(6)	C21-O21	1.145(6)
Mo1-C1	1.973(6)	N2-N1	1.346(5)	C22-O22	1.145(6)
Mo1-C2	1.968(5)	C4-C5	1.390(6)	Mo2-C33	2.332(6)
C1-O1	1.151(7)	N1-C5	1.357(6)	Mo2-C34	2.259(5)
C2-O2	1.143(6)	C5-O10	1.288(6)	Mo2-C35	2.323(5)
Mo1-C17	2.332(5)	N1-C6	1.442(6)	Mo2-N6	2.232(4)
Mo1-C18	2.251(5)	Mo2-O10	2.130(3)	Mo2-N7	2.250(4)

Ángulos de enlace (°)					
Mo1-C1-O1	174.1(5)	C2-Mo1-N3	87.30(17)	Mo2-C22-O22	178.3(5)
Mo1-C2-O2	177.0(4)	N3-N2-N1	105.6(4)	C22-Mo2-C21	81.6(2)
C2-Mo1-C1	81.0(2)	N3-C4-C5	108.3(4)	N6-Mo2-N7	73.23(15)
N4-Mo1-N5	73.2(2)	N1-C5-O10	120.4(4)	N6-Mo2-C22	98.90(2)
N3-Mo1-N4	82.01(14)	C5-O10-Mo2	131.7(3)	N7-Mo2-C21	103.94(18)
N5-Mo1-C1	104.6(2)	N2-N1-C5	112.6(4)	O10-Mo2-C21	89.20(17)
C1-Mo1-N3	88.88(18)	Mo2-C21-O21	1772(5)	O10-Mo2-C22	95.51(18)

Tabla 2.5 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto **34**

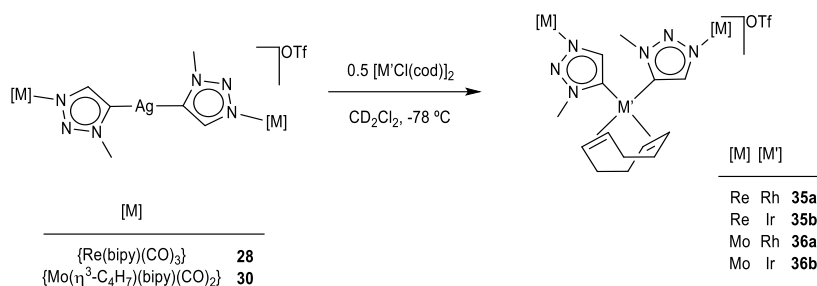
Los datos espectroscópicos en disolución de **34** son consistentes con la estructura encontrada en estado sólido. El espectro de ^1H RMN de **34** en CD_2Cl_2 presenta el mismo patrón de señales que el del compuesto **31**. Se observan así las señales correspondientes a dos fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2\}$ simétricos y diferentes. A 6.49 ppm se observa el singulete, que integra por un átomo de hidrógeno, correspondiente al grupo CH del triazol. Se observan también, a 2.60 ppm la señal correspondiente al grupo metilo del triazol. En el espectro de ^{13}C RMN de **34**, en CD_2Cl_2 , se observan las señales de los dos fragmentos *cis*- $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})\}$ y las dos señales del triazol, destacando de este último la señal del carbono mesiónico, C5, a 161.3 ppm.

Tanto la reacción del compuesto $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**28**) con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ como con $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ (THT= tetrahidrotiofeno), en THF y a baja temperatura, dio lugar al cabo de cinco minutos, a la formación del mismo producto de reacción. La caracterización espectroscópica en disolución mostró que en ambas reacciones de transmetalación se obtuvo el compuesto bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de Au(I) **26**, en la cual se ha producido la sustitución del átomo de plata por uno de oro y que ya ha sido descrito anteriormente en esta Memoria (Esquema 2.12).



Esquema 2.5 Reacción de transmetalación de los complejos de Au(I) $[AuCl(L)]$ ($L = PPh_3, THT$) con el bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de Ag(I) (**30**)

Llevamos a cabo a continuación, la transferencia de los ligandos N-metala-1,2,3-triazol-5-ilideno a fragmentos de Rh(I) e Ir(I). Para ello se realizó la adición de los complejos $[M'Cl(cod)]_2$ ($M = Rh, Ir$; $cod = 1,5$ -ciclooctadieno) a los complejos bis(triazolilideno) $[Ag(MetzNHC^M)_2]OTf$ ($M = Re, Mo$; **28**, **30**), observándose inmediatamente la formación de los correspondientes bis(triazolilidenos) de Rh(I) o Ir(I) (Esquema 2.6). Las reacciones se llevaron a cabo en tubo de RMN (provistos de cierre tipo Young, para garantizar la persistencia de la atmósfera inerte), pudiendo así seguir la reacción mediante espectroscopia de RMN. Se observa así, que la adición de $[M'Cl(cod)]_2$, a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), a una disolución del biscarbeno de Ag(I), **28** o **30**, en CD_2Cl_2 , produce la conversión completa del complejo de plata en la correspondiente nueva especie mesoiónica de Rh(I) e Ir(I) (Esquema 2.6). Hay que mencionar que no se observa la formación de los complejos neutros de Rh(I) o Ir(I) con solo un ligando triazolilideno, de fórmula $[M'Cl(MetzNHC^M)]$, lo que atribuimos al fuerte carácter dador de estos ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno metalados, que favorece la formación de los bis(triazolilidenos).



Esquema 2.6 Reacción de transmetalación con $[M'Cl(cod)]_2$ ($M' = Rh, Ir$)

Los espectros de ^1H RMN, en CD_2Cl_2 , de los nuevos compuestos **35a,b-36a,b** muestran la presencia del ligando $\eta^2:\eta^2$ 1,5-ciclooctadieno, observándose, debido a la simetría, tres señales de cuatro hidrógenos cada una. Dos de ellas, en la zona alifática, corresponden a los grupos metileno, mientras que las restantes, a campo más bajo, las asignamos a los hidrógenos olefínicos. La integración de las señales claramente indica la presencia de dos fragmentos triazolilideno N-metalados simétricos por cada ligando $\eta^2:\eta^2$ -cod. A modo de ejemplo, se muestra en la Figura 2.15 el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **36b**, obtenido como producto de la reacción del compuesto $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (**30**) con $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ en CD_2Cl_2 .

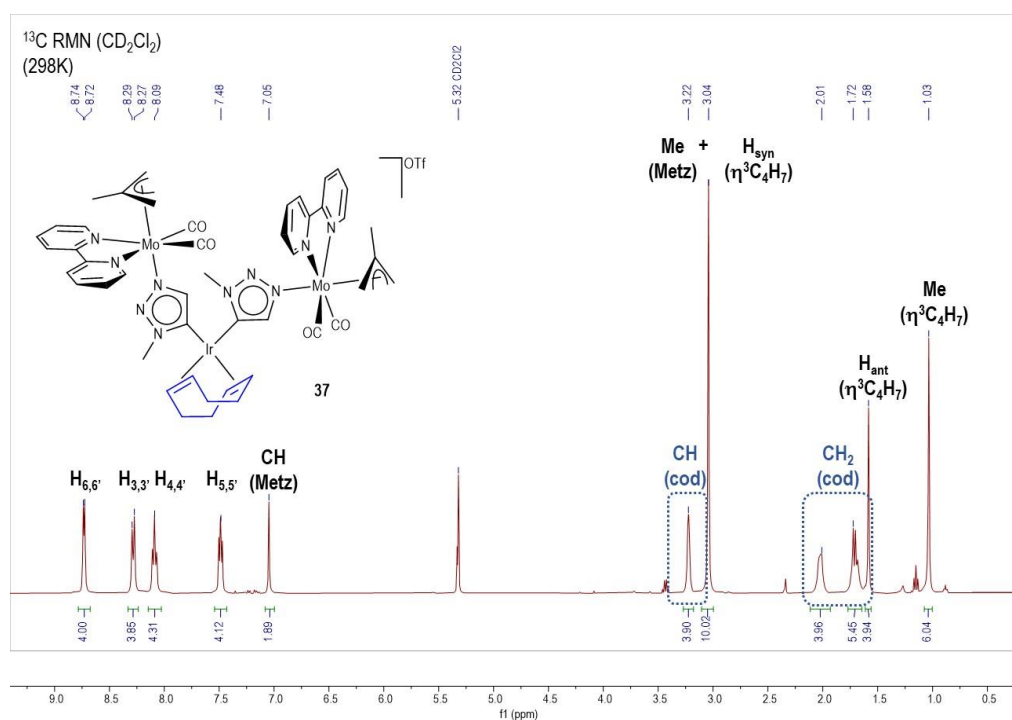


Figura 2.16 Espectro ^1H RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **36b**

El espectro de ^{13}C RMN de los compuestos **35a,b-36a,b** en CD_2Cl_2 , muestra igualmente la presencia del ligando 1,5-ciclooctadieno observándose una señal que asignamos a los cuatro grupos CH olefínicos y, más apantallada, otra señal correspondiente a los grupos CH_2 de dicho ligando. La señal del carbono carbónico de estos complejos, aparece en el intervalo que va de 164.4 a 162.3 ppm,

tratándose de desplazamiento químicos considerablemente más bajos que los encontrados para complejos bis(triazolilideno) catiónicos,⁹⁸ o derivados neutros $[MCl(cod)(MIC)]$ previamente publicados.^{49,52b,99,100}

Para evaluar y conocer mejor la capacidad dadora que presenta ese nuevo tipo de triazolilidenos que contienen un fragmento organometálico como sustituyente de uno de los átomos de nitrógeno, se llevó a cabo la reacción de los compuestos de Rh(I) e Ir(I) **35a,b-36a,b**, con monóxido de carbono para obtener los correspondientes complejos *cis*-dicarbonílicos **37a,b-38a,b** (Esquema 2.7). La reacción se llevó a cabo mediante un borboteo de CO(g) sobre una disolución de los compuestos **35a,b-36a,b** en CH₂Cl₂, durante diez minutos a temperatura ambiente.

La formación de los nuevos compuestos carbonílicos se observa claramente mediante espectroscopia de infrarrojo en disolución, donde, además de las bandas correspondiente de los carbonilos del fragmento de molibdeno o de renio, se observan dos nuevas bandas de menor intensidad, correspondientes a los dos nuevos ligandos carbonilo.

Por ejemplo, en el caso del compuesto **37a**, las dos bandas correspondientes al fragmento $\{Rh(CO)_2\}$ se observan a 2060 y 1994 cm⁻¹ (Ver Figura 2.17).

Los valores de frecuencia de las bandas de tensión ν_{CO} de los nuevos nuevos fragmentos *cis*- $\{M'(CO)_2\}$ (M' = Rh, Ir) son visiblemente más bajos que los encontrados en complejos análogos que contienen ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno convencionales.^{46c, 101} De hecho, el valor medio de la

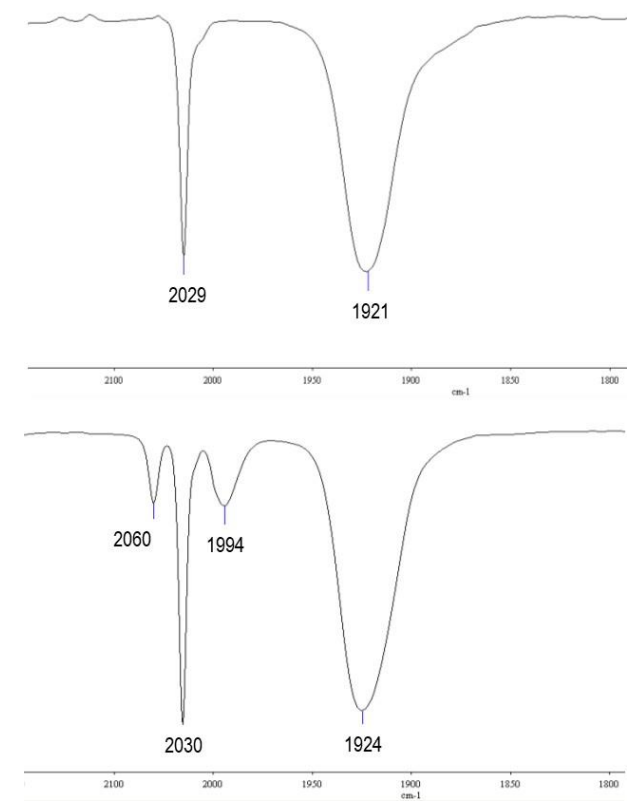
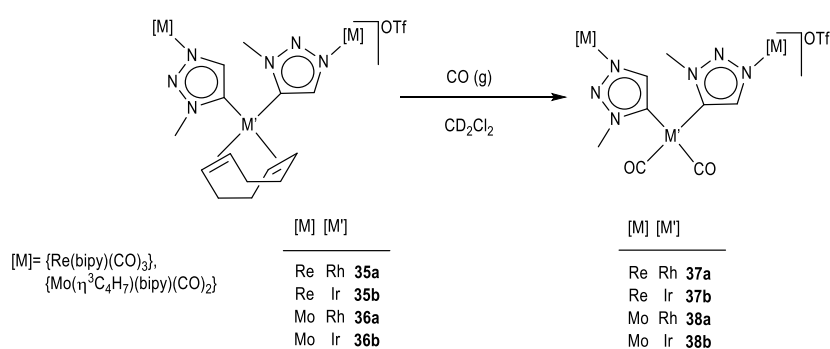


Figura 2.17 Espectro IR, en CH₂Cl₂, de: a) compuesto **35a**; b) compuesto **37a**

frecuencia de las bandas de los carbonilos, de 2027 cm^{-1} y 2025 cm^{-1} para los compuestos de Rh(I) (**37a** y **38a** respectivamente) y de 2010 cm^{-1} para los dos complejos de Ir(I), **37b** y **38b**, es más similar a los valores encontrados para complejos de rodio e iridio con ligandos aniónicos 1,2,3-triazol-4,5-diilideno.¹⁰² Esto refleja claramente la gran capacidad dadora de los N-metal-1,2,3-triazol-5-ilidenos sintetizados. Coherentemente con esto, en los espectros de ^{13}C RMN de los nuevos compuestos **37a,b-38a,b** la señal correspondiente al carbono carbénico se observa a campos inusualmente altos (en el intervalo de 154.4-155.6 ppm), incluso más que para los complejos precursores **35a,b-36a,b**. El seguimiento, mediante espectroscopia de RMN en disolución, de las reacciones de carbonilación que acabamos de comentar, pone de manifiesto, inequívocamente la sustitución del ligando 1,5-ciclooctadieno al observarse claramente las señales correspondientes al ligando libre (dos multipletes a 5.55 y 2.35 ppm en el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2).



Esquema 2.7 Reacción de los compuestos bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de Rh e Ir(I) (**35a,b-36a,b**) con CO(g)

Las estructuras en estado sólido de dos de estos derivados *cis*-dicarbonílicos, **37a** de Rh(I) y **37b** de Ir(I), se determinaron mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.18 se muestra una representación gráfica de la estructura molecular de los cationes metálicos encontrados, observando una coordinación plano-cuadrada del átomo de rodio (I) o iridio (I) con una disposición mutuamente *cis* de los dos ligandos carbonilo y los dos ligandos triazolilideno.

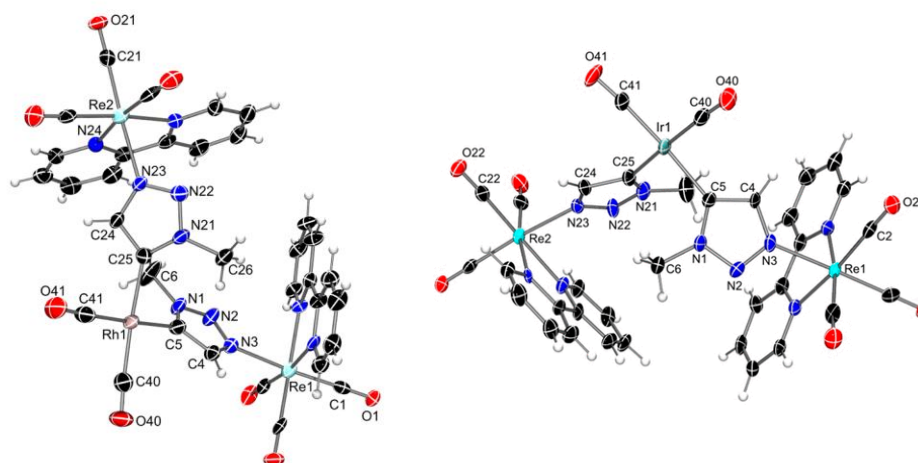


Figura 2.18 Estructuras en estado sólido de: a) catión del compuesto **37a**; b) catión del compuesto **37b**

Distancias de enlace (Å)

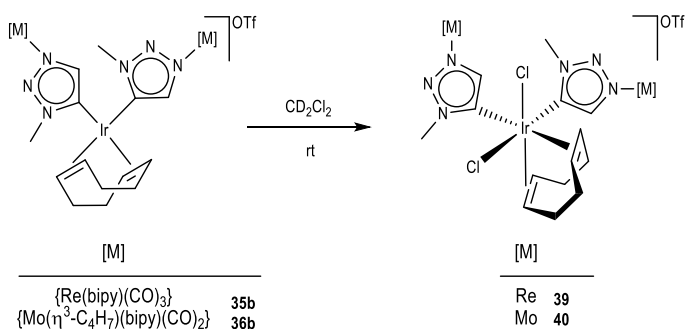
Ángulos de enlace (°)

Tabla 2.6 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto **37a**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C1	1.931(14)	N1-C5	1.351(16)	Re2-N24	2.166(9)
Re1-C2	1.954(13)	C4-C5	1.395(16)	Re2-N25	2.168(10)
Re1-C3	1.931(14)	C5-Ir1	2.081(12)	Re2-N23	2.189(9)
Re1-N4	2.176(10)	C25-Ir1	2.074(12)	N23-N22	1.312(15)
Re1-N5	2.144(11)	Ir1-C40	1.862(14)	N22-N21	1.346(14)
Re1-N3	2.172(10)	Ir1-C41	1.889(14)	N23-C24	1.354(16)
N3-N2	1.296(15)	Re2-C21	1.933(13)	C24-C25	1.399(16)
N2-N1	1.363(14)	Re2-C22	1.957(15)	N21-C25	1.362(17)
N3-C4	1.372(16)	Re2-C23	1.910(15)	N1-C6	1.456(18)
Ángulos de enlace (°)					
O1-C1-Re1	179.6(12)	N3-N2-N1	105.6(10)	C5-Ir1-C40	175.1(7)
O2-C2-Re1	177.9(14)	N2-N3-C4	110.0(9)	C5-Ir1-C25	90.2(5)
O3-C3-Re1	177.6(12)	N3-C4-C5	108.9(11)	C25-Ir1-C41	175.8(6)
C1-Re1-N3	175.5(4)	N2-N1-C5	113.6(10)	C40-Ir1-C41	92.2(6)
C2-Re1-N3	91.9(5)	N1-C5-C4	101.9(10)	C24-C25-N21	100.6(10)
C3-Re1-N3	96.1(4)	C4-C5-Ir1	130.3(9)	N21-C25-Ir1	128.7(9)
C1-Re1-C2	91.0(5)	N1-C5-Ir1	127.7(9)	C24-C25-Ir1	130.6(10)

Tabla 2.7 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados del compuesto **37b**

Son pocos los ejemplos conocidos de complejos triazolilideno de Ir(I),^{49, 98a, 100a} probablemente debido, entre otros factores, a tratarse de complejos metálicos de metales del final de la serie de transición, en bajo estado de oxidación, con ligandos muy dadores de densidad electrónica, y por tanto, muy propensos a experimentar reacciones de adición oxidante. De hecho, se ha publicado algún complejo NHC de Ir(I) que es capaz de activar un enlace C-H de una sal de imidazolio mediante una adición oxidante, formándose el correspondiente complejo hidruro bis(NHC) de Ir(III).¹⁰³ Por el contrario, los complejos análogos de Rh(I) son más inertes frente a reacciones de adición oxidante. En nuestro caso encontramos que los compuestos de Ir(I) con el ligando 1,5-ciclooctadieno, **35b** y **36b**, presentaban una estabilidad limitada en disolución, dando lugar a la formación de una nueva especie (en cada caso) al cabo de unas pocas horas en disolución de CH₂Cl₂ a temperatura ambiente (Esquema 2.8).



Esquema 2.8 Evolución de los compuestos **35b** y **36b**. Obtención de los compuestos **39** y **40**

Decidimos así llevar a cabo un seguimiento, mediante espectroscopia de RMN, de la evolución de los mencionados compuestos **35b** y **36b** en disolución de CD_2Cl_2 , observando la formación del nuevo tipo de derivado en ambos casos. La característica principal en los espectros de RMN de las nuevas especies formadas es la ausencia de simetría, de manera que si bien la estequiometría de los ligandos cod:triazolilideno sigue siendo de 1:2, se observan ahora dos fragmentos $\{\text{M}(\text{bipy})(\text{CO}_x)\}$ diferentes y un ligando cod asimétrico. Así, por ejemplo, para el compuesto con renio, **39**, en la región aromática se observan dos singuletes, que integran por un hidrógeno cada uno, a 6.85 y 5.60 ppm, correspondientes a dos grupos CH de triazol, y a campos más bajos, se observan las señales correspondientes a dos ligandos bipyridina inequivalentes (Figura 2.19). En la región alifática la ausencia de simetría se observa claramente en las señales que corresponden a los hidrógenos del ligando ciclooctadieno, así como en la presencia de dos señales para los dos grupos metilo de los dos anillos de triazol (a 3.47 y 3.52 ppm).

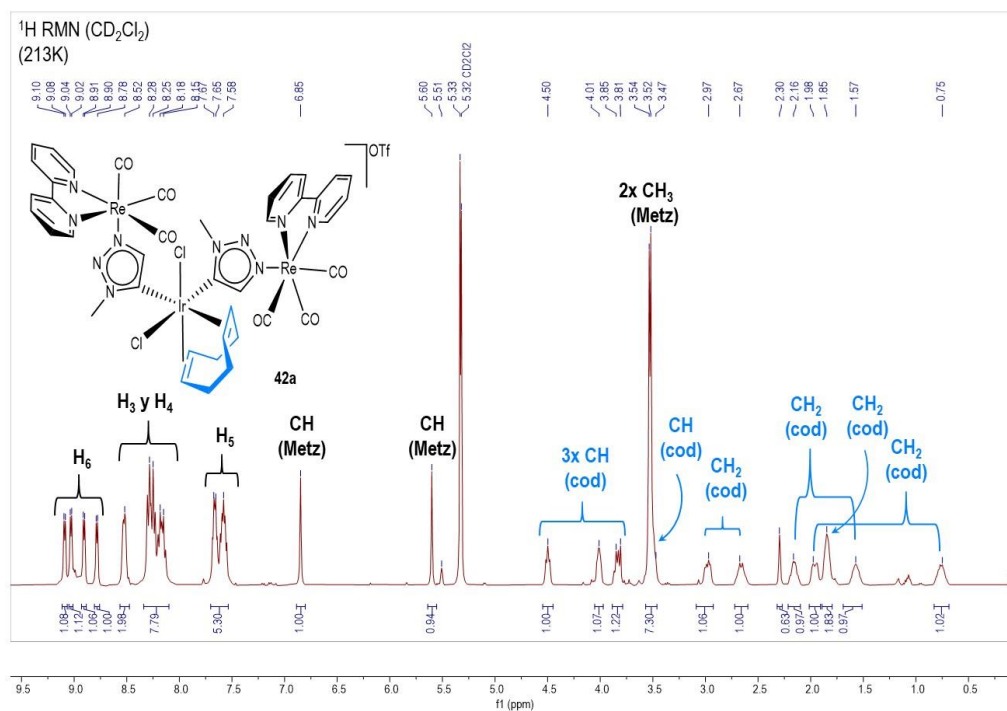


Figura 2.19 Espectro de ¹H RMN, a 213 K en CD₂Cl₂, del compuesto **39**

El espectro de ¹³C RMN del compuesto **39**, en CD₂Cl₂, también refleja claramente la ausencia de simetría en la molécula, observándose, por ejemplo, una señal para cada átomo de carbono del ciclooctadieno, o dos fragmentos *fac*-{Re(bipy)(CO)₃} diferentes (Figura 2.20). Significativamente, se observan dos señales de dos carbonos carbénicos de los ligandos triazolilideno, a 126.2 y 122.3 ppm. Estos desplazamientos químicos son propios de complejos triazolilideno de Ir(III),¹⁰⁴ indicando por tanto que ha tenido lugar una oxidación del metal.

Los espectros de RMN de la evolución del compuesto de molibdeno, **40**, son análogos a los que acabamos de comentar, pudiendo proponerse, por tanto, que se forma el mismo tipo de compuesto.

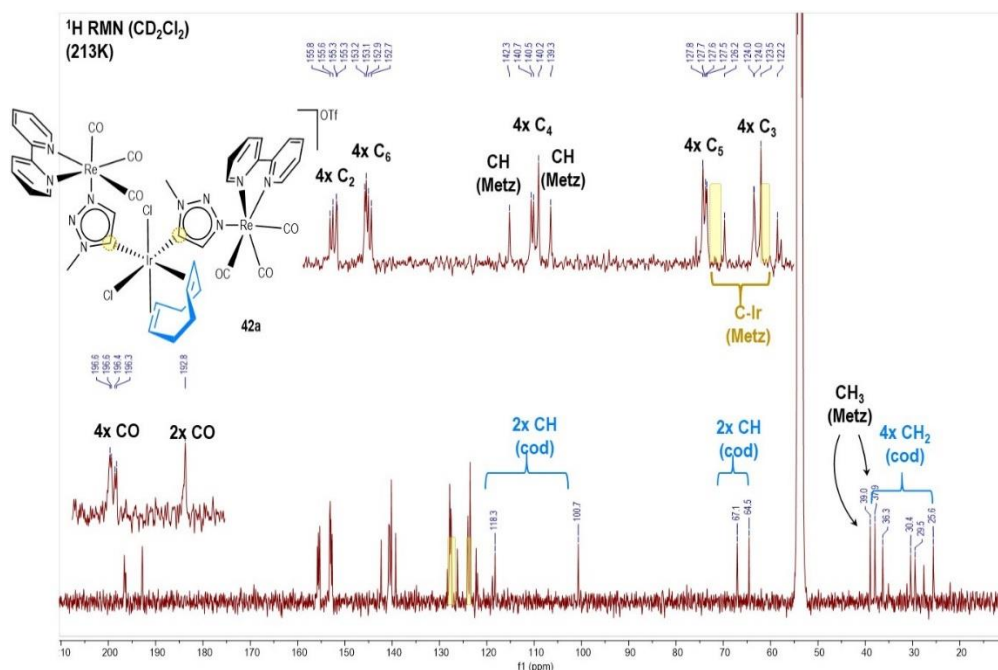
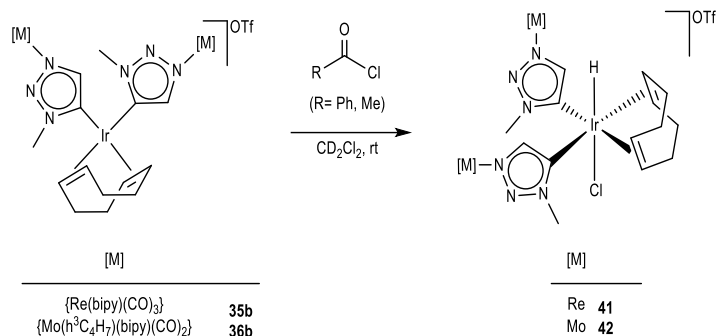


Figura 2.20 Espectro ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 a 213K del compuesto **40**

Si bien no disponemos de más información para proponer la formación de los compuestos **39** y **40**, dado que no fue posible determinar la estructura cristalina de ninguno de los dos, hay que mencionar que se habían descrito previamente procesos de oxidación de M(I) a M(III) en la síntesis de complejos imidazolilideno de rodio e iridio.^{103b} Dado que en nuestro caso los complejos triazolilideno de Ir(I) se habían preparado *in situ* por transmetalación de los derivados de Ag(I), puede proponerse que sea el complejo de plata el que actúa como oxidante además de como agente de transferencia. El empleo del precursor $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ actuaría como fuente de cloruros, si bien no se puede descartar la participación de los disolventes clorados empleados en estos procesos redox.

A continuación, llevamos a cabo la adición de cloruros de acilo a los compuestos de Ir(I) **35b** y **36b**, para intentar así obtener los productos de Ir(III) correspondientes. Sin embargo, la adición de la cantidad estequiométrica de cloruro de benzoilo o cloruro de acetilo a **35b** o **36b**, dio lugar a la formación de los productos resultantes de la adición oxidante formal de HCl, probablemente debido a la presencia de trazas de humedad en el medio de reacción (Esquema 2.9). El empleo de HCl confirmó la formación de estos productos.



Esquema 2.9 Reacción de los biscarbenos de Ir(I), **35b** y **36b** con ácido. Formación de los compuestos **41** y **42**

La difusión lenta de hexano en una disolución concentrada del compuesto **41**, dio lugar a la obtención de cristales de los cuales resultó adecuado para la difracción de rayos X de monocristal, lo que permitió determinar su estructura en estado sólido. La estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **41** se muestra en la Figura 2.21 y en ella se observa cómo el átomo de iridio se encuentra en un entorno de coordinación aproximadamente octaédrico. Un átomo de cloro y un hidruro se coordinan al átomo de iridio en disposición *trans* y dos ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno idénticos (los cuales presentan un fragmento *fac*-{Re(bipy)(CO)₃} en el átomo de nitrógeno N3) y un ligando 1,5-ciclooctadieno con una coordinación $\eta^2:\eta^2$, conformando el plano ecuatorial. Las distancias de enlace Ir-C5, 2.054(6) de Å, y Ir-C25, de 2.051(5) Å, se encuentran dentro del rango de distancias de enlace típicas de enlaces Ir-Ccarbeno para ligandos NHC.^{103a}

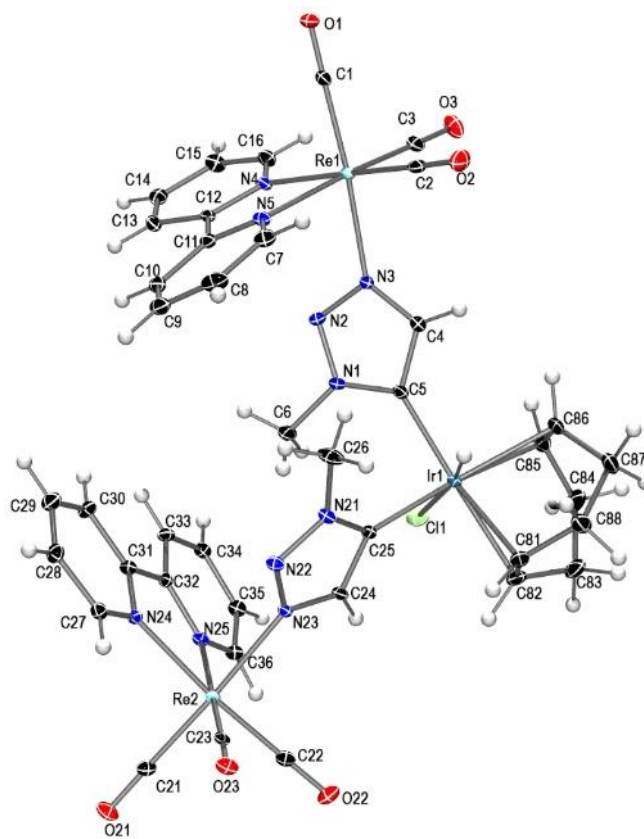


Figura 2.21 Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **41**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C1	1.923(6)	N3-C4	1.353(8)	Ir1-C5	2.054(6)
Re1-C2	1.933(6)	C4-C5	1.405(8)	Ir1-C25	2.051(5)
Re1-C3	1.916(7)	N1-C5	1.374(8)	Ir1-C81	2.253(6)
C1-O1	1.150(7)	N23-N22	1.315(6)	Ir1-C82	2.249(6)
C2-O2	1.143(8)	N21-C25	1.362(7)	Ir1-C86	2.258(6)
C3-O3	1.156(8)	C24-C25	1.384(7)	Ir1-C85	2.247(6)
Re1-N5	2.175(5)	Re2-N23	2.184(4)	C85-C86	1.366(12)
Re1-N4	2.165(5)	Re2-C21	1.923(6)	C86-C87	1.518(11)
Re1-N3	2.185(5)	Re2-C22	1.926(6)	C87-C88	1.547(10)
N3-N2	1.312(7)	Re2-C23	1.927(6)	C88-C81	1.518(10)
N2-N1	1.342(7)	Ir1-CI1	2.529(2)	C81-C82	1.379(11)
		Ir1-H	1.58(2)		
Ángulos de enlace (°)					
Re1-C1-O1	179.2(5)	C21-Re2-N23	175.8(2)	C85-Ir1-C5	92.8(2)
Re1-C2-O2	178.3(6)	N24-Re2-N25	75.12(18)	C86-Ir1-C5	91.8(2)
Re1-C3-O3	178.4(6)	N3-N2-N1	105.7(5)	CI1-Ir1-C85	115.2(2)
C3-Re1-C2	88.2(3)	N1-C5-C4	100.9(5)	CI1-Ir1-C81	80.5(2)
C2-Re1-N4	97.4(2)	C5-C4-N3	109.4(5)	C5-Ir1-C81	166.9(3)
C1-Re1-C3	88.8(2)	N23-N22-N21	105.0(4)	C25-Ir1-C86	166.7(3)
C1-Re1-N3	175.4(2)	N21-C25-C24	101.8(5)	C25-Ir1-C85	156.6(3)
N4-Re1-N5	74.6(2)	C25-C24-N23	109.7(5)	C25-Ir1-C82	87.1(2)
Re2-C21-O21	178.5(5)	C5-Ir1-CI1	88.2(2)	C25-Ir1-C81	93.4(2)
Re2-C22-O22	178.4(5)	C25-Ir1-CI1	87.72(16)	C82-Ir1-C86	93.7(3)
Re2-C23-O23	179.3(6)	C5-Ir1-C25	92.8(2)	C85-Ir1-C86	35.3(3)
C21-Re2-C23	88.9(3)	C5-Ir1-C82	156.5(3)	C85-Ir1-C82	78.8(2)

Tabla 2.8 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace del compuesto **41**

Los nuevos compuestos de Ir(III), **41** y **42**, constituyen dos de los pocos ejemplos de complejos hidruro metálicos con ligandos carbeno N-heterocíclicos al tratarse, en general, de especies muy inestables.^{103a}

Los espectros de ¹H RMN, en CD₂Cl₂, de los compuestos **41** y **42** muestran claramente la existencia de un plano de simetría que hace a los dos fragmentos N-metalato-1,2,3-triazol-5-ilideno

equivalentes. Se observan también las señales características de un ligando $\eta^2:\eta^2$ -1,5-octadieno simétrico y, muy significativamente, a -16.3 ppm en el caso del complejo de renio, y a -16.4 ppm para el molibdeno, se observa la señal correspondiente al ligando hidruro. En la Figura 2.22 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 del complejo de renio, **41**.

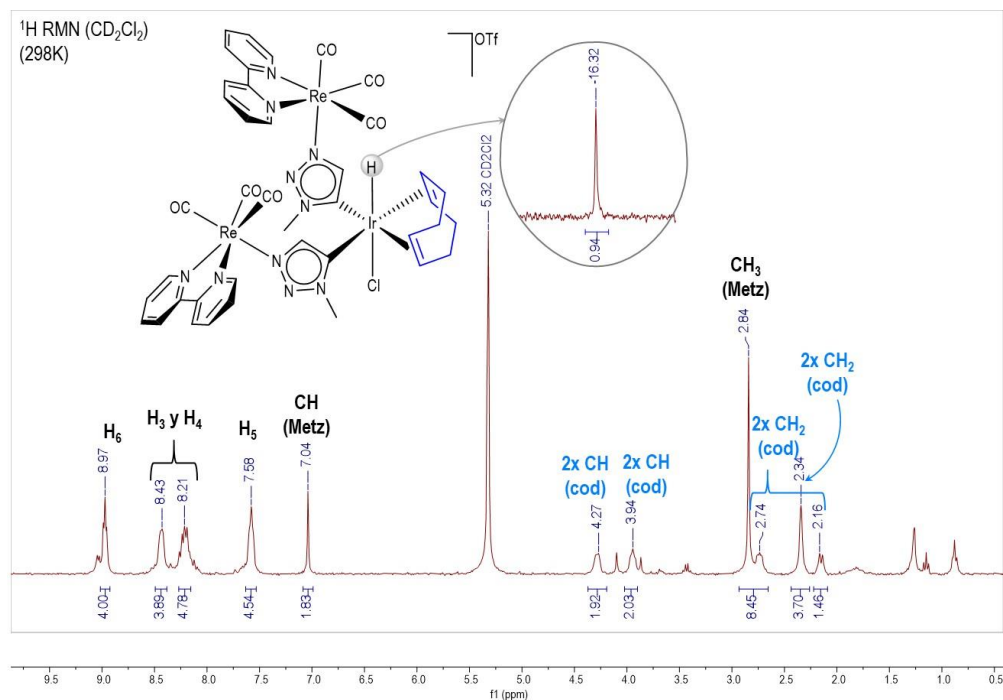
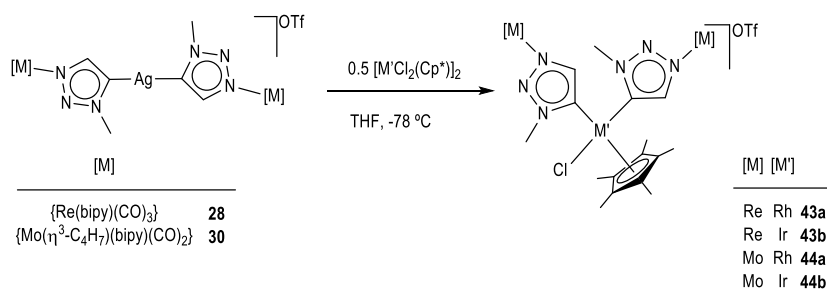


Figura 2.22 Espectro de ^1H RMN del compuesto **41** en CD_2Cl_2

Los espectros de ^{13}C RMN de los compuestos **41** y **42** son coherentes con la geometría propuesta, siendo la señal más característica la correspondiente al carbono carbénico unido al átomo de Ir(III), a 133.7 ppm para el complejo de renio (**41**), y a 133.0 ppm en el caso del derivado de molibdeno (**42**).

Continuando con el estudio de las reacciones de transmetalación empleando los bis(triazolilidenos) de Ag(I), **28** y **30**, se llevó a cabo la reacción con complejos de Rh e Ir(III). La adición de la cantidad equimolar de $[\text{M}'\text{Cl}_2\text{Cp}^*]_2$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, pentametilciclopentadienilo; $\text{M}' = \text{Rh}, \text{Ir}$) a una disolución de los complejos bis(triazolilideno) de Ag (**28** o **30**), en THF y a baja temperatura, dio lugar, al cabo de media hora, a la formación de los nuevos complejos bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) N-metalados de Rh(III) e Ir(III) (ver Esquema 2.10).



Esquema 2.10 Reacción de transmetalación con $[Cp^*M'Cl_2]_2$ ($M' = Rh, Ir$). Obtención de los compuestos **43a,b-44a,b**

Las estructuras en estado sólido de los compuestos mixtos Re-Rh (**43a**) y Mo-Ir (**44b**) se determinaron mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.23 se muestra una representación gráfica de los complejos metálicos catiónicos, observando en ambos casos una geometría de banqueta de piano de tres patas, típica para este tipo de compuestos. Ambas estructuras muestran cómo el átomo de Rh o Ir presentan dos ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno N-metalados (con el fragmento *fac*-{Re(bipy)(CO)₃} en el caso de **43a**, y *cis*-{Mo(bipy)(CO)₂} en el caso de **44b**), un ligando cloruro y un ligando Cp*.

Las distancias de enlace Rh-C5, de 2.009(5) Å, y Rh-C25, de (2.041(6) Å, son

Las distancias de enlace Ir-C5 y Ir-C25, de 2.044(4) y 2.021(4) Å, respectivamente,

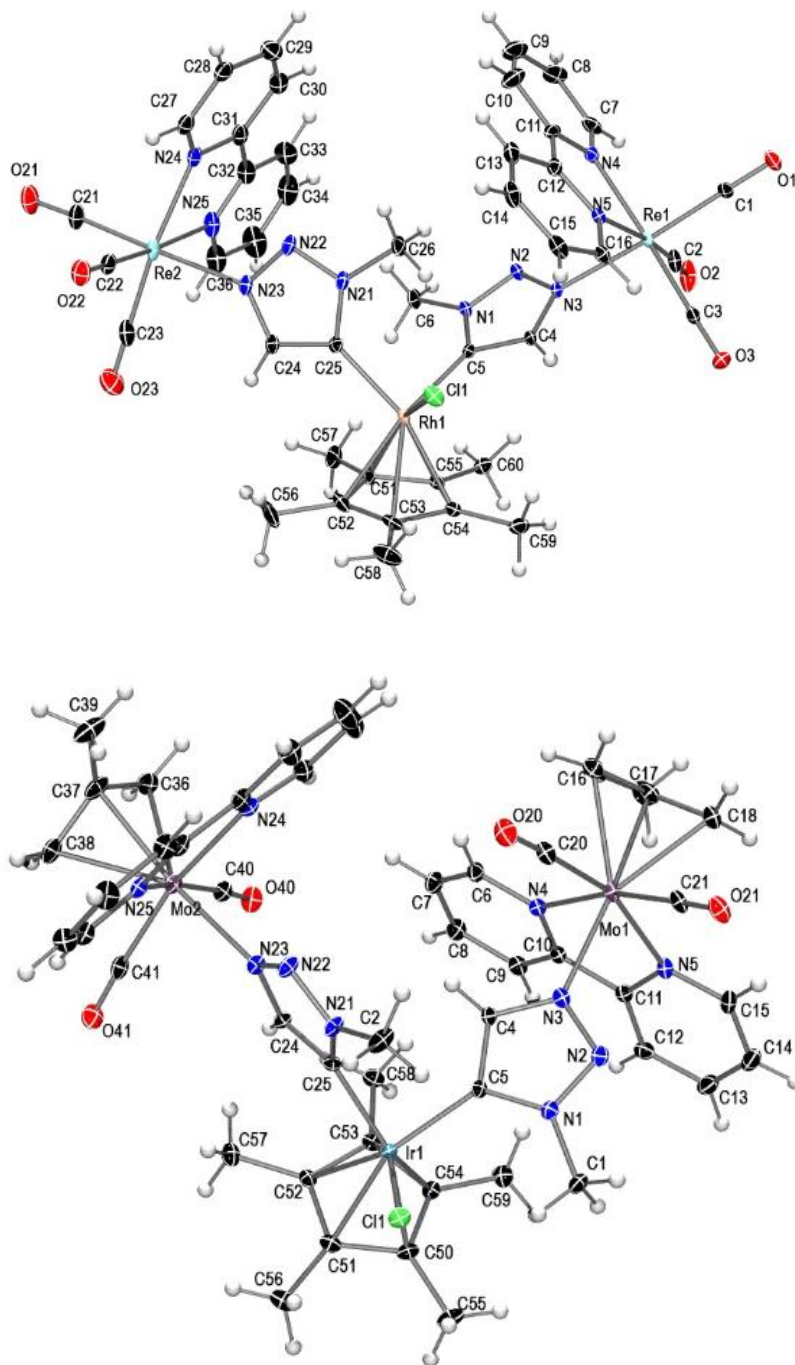


Figura 2.23 Estructuras de rayos X de los cationes presentes en los complejos **43a** y **44b**

Distancias de enlace (Å)					
Re1-C1	1.929(6)	N1-C5	1.368(7)	Rh1-C25	2.041(6)
Re1-C2	1.924(7)	N1-C6	1.456(7)	Rh1-C5	2.009(5)
Re1-C3	1.922(6)	Re2-C21	1.916(7)	Rh1-Ci1	2.4151(15)
C1-O1	1.153(7)	Re2-C22	1.917(7)	Rh1-C54	2.249(6)
C2-O2	1.153(8)	Re2-C23	1.924(9)	Rh1-C51	2.182(6)
C3-O3	1.153(8)	C21-O21	1.159(8)	Rh1-C55	2.180(6)
Re1-N3	2.181(4)	C22-O22	1.157(8)	Rh1-C52	2.198(6)
Re1-N4	2.168(5)	C23-O23	1.15(1)	Rh1-C53	2.244(6)
Re1-N5	2.167(5)	Re2-N23	2.182(5)	C51-C56	1.504(8)
N3-N2	1.322(6)	N23-N22	1.320(7)	C53-C58	1.49(1)
N2-N1	1.350(6)	N22-N21	1.341(7)	C53-C54	1.40(1)
N3-C4	1.352(7)	N23-C24	1.360(8)	C51-C52	1.432(8)
C4-C5	1.387(7)	N21-C26	1.458(8)	C52-C53	1.446(9)
Ángulos de enlace (°)					
Re1-C1-O1	178.5(6)	Re2-C21-O21	177.1(8)	C5-Rh1-C25	89.1(2)
Re1-C2-O2	176.0(7)	Re2-C22-O22	179.3(7)	C5-Rh1-Ci1	89.80(15)
Re1-C3-O3	178.6(6)	Re2-C23-O23	179.2(8)	C25-Rh1-Ci1	90.7(2)
N4-Re1-N5	75.01(19)	N24-Re2-N25	74.9(2)	C55-Rh1-Ci1	153.03(18)
C3-Re1-C2	87.6(3)	C23-Re2-C22	88.5(3)	C52-Rh1-Ci1	97.83(17)
C1-Re1-N3	176.1(2)	C21-Re2-N23	175.9(3)	C25-Rh1-C55	113.4(2)
N3-N2-N1	104.9(4)	N23-N22-N21	105.3(5)	C5-Rh1-C53	141.7(2)
N2-N3-C4	110.2(4)	N22-N23-C24	109.5(5)	C51-C55-C54	106.6(5)
N2-N1-C5	113.6(4)	N22-N21-C25	114.3(5)	C52-C51-C55	108.4(5)
N1-C5-C4	101.7(4)	N21-C25-C24	100.7(5)	C51-C52-C53	107.3(5)
N3-C4-C5	109.6(5)	N23-C24-C25	110.2(5)	C59-C53-C54	125.5(7)

Tabla 2.9 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **43a**

Distancias de enlace (Å)					
Mo1-C20	1.975(5)	N1-C5	1.371(5)	N21-C25	1.370(6)
Mo1-C21	1.966(5)	N1-C1	1.458(6)	N21-C2	1.456(6)
C20-O20	1.150(7)	Mo2-C40	1.965(5)	Ir1-C5	2.044(4)
C21-O21	1.161(6)	Mo2-C41	1.945(5)	Ir1-C25	2.021(4)
Mo1-C16	2.316(5)	C40-O40	1.163(6)	Ir1-Ci1	2.4407(11)
Mo1-C17	2.252(5)	C41-O41	1.163(6)	Ir1-C54	2.217(4)

Mo1-C18	2.317(5)	Mo2-C36	2.336(5)	Ir1-C52	2.241(4)
Mo1-N4	2.224(4)	Mo2-C37	2.261(5)	Ir1-C53	2.148(4)
Mo1-N5	2.219(4)	Mo2-C38	2.337(5)	Ir1-C51	2.245(5)
Mo1-N3	2.207(4)	Mo2-N23	2.202(4)	C53-C58	1.491(6)
N3-N2	1.327(5)	N23-N22	1.326(6)	C54-C59	1.496(7)
N2-N1	1.345(5)	N22-N21	1.354(6)	C51-C52	1.409(7)
N3-C4	1.352(5)	N23-C24	1.355(6)	C52-C53	1.456(6)
C4-C5	1.391(6)	C24-C25	1.387(6)	C53-C54	1.450(6)
Ángulos de enlace (°)					
Mo1-C21-O21	175.9(4)	C41-Mo2-N23	89.4(2)	C5-Ir1-C25	84.92(17)
Mo1-C20-O20	176.4(4)	N3-N2-N1	104.9(4)	C5-Ir1-C11	94.94(12)
C21-Mo2-C20	80.9(2)	N2-N3-C4	109.4(4)	C25-Ir1-C11	94.17(12)
N4-Mo1-N5	73.62(15)	N2-N1-C5	114.7(4)	C54-Ir1-C11	125.26(12)
N4-Mo1-N3	81.66(14)	N3-C4-C5	110.8(4)	C52-Ir1-C11	123.96(12)
C21-Mo1-N3	85.5(2)	N1-C5-C4	100.3(4)	C5-Ir1-C53	103.33(17)
Mo2-C40-O40	176.7(5)	N23-N22-N21	105.3(4)	C25-Ir1-C54	91.74(17)
Mo2-C41-O41	178.1(5)	N22-N23-C24	109.5(4)	Cl1-Ir1-C50	93.12(12)
C40-Mo2-C41	81.4(2)	N22-N21-C25	113.5(4)	C52-C51-C50	109.0(4)
N24-Mo2-N25	72.89(14)	N21-C25-C24	101.5(4)	C53-C54-C50	108.2(4)
N24-Mo2-N23	80.10(14)	N23-C24-C25	110.2(4)	C51-C52-C53	107.8(4)

Tabla 2.10 Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **44b**

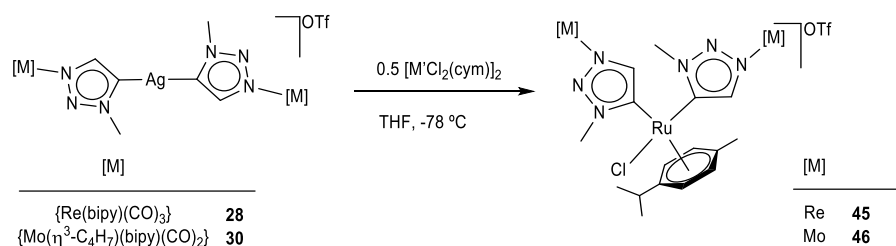
Los espectros de ^1H RMN en CD_2Cl_2 son consistentes con las estructuras encontradas en estado sólido, mostrando la presencia de un ligando Cp^* (un singulete, en torno a 1.25 ppm en los cuatro complejos que integran por quince átomos de hidrógeno) para dos fragmentos N-metalatriazolilideno. Cabe destacar que, a diferencia de los compuestos bis(triazolilideno) simétricos ya descritos en este Capítulo, en estas especies existe una leve pérdida de simetría que se ve reflejada en los espectros de RMN en disolución, y que atribuimos a una rotación impedida de los ligandos triazolilideno N-metalados debido a impedimentos estéricos.

En los espectros de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 , las señales de los carbonos carbénicos de los complejos de Ir(III), **43a,b** y **44a,b**, se observan a unos desplazamientos químicos a campos más altos que los complejos triazolilideno de Ir(III) que se recogen en la bibliografía,^{105,106} a 133.4 y 132.5 ppm, respectivamente. Asimismo, para los complejos de Rh(III), **43a** y **44a**, la señal correspondiente a los

carbonos carbénicos se observa a 149.2 ppm ($J_{C-Rh} = 48.2$ Hz) para el complejo con Mo, y a 150.2 ppm ($J_{C-Rh} = 48.8$ Hz) para el de Re, siendo también desplazamientos químicos considerablemente más bajos que los de otros complejos análogos previamente publicados.^{105a} Todo ello permite proponer, una vez más, la gran capacidad dadora que presentan los nuevos ligandos N-metala-1,2,3-triazol-5-ilideno. Al igual que ocurría con los complejos de Rh e Ir(I), en la reacción de transmetalación no hay evidencias de la formación de las especies neutras con solo un ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno $[M^+ClCp^*(NHC)]$.

Existen pocos complejos de Ir(III) con ligandos triazolilideno monodentados, ya que la mayoría de los que se conocen contienen ligandos carbeno quelato.^{100b,105} Estos se debe, por un lado, a que el empleo de los sustituyentes adecuados en el anillo de triazol permite la incorporación de determinados ligandos a la esfera de coordinación del metal, como grupo piridilo, por ejemplo; y por otro lado, es una consecuencia de la gran capacidad que tienen los complejos triazolilideno de Ir(III) para activar enlaces,¹⁰⁷ promoviendo la formación de quelatos. En nuestro caso, no es posible la activación de sustituyentes en el anillo de triazol, y los productos **43b** y **44b**, son los primeros ejemplos de complejos de Ir(III) que contienen dos ligandos triazolilideno monodentados.

Finalmente, se llevó a cabo la reacción de transmetalación con el complejo $[RuCl_2(cym)]_2$ (cym= *p*-cimeno, 4-isopropiltolueno) que, en THF y a baja temperatura, dio lugar a formación de los complejos biscarbeno de Ru(II), **45** y **46** (Esquema 2.11).

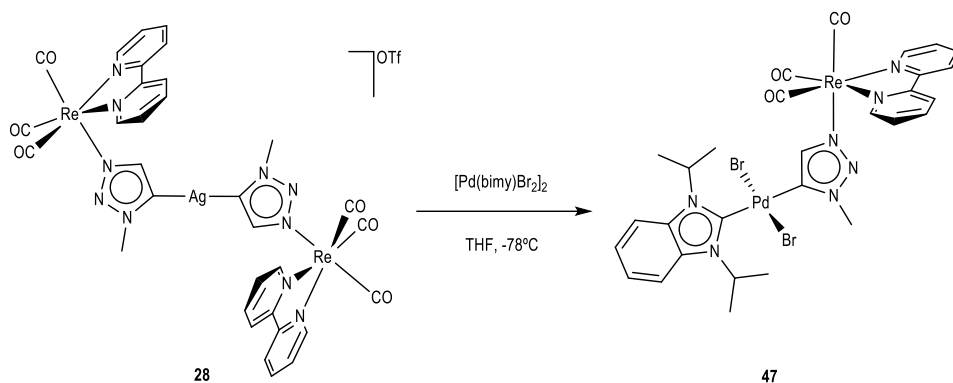


Esquema 2.11 Reacción de transmetalación de los MICs de Ag **28** o **30** con $[RuCl_2(cym)]_2$

La integración de las señales en el espectro de 1H RMN de los compuestos **45** o **46** en CD_2Cl_2 muestra inequívocamente la presencia de dos fragmentos triazolilideno metálicos por un ligando *p*-cimeno, confirmando la naturaleza de bis(carbeno) de los nuevos productos formados.

En los espectros de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 , la señal correspondiente al carbono C5 del triazol a 153.6 y 152.7 ppm, para **45** y **46**, respectivamente, se encuentra en campo significativamente más alto que los publicados para otros complejos 1,2,3-triazol-5-ilideno monodentados de de Ru(II), cuyas señales carbónicas aparecen entre 160 y 166 ppm.^{106e,108}

Para estudiar más las propiedades electrónicas de estos nuevos 1,2,3-triazol-5-ilidenos N-metalados se llevó a cabo la reacción de transmetalación con el compuesto $[\text{Pd}(\text{bimy})\text{Br}_2]_2$ (bimy= 1,3-diisopropilbencimidazolín-2-ilideno) usando la especie biscarbénica de Ag(I) (**30**). Así, llevando a cabo la reacción a THF y a baja temperatura, se obtuvo así el compuesto **47** (Esquema 2.12).



Esquema 2.12 Reacción del compuesto $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**30**) con $[\text{Pd}(\text{bimy})\text{Br}_2]_2$

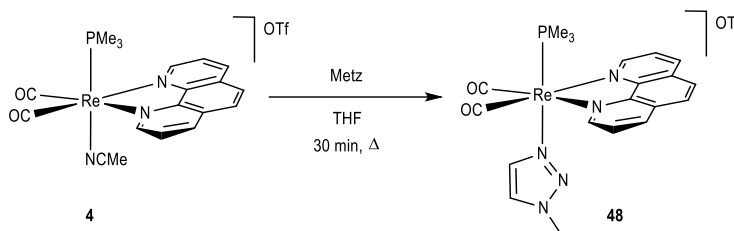
El compuesto **51** mostró una gran inestabilidad por lo que su caracterización en disolución se llevó a cabo a 213K. El espectro de ^1H RMN, en CD_2Cl_2 , muestra cómo se ha producido la reacción de transmetalación y se observan las señales de un ligando bipy simétrico, las señales del grupo CH y CH_3 del ligando Metz y, además, se observan las señales del nuevo fragmento $\{\text{Pd}(\text{bimy})\text{Br}_2\}$ que se encuentra unido a través del átomo de paladio al carbono carbénico del triazol.

El método desarrollado por Huynh emplea el sintón *trans*- $[\text{Pd}(\text{bimy})\text{Br}_2]$ para coordinarlo a una amplia variedad de ligandos NHC. La fuerza dadora del carbeno se evalúa mediante la influencia *trans* del ligando carbénico, con respecto al ligando bimy, que queda reflejada en el desplazamiento químico del carbono carbénico del ligando bimy en el espectro de ^{13}C RMN.¹⁰⁹

2.4 Síntesis del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf (**48**)

Con el estudio de la reactividad del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) frente a una base fuerte en presencia de fragmentos metálicos hemos podido comprobar que la presencia del fragmento de renio como sustituyente en el átomo de nitrógeno N3 del triazol, da lugar a la formación de ligandos 1,2,3-triazol-5-ilidenos mesoiónicos N-metalados que exhiben una gran capacidad para donar densidad electrónica. Considerando estos resultados, nos planteamos ahora sí la sustitución del fragmento metálico unido al N3, por uno mucho más rico en densidad electrónica, ejercerá un incremento en la capacidad dadora del ligando mesoiónico, generado una vez se haya producido la desprotonación de uno de los grupos CH del triazol. Por tanto, decidimos sustituir el fragmento *fac*-{Re(bipy)(CO)₃} por el *cis*-{Re(CO)₂(phen)(PMe₃)}, siendo este último mucho más rico en densidad electrónica como consecuencia de la sustitución de un ligando CO por uno mucho más σ -dador como lo es el ligando PMe₃, preparando así el compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf (**48**).

La síntesis del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf (**52**) se llevó a cabo mediante la reacción de un ligero exceso de Metz y el compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(NCMe)(phen)(PMe₃)]OTf (**4**), en THF y a reflujo durante media hora (Esquema 2.22). El seguimiento de la reacción por espectroscopia de infrarrojo muestra una disminución de la frecuencia de las bandas de tensión ν_{CO} causada por sustitución del ligando acetonitrilo por un ligando mucho más σ -dador como lo es el ligando Metz (la variación en THF es de XX, XX cm⁻¹, en **4**, a 1928, 1855 cm⁻¹, en **48**).



Esquema 2.13 Síntesis del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf (**48**)

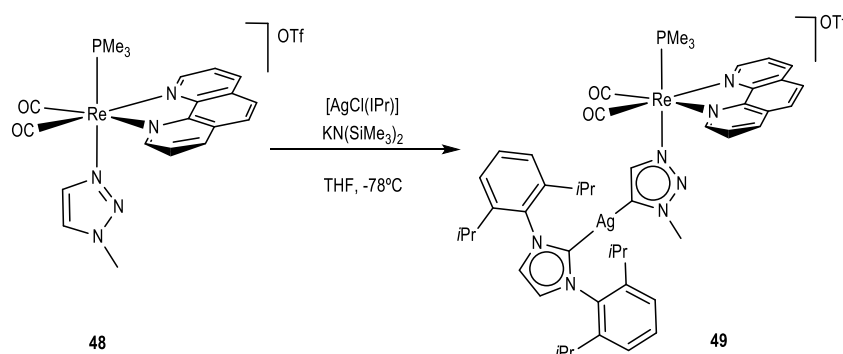
El espectro de ¹H RMN del compuesto **48** en CD₂Cl₂ muestra la formación de un producto con una geometría C_s, propuesta en el Esquema 2.22, observándose cuatro señales que integran por dos átomos de hidrógeno cada una y que corresponden al ligando fenantrolina simétrico. Además, se observan las señales que indican incorporación del ligando Metz al fragmento {Re(CO)₂(phen)(PMe₃)},

a 7.71 y 7.55 ppm, correspondientes a los grupos CH del anillo de triazol y a 3.61 el singulete que integra por tres hidrógenos del grupo Me del mismo. A 1.11 ppm se observa la señal del ligando PMe_3 , siendo esta un doblete por acoplamiento con ^{31}P ($J = 9.1$ Hz).

El espectro de ^{31}P RMN en CD_2Cl_2 muestra una única señal -21.3 ppm y el espectro de ^{13}C RMN es consistente con la geometría propuesta, observándose el patrón de señales de un ligando phen simétrico, una señal para los dos ligandos carbonilo, y las correspondientes al ligando Metz y PMe_3 , siendo esta última de igual como que en ^1H , un doblete por acoplamiento con ^{31}P .

2.5 Reactividad del compuesto *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Metz})(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**48**) frente a una base fuerte en presencia de fragmentos metálicos.

La adición de un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a una disolución del compuesto *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Metz})(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**48**) y $[\text{AgCl}(\text{iPr})]$ en THF, a baja temperatura y en ausencia de luz, dio lugar de manera inmediata a un cambio en el color de la disolución, de naranja a marrón. El espectro de IR mostró el cambio en el valor de la frecuencia de las bandas ν_{CO} , observándose una disminución de estas, pasando de 1928, 1855 cm^{-1} , en **48**, a 1924, 1851 cm^{-1} , en el nuevo producto, **49** (Esquema 3.23).



Esquema 2.14 Reacción de desprotonación del compuesto *cis,trans*- $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{Metz})(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$ (**48**) en presencia de $[\text{AgCl}(\text{iPr})]$

El espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 confirma que la desprotonación de uno de los grupos CH del anillo del triazol del compuesto precursor **49**, observándose tan solo un singulete que corresponde al CH restante. En la región aromática se observa, además, las señales de una fenantrolina simétrica y

la incorporación del ligando IPr a la molécula se evidencia en el espectro con las señales aromáticas correspondientes a los dos grupos CH del anillo de imidazol y los CH de los grupos arilo. Además, se observa en regiones alifáticas un multiplete, que integra por cuatro átomos de hidrógeno, correspondiente a los CH de los grupos isopropilo. Junto a esta señal se observan las señales de los metilos del ligando IPr y del ligando Metz, además del doblete asignado al ligando PMe_3 .

El espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 , del compuesto **49**, refleja la simetría que presenta la molécula y destaca como señales más significativas, las correspondientes a los carbonos carbénicos, siendo, al igual que ya se observó en los compuestos con este ligando con los fragmentos $\text{fac}\{-\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\}$ (**32**) o $\text{cis}\{-\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{bipy})(\text{CO})_2\}$ (**33a,b**), ambos carbonos de distinta naturaleza. La señal correspondiente al carbeno imidazol-2-ilideno se observa a 183.0 ppm, mientras que a 152.8 ppm está la señal del carbeno por el que se une el átomo de plata al anillo de triazol, a campo más alto, coherente con un 1,2,3-triazol-5-ilideno.

Cabe destacar que, si comparamos los valores de desplazamiento químico de los carbonos carbénicos de los ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno N-metalados descritos en esta Memoria, con diferentes fragmentos metálicos, la señal del carbeno del compuesto **49** es la que se observa a un campo ligeramente más alto que el resto de ejemplos (ver Figura 2.25).

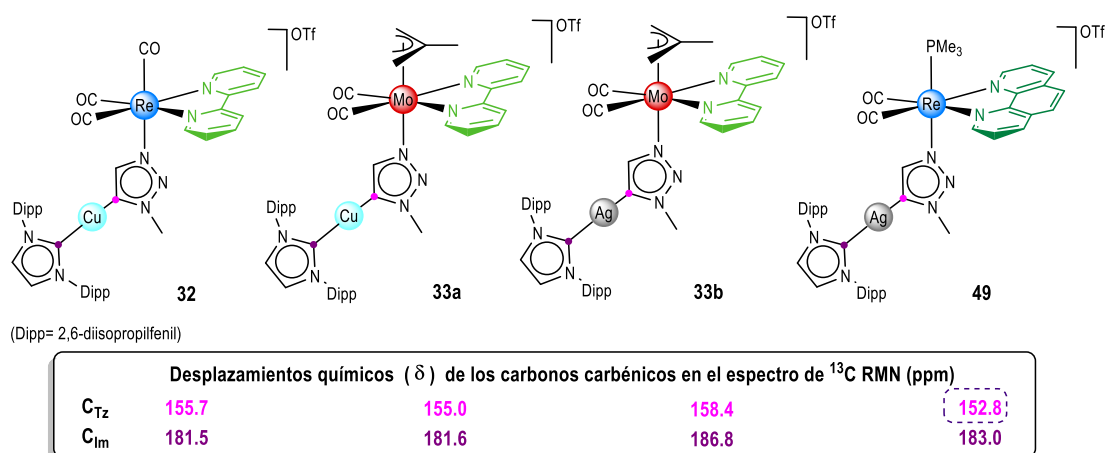
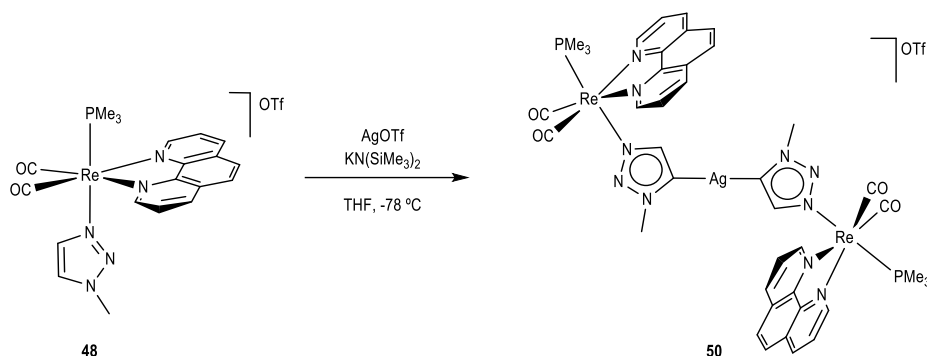


Figura 2.24 Valores de los desplazamientos químicos (δ , ppm) de los carbonos carbénicos presentes en los complejos de $\text{Cu}(\text{I})$ o $\text{Ag}(\text{I})$ con ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno N-metalados y con ligandos IPr

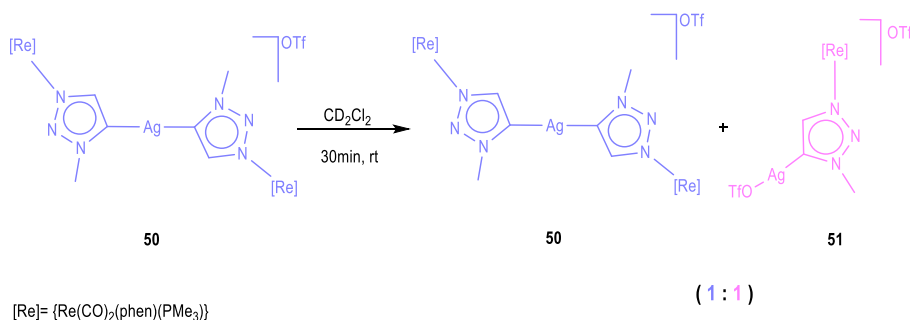
El empleo de un fragmento más rico electrónicamente como sustituyente en el átomo de nitrógeno N3 del triazol incrementa el carácter σ -dador del ligando mesoiónico.

La reacción de desprotonación del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf (**48**) en presencia de AgOTf, a baja temperatura y protegida de la luz, dio lugar a la formación inmediata del producto bis(1,2,3-triazol-5-ilideno) de Ag(I) (**50**) (Esquema 2.15).



Esquema 2.15 Reacción del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf (**48**) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de AgOTf

A consecuencia de la gran inestabilidad que exhibió la especie generada, la caracterización pura del producto no pudo llevarse a cabo ya que este evolucionó rápidamente dando lugar a la formación del compuesto **51** (ver Esquema 2.16). El seguimiento por espectroscopia de RMN de la evolución del compuesto **50** en CD₂Cl₂ mostró, al cabo de treinta minutos a temperatura ambiente, la mezcla de los compuestos **50** y **51** en una proporción 1:1. Al cabo de una hora, el compuesto **51** es el único producto de reacción.



Esquema 2.16 Evolución del compuesto [Ag(MetzNHC^{Re}(PMe₃)₂)]OTf (**50**) en disolución (CD₂Cl₂)

Los compuestos obtenidos en esta reacción son análogos a los observados en la reacción del desprotonación del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) en presencia de AgOTf y, de igual modo, el espectro de ¹H RMN de la mezcla muestra dos compuestos que presentan un patrón de señales semejante entre ellos. Así, para cada especie se observa las señales de un ligando fenantrolina simétrico, la señal del ligando trimetilfosfano, siendo un doblete por acoplamiento con ³¹P, y los singuletes correspondientes al grupo metilo y el grupo CH, que no ha sido desprotonado, del ligando Metz (ver Figura 2.26).

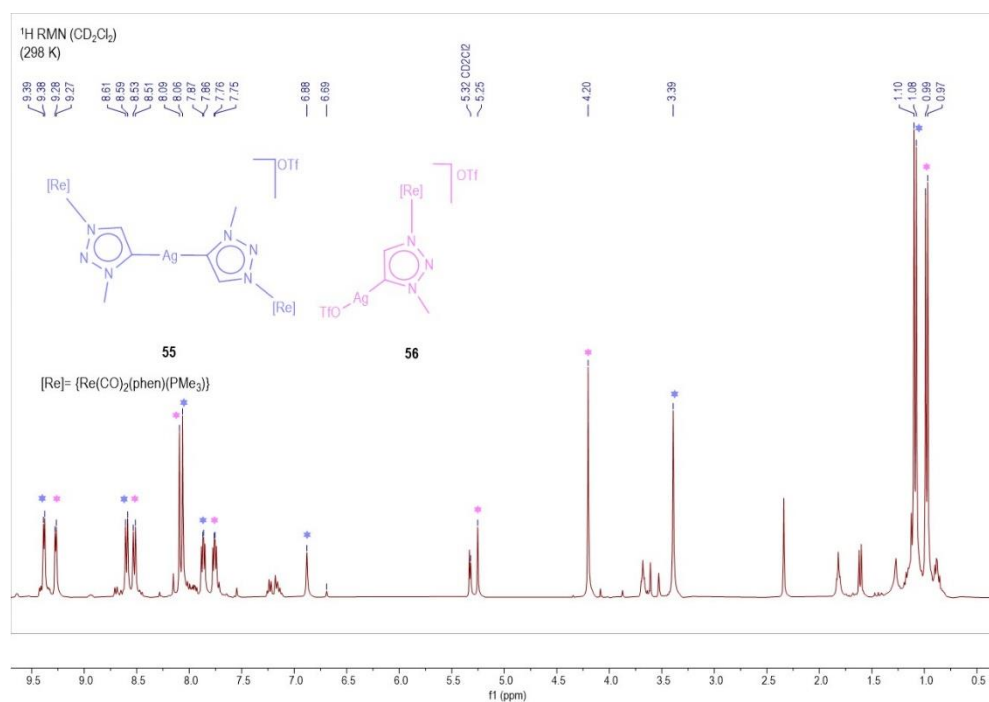


Figura 2.25 Espectro ¹H RMN a 298K en CD₂Cl₂ de la evolución del compuesto **50** al cabo treinta minutos a temperatura ambiente

Se llevó a cabo la caracterización de la mezcla a 213 K pero desafortunadamente no se observó la señal del carbono carbénico del compuesto **50**, siendo el principal motivo la gran inestabilidad que le confiere ya que a esa temperatura también se observó evidencias de su evolución aumento así la proporción del compuesto **51**. Al cabo de una hora a temperatura ambiente, el compuesto **51** se observa como producto mayoritario de la reacción, que se caracterizó a 298 K. El espectro de ¹³C RMN de **51** en CD₂Cl₂, muestran las señales de una phen simétrica, la del ligando PMe₃, las del grupo CH y CH₃

del ligando Metz y, como señal más relevante, la correspondiente al carbono carbénico del ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno, observándose a 156.1 ppm.

Al igual que se observó con el complejo análogo en el que el compuesto de Ag presenta el fragmento *fac*-{Re(bipy)(CO)₃} (**28**), con la información de ¹H RMN, no es posible afirmar con exactitud qué especie carbénica se ha formado. En este caso, además, se observó una evolución mucho más rápida y temprana de esta especie que dio lugar a una nueva junto con la formación de trazas del compuesto de partida *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf.

PARTE EXPERIMENTAL

ASPECTOS GENERALES

Condiciones generales de reacción.

Todas las reacciones que se describen en este apartado han sido efectuadas en atmósfera de argón, empleando matraces de Schlenk, líneas de vacío convencionales y agitación magnética. Todas las filtraciones se han llevado a cabo en atmósfera de argón, empleando tierra de diatomeas y gel de sílice 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 argón. El diclorometano y el acetonitrilo han sido destilados sobre CaH₂, el tetrahidrofurano y el éter dietílico sobre Na/benzofenona y el hexano y tolueno sobre Na. La destilación de los disolventes se ha llevado a cabo, en todos los casos, bajo atmósfera de argón. El diclorometano empleado en la preparación de disoluciones de HOTf y MeOTf se agitó previamente durante al menos doce horas con Ca₂CO₃ protegido de la luz. El MeI usado ha sido previamente pasado por alúmina para su purificación. Todos los reactivos han sido obtenidos de fuentes comerciales, excepto los compuestos de partida *fac*-[Re(CO)₃(N-N)(OTf)] (N-N= bipy, phen), *cis*-[Mo(η³C₄H₇)Cl(CO)₂(MeCN)₂], *cis*-[Mo(η³C₄H₇)(bipy)Cl(CO)₂], los ligandos N-MesIm, PMP, PMP-Ph, 1-Me-1,2,3-Tz y los complejos metálicos [Pd(η³-C₃H₅)(μ-Cl)], [AuCl(THT)], [AuCl(PPh₃)], SMe₂CuCl, [CuCl(IPr)], [AgCl(IPr)], [MCp*Cl]₂ (M= Rh, Ir), [RuCl₂(cym)₂] y [Pd(bimy)Br₂], que se han preparado de acuerdo con los métodos bibliográficos descritos.

Técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos.

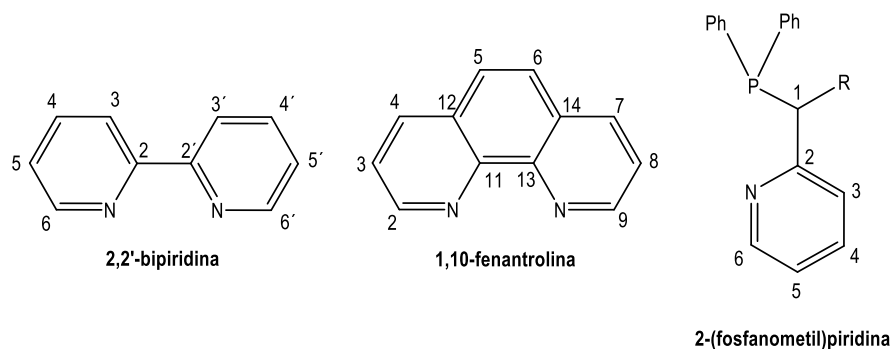
Espectroscopia de infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo han sido obtenidos en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR con una resolución de 2 cm⁻¹, empleando celdas de CaF₂ 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, ¹³C{¹H}, ³¹P{¹H} y los espectros DEPT-135, ¹H¹H COSY, ¹H¹³C HSQC ¹H¹³C HMBC, ¹H¹H NOESY, ¹H DOSY y NOE selectivo han sido realizados en espectrómetros Bruker AV-400 y Bruker AV-300. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal de deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. El disolvente empleado ha sido CD₂Cl₂ previamente desoxigenado y guardado protegido de la luz en tubos

Young sobre tamices moleculares de 4 Å y Na₂CO₄. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), tomando como referencia TMS (¹H y ¹³C), y una disolución acuosa de H₃PO₄ al 85% (³¹P). Las constantes de acoplamiento (*J*) se dan entre paréntesis, expresadas en hertzios (Hz). Los espectros de ¹³C y ³¹P se obtuvieron con desacoplamiento total de protón y se expresan como ¹³C{¹H} y ³¹P{¹H} RMN. Las notaciones empleadas para la asignación de señales en los espectros de ¹H y ¹³C RMN de los ligandos bipy, phen y PMP han sido:



Análisis elemental.

El análisis elemental (C, H, N) de los compuestos incluidos en esta Memoria ha sido realizado por la Unidad de Caracterización de Materiales-Análisis Elemental del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico a la Investigación (CACTI) de la Universidad de Vigo, empleando un analizador elemental Carlo Erba 1108.

Estudio 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 para los compuestos **9a**, **10b**, **11a**, **11b**, **12a**, **12b**, **13**, **16a**, **19**, **26**, **28**, y las restantes, **8b**, **31**, **34**, **37a**, **37b**, **41**, **43a**, **44b** fue realizada en la Unidad de Raio X de la Universidad de Santiago de Compostela. La resolución de las estructuras ha sido llevada a cabo por la Dra. Lucía Riera (CSIC-Universidad de Oviedo) excepto la correspondiente al compuesto **5**, que fue resuelta por el Dr. Antonio Llamas (Universidad de Santiago de Compostela). Las representaciones gráficas de las estructuras cristalinas presentadas en esta Memoria se han realizado con el programa ORTEP, mostrando los elipsoides a un nivel de probabilidad del 30 %. Los datos cristalográficos se recogen en las tablas del Apéndice.

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 1.**Síntesis de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(PMe₃)]OTf (1)**

A una disolución de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)] (210 mg, 0.36 mmol) en CH₂Cl₂ (25 mL), se le añade PMe₃ (38 µL, 0.43 mmol) y se deja con agitación a temperatura ambiente durante ocho horas. El disolvente se evapora a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL y la adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de un sólido amarillo que se lava con hexano (20 mL), éter dietílico (20 mL), y se seca a vacío.

Rendimiento 220 mg (93 %)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2038, 1952 y 1923 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.98 (d (*J* = 5.4 Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.75 (d, (*J* = 8.2 Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.32 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.72 (m, 2H, H_{5,5'}), 1.13 (d (²*J*_{HP} = 9.0 Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -27.8

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 195.0 (d (²*J*_{CP} = 7.5 Hz), 2CO), 188.4 (d (²*J*_{CP} = 59.9 Hz), CO), 156.0 (C_{2,2'}), 153.6 (C_{6,6'}), 141.4 (C_{4,4'}), 129.0 (C_{5,5'}), 126.1 (C_{3,3'}), 13.9 (d (*J*_{CP} = 31.9 Hz), PMe₃)

Síntesis de *fac*-[Re(CO)₃(phen)(PMe₃)]OTf (2)

El compuesto *fac*-[Re(CO)₃(phen)(PMe₃)]OTf se prepara análogamente a como se ha descrito la síntesis del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(PMe₃)]OTf (1), partiendo de *fac*-[Re(CO)₃(phen)(OTf)] (200 mg, 0.33 mmol) y PMe₃ (35 µL, 0.40 mmol). El compuesto *fac*-[Re(CO)₃(phen)(PMe₃)]OTf (2) se obtiene como un sólido amarillo.

Rendimiento 210 mg (95 %)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2038, 1953, 1926 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.39 (d (*J* = 4.6 Hz), 2H, H_{2,9}), 8.87 (d (*J* = 8.3 Hz), 2H, H_{4,7}), 8.27 (s, 2H, H_{5,6}), 8.10 (m, 2H, H_{3,8}), 1.00 (d (²*J*_{HP} = 8.4 Hz), 9H, PMe₃)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ -28.5

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 195.1 (d ($^2J_{\text{CP}} = 6.7$ Hz), 2CO), 188.4 (d ($^2J_{\text{CP}} = 60.7$ Hz), CO), 154.4 ($\text{C}_{2,9}$), 146.9 y 132.0 (C_q), 140.4 ($\text{C}_{4,7}$), 129.1 ($\text{C}_{5,6}$), 127.6 ($\text{C}_{8,3}$), 13.8 (d ($J_{\text{CP}} = 32.0$ Hz), PMe_3)

Síntesis de *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(NCMe)(PMe₃)]OTf (3)

A una disolución de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(PMe₃)]OTf (1) (380 mg, 0.58 mmol) en MeCN (25 mL), se le añade Me₃NO·2H₂O (98 mg, 0.88 mmol) y la mezcla se calienta a reflujo durante cuatro horas. El disolvente se evapora a presión reducida, el sólido resultante se disuelve en diclorometano y se filtra a través de gel de sílice, empleando como eluyente una mezcla de diclorometano y acetona en una proporción 1:1. Se obtiene una disolución naranja que se evapora a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto 3 como un sólido naranja que se lava con éter dietílico (2 x 20 mL), y se seca a vacío.

Rendimiento	336 mg (87 %)			
Análisis Elemental	Calculado	%C	%H	%N
(C ₁₈ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ PreS)	Encontrado	32.53	3.03	6.32
		32.49	3.10	6.20

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1937, 1863 (ν_{CO})

^1H RMN (CD_2Cl_2)

δ 8.98 (d ($J = 5.4$ Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.63 (d, ($J = 8.0$ Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.24 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.62 (m, 2H, H_{5,5'}), 2.18 (d ($^5J_{\text{HP}} = 0.5$ Hz), 3H, NCCH₃), 1.15 (d ($^2J_{\text{HP}} = 9.2$ Hz), 9H, PMe_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ -21.1

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 201.6 (d ($^2J_{\text{CP}} = 7.5$ Hz), CO), 156.2 ($\text{C}_{2,2'}$), 152.7 ($\text{C}_{6,6'}$), 140.4 ($\text{C}_{4,4'}$), 128.1 ($\text{C}_{5,5'}$), 125.1 ($\text{C}_{3,3'}$), 123.0 (d ($^3J_{\text{CP}} = 10.4$ Hz) NCCH₃), 17.1 (d ($J_{\text{CP}} = 35.7$ Hz), PMe_3), 4.2 (NCCH₃)

Síntesis de *cis,trans*-[Re(CO)₂(NCMe)(phen)(PMe₃)]OTf (4)

A una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(PMe₃)(phen)]OTf (**2**) (340 mg, 0.50 mmol) en MeCN (25 mL), se añade Me₃NO·H₂O (85 mg, 0.76 mmol) y la mezcla se calienta a reflujo durante cuatro horas. El aislamiento y purificación del compuesto **4** tiene lugar de manera análoga a como se ha descrito para **3**. El compuesto **4** se obtiene como un sólido naranja.

Rendimiento	256 mg (74%)			
Análisis Elemental (C ₂₀ H ₂₀ F ₃ N ₃ O ₅ PrES)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	34.88	2.93	6.10
		%C	%H	%N
		34.96	2.88	5.91

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1933, 1866 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.38 (d (*J* = 5.2 Hz), 2H, H_{2,9}), 8.77 (d (*J* = 8.0 Hz), 2H, H_{4,7}), 8.23 (s, 2H, H_{5,6}), 8.01 (dd (*J* = 8.0, 5.2 Hz), 2H, H_{3,8}), 2.06 (s, 3H, NCCH₃), 1.03 (d (²*J*_{HP} = 9.1 Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -21.5

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 201.5 (d (²*J*_{CP} = 6.7 Hz), 2CO), 153.2 (C_{2,9}), 147.0, 131.4 (C_{11,13} y C_{12,14}), NCCH₃, 139.5 (C_{4,7}), 128.5 (C_{5,6}), 126.8 (C_{3,8}), 123.1 (d (³*J*_{CP} = 11.2 Hz), 17.0 (d (*J*_{CP} = 35.9 Hz), PMe₃), 4.1 (NCCH₃)

Síntesis de *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-Melm)(PMe₃)]OTf (3a)

A una disolución del compuesto *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(NCMe)(PMe₃)]OTf (**3**) (240 mg, 0.36 mmol) en THF (25 mL), se le añade N-metilimidazol (38 μL, 0.47 mmol). La mezcla se calienta a reflujo durante tres horas. Tras ese tiempo, la disolución se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL, se le añade hexano (20 mL), precipitando un sólido naranja que se lava con hexano (2 x 20 mL), éter dietílico (2 x 20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento	235 mg (92 %)			
Análisis Elemental (C ₂₀ H ₂₃ F ₃ N ₄ O ₅ PrES)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	34.04	3.29	7.94
		%C	%H	%N
		34.23	3.18	7.98

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1922, 1817 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.05 (d (*J* = 5.1 Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.57 (d (*J* = 8.1 Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.20 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.60 (m, 2H, H_{5,5'}), 7.22 (s, 1H, NCHN N-Melm), 6.72 (s, 1H, CH N-Melm), 6.45 (s, 1H, CH N-Melm), 3.55 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 1.19 (d (²J_{HP} = 9.0 Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -21.3

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 204.4 (CO), 156.0 (C_{2,2'}), 152.2 (C_{6,6'}), 140.1 (C_{4,4'}), 139.9 (NCHN N-Melm), 130.2 (CH N-Melm), 128.2 (C_{5,5'}), 125.1 (C_{3,3'}), 122.2 (CH N-Melm), 34.7 (CH₃ N-Melm), 17.8 (d (*J*_{CP} = 34.5 Hz), PMe₃)

Síntesis de *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)(PMe₃)]OTf (3b)

El compuesto **3b** se prepara análogamente a como se ha descrito la síntesis del compuesto **3a**, partiendo de *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(NCMe)(PMe₃)]OTf (**3**) (200 mg, 0.30 mmol) y N-mesitilimidazol (67 mg, 0.36 mmol). El compuesto **3b** se obtiene como un sólido naranja.

Rendimiento 210 mg (86 %)

Análisis Elemental (C ₂₈ H ₃₁ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado		41.53	3.86
		41.25	3.60	6.82

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1923, 1849 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.09 (d (*J* = 4.7 Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.62 (d (*J* = 8.3 Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.23 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.61 (m, 2H, H_{5,5'}), 7.24 (s, 1H, NCHN N-MesIm), 6.92 (s, 2H, CH Mes), 6.72 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.58 (s, 1H, CH N-MesIm), 2.28 (s, 3H, CH_{3(p)} Mes), 1.69 (s, 6H, CH_{3(o)} Mes), 1.24 (d (²J_{HP} = 8.9 Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -21.2

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 204.4 (d (²J_{CP} = 7.5 Hz), CO), 156.1 (C_{2,2'}), 152.2 (C_{6,6'}), 140.5, 135.1 y 130.2 (C_i, 2C_o y C_p), 140.4 (C_{4,4'}), 139.8 (NCHN N-MesIm), 130.3 (CH N-MesIm), 129.6 (2CH Mes), 128.4 (C_{5,5'}), 125.3 (C_{3,3'}), 122.6 (CH N-MesIm), 21.1 (CH_{3(p)} Mes), 17.9 (d (*J*_{CP} = 34.7 Hz), PMe₃), 17.2 (2CH_{3(o)} Mes)

Síntesis de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (4a**)**

Una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(NCMe)(phen)(PMe₃)]OTf (**4**) (262 mg, 0.38 mmol) y N-metilimidazol (40 μ L, 0.49 mmol) en THF (30 mL) se calienta a reflujo durante tres horas. La disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL, y al añadir hexano (20 mL) se produce la precipitación del compuesto **4a** como un sólido naranja, que se lava con hexano (2 x 20 mL) y dietiléter (2 x 20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento 245 mg (88 %)

Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₃ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
			36.21	3.18
	Encontrado	%C	%H	%N
		36.16	2.97	7.32

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1925, 1850 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.47 (d ($J = 5.1$ Hz), 2H, H_{2,9}), 8.72 (d ($J = 8.2$ Hz), 2H, H_{4,7}), 8.71 (s, 2H, H_{5,6}), 8.01 (dd ($J = 8.2, 5.1$ Hz), 2H, H_{3,8}), 7.27 (s, 1H, NCHN N-Melm), 6.60 (s, 1H, CH N-Melm), 6.28 (s, 1H, CH N-Melm), 3.46 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 1.07 (d ($^2J_{HP} = 8.9$ Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -21.6

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 204.4 (CO), 153.0 (C_{2,9}), 147.1 y 131.5 (C_{11,13} y C_{12,14}), 140.3 (NCHN N-Melm), 139.4 (C_{4,7}), 129.9 (CH N-Melm), 128.8 (C_{5,6}), 127.1 (C_{3,8}), 122.3 (CH N-Melm), 34.8 (CH₃ N-Melm), 17.9 (d ($J_{CP} = 34.5$ Hz), PMe₃)

Síntesis de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (4b**)**

El compuesto **4b** se prepara análogamente a como se ha descrito la síntesis del compuesto **4a**, partiendo de *cis,trans*-[Re(CO)₂(NCMe)(phen)(PMe₃)]OTf (**4**) (230 mg, 0.33 mmol) y N-mesitilimidazol (81 mg, 0.43 mmol). El compuesto **4b** se obtiene como un sólido naranja.

Rendimiento 225 mg (82 %)

Análisis Elemental (C ₃₀ H ₃₁ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
			43.21	3.75
	Encontrado	%C	%H	%N
		43.13	3.33	6.34

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1926, 1851 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.49 (d (*J* = 5.0 Hz), 2H, H_{2,9}), 8.76 (d (*J* = 8.2 Hz), 2H, H_{4,7}), 8.20 (s, 2H, H_{5,6}), 8.02 (dd (*J* = 8.2, 5.0 Hz), 2H, H_{3,8}), 7.10 (s, 1H, NCHN N-MesIm), 6.85 (s, 2H, Mes), 6.57 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.47 (s, 1H, CH N-MesIm), 2.24 (s, 3H, CH_{3(ρ)} Mes), 1.50 (s, 6H, CH_{3(o)} Mes), 1.15 (d (²*J*_{HP} = 9 Hz), 9H, PMe₃)

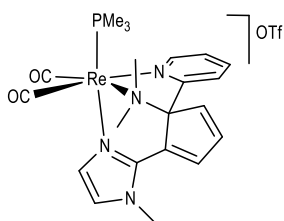
³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -21.7

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 204.2 (d (²*J*_{CP} = 6.8 Hz), CO), 152.7 (C_{2,9}), 146.8, 140.4, 134.9, 131.8, 131.4 (C_{11,13}, C_{12,14} y C_i, 2C_o y C_p Mes), 139.5 (NCHN N-MesIm), 139.4 (C_{4,7}), 130.1 (CH N-MesIm), 129.5 (2CH Mes), 128.7 (C_{5,6}), 127.0 (C_{3,8}), 122.4 (CH N-MesIm), 21.1 (2CH_{3(o)} Mes), 17.8 (d (*J*_{CP} = 34.8 Hz), PMe₃), 17.1 (CH_{3(ρ)} Mes)

Reacción de *cis*-[Re(bipy)(CO)₂(N-Melm)(PMe₃)]OTf (3a) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de 5



A una disolución de *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-Melm)(PMe₃)]OTf (**3a**) (65 mg, 0.09 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.22 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.11 mmol) produciéndose un cambio instantáneo de color en la disolución de naranja a granate. Se deja que la reacción adquiera temperatura ambiente y transcurridos veinte minutos el disolvente se evapora a vacío. Sobre el residuo así obtenido se añade una disolución de MeOTf (20 μL, 0.18 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) usando una cánula y presión positiva de argón. A continuación, la disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL y se adiciona dietiléter (15 mL) precipitando un sólido marrón que se lava con dietiléter (2 x 15 mL). La difusión lenta de hexano (10 mL) en una disolución concentrada de **5** en CH₂Cl₂ (5 mL) a -20 °C, dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales fue empleado para la determinación de la estructura del compuesto **5** en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento

46 mg (68 %)

Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₇ F ₃ N ₄ O ₅ PrReS)	Calculado	%C	%H	%N
			36.01	3.71
	Encontrado	%C	%H	%N
		35.92	3.40	7.69

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1929, 1850 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.72 (d (*J* = 5.4 Hz), 1H, H₆), 7.88 (m, 1H, H₄), 7.55 (s, 1H, CH N-Melm), 7.41 (m, 2H, H₅ y H₃), 7.26 (m, 1H, H₄), 7.04 (d (*J*_{HH} = 1.3 Hz), 1H, CH N-Melm), 6.91 (m, 1H, H_{3/5}), 6.91 (m, 1H, H_{3/5}), 3.82 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 3.18 (d (⁴*J*_{HP} = 3.4 Hz), 3H, CH₃ NMe₂), 2.63 (s, 3H, CH₃ NMe₂), 1.61 (d (²*J*_{HP} = 8.1 Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

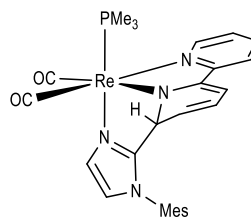
δ -28.5

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 204.6 (d (²*J*_{CP} = 6.9 Hz), CO), 202.2 (d (²*J*_{CP} = 5.4 Hz), CO), 153.5 (C₆), 141.1 (C₄), 140.7 (C₄), 135.5 (CH N-Melm), 133.9 y 131.1 (C₃ y C₅), 126.5 y 124.0 (C_{3'} y C_{5'}), 126.1 (CH N-Melm), 158.8, 135.8 y 126.0 (C₂, C₆ y NCN N-Melm), 88.6 (C₂), 56.5 (d (³*J*_{CP} = 7.5 Hz), CH₃ NMe₂), 47.6 (CH₃ NMe₂), 37.8 (CH₃ N-Melm), 20.5 (d (*J*_{CP} = 33.5 Hz), PMe₃)

Reacción de *cis*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)(PMe₃)]OTf (**3b**) con KN(SiMe₃)₂. Caracterización de **6**

A una disolución de *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)PMe₃]]OTf (**3b**) (30 mg, 0.037 mmol) en THF (20 mL), a -78°C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.09 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.044 mmol), produciéndose un cambio progresivo en el color de la disolución, de naranja a granate. Al cabo de quince minutos la disolución se evapora a



vacío, el residuo obtenido se disuelve en CH₂Cl₂ (10 mL) y se filtra con cánula y presión positiva de argón. El disolvente se evapora a presión reducida, y el residuo así obtenido se emplea para caracterizar espectroscópicamente el compuesto **6**.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1889, 1804 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂) (233K)

δ 8.87 (d (*J* = 5.2 Hz), 1H, H₆), 7.60 (m, 1H, H₄), 7.51 (d (*J* = 8.0 Hz), 1H, H₃), 7.07 (m, 1H, H₅), 6.95 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.89 (s, 2H, CH Mes), 6.71 (s, 1H, CH N-MesIm), 5.78 (dd (*J* = 8.8, 5.4 Hz_[P2]), 1H, H₄), 5.35 (m, 1H, H₃), 5.20 (d (*J* = 6.2 Hz), 1H, H₆), 4.18 (dd (*J* = 6.2, 8.8 Hz), 1H, H₅), 1.95 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.88 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.62 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.23 (d (²*J*_{HP} = 8.9 Hz), 9H, PMe₃)

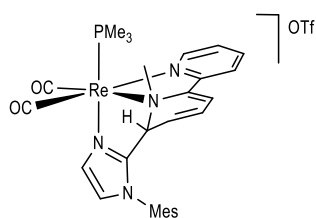
³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -16.6

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂) (233K)

δ 209.4 (d (²*J*_{CP} = 4.1 Hz), CO), 207.1 (d (*J*_{CP} = 9.0 Hz), CO), 162.5, 157.5, 156.7, 139.0, 135.5, 135.0 y 132.2 (C₂, C_{2'}, C_i, 2C_o, C_p, NCN), 151.8 (C₆'), 136.3 (C₄'), 128.5 (CH N-MesIm y 2CH Mes), 125.7 (C₄), 122.6 (C₅'), 120.8 y 120.6 (C₃' y CH N-MesIm), 109.0 (C₅), 99.7 (C₃), 62.4 (C₆), 17.8 (d (*J*_{CP} = 33.2 Hz), PMe₃), 17.9, 17.2 y 17.0 (CH_{3(p)} y 2CH_{3(o)} Mes)

Reacción de *cis*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)(PMe₃)]OTf (3b) con KN(SiMe₃)₂ y posteriormente con la cantidad equimolar de MeOTf. Síntesis de 7



A una disolución de *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)PMe₃]₂OTf (**3b**) (45 mg, 0.056 mmol) en THF (20 mL) a -78°C, se añade KN(SiMe₃)₂ (0.13 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.067 mmol). El disolvente se evapora a presión reducida pasados quince minutos y el residuo se disuelve en CH₂Cl₂ (10 mL).

La disolución se filtra con una cánula y presión positiva de argón, se añade MeOTf (6 µL, 0.067 mmol) y se deja diez minutos a temperatura ambiente. La disolución se concentra hasta un volumen de 5 mL y se añade hexano (15 mL) provocando la precipitación de un sólido marrón que se lava con hexano (15 mL) y éter (2 x 15mL).

Rendimiento 28 mg (61 %)

Análisis Elemental (C ₂₉ H ₃₃ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	36.89	3.43	7.50 _[P3]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1927, 1849 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.92 (d ($J = 5.5$ Hz), 1H, H₆), 8.00 (m, 1H, H₄), 7.91 (d ($J = 8.1$ Hz), 1H, H₃), 7.42 (m, 1H, H₅), 7.35 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.06 (s, 1H, CH Mes), 6.99 (s, 1H, CH Mes), 6.90 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.78 (d ($J = 5.6$ Hz), 1H, H₃), 6.27 (dd ($J = 9.3, 5.6$ Hz), 1H, H₄), 5.16 (dd ($J = 9.3, 5.6$ Hz), 1H, H₅), 4.97 (d ($J = 5.6$ Hz), 1H, H₆), 3.19 (d ($^4J_{HP} = 1.7$ Hz), 3H, CH₃ NMe), 2.37 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.99 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.73 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.45 (d ($^2J_{HP} = 8.4$ Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

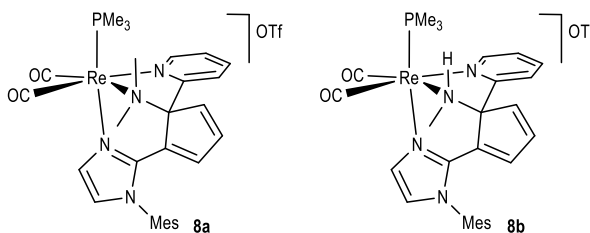
δ -24.7

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 203.0 (d ($^2J_{CP} = 7.9$ Hz), CO), 202.3 (d ($^2J_{CP} = 4.0$ Hz), CO), 156.1, 146.5, 145.5, 141.4, 135.3, 135.2, 131.5 (C₂, C₂, C_i, 2C_o, C_p, NCN), 152.6 (C₆), 139.7 (C₄), 131.4 (CH N-MesIm), 130.0 (CH Mes), 129.8 (CH Mes), 125.9 (C₅), 124.6 (CH N-MesIm), 124.3, 123.8, 122.9 [P₄](C₃, C₃, C₄, C₅), 65.5 (C₆), 47.1 (d ($^3J_{CP} = 3.6$ Hz), CH₃ NMe), 21.3 (CH₃ Mes), 19.1 (d ($J_{CP} = 33.6$ Hz), PMe₃), 18.1 (CH₃ Mes), 17.2 (CH₃ Mes)

Reacción de *cis*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)(PMe₃)]OTf (3b**) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con exceso de MeOTf. Síntesis de **8a** y **8b****

A una disolución de *cis,trans*-[Re(bipy)(CO)₂(N-MesIm)(PMe₃)]OTf (**3b**) (60 mg, 0.074 mmol) en THF (20 mL) a -78°C, se añade KN(SiMe₃)₂ (0.18 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.090 mmol). El disolvente se



evapora transcurridos veinte minutos a presión reducida. Sobre el residuo se añade una disolución de MeOTf (16 μL, 0.148 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) y se deja treinta minutos a temperatura ambiente. La disolución se filtra con una cánula y presión positiva de argón, se concentra hasta un volumen de 5 mL y se añade hexano (15 mL) provocando la precipitación de un sólido marrón que se lava con hexano (1 x 15 mL) y éter (2x 15mL). La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada de diclorometano (5 mL), dio lugar a la formación de cristales naranjas y amarillos, de los compuestos **8a** y **8b**, respectivamente. que pudieron ser separados parcialmente. Uno de los cristales amarillos se empleó para la determinación de la estructura molecular en estado sólido de **12b**, mediante difracción de rayos X de monocristal.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1922, 1846 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

8a δ 8.76 (d (*J* = 5.5 Hz), 1H, H₆), 7.86 (m, 1H, H_{3/4/5}), 7.77 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.42 (m, 1H, H_{3/4/5}), 7.34 (m, 1H, H_{3/4/5}), 7.08 (s, 1H, CH Mes), 6.95 (m, 4H, CH N-MesIm, CH Mes, H₃ y H₄), 5.48 (m, 1H, H₅), 3.22 (d (⁴*J*_{HP} = 3.4 Hz), 3H, CH₃ NMe₂), 2.64 (s, 3H, CH₃ NMe₂), 2.35 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.00 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.64 (d (*J*_{HP} = 8.4 Hz), 9H, PMe₃), 1.24 (s, 3H, CH₃ Mes)

8b δ 8.73 (d (*J* = 5.4 Hz), 1H, H₆), 7.73 (m, 1H, H₄), 7.69 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.28 (m, 1H, H₅), 7.22 (d (*J* = 5.6 Hz), 1H, H₃), 7.19 (d (*J* = 8.3 Hz), 1H, H₃), 7.08 (s, 2H, CH Mes), 6.95 (s, 1H, CH Mes), 6.90 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.73 (m, 1H, H₄), 6.09 (m, 1H, NHMe), 5.48 (m, 1H, H₅), 2.56 (d (*J* = 5.9 Hz), 3H, CH₃ NHMe), 2.35 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.02 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.64 (d (*J*_{HP} = 9.1 Hz), 9H, PMe₃), 1.28 (s, 3H, CH₃ Mes)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

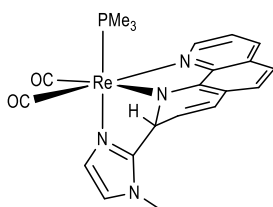
δ **8a** -28.4, **8b** -20.8

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

8a δ 204.6 (d (²*J*_{CP} = 5.5 Hz) CO), 202.1 (d (²*J*_{CP} = 4.7 Hz), CO), 158.9 (C₂), 153.5 (C₆), 141.0 (C₃), 140.7 (C₄), 136.9 (CH N-MesIm), 130.7 (C₅), 130.1 (CH Mes), 129.6 (CH Mes), 126.5 (C₅), 124.3 (C₃), 123.3 (CH N-MesIm), 141.4, 139.9, 135.8, 134.8, 134.3 y 132.9 (Ccuaternarios: C₆, C_i, C_o, C_p y NCN N-MesIm), 88.5 (C₂), 56.6 (d (³*J*_{CP} = 7.2 Hz), CH₃ NMe₂), 47.7 (CH₃ NMe₂), 21.3 (CH₃ Mes), 20.5 (d (*J*_{CP} = 33.9 Hz), PMe₃), 17.9 (CH₃ Mes), 16.6 (CH₃ Mes).

8b δ 205.1 (d (²*J*_{CP} = 7.8 Hz), CO), 202.8 (d (²*J*_{CP} = 6.3 Hz), CO), 159.9 (C₂), 153.1 (C₆), 140.3 (C₃), 139.7 (C₄), 138.1 (C₄), 137.1 (CH N-MesIm), 134.9 (C₆), 131.1 (C₅), 130.4 (CH Mes), 130.3 (CH Mes), 125.5 (C₅), 123.6 (CH N-MesIm), 122.3 (C₃), 141.1, 135.3, 134.1, 133.2 y 119.0 (C_i, 2C_o, C_p y NCN), 83.4 (C₂), 36.2 (CH₃ NHMe), 21.3 (CH₃ Mes), 18.7 (d (*J*_{CP} = 34.4 Hz), PMe₃), 17.8 (CH₃ Mes), 16.6 (CH₃ Mes)

Reacción de *cis*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**) con KN(SiMe₃)₂. Síntesis de **9a**



A una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**) (30 mg, 0.041 mmol) en THF (20 mL) a -78 °C se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.01 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.05 mmol) a -78 °C, produciéndose un cambio progresivo de color, de naranja a marrón. Al cabo de veinte minutos, el disolvente, se evapora a presión

reducida y a continuación se añade CH₂Cl₂ (10 mL). Se filtra con el uso de una cánula y presión positiva de argón y la disolución resultante se concentra a presión reducida. La adición de hexano (10 mL) sobre la disolución concentrada de **9a** en CH₂Cl₂ (5 mL) produce la precipitación de un sólido que se

lava con hexano (20 mL) y dietiléter (2 x 20 mL). La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **9a** en THF a -20 °C dio lugar a la formación de cristales de los cuales uno se utilizó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	18 mg (76%)			
Análisis Elemental (C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₂ PRe)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	40.52	3.83	9.67
		%C	%H	%N
		40.60	3.78	9.60[P5]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1890, 1806 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂) (298K)

δ 8.91 (d (J = 4.9 Hz), 1H, H₉), 7.91 (d (J = 8.2 Hz), 1H, H₇), 7.12 (dd (J = 8.2, 4.9 Hz), 1H, H₈), 6.95 (d (J = 8.0 Hz), 1H, H_{5/6}), 6.89 (s, 1H, CH N-Melm), 6.69 (d (J = 9.1 Hz), 1H, H₄), 6.62 (d (J = 8.0 Hz), 1H, H_{5/6}), 6.60 (s, 1H, CH N-Melm), 5.97 (dd (J = 9.1, 5.4 Hz), 1H, H₃), 5.65 (d (J = 5.4 Hz), 1H, H₂), 3.63 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 1.30 (d (²J_{HP} = 9.1 Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂) (298K)

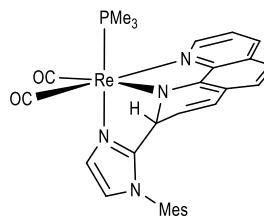
δ -17.6

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂) (213K)

δ 209.6 (d (²J_{CP} = 6.1 Hz), CO), 206.7 (d (²J_{CP} = 9.9 Hz), CO), 157.6, 145.2, 130.3 y 120.4 (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄), 153.7 (NCN), 148.1 (C₉), 135.6 (C₇), 128.5 (CH N-Melm), 127.3 (C₄), 125.8 (C_{5/6}), 120.9 (C₈), 121.6 (CH N-Melm), 109.6 (C_{5/6}), 120.1 (C₃), 61.5 (C₂), 33.8 (CH₃ N-Melm), 17.5 (d (J_{CP} = 33.5 Hz), PMe₃)

Reacción de *cis*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4b**) con KN(SiMe₃)₂. Caracterización de **9b**

La síntesis del compuesto **9b** se lleva a cabo de manera análoga a la preparación del compuesto **9a**, a partir de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (30 mg, 0.034 mmol), y KN(SiMe₃)₂ (0.08 mL, 0.5 M en tolueno, 0.041 mmol). Se obtiene así, el compuesto **9b** como un sólido marrón.



Rendimiento	22 mg (89%)			
Análisis Elemental (C ₂₉ H ₃₀ N ₄ O ₂ PRe)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	50.94	4.42	8.19
		%C	%H	%N
		50.85	4.39	8.24[P6]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1891, 1808 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.94 (d (*J* = 5.0 Hz), 1H, H₉), 7.92 (d (*J* = 8.3 Hz), 1H, H₇), 7.14 (dd (*J* = 8.3, 4.9 Hz), 1H, H₈), 7.10 (s, 1H, CH), 7.00 (s, 1H, CH), 6.91 (s, 1H, CH), 6.87 (d (*J* = 7.9 Hz), 2H, H_{5/6}), 6.63 (s, 1H, CH), 6.60 (d (*J* = 7.9 Hz), 1H, H_{5/6}), 6.25 (d (*J* = 9.5 Hz), 1H, H₄), 5.50 (d (*J* = 5.9 Hz), 1H, H₂), 4.76 (dd (*J* = 9.6, 5.9 Hz), 1H, H₃), 2.35 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.97 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.66 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.31 (d (²*J*_{HP} = 8.9 Hz), 9H, PMe₃)

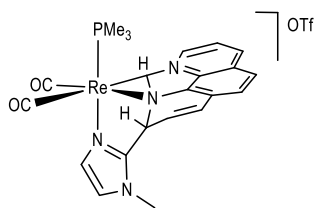
³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -16.8

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 209.9 (d (²*J*_{CP} = 6.3 Hz), CO), 206.1 (d (*J*_{CP} = 7.7 Hz), CO), 158.5, 155.7, 146.2, 139.9, 136.2, 136.0, 131.3, 129.6, 121.1 (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C_i, 2C_o, C_p y NCN), 148.3 (C₉), 136.2 (C₇), 130.6 (CH N-MesIm), 129.2 (CH Mes), 129.1 (CH Mes), 121.3 (C₈), 120.9 (CH N-MesIm), 127.0 (C₄), 126.4 y 109.9 (C₅ y C₆), 120.4 (C₃), 63.1 (C₂), 21.3 (CH₃), 18.5 (d (*J*_{CP} = 33.2 Hz), PMe₃), 17.7 (CH₃), 17.3 (CH₃)

Reacción de *cis*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (4a) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de 10a



A una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**) (40 mg, 0.055 mmol) en THF (20 mL) a -78°C, se añade KN(SiMe₃)₂ (0.12 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.060 mmol). Se deja que la disolución adquiera temperatura ambiente y transcurridos treinta minutos se lleva a sequedad a presión reducida. A continuación, se añade CH₂Cl₂ (10 mL) y se filtra el crudo de la reacción, con una cánula y presión de argón. Se añade entonces HOTf (6 μL, 0.066 mmol) produciéndose un cambio en el color de la disolución, de marrón a naranja. Al cabo de diez minutos, a temperatura ambiente, la disolución se concentra a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL y la adición de hexano (20 mL) origina la precipitación de un sólido marrón que se lava con hexano (1 x 15 mL), dietiléter (1 x 15 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento

34 mg (75 %)

Análisis Elemental (C ₂₂ H ₂₃ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
		Encontrado	36.21	3.18
		36.01	3.25	7.61[P7]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1923, 1843 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.28 (d (J = 4.9 Hz), 1H, H₉), 8.31 (d (J = 8.3 Hz), 1H, H₇), 7.83 (d (J = 8.3 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.73 (s, 1H, NH), 7.50 (d (J = 8.3 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.44 (dd (J = 8.3, 4.9 Hz), 1H, H₈), 7.13 (d (J = 9.7 Hz), 1H, H₄), 6.93 (s, 1H, CH N-Melm), 6.88 (dd (J = 9.7, 5.7 Hz), 1H, H₃), 6.65 (s, 1H, CH N-Melm), 5.47 (m, 1H, H₂), 3.56 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 1.48 (d (²J_{HP} = 8.9 Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

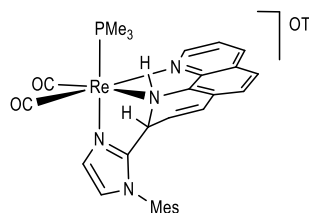
δ -22.4

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 203.5 (d (²J_{CP} = 4.5 Hz), CO), 202.9 (d (²J_{CP} = 7.5 Hz), CO), 153.7 (C₉), 146.0, 142.2, 134.4, 133.7 y 129.9 (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄ y NCN), 138.0 (C₇), 130.4 y 130.3 (C₃ y CH N-Melm), 129.3 (C_{5/6}), 128.1 (C₄), 126.7 (C_{5/6}), 124.5 (CH N-Melm), 122.7 (C₈), 57.3 (C₂), 35.3 (CH₃ N-Melm), 18.7 (d (J_{CP} = 34.3 Hz), PMe₃)

Reacción de *cis*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (4b**) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con HOTf. Síntesis de **10b****

Análogamente a la síntesis del compuesto **10a** se llevó a cabo la preparación de **10b**, a partir una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4b**) (40 mg, 0.048 mmol) en THF (20 mL), con KN(SiMe₃)₂ (0.12 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.060 mL) y posterior adición de HOTf (8.5 μL, 0.058 mmol)



en CH₂Cl₂. La difusión lenta de hexano (15 mL) sobre una disolución concentrada de **10b** en CH₂Cl₂ (5 mL) a -20°C, dio lugar a la formación de cristales, de los cuales se usó uno para la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 30 mg (75 %)

Análisis Elemental (C ₃₀ H ₃₁ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
		Encontrado	43.21	3.75
		43.14	3.57	6.91

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1924, 1845 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.34 (d (*J* = 4.8 Hz), 1H, H₉), 8.34 (d (*J* = 8.3 Hz), 1H, H₇), 7.84 (d (*J* = 8.4 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.65 (s, 1H, NH), 7.47 (dd (*J* = 8.3, 4.8 Hz), 1H, H₈), 7.44 (d (*J* = 8.4 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.13, 7.03, 6.88 y 6.69 (s, 1H cada uno, N-MesIm y Mes), 6.64 (d (*J* = 9.6 Hz), 1H, H₄), 5.55 (dd (*J* = 9.4, 5.61 Hz), 1H, H₃), 5.26 (m, 1H, H₂), 2.35 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.98 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.51 (d (²*J*_{HP} = 9.0 Hz), 9H, PMe₃), 1.24 (s, 3H, CH₃ Mes)

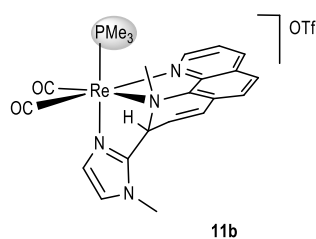
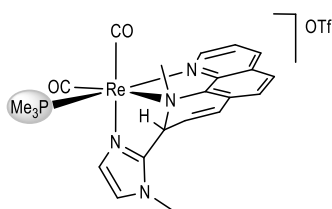
³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -22.3

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 203.4 (d (²*J*_{CP} = 5.8 Hz), CO), 202.6 (d (²*J*_{CP} = 8.3 Hz), CO), 153.8 (C₉), 145.9, 145.8, 142.1, 141.2, 135.5, 135.4, 134.7, 134.0 y 133.9 (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C_i, 2C_o, C_p y NCN), 138.1 (C₇), 131.4, 130.2, 129.9, 129.7, 129.5, 129.4 y 121.4 (C₃, C₄, C₅, C₆, CH N-Melm y 2CH Mes), 126.5 (CH N-Melm), 122.6 (C₈), 57.5 (C₂), 21.3, 17.5 y 17.2 (CH₃ Mes), 18.8 (d (*J*_{CP} = 34.5 Hz), PMe₃)

Reacción de *cis*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (4a**) con KN(SiMe₃)₂ y posteriormente con la cantidad equimolar de MeOTf. Síntesis de **11a** y **11b****



A una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**) (40 mg, 0.055 mmol) en THF (20 mL) a -78°C, se añade KN(SiMe₃)₂ (0.13 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.065 mmol). Transcurridos veinte minutos, el disolvente se evapora a presión reducida y el residuo se redissuelve en CH₂Cl₂ (10 mL). La disolución se filtra con una cánula y presión positiva de nitrógeno, se añade MeOTf (7 μL, 0.065 mmol) y tras treinta minutos de agitación a temperatura ambiente se concentra la disolución hasta un volumen de 5 mL y se añade hexano (20 mL) provocando la precipitación de la mezcla de **11a** y **11b** como un sólido marrón que se lava con hexano (2 x 20 mL) y se seca a vacío. Los compuestos **11a** y

11b, se pudieron separar mediante cristalización fraccionada. La difusión lenta de hexano (10 mL) sobre una disolución concentrada de **11a** y **11b** en CH₂Cl₂ (5 mL) a temperatura ambiente dio lugar a la obtención de cristales naranjas de **11a** y posteriormente se obtuvieron cristales naranjas de **11b** a partir de la difusión lenta de hexano (15 mL) sobre la disolución concentrada de las aguas madres enriquecidas de **11b** en CH₂Cl₂ (5 mL) a -20 °C.

Compuesto 11a**Rendimiento** 16 mg (39 %)

Análisis Elemental (C ₂₃ H ₂₅ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
			37.14	3.39
	Encontrado	%C	%H	%N
		37.31	3.20	7.50

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1923, 1844 (ν_{CO})¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.52 (m, 1H, H₉), 8.27 (dd (*J* = 8.4, 1.2 Hz), 1H, H₇), 7.83 (d (*J* = 8.4 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.47 (m, 2H, H_{5/6} y H₈), 7.20 (d (*J* = 9.6 Hz), 1H, H₄), 7.03 (dd (*J* = 9.6, 5.6 Hz), 1H, H₃), 6.85 (d (*J* = 1.3 Hz), 1H, CH N-Melm), 6.70 (d (*J* = 1.3 Hz), 1H, CH N-Melm), 5.53 (d (*J* = 5.6 Hz), 1H, H₂), 3.74 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 3.41 (s, 3H, CH₃ NMe), 1.52 (d (²*J*_{HP} = 8.6 Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -21.2

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 206.1 (d (²*J*_{CP} = 8.0 Hz), CO), 202.6 (d (²*J*_{CP} = 4.5 Hz), CO), 155.8 (C₉), 146.4 (NCN), 144.4, 130.5, 142.1 y 130.2 (C₁₁, C₁₂, C₁₃ y C₁₄), 137.2, 129.7, 127.5 y 123.8 (C₅, C₆, C₇ y C₈), 129.1 (CH N-Melm), 127.6 (C₄), 127.0 (C₃), 125.3 (CH N-Melm), 64.3 (C₂), 48.7 (CH₃ N-Melm), 35.9 (CH₃ NMe), 19.3 (d (*J*_{CP} = 34.2 Hz), PMe₃)

Compuesto 11b**Rendimiento** 14 mg (34 %)

Análisis Elemental (C ₂₃ H ₂₅ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
			37.14	3.39
	Encontrado	%C	%H	%N
		37.26	3.47	7.42[P8]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1927, 1850 (ν_{CO})¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.28 (d (*J* = 5.0 Hz), 1H, H₉), 8.40 (d (*J* = 8.9 Hz), 1H, H₇), 7.93 (d (*J* = 8.3 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.57 (d (*J* = 8.3 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.55 (m, 1H, H₈), 7.32 (d (*J* = 9.6 Hz), 1H, H₄), 6.94 (s, 1H, CH N-Melm), 6.81 (dd (*J* = 9.6, 5.5 Hz), 1H, H₃), 6.72 (s, 1H, CH N-Melm), 5.38 (d (*J* = 5.5 Hz), 1H, H₂), 3.65 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 3.44 (d (⁴*J*_{HP} = 1.9 Hz), 3H, CH₃ NMe), 1.58 (d (²*J*_{HP} = 8.5 Hz), 9H, PMe₃)

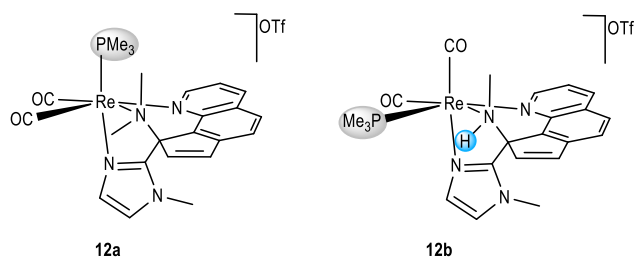
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ -25.3

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 202.8 (CO), 202.3 (CO), 154.1 (d ($^3J_{\text{CP}} = 1.0$ Hz) C_9), 144.5, 144.0, 140.3, 139.2 y 130.7 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , NCN), 138.7 (C_7), 130.5 y 130.4 ($\text{C}_{5/6}$ y CH N-Melm), 128.6 (C_4), 127.8 ($\text{C}_{5/6}$), 125.7 (C_3), 125.2 (CH N-Melm), 123.5 (C_8), 65.6 (C2), 49.3 (d ($^3J_{\text{CP}} = 3.1$ Hz) CH_3 NMe), 35.7 (CH_3 N-Melm), 19.5 (d ($J_{\text{CP}} = 34.0$ Hz), PMe_3)

Reacción de *cis*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (4a) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de 12a y 12b



Se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.15 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.075 mmol) a una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**) (45 mg, 0.062 mmol), en THF (25 mL) a -78 °C. Se deja que la disolución adquiera temperatura ambiente y, transcurridos veinte minutos, el disolvente se evapora a presión reducida. A continuación, se añade una disolución de MeOTf (13 μL , 0.12 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL) y se deja agitando al menos treinta minutos a temperatura ambiente. Se filtra con una cánula y presión positiva de argón y la disolución resultante de color marrón se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL. La adición de hexano (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido marrón que se lava con dietiléter (2 x 20 mL) y se seca a vacío.

Compuesto 12a

Rendimiento 17 mg (36 %)

Análisis Elemental ($\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_5\text{PReS}$)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	38.04	3.59	7.39
		39.18	3.67	7.18

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1930, 1848 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.42 (dd ($J = 5.3, 1.5$ Hz), 1H, H₉), 8.49 (dd ($J = 8.3, 1.5$ Hz), 1H, H₇), 8.13 (d ($J = 8.3$ Hz), 1H, H_{5/6}), 7.82 (d ($J = 8.3$ Hz), 1H, H_{5/6}), 7.69 (d ($J = 5.8$ Hz), 1H, H_{3/4}), 7.45 (dd ($J = 8.3, 5.3$ Hz), 1H, H₈), 7.34 (s, 1H, CH N-Melm), 7.19 (d ($J = 5.8$ Hz), 1H, H_{3/4}), 6.84 (d ($J = 1.2$ Hz), 1H, CH N-Melm), 3.53 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 3.29 (s, 3H, CH₃ NMe₂), 2.56 (d ($^4J_{HP} = 1.9$ Hz), 3H, CH₃ NMe₂), 1.51 (d ($^2J_{HP} = 8.2$ Hz), 9H, PMe₃)

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -23.4

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 159.0 (C₉), 144.5, 141.2, 130.1, 115.8 y 115.4 (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄ y NC N), 142.0 (C_{3/4}), 141.3 (C₇), 134.2 (C_{5/6}), 132.6 (C_{3/4}), [P9] 131.3 (CH N-Melm), 126.0 (CH N-Melm), 124.2 (C_{5/6}), 122.2 (C₈), 81.2 (C₂), 55.4 (CH₃ NMe₂), 45.7 (d ($^3J_{CP} = 2.9$ Hz), CH₃ NMe₂), 36.8 (CH₃ N-Melm), 19.6 (d, ($J_{CP} = 33.4$ Hz), PMe₃) Desafortunadamente la señal de los carbonilos no se observó, probablemente debido a su baja intensidad acentuada por la baja solubilidad del compuesto **13a** en CD₂Cl₂

Compuesto 12b**Rendimiento**

14 mg (31 %)

Análisis Elemental (C ₂₃ H ₂₅ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
			37.14	3.39
	Encontrado	%C	%H	%N
		37.29	3.51	7.48[P10]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1917, 1835 (ν_{CO})

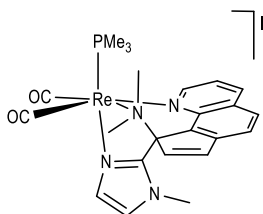
³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -17.5 ppm

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 205.9 (d ($^2J_{CP} = 8.1$ Hz), CO), 202.7 (d ($^2J_{CP} = 7.2$ Hz), CO), 161.1 (C₉), 149.3, 145.2, 142.1, 133.8 y 129.6 (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄ y NCN), 139.3, 139.2 y 138.6 (C₇, C₃, y C₄), 133.4 (C_{5/6}), 129.2 (CH N-Melm), 125.0 (CH N-Melm), 123.2 (C_{5/6}), 122.1 (C₈), 75.0 (C₂), 36.4 (CH₃ N-Melm), 35.2 (CH₃ NHMe), 18.6 (d, ($J_{CP} = 34.7$ Hz), PMe₃)

Reacción de *cis*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (4a**) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con Mel. Síntesis de **12a'****



Se añade KN(SiMe₃)₂ (0.13 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.065 mmol) a una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-Melm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4a**) (40 mg, 0.055 mmol), en THF (20 mL) a -78 °C. Se deja que la disolución adquiera temperatura ambiente y, transcurridos veinte minutos, el disolvente se evapora a presión reducida. A continuación, se añade una disolución de Mel (7 µL, 0.11 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) y se deja agitando al menos ocho horas a temperatura ambiente. Se filtra con una cánula y presión positiva de argón y la disolución resultante de color marrón se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL. La adición de hexano (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido marrón que se lava con dietiléter (2 x 20 mL) y se seca a vacío. El compuesto **13a'** se obtiene como un sólido marrón.

Rendimiento 18 mg (45%)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1927, 1846 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.42 (d (*J* = 4.9 Hz), 1H, H₉), 8.54 (d (*J* = 8.1 Hz), 1H, H₇), 8.16 (d (*J* = 8.4 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.85 (d (*J* = 8.4 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.74 (d (*J* = 5.7 Hz), 1H, H_{3/4}), 7.48 (m, 1H, H₈), 7.35 (d (*J* = 5.7 Hz), 1H, H_{3/4}), 7.32 (s, 1H, CH N-Melm), 6.89 (s, 1H, CH N-Melm), 3.58 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 3.31 (s, 3H, CH₃ NMe₂), 2.55 (d (⁴*J*_{HP} = 1.7 Hz), 3H, CH₃ NMe₂), 1.51 (d (²*J*_{HP} = 5.2 Hz), 9H, PMe₃)

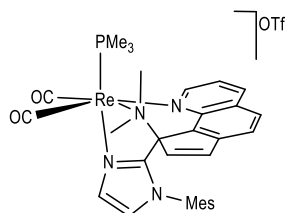
³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -22.8

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 158.9 (C₉), 146.3 (NCN), 144.5, 141.1, 135.2 y 130.1 (C₁₁, C₁₂, C₁₃ y C₁₄), 142.0 (C_{3/4}), 141.3 (C₇), 134.1 (C_{5/6}), 133.1 (C_{3/4}), 131.2 (CH N-Melm), 126.1 (CH N-Melm), 124.2 (C₈), 122.2 (C_{5/6}), 81.1 (C₂), 55.7 (CH₃ NMe₂), 45.7 (d (³*J*_{CP} = 2.6 Hz), CH₃ NMe₂), 37.1 (CH₃ N-Melm), 19.6 (d, (*J*_{CP} = 33.5 Hz, PMe₃). Desafortunadamente la señal correspondiente a los carbonilos no se observó, probablemente debido a su baja intensidad y a que la solubilidad en CD₂Cl₂ del compuesto **12a'** no es muy elevada.

Reacción de *cis*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (4b**) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de **13****



A una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4b**) (45 mg, 0.054 mmol), en THF (25 mL) a -78 °C, se añade KN(SiMe₃)₂ (0.13 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.065 mmol). Se deja que la disolución adquiera temperatura ambiente y, transcurridos treinta minutos, se evapora el disolvente a presión reducida. A continuación, se añade una disolución de MeOTf (12 µL, 0.11 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) y se deja agitando al menos treinta minutos a temperatura ambiente. Se filtra con una cánula y presión positiva de argón y la disolución resultante de color marrón se concentra hasta un volumen aproximado de 5 mL. La adición de hexano (20 mL) da lugar a la precipitación de un sólido marrón que se lava con dietiléter (2 x 20 mL) y se seca a vacío. La difusión lenta de hexano (10 mL) en una disolución concentrada de **13** en CH₂Cl₂ (5 mL) a temperatura ambiente dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se usó para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 25 mg (60 %)

Análisis Elemental (C ₃₂ H ₃₅ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
			44.70	3.67
	Encontrado	%C	%H	%N
		44.46	3.92	6.25

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1930, 1849 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.47 (d (*J* = 5.2 Hz), 1H, H₉), 8.54 (d (*J* = 8.1 Hz), 1H, H₇), 8.14 (d (*J* = 8.3 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.65 (d (*J* = 8.3 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.57 (s, 1H, CH N-Mes), 7.50 (dd (*J* = 8.1, 5.2 Hz), 1H, H₈), 7.04 (s, 1H, CH Mes), 6.85 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.78 (m, 2H, H_{3/4} y CH Mes), 6.23 (d (*J* = 5.7 Hz), H_{3/4}), 3.30 (s, 3H, CH₃ NMe₂), 2.51 (sa, 3H, CH₃ NMe₂), 2.35 (s, 3H, CH_{3(o)} N-MesIm), 2.13 (s, 3H, CH_{3(o)} N-MesIm), 1.54 (d (²*J*_{CP} = 8.4 Hz), 9H, PMe₃), 0.64 (s, 3H, CH_{3(p)} N-MesIm)

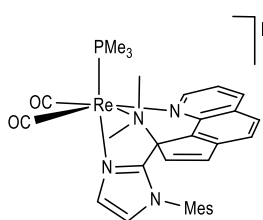
³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -23.3

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 207.3 (d ($^2J_{\text{CP}} = 6.4$ Hz), CO), 159.2 (C_9), 141.6 (C_7), 145.1, 141.4, 140.9, 135.9, 134.3, 131.9, 130.4, 129.9 y 126.2 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_i , 2C_o , C_p y NCN), 139.8 (CH Mes), 132.7 (CH N-MesIm), 124.8 (CH N-MesIm), 134.5 y 123.7 (C_5 y C_6), 130.1, 129.7 y 129.5 (CH Mes, C_3 y C_4), 122.3 (C_8), 80.7 (C_2), 55.1 (d ($J_{\text{CP}} = 2.9$ Hz), CH_3 NMe $_2$), 45.7 (CH_3 NMe $_2$), 21.3 ($\text{CH}_{3(o)}$ N-MesIm), 19.5 (d ($J_{\text{CP}} = 33.6$ Hz), PMe $_3$), 18.2 ($\text{CH}_{3(o)}$ N-MesIm), 16.1 ($\text{CH}_{3(p)}$ N-MesIm).^[P11] Desafortunadamente no se ha observado una de las señales correspondientes a los carbonilos, probablemente debido a su baja intensidad y a que la solubilidad del compuesto **13** en CD_2Cl_2 no es muy elevada

Reacción de *cis*-[Re(CO) $_2$ (N-MesIm)(phen)(PMe $_3$)]OTf (4b**) con KN(SiMe $_3$) $_2$ y posterior reacción con MeI. Síntesis de **13'****



La síntesis del compuesto **13'** se realiza análogamente a como se ha descrito la síntesis del compuesto **12a'**, partiendo de *cis,trans*-[Re(CO) $_2$ (N-MesIm)(phen)(PMe $_3$)]OTf (**4b**) (40 mg, 0.048 mmol), KN(SiMe $_3$) $_2$ (0.12 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.060 mmol) y MeI (6 μL , 0.096 mmol). El compuesto **13'** se obtiene como un sólido marrón.

Rendimiento 21 mg (52 %)

Análisis Elemental (C $_{31}$ H $_{35}$ N $_4$ O $_2$ PRE)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	45.02	4.20	6.67

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1930, 1849 (ν_{CO})

^1H RMN (CD_2Cl_2)

δ 9.48 (d ($J = 5.2$ Hz), 1H, H $_9$), 8.59 (d ($J = 8.3$ Hz), 1H, H $_7$), 8.18 (d ($J = 8.3$ Hz), 1H, H $_{5/6}$), 7.66 (d ($J = 8.3$ Hz), 1H, H $_{5/6}$), 7.56 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.53 (m, 1H, H $_8$), 7.04 (s, 1H, CH Mes), 6.86 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.81 (d ($J = 5.8$ Hz), H $_{3/4}$), 6.76^[P13] (s, 1H, CH Mes), 6.26 (d ($J = 5.8$ Hz), H $_{3/4}$), 3.32 (s, 3H, CH $_3$ NMe $_2$), 2.53 (d ($^4J_{\text{HP}} = 2.0$ Hz), 3H, CH $_3$ NMe $_2$), 2.35 (s, 3H, CH $_{3(o)}$ Mes), 2.13 (s, 3H, CH $_{3(o)}$ Mes), 1.55 (d ($^2J_{\text{HP}} = 8.2$ Hz), 9H, PMe $_3$), 0.65 (s, 3H, CH $_{3(p)}$ Mes)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

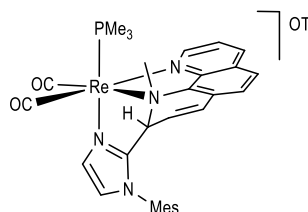
δ -23.4

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 202.2 (CO), 201.5 (CO), 159.3 (C₉), 141.7 (C₇), 147.5, 145.1, 141.4, 140.9, 137.7, 137.1, 135.9, 135.7, 120.5 (C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C_i, 2x C_o, C_p y NC N), 139.8 y 130.1 (C₃ y C₄), 132.6 y 124.8 (d (³J_{CP} = 1.8 Hz), CH N-MesIm), 134.5 y 123.7 (C₅ y C₆), 129.9 (CH Mes_[P14]), 129.5 (CH Mes_[P15]), 122.4 (C₈), 80.8 (C₂), 55.2 (CH₃ NMe₂), 45.8 (d (³J_{CP} = 2.8 Hz), CH₃ NMe₂), 21.2 (CH_{3(o)} Mes), 19.5 (d (J_{CP} = 33.9 Hz), PMe₃), 18.0 (CH_{3(o)} Mes), 16.1 (CH_{3(p)} Mes)

Reacción de *cis*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (4b**) con KN(SiMe₃)₂ y posterior reacción con MeOTf. Síntesis de **14****

A una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-MesIm)(phen)(PMe₃)]OTf (**4b**) (42 mg, 0.050 mmol) en THF (25 mL) a -78°C, se añade KN(SiMe₃)₂ (0.12 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.060 mmol). Se deja que la disolución adquiera temperatura ambiente y transcurridos treinta minutos se lleva a sequedad a presión reducida. A continuación, se añade CH₂Cl₂ (10 mL) y se filtra el crudo de la reacción, de color marrón con una cánula y presión de nitrógeno. Se añade entonces MeOTf (7 µL, 0.060 mmol). La disolución se concentra a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL y la adición de hexano (20 mL), origina la precipitación de un sólido marrón que se lava con hexano (2 x 20 mL) y se seca a vacío. El compuesto **14** se obtiene como un sólido marrón.



Rendimiento	20 mg (47 %)			
Análisis Elemental (C ₃₁ H ₃₃ F ₃ N ₄ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	43.91	3.92	6.61
		43.80	3.95	6.79 _[P16]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1928, 1851 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.34 (d (J = 4.9 Hz), 1H, H₉), 8.48 (d (J = 8.3 Hz), 1H, H₇), 7.98 (d (J = 8.4 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.62 (dd (J = 8.3, 4.9 Hz), 1H, H₈), 7.52 (d (J = 8.4 Hz), 1H, H_{5/6}), 7.17 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.07 (s, 1H, CH Mes), 6.95 (s, 1H, CH Mes), 6.81 (d (J = 9.6 Hz), 1H, H₄), 6.75 (s, 1H, CH N-MesIm), 5.36 (m, 1H, H₃), 5.14 (d (J = 5.6 Hz), 1H, H₂), 3.38 (d (⁴J_{HP} = 2.0 Hz), 3H, CH₃ NMe), 2.38 (s, 3H, CH₃ Mes), 2.02 (s, 3H, CH₃ Mes), 1.61 (d (²J_{HP} = 8.5 Hz), 9H, PMe₃), 1.27 (s, 3H, CH Mes)

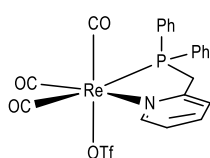
³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ -24.6

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 202.7 (CO), 202.1 (CO), 154.4 (C_9), 145.1 (NCN N-MesIm)_[P17], 144.5, 140.0, 131.5, 130.7 y 130.1 (C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{14} y C_i), 141.5 (C_p), 135.6 (C_o), 135.3 (C_o), 139.0 (C_7), 131.5 (CH N-MesIm), 130.8 ($\text{C}_{5/6}$), 129.9 (2CH Mes), 127.5 y 127.0 (C_4 y $\text{C}_{5/6}$), 124.7 (C_3), 124.2 (CH N-MesIm), 123.7 (C_8), 65.7 (C_2), 49.3 (d ($^3J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz), CH_3 NMe), 21.3, 17.4 y 17.3 ($\text{CH}_{3(p)}$ y $2\text{CH}_{3(o)}$ Mes), 19.5 (d ($J_{\text{CP}} = 34.7$ Hz), PMe_3).

Síntesis de *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP)] (15)



A una disolución de $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (320 mg, 0.788 mmol) en tolueno (20 mL) se añade PMP_[P18] (240 mg, 0.867 mmol) y se deja agitando durante ocho horas _[P19] calentando a reflujo. Al cabo de ese tiempo la disolución se evapora a presión reducida y el residuo así obtenido se lava con hexano (2 x 15 mL), dietiléter (1 x 20 mL) y se seca vacío. El sólido blanco se disuelve en CH_2Cl_2 (20 mL) y se añade AgOTf (243 mg, 0.946 mmol). Al cabo de tres horas a temperatura ambiente y protegido de la luz, la disolución se filtra con cánula y presión positiva de argón. La adición de hexano (15 mL) a la disolución concentrada (5 mL) produce la precipitación de un sólido que se lava con hexano (15 mL) y dietiléter (15 mL). Se seca a vacío y se obtiene un sólido blanco.

Rendimiento	300 mg (55 %) _[P20]			
Análisis Elemental ($\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}_6\text{PReS}$)	Calculado	%C 37.93	%H 2.32	%N 2.01
	Encontrado	%C 38.84	%H 2.15	%N 1.82

^1H RMN (CD_2Cl_2)

δ 9.11 (dd ($J = 1.9, 5.7$ Hz), 1H, py), 8.01 (m, 1H, py), 7.76 (d ($J = 7.8$ Hz), 1H, py), 7.51 (m, 10H, 2x Ph), 7.36 (m, 1H, py), 4.24 (m, 2H, CH_2)

^{31}P RMN (CD_2Cl_2)

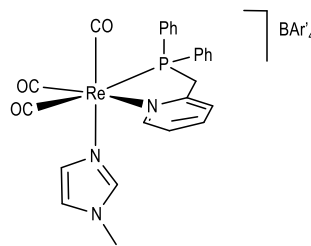
δ 33.7

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 195.1 (d ($J_{\text{CP}} = 7.3$ Hz), CO), 193.2 (d ($J_{\text{CP}} = 33.3$ Hz), CO), 192.7 (d ($J_{\text{CP}} = 28.8$ Hz), CO)_[P21], 162.5 (d ($J = 5.6$ Hz), py), 157.2 (d ($J_{\text{CP}} = 3.2$ Hz), py), 141.0 (py), 133.1 (d ($J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz), CH Ph), 132.4 (d ($J_{\text{CP}} = 11.7$ Hz), CH Ph), 132.1 (m, $2\text{CH}_{(p)}$ Ph), 130.2 (d ($J_{\text{CP}} = 52.5$ Hz), C_i Ph), 129.8 (d ($J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz), CH Ph), 129.7 (d ($J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz), CH Ph), 128.3 (d ($J_{\text{CP}} = 46.7$ Hz), C_i Ph), 125.4 (d ($J_{\text{CP}} = 8.8$ Hz), py), 125.0 (py), 41.8 (d ($J_{\text{CP}} = 26.9$ Hz), CH_2)

Síntesis de *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR'₄ (16a)

Se añade N-Melm (13 μ L, 0.163 mmol) y NaBAR'₄ (140 mg, 0.158 mmol) a una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP)] (100 mg, 0.144 mmol) en CH₂Cl₂ y se deja a temperatura ambiente con agitación durante ocho horas. La disolución se filtra con cánula y presión positiva de argón, después se concentra a presión reducida hasta un volumen de 5 mL y la adición de hexano (15 mL) produce la precipitación de un sólido que se lava con hexano (15 mL) y dietiléter (15 mL) y se seca a vacío.



Rendimiento	138 mg (64 %)			
Análisis Elemental (C ₅₇ H ₃₄ BF ₂₄ N ₃ O ₃ PRe)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	%C	%H	%N
		45.86	2.30	2.81
		46.20	2.48	2.76[P22]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2038, 1949, 1926 (ν_{CO})[P23]

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.04 (dd (*J* = 2.0, 5.7 Hz), 1H, py), 8.03 (m, 1H, py), 7.85 (d (*J* = 7.8, 7.7 Hz), 1H, py), 7.77 (s, 8H, H_o BAR'₄), 7.68 (m, 2H, Ph), 7.59 (s, 4H, H_p BAR'₄), 7.56 (m, 1H, Ph), 7.40 (m, 2H, py y Ph), 7.28 (m, 2H, Ph), 7.08 (m, 2H, Ph), 6.51 (m, 2H, CH N-Melm), 6.11 (m, 1H, NCHN N-Melm), 4.44 (dd (*J*_{HP} = 11.1 Hz, *J*_{HH} = 17.1 Hz), 1H, CH₂), 3.99 (dd (*J*_{HP} = 9.1 Hz, *J*_{HH} = 17.1 Hz), 1H, CH₂), 3.27 (s, 3H, CH₃ N-Melm)

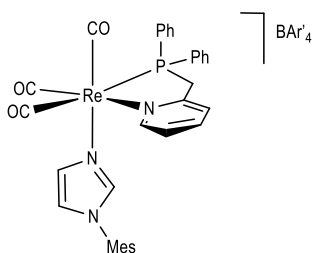
³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ 29.9

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 195.0 (d (*J*_{CP} = 7.0 Hz), CO), 192.4 (m, 2CO), 162.2 (q (*J*_{CB} = 49.8 Hz), C_i BAR'₄), 163.0 (d (*J* = 5.6 Hz), py), 157.0 (d (*J*_{CP} = 3.3 Hz), py), 141.8 (py), 140.9 (CH N-Melm), 135.3 (C_o BAR'₄), 133.5 (d (*J*_{CP} = 12.2 Hz), CH Ph), 133.1 (d (*J*_{CP} = 2.5 Hz), CH_(p) Ph), 131.8 (d (*J*_{CP} = 2.4 Hz), CH_(p) Ph), 131.4 (d (*J*_{CP} = 10.6 Hz), CH Ph), 130.6 (d (*J*_{CP} = 11.3 Hz), CH Ph), 129.7 (d (*J*_{CP} = 9.9 Hz), CH Ph), 129.5 (q (²*J*_{CF} = 31.5 Hz), C_m BAR'₄), 129.2 (d (*J*_{CP} = 45.3 Hz), C_i Ph), 128.1 (d (*J*_{CP} = 45.4 Hz), C_i Ph), 126.2 (d (*J*_{CP} = 1.3 Hz), py), 126.1 (d(*J*_{CP} = 9 Hz), py), 125.1 (*J*_{CF} = 272.4 Hz), CF₃ BAR'₄), 122.6 (CH N-Melm), 118.0 (C_p BAR'₄), 42.7 (d (*J*_{CP} = 28.5 Hz), CH₂), 34.9 (CH₃ N-Melm)

Síntesis de *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP)]BAR'₄ (16b**)**



El compuesto *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP)]BAR'₄ (**16b**) se prepara análogamente a la síntesis del compuesto *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR'₄ (**16a**), partiendo de *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP)] (100 mg, 0.144 mmol) (**15**), NaBAR'₄ (140 mg, 0.158 mmol) y N-MesIm (29.5 mg, 0.158 mmol). El compuesto **16b** se obtiene como un sólido blanco.

Rendimiento

145 mg (63 %)^[P24]

Análisis Elemental (C ₆₅ H ₄₂ BF ₄ N ₃ O ₃ PRe)	Calculado	%C	%H	%N
			48.89	2.65
	Encontrado	%C	%H	%N
		49.00	2.47	2.50

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2039, 1950, 1926 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

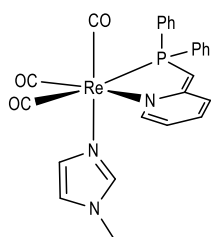
δ 9.04 (dd (*J* = 2.0, 5.7 Hz), 1H, py), 8.07 (m, 1H, py), 7.88 (d (*J* = 7.8 Hz), 1H, py), 7.74 (s, 8H, H_o BAR'₄), 7.56 (s, 4H, H_p BAR'₄), 7.43 (m, 11H, Ph y py), 7.10 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.93 (m, 2H, CH N-Mes), 6.67 (m, 1H, CH N-MesIm), 6.12 (m, 1H, CH N-MesIm), 4.23 (dd (*J*_{HX} = 17.0 Hz, *J*_{HX} = 48.4 Hz), 1H, CH₂), 4.19 (dd (*J*_{HX} = 17.0 Hz, *J*_{HX} = 48.4 Hz), 1H, CH₂), 2.28 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.75 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.63 (s, 3H, CH₃ N-MesIm)

³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ 28.7

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 195.0 (d (*J*_{CP} = 6.7 Hz), CO), 192.6 (m, 2CO), 162.2 (q (*J*_{CB} = 49.9 Hz), C_i BAR'₄), 162.8 (d (*J* = 5.6 Hz), py), 157.0 (d (*J*_{CP} = 2.9 Hz), py), 142.0 (CH N-Melm), 141.3 (d (*J*_{CP} = 18.4 Hz), 135.2 (C_o BAR'₄), 132.8 (d (*J*_{CP} = 2.3 Hz), CH_(p) Ph), 132.6 (d (*J*_{CP} = 11.9 Hz), CH Ph), 132.4 (d (*J*_{CP} = 2.1 Hz), CH_(p) Ph), 131.9 (d (*J*_{CP} = 11.0 Hz), CH Ph), 131.1 (d (*J*_{CP} = 54.4 Hz), C_i Ph), 130.2 (m, 2CH Ph y 3CH N-MesIm), 129.3 (q (²*J*_{CF} = 31.5 Hz), C_m BAR'₄), 128.0 (d (*J*_{CP} = 45.6 Hz), C_i Ph), 126.3 (py), 126.1 (py), 125.0 (q, (*J*_{CF} = 272.4 Hz), CF₃ BAR'₄), 123.4 (CH N-Melm), 117.9 (C_p BAR'₄), 42.3 (d (*J*_{CP} = 28.3 Hz), CH₂), 23.1 (CH₃ N-MesIm), 17.4 (CH₃ N-MesIm)

Reacción de *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR'₄ (16a**) con KN(SiMe₃)₂. Caracterización de **17a****

La adición de un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ (0.05 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.025 mmol) a una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR'₄ (**16a**) (30 mg, 0.020 mmol) en THF (15 mL) a -78 °C produce un cambio instantáneo de color, de blanco a amarillo. Al cabo de cinco minutos, la disolución se evapora a vacío. El residuo se redissuelve en tolueno, se filtra con cánula y presión positiva de argón y se evapora a vacío.

IR (THF, cm⁻¹) 2013, 1913, 1892

¹H RMN (CD₂Cl₂)

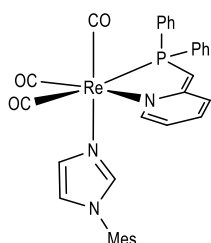
δ 7.90 (d (*J* = 6.2 Hz), 1H, py), 7.76 (m, 2H, Ph), 7.36 (m, 5H, Ph), 7.16 (m, 3H, Ph), 6.82 (s, 1H, CH N-Melm), 7.66 (m, 2H, py y CH N-Melm), 6.50 (s, 1H, CH N-Melm), 5.53 (m, 1H, py), 4.02 (s, 1H, CH), 3.29 (s, 3H, CH₃ N-Melm)

³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ 20.6

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 199.6 (d (*J*_{CP} = 7.0 Hz), CO), 196.0 (m, 2CO), 174.1 (d (*J* = 24 Hz), py), 153.7 (d (*J*_{CP} = 4.6 Hz), py), 140.8 (CH N-Melm), 139.5 (d (*J*_{CP} = 56.9 Hz), C_i Ph), 137.8 (d (*J*_{CP} = 50.2 Hz), C_i Ph), 133.8 (py), 132.1 (d (*J*_{CP} = 10.9 Hz), CH Ph), 131.4 (d (*J*_{CP} = 10.2 Hz), CH Ph), 130.7 (CH_(p) Ph), 129.5 (CH N-Melm), 128.7 (CH(p) Ph), 128.6 (d (*J*_{CP} = 10.2 Hz), CH Ph), 127.9 (d (*J*_{CP} = 9.9 Hz), CH Ph), 121.3 (CH N-Melm), 117.8 (d (*J*_{CP} = 18 Hz), py), 105.3 (py), 59.9 (d (*J*_{CP} = 68.1 Hz), CH), 34.6 (CH₃ N-Melm)

Reacción de *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP)]BAR'₄ (16b**) con KN(SiMe₃)₂. Caracterización de **17b****

De manera análoga a la caracterización del compuesto **17a** se llevó a cabo la caracterización del compuesto **17b**, partiendo de: *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP)]BAR'₄ (30 mg, 0.019 mmol) y KN(SiMe₃)₂ (0.05 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.025 mmol).

IR (THF, cm⁻¹) 2014, 1916, 1895 (ν_{CO})

¹H RMN (THF-d₈)

δ 7.83 (m, 1H, py), 7.63 (m, 4H, Ph), 7.42 (m, 2H, Ph), 7.29 (m, 4H, Ph), 7.11 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.00 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.91 (m, 3H, 2CH N-MesIm y py), 6.67 (m, 2H, CH N-MesIm y py), 5.44 (m, 1H, py), 4.15 (s, CH), 2.26 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.97 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.70 (s, 3H, CH₃ N-MesIm)

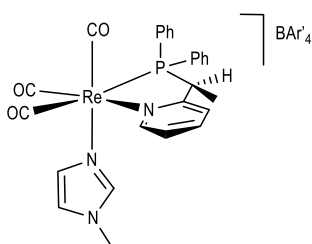
³¹P RMN (THF-d₈)

δ 19.8

¹³C{¹H} RMN (THF-d₈)

δ 200.0 (d (J_{CP} = 7.7 Hz), CO), 196.7 (d (J_{CP} = 59.0 Hz), CO), 195.5 (d (J_{CP} = 7.7 Hz), CO), 174.5 (d (J_{CP} = 24.2 Hz), py), 153.9 (d (J = 4.6 Hz), py), 141.6, 140.9, 139.4 y 137.5 (C_i, 2C_o, 2C_m, C_p Mes), 140.4, 138.2, 136.1, 122.7 y 120.7 (3CH N-MesIm y 2CH Mes), 134.0 (d (J_{CP} = 2.6 Hz), py), 133.3 (Ph), 133.2 (Ph) 132.7 (d (J_{CP} = 10.4 Hz), Ph), 131.8 (d (J_{CP} = 12.0 Hz), Ph), 129.6 (Ph), 129.4 (Ph) 128.9 (d (J_{CP} = 9.8 Hz), Ph), 128.7 (d (J_{CP} = 10.2 Hz), Ph), 118.4 (d (J_{CP} = 13.3 Hz), py), 105.7 (py), 60.6 (d (J_{CP} = 68.0 Hz), CH), 21.0 (CH₃ Mes), 17.4 (2CH₃ Mes)_[P25]

Reacción de *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR'₄ (16a) con KN(SiMe₃)₂ y posteriormente con MeOTf. Síntesis de (18a)



A una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR'₄ (16a) (150 mg, 0.100 mmol), en THF (20 mL) a -78 °C, se añade un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ (0.22 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.110 mmol) y al cabo de cinco minutos se evapora a vacío. Sobre el residuo se añade una disolución de MeOTf (13 µL, 0.120 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) y se deja agitando a temperatura ambiente durante treinta minutos. Se filtra con cánula y presión positiva de argón y la disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen aproximado de 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de un sólido que se lava con hexano (20 mL). _[P26]

Rendimiento 70 mg (46 %)_[P27]

Análisis Elemental (C ₅₈ H ₃₆ BF ₂₄ N ₃ O ₃ PRE)	Calculado	%C	%H	%N
			46.23	2.41
	Encontrado	%C	%H	%N
		46.58	2.54	2.73 _[P28]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2037, 1947, 1925 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.09 (dd (*J* = 2.0, 5.7 Hz), 1H, py), 8.12 (m, 1H, py), 7.82 (d (*J* = 6.8 Hz), 1H, py), 7.63 (m, 5H, Ph), 7.44 (m, 1H, py), 7.36 (m, 1H, Ph), 7.22 (m, 2H, Ph), 6.96 (m, 2H, Ph), 6.43 (m, 1H, CH N-Melm), 6.36 (m, 1H, CH N-Melm), 5.91 (m, 1H, CH N-Melm), 4.38 (m, 1H, CH), 3.25 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 1.28 (m, 3H, CH₃ CHMe)

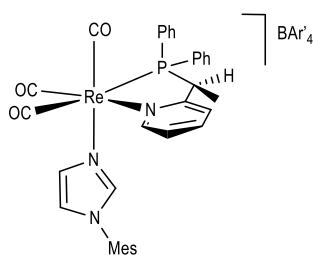
³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ 43.1

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 194.7 (d (*J*_{CP} = 6.6 Hz), CO), 194.1 (d (*J*_{CP} = 7.3 Hz), CO), 192.2 (d (*J*_{CP} = 64.3 Hz), CO), 169.3 (d (*J*_{CP} = 8.2 Hz), C2 py), 162.2 (q (*J*_{CB} = 49.8 Hz), C_iBAR'₄), 157.4 (d (*J*_{CP} = 3.4 Hz), py), 142.3 (py), 140.9 (CH N-Melm), 135.2 (C_o BAR'₄), 133.4 (m, Ph), 131.5 (d (*J*_{CP} = 9.6 Hz), CH Ph), 130.3 (d (*J*_{CP} = 11.1 Hz), CH Ph), 129.3 (q (²*J*_{CF} = 31.1 Hz), C_m BAR'₄), 129.2 (m, Ph y CH N-Melm), [P29]126.2 (py), 125.8 (m, Ph), 125.0 (q, (*J*_{CF} = 272.4 Hz), CF₃ BAR'₄), 124.6 (py), 122.4 (CH N-Melm), 117.9 (C_p BAR'₄), 46.1 (d (*J*_{CP} = 28.1 Hz), CH), 35.0 (CH₃ N-Melm), 19.5 (CH₃ CHMe)

Reacción de *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP)]BAR'₄ (16b) con KN(SiMe₃) y posteriormente con MeOTf. Síntesis de (18b).



El compuesto **18b** se prepara de manera análoga al compuesto

18a, a partir de *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP)]BAR'₄ (**16b**) (140 mg, 0.090 mmol), KN(SiMe₃)₂ (0.2 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.100 mmol) y MeOTf (12 μL, 0.110 mmol).

Rendimiento

85 mg (60 %)

Análisis Elemental (C ₆₆ H ₄₄ BF ₂₄ N ₃ O ₃ PRe)	Calculado	%C	%H	%N
			49.21	2.75
	Encontrado	%C	%H	%N
		48.99	2.84	2.77

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2038, 1949, 1926 (ν_{CO})[P30]

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.06 (d (*J* = 5.6 Hz), 1H, py), 8.08 (m, 1H, py), 7.86 (d (*J* = 7.9 Hz), 1H, py), 7.78 (s, 8H, H_o BAR'₄), 7.59 (s, 4H, H_p BAR'₄), 7.33 (m, 11H, Ph y py), 7.04 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.94 (m, 2H, CH N-Mes), 6.58 (m, 1H, CH N-MesIm), 5.83 (m, 1H, CH N-MesIm), 4.48 (dd (*J*_{HP} = 7.4 Hz, *J*_{HP} = 11.5 Hz), 1H, CH), 2.28 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.75 (sa, 6H, 2CH₃ N-MesIm), 1.31 (m, 3H, CH₃ CHMe)

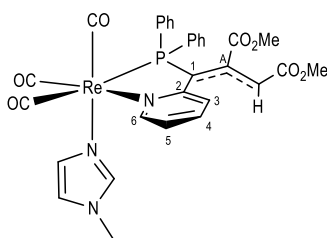
³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ 42.6

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 194.8 (d (J_{CP} = 7.2 Hz), CO), 194.0 (d (J_{CP} = 7.1 Hz), CO), 192.1 (d (J_{CP} = 63.6 Hz), CO), 169.0 (d (J_{CP} = 8.6 Hz), py), 162.3 (q (J_{CB} = 49.8 Hz), C_iBAR₄), 157.4 (d (J = 4.0 Hz), py), 142.3 (CH N-Melm), 141.2 (d (J_{CP} = 11.6 Hz), py), 135.3 (C_o BAR₄), 135.0 (d (J_{CP} = 11.9 Hz), CH Ph), 134.7 (sa, CH Ph), 131.9 (sa, CH Ph), 131.6 (d (J_{CP} = 12.2 Hz), CH Ph), 130.1 (m, py, 2CH Ph y 3CH N-MesIm), 129.6 (q ($^2J_{CF}$ = 31.5 Hz), C_m BAR₄), 126.3 (py), 123.1 (CH N-MesIm), 125.1 (q, (J_{CF} = 272.5 Hz), CF₃ BAR₄), 123.4 (CH N-Melm), 118.0 (C_p BAR₄), 45.8 (d (J_{CP} = 27.7 Hz), CH), 23.1 (CH₃ N-MesIm), 19.2 (CH₃ CHMe), 17.4 (2CH₃ N-MesIm)

Reacción de fac-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR₄ (16a) con KN(SiMe₃)₂ y posteriormente con DMAD. Síntesis de (19).



Se añade KN(SiMe₃)₂ (0.22 mL, 0.110 mmol) a una disolución del compuesto fac-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP)]BAR₄ (**16a**) (150 mg, 0.100 mmol), en THF (15 mL) a -78 °C. Una vez la disolución adquiere temperatura ambiente, se evapora a presión reducida. El residuo se extrae con tolueno (15 mL) y se filtra con cánula y presión positiva de argón y se seca a vacío. Se redisuelve en THF (15 mL)

y se añade DMAD (13 µL, 0.120 mmol), a temperatura ambiente. La disolución cambia de color, de amarillo a naranja. Al cabo de noventa minutos, se concentra la disolución hasta un volumen aproximado de 5 mL y se añade hexano (15 mL), produciendo la precipitación de un sólido que se lava pentano (10 mL) y se seca a vacío. La difusión lenta de X (15 mL) en una disolución concentrada del compuesto **19** en X (5 mL) a -20 °C dio lugar a la formación de cristales de los cuales uno se empleó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 49 mg (63 %)_[P31]

Análisis Elemental (C ₃₁ H ₂₇ N ₃ O ₇ PRe)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado		48.31	3.53
		48.06	3.75	5.43

IR (THF, cm⁻¹) 2016, 1917, 1903, 1731, 1692 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.47 (d (*J* = 6.0 Hz), 1H, py), 7.74 (m, 2H, Ph), 7.45 (m, 2H, Ph), 7.34 (m, 2H, 2py), 7.18 (m, 6H, Ph), 6.85 (m, 1H, CH N-Melm), 6.60 (m, 1H, CH N-Melm), 6.42 (m, 1H, CH N-Melm), 6.32 (m, 1H, py), 4.60 (s, 1H, CH), 3.76 (s, 3H, CH₃), 3.49 (s, 3H, CH₃ N-Melm), 3.19 (s, 3H, CH₃)

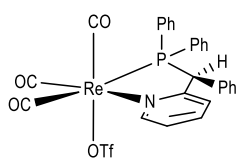
³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ 31.8

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 198.4 (CO), 194.9 (CO), 189.8 (CO), 175.4 (CO (2) dmad), 172.3 (CO (1) dmad), 169.7 (d (*J*_{CP} = 27.6 Hz), C₁), 169.5 (d (*J*_{CP} = 2.6 Hz), py), 167.2 (C_A), 155.7 (py), 140.6 (CH N-Melm), 137.0 (py), 132.5 (m, 2CH Ph), 131.2 (CH N-Melm), 130.1 (Ci Ph), 129.4 (m, Ci y CH(p) Ph), 128.7 (d (*J*_{CP} = 10.9 Hz), CH Ph), 128.6 (CH(p) Ph), 128.1 (d (*J*_{CP} = 9.9 Hz), CH Ph), 121.6 (CH N-Melm), 120.5 (d (*J*_{CP} = 12.3 Hz), py), 114.0 (py), 103.7 (CH), 52.3 (CH₃ (1)), 50.5 (CH₃ (2)), 34.8 (CH₃ N-Melm)

Síntesis de *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP-Ph)] (20).



Se añade a una disolución de [ReBr(CO)₅] (300 mg, 0.739 mmol) en tolueno (20 mL) PMP-Ph (287 mg, 0.813 mmol) y se deja agitando durante ocho horas [P32] calentando a reflujo. La disolución se evapora a presión reducida y el residuo así obtenido se lava con hexano (2 x 15 mL), dietiléter

(1 x 20 mL) y se seca vacío. A la disolución del sólido blanco así obtenido en CH₂Cl₂ (20 mL) se añade AgOTf (mg, 0.946 mmol) y se deja agitando durante tres horas a temperatura ambiente y protegido de la luz. La disolución se filtra con cánula y presión positiva de argón y se concentra a presión reducida hasta un volumen de (5 mL). La adición de hexano (15 mL) causa la precipitación de un sólido que se lava con hexano (15 mL), dietiléter (15 mL) y se seca a vacío

<u>Rendimiento</u>	285 mg (50 %)			
<u>Análisis Elemental</u> (C ₂₈ H ₂₀ F ₃ NO ₆ PReS)	<u>Calculado</u>	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>
			43.52	2.61
	<u>Encontrado</u>	<u>%C</u>	<u>%H</u>	<u>%N</u>
		43.61	2.65	1.69

IR (Tolueno, cm⁻¹) 2040, 1954, 1913 (*v*_{CO})

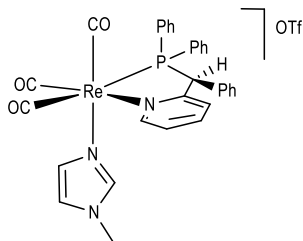
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.29 (d (*J* = 5.9 Hz), 1H, py), 7.97 (m, 1H, py), 7.33 (m, 16H, 3Ph y py), 6.68 (d (*J* = 7.6 Hz), 1H, py), 5.57 (d (*J*_{HP} = 12.0 Hz), 1H, CH)

³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ 53.8

Síntesis de *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP-Ph)]OTf (21a).



Se añade N-Melm (19 µL, 0.235 mmol) a una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP-Ph)] (**20**) (150 mg, 194 µmol) en tolueno y se calienta a reflujo durante tres horas. La disolución se evapora a vacío, se disuelve en diclorometano (5 mL) y la adición de hexano (15 mL) produce la precipitación de un sólido blanco grisáceo que se lava con hexano (15 mL) y dietiléter (15 mL).

Rendimiento

120 mg (72 %)

Análisis Elemental
(C₃₂H₂₆F₃N₃O₆PReS)

Calculado	%C	%H	%N
	44.96	3.07	4.92
Encontrado	%C	%H	%N
	45.25	2.98	4.87

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2035, 1944, 1920 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

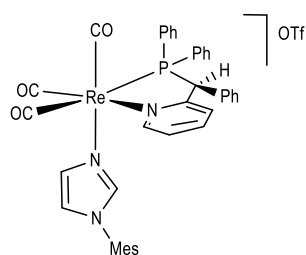
δ 9.19 (d (*J*_{CP}= Hz), 1H, py), 8.15 (m, 1H, py), 7.86 (d (*J*_{CP}= Hz), 1H, py), 7.54 (m, 1H, py), 7.31 (m, 13H, Ph), 7.07 (m, 1H, Ph), 7.00 (m, 3H, Ph), 6.64 (m, 2H, Ph), 6.57 (s, 1H, CH N-Melm), 6.33 (s, 1H, CH N-Melm), 6.14 (s, 1H, CH N-Melm), 5.91 (d (*J*_{CP}= Hz), 1H, CH), 3.35 (s, 3H, CH₃ N-Melm)

³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ 47.0

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 194.6 (2CO), 192.5 (d (*J*_{CP}= 65.0 Hz), CO), 167.3 (d (*J*_{CP}= 10.6 Hz), py), 156.6 (d (*J*_{CP}= 4.2 Hz), py), 142.4 (py), 140.6 (CH N-Melm), 135.9 (d (*J*_{CP}= 12.0 Hz), CH Ph P(Ph)₂), 135.3 (d (*J*_{CP}= 3.2 Hz), Ph P(Ph)₂), 132.5 (sa,), 132.1 (d (*J*_{CP}= 9.9 Hz), CH Ph P(Ph)₂), 131.1 (sa, Ph P(Ph)₂), 130.4 (CH N-Melm), 130.0 (d (*J*_{CP}= 3.5 Hz), Ph, CHPh), 129.3 (sa, Ph P(Ph)₂), 129.2 (d (*J*_{CP}= 4.1 Hz), Ph), 128.8 (m, py y Ph CHPh), 128.1 (Cq, Ph), 126.6 (py), 122.9 (Cq, Ph), 122.6 (CH N-Melm), 121.3 (Cq, Ph), 119.5 (Cq, Ph), 57.4 (d (*J*_{CP}= Hz), CH), 35.1 (CH₃ N-Melm)

Síntesis de *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP-Ph)]OTf (21b).

El compuesto *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP-Ph)]OTf (**21b**) se prepara análogamente a como se ha descrito la síntesis del compuesto con N-Melm **21a**, partiendo de *fac*-[Re(CO)₃(OTf)(PMP-Ph)] (**20**) (150 mg, 194 μmol) y N-MesIm (44 mg, 0.235 mmol) y calentando la disolución a reflujo durante 12 horas. El compuesto **21b** se obtiene como un sólido blanco.

Rendimiento	135 mg (73 %)			
Análisis Elemental (C ₄₀ H ₃₄ F ₃ N ₃ O ₆ PrES)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	50.10	3.57	4.38
		%C	%H	%N
		49.96	3.50	4.46

IR (THF, cm⁻¹) 2031, 1939, 1918 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

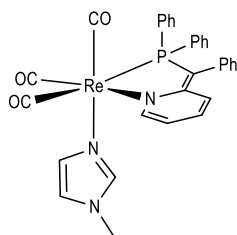
δ 9.16 (d (J_{CP}= 5.8 Hz), 1H, py), 8.16 (m, 1H, py), 7.91 (d (J_{CP}=8.0 Hz), 1H, py), 7.56 (m, 1H, py), 7.35 (m, 15H, 3Ph), 7.07 (s, 1H, CH N-MesIm), 7.05 (s, 1H, CH N-MesIm), 6.63 (sa, 2H, 2CH N-MesIm), 5.96 (d (JCP= 12.0 Hz), 1H, CH), 5.92 (s, 1H, CH N-Melm), 2.37 (s, 1H, CH₃ N-MesIm), 2.02 (s, 1H, CH₃ N-MesIm), 1.78 (s, 3H, CH₃ N-MesIm) [P33]

³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ 46.5

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 194.7 (d (J_{CP}= 8.3 Hz), CO), 194.3 (d (J_{CP}= 7.1 Hz), CO), 192.3 (d (J_{CP}= 63.9 Hz), CO), 167.2 (d (J_{CP}= 10.2 Hz), py), 156.9 (d (JCP= 3.9 Hz), py), 142.5 (py), 141.3 (py), 140.9 (py), 135.5 (d (JCP= 12.0 Hz), py), 126.7 (py), 123.3 (CH N-MesIm), 57.2 (d (JCP= 22.3 Hz), CH). COMPLETAR

Reacción de *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP-Ph)]OTf con KN(SiMe₃)₂. Caracterización de (22a)

A una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(N-Melm)(PMP-Ph)]OTf (40 mg, 0.047 mmol) en THF (15 mL) se añade KN(SiMe₃)₂ (0.11 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.055 mmol) a -78 °C. Se deja agitando hasta que la disolución adquiere temperatura ambiente y se lleva a sequedad a presión reducida. El residuo se redissuelve en tolueno, se filtra con cánula y presión positiva de argón y se seca a vacío.

IR (THF, cm^{-1}) 2012, 1912, 1894 (ν_{CO})

$^1\text{H RMN}$ (CD_2Cl_2)

δ 8.11 (m, 1H, py), 7.74 (m, 2H, Ph), 7.37 (m, 3H, Ph), 7.19 (m, 10H, Ph), 6.79 (m, 1H, py), 6.72 (m, 2H, py y CH N-Melm), 6.64 (s, 1H, CH N-Melm), 6.52 (s, 1H, CH N-Melm), 5.71 (m, 1H, py), 3.83 (s, 3H, CH_3 N-Melm) [P34]

$^{31}\text{P RMN}$ (CD_2Cl_2)

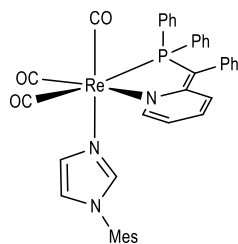
δ 29.7 [P35]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 199.4 (d ($J_{\text{CP}}= 5.8$ Hz), CO), 196.6 (d ($J_{\text{CP}}= 8.0$ Hz), CO), 195.9 (d ($J_{\text{CP}}= 59.7$ Hz), CO), 171.3 (d ($J_{\text{CP}}= 28.2$ Hz), py), 155.0 (d ($J_{\text{CP}}= 4.9$ Hz), py), 140.8 (CH N-Melm), 133.6 (py), 133.5 (d ($J_{\text{CP}}= 11.3$ Hz), CH Ph), 132.8 (d ($J_{\text{CP}}= 9.9$ Hz), CH Ph), 131.9 (sa, Ph), 131.5 (m, Ph), 131.3 (m, Ph), 130.4 (m, Ph), 130.1 (CH N-Melm), 129.6 (sa, Ph), 128.7 (m, Ph), 128.3 (d ($J_{\text{CP}}= 10.6$ Hz), CH Ph), 127.6 (d ($J_{\text{CP}}= 9.5$ Hz), CH Ph), 121.3 (CH N-Melm), 117.8 (d ($J_{\text{CP}}= 13.8$ Hz), py), 75.9 (d ($J_{\text{CP}}= 61.5$ Hz), C1), 34.8 (CH_3 N-Melm) [P36]

Reacción de *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP-Ph)]OTf con KN(SiMe₃)₂. Síntesis de (22b).

Se añade un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ (0.1 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.05 mmol)



a una disolución de *fac*-[Re(CO)₃(N-MesIm)(PMP-Ph)]OTf (40 mg, 0.042 mmol) en THF (15 mL) a -78 °C. Se deja agitando hasta que la disolución adquiere temperatura ambiente y se lleva a sequedad a presión reducida.

El residuo se disuelve en CH_2Cl_2 , se filtra con cánula y presión positiva de argón y se lleva a sequedad a presión reducida.

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2015, 1914, 1895 (ν_{CO}) [P37]

$^1\text{H RMN}$ (CD_2Cl_2)

δ 8.04 (m, 1H, py), 7.55 (m, 2H, Ph), 7.35 (m, H, Ph), 7.18 (m, H, Ph), 6.98 (m, H, Ph), 6.93 (s, 1H, CH Mes), 6.91 (s, 1H, CH Mes), 6.72 (m, 2H, py y CH N-Melm), 6.61 (m, 1H, py), 5.63 (m, 1H, py), 5.71 (m, 1H, py), 3.83 (s, 3H, CH_3 N-Melm)

$^{31}\text{P RMN}$ (CD_2Cl_2)

δ 28.5

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ REPASAR Y COMPLETAR

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 2**Síntesis de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (23).**

A una disolución de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)] (200 mg, 0.348 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade 1-metil-1,2,3-triazol (35 mg, 0.417 mmol) y se deja con agitación a temperatura ambiente durante ocho horas. El disolvente se evapora a presión reducida hasta un volumen de 5 mL y la adición de hexano (20 mL) sobre esa disolución causa la precipitación de un sólido amarillo que se lava con hexano (2 x 10 mL), éter dietílico (2 x 10 mL) y se seca a vacío.

<u>Rendimiento</u>	208 mg (91 %)			
Análisis Elemental (C ₁₇ H ₁₃ F ₃ N ₅ O ₆ ReS)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	%C	%H	%N
		31.00	1.99	10.63
		30.85	1.66	10.34

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2035, 1832 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.05 (d (*J* = 5.2 Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.53 (d (*J* = 8.1 Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.26 (m, 2H, H_{5,5'}), 7.78 (s, 1H, CH Metz), 7.66 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.58 (s, 1H, CH Metz), 3.86 (s, 3H, CH₃ Metz).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 195.1 (2CO), 192.1 (CO), 156.5 (C_{2,2'}), 153.6 (C_{6,6'}), 141.4 (C_{4,4'}), 137.6 (CH Metz), 128.5 (C_{5,5'}), 128.4 (CH Metz), 124.9 (C_{3,3'}), 38.5 (CH₃ Metz).

Síntesis del compuesto *cis*-[Mo(η³C₄H₇)(CO)₂(bipy)(Metz)]OTf (24).

A una disolución del compuesto *cis*-[Mo(η³C₄H₇)(bipy)Cl(CO)₂] (200mg, 0.502 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se añade AgOTf (155 mg, 0.600 mmol) y se mantiene con agitación durante una hora en ausencia de luz. La disolución se filtra mediante una columna y tierra de diatomeas para eliminar AgCl y se concentra a presión reducida hasta un volumen de 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto *cis*-[Mo(η³C₄H₇)(bipy)(CO)₂(OTf)] como un sólido rojo que se lava con dietiléter (2 x 20 mL) y se seca a vacío. (rdto: 221 mg (86 %))

A la disolución de *cis*-[Mo(η^3 C₄H₇)(bipy)(CO)₂(OTf)] (0.200 g, 0.390 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade 1-metil-1,2,3-triazol (0.036 g, 0.429 mmol) y se deja agitando durante veinte horas. El disolvente se evapora a presión reducida hasta un volumen de 5 mL y la adición de dietiléter (20 mL) causa la precipitación de un sólido rojo que se lava con éter (2 x 20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento 0.211 g (91 %)

Análisis Elemental (C ₂₀ H ₂₀ F ₃ MoN ₅ O ₅ S)	Calculado	%C	%H	%N
		Encontrado	40.34 39.51	3.39 3.64

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1955, 1872 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

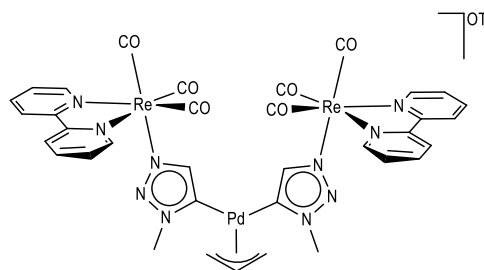
δ 8.84 (d ($J = 6.0$ Hz), 2H, H_{6,6'} bipy), 8.40 (d ($J = 8.0$ Hz), 2H, H_{3,3'} bipy), 8.17 (m, 2H, H_{4,4'} bipy), 7.76 (s, 1H, CH Metz), 7.59 (m, 2H, H_{5,5'} bipy), 3.79 (s, 3H, CH₃ Metz), 3.15 (s, 2H, H_{syn} η^3 C₄H₇), 1.68 (s, 2H, H_{anti} η^3 C₄H₇), 1.07 (s, 3H, CH₃ η^3 C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 225.2 (CO), 154.8 (C_{2,2'} bipy), 152.6 (C_{6,6'} bipy), 140.9 (C_{4,4'} bipy), 137.9 (CH Metz), 127.9 (CH Metz), 127.4 (C_{5,5'} bipy), 124.2 (C_{3,3'} bipy), 84.5 (C² η^3 C₄H₇), 57.2 (C¹ y C³ η^3 C₄H₇), 38.5 (CH₃ Metz), 19.0 (CH₃ η^3 C₄H₇).

Reacción de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (23) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [Pd(η^3 C₃H₅)Cl₂]₂. Síntesis del compuesto [Pd(η^3 C₃H₅)(MetzNHC^{Re})₂]OTf (25).

La adición de un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ (0.18 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.090 mmol) a una disolución de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (23) (50 mg, 0.076mmol) y [Pd(η^3 C₃H₅)Cl₂]₂ (14 mg, 0.038 mmol) en THF (15 mL) a -78°C produce un cambio instantáneo de color, de amarillo a marrón



verdoso. Al cabo de diez minutos la disolución se evapora a vacío, el residuo obtenido se disuelve en CH₂Cl₂ y se filtra con cánula y presión positiva de argón. La disolución resultante se evapora a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL, y la adición de hexano (15 mL) provoca la precipitación de un sólido verde que se lava con hexano (15 mL), éter dietílico (15 mL), y se seca a vacío.

Rendimiento	36 mg (73 %)			
Análisis Elemental (C ₃₅ H ₂₉ F ₃ N ₁₀ O ₉ PdRe ₂ S)	Calculado	%C	%H	%N 1
	Encontrado	32.30	2.25	0.76
		%C	%H	%N
		32.16	2.31	0.80[P38]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2029, 1922 (ν_{CO})

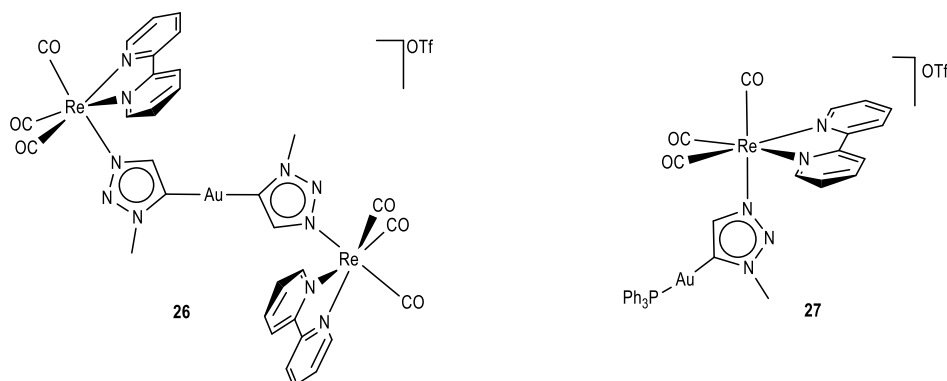
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.00 (d (J = 5.6 Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.44 (d (J = 8.2 Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.21 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.59 (m, 2H, H_{5,5'}), 6.76 (s, 2H, CH Metz), 4.97 (m, 1H, CH η³C₃H₅), 3.34 (d (J = 7.2 Hz), 2H, H_{syn} η³C₃H₅), 3.25 (s, 6H, CH₃ Metz), 2.27 (d (J = 13.2 Hz), 2H, H_{anti} η³C₃H₅).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 197.1 (2CO), 193.2 (CO), 156.6 (C_{2,2'}), 155.6 (Pd-C_{Metz}), 153.5 (C_{6,6'}), 142.9 (CH Metz), 140.8 (C_{4,4'}), 128.0 (C_{5,5'}), 124.3 (C_{3,3'}), 117.2 (C² η³C₃H₅), 56.6 (C¹ y C³ η³C₃H₅), 39.9 (CH₃ Metz).

**Reacción de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (23) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [AuCl(PPh₃)]
Síntesis del compuesto [Au(MetzNHC^{Re})₂]OTf (26) y [Au(PPh₃)(MetzNHC^{Re})]OTf (27).**



A una disolución de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (23) (30 mg, 0.046 mmol) y [AuClPPh₃] (25 mg, 0.050 mmol) en THF (15 mL) a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.1 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.050 mmol) produciéndose un cambio instantáneo en el color de la disolución, de amarillo a marrón. La disolución se deja vagitando hasta que adquiere temperatura ambiente y se lleva a sequedad. El residuo se disuelve en CH₂Cl₂ (5 mL) y se filtra con cánula y presión positiva de argón. La disolución resultante se concentra hasta un volumen de 5 mL, se añade hexano (15 mL) precipitando

así la mezcla de **26** y **27** como un sólido marrón que se lava con hexano (15 mL) y dietiléter (15 mL) y se seca a vacío. La difusión lenta de hexano (10 mL) sobre una disolución concentrada de **26** y **27** en CH_2Cl_2 (5 mL) a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dio lugar a la formación de cristales de **26**, de los cuales se utilizó uno para determinar su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 18.5 mg (36 %) (MEZCLA)_[P39]

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2032, 1927 (ν_{CO})

Datos espectroscópicos del compuesto 26

^1H RMN (CD_2Cl_2)

δ 9.04 (d ($J = 6.5$ Hz), 4H, $\text{H}_{6,6}$), 8.38 (d, ($J = 8.2$ Hz), 4H, $\text{H}_{3,3}$), 8.20 (m, 4H, $\text{H}_{4,4}$), 7.60 (m, 4H, $\text{H}_{5,5}$), 6.96 (s, 2H, CH Metz), 3.70 (s, 6H, CH_3 Metz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 196.8 (2CO), 192.9 (CO), 169.2 (Au- C_{Metz}), 156.5 ($\text{C}_{2,2}$), 153.6 ($\text{C}_{6,6}$), 142.8 (CH Metz), 140.8 ($\text{C}_{4,4}$), 128.1 ($\text{C}_{5,5}$), 124.4 ($\text{C}_{3,3}$), 40.1 (CH_3 Metz).

Datos espectroscópicos del compuesto 27

^1H RMN (CD_2Cl_2)

δ 9.05 (m, 2H, $\text{H}_{6,6}$), 8.60 (m, 2H, $\text{H}_{3,3}$), 8.26 (m, 2H, $\text{H}_{4,4}$), 7.63 (m, 2H, $\text{H}_{5,5}$), 7.49 (m, 15H, PPh_3), 7.24 (s, 1H, CH Metz), 3.84 (s, 3H, CH_3 Metz).

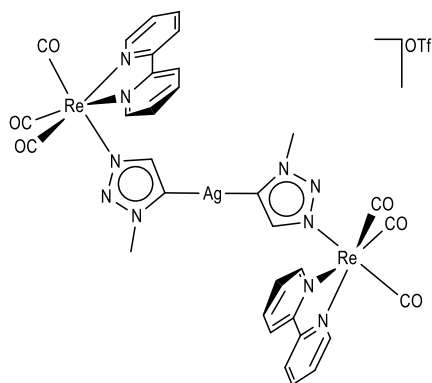
^{31}P RMN (CD_2Cl_2)

δ 42.4

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 196.8 (2CO), 192.8 (CO), 169.4 (d ($^2J_{\text{C-P}} = 125.5$ Hz), Au- C_{Metz}), 156.6 ($\text{C}_{2,2}$), 153.5 ($\text{C}_{6,6}$), 143.3 (CH Metz), 141.2 ($\text{C}_{4,4}$), 134.6 (d ($^2J_{\text{C-P}} = 13.5$ Hz), $\text{CH}_{(o)}$ PPh_3), 134.1 (S_{a} , C; PPh_3), 132.3 ($\text{CH}_{(p)}$ PPh_3), 129.8 (d ($^3J_{\text{C-P}} = 10.9$ Hz), $\text{CH}_{(m)}$ PPh_3), 128.1 ($\text{C}_{5,5}$), 124.9 ($\text{C}_{3,3}$), 40.6 (CH_3 Metz)._[P40]

Reacción de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (23**) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de AgOTf. Síntesis del compuesto [Ag(MetzNHC^{Re})₂]OTf (**28**).**



Se añade un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ (0.35 mL de una disolución 0.5M en tolueno, 0.160 mmol) a una disolución de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**24**) (80 mg, 0.121 mmol) y AgOTf (41 mg, 0.160 mmol) en THF (15 mL), previamente enfriada a -78°C y protegida de la luz, produciéndose un cambio en el color de la disolución, de amarillo a marrón. Al cabo de cinco minutos, la disolución se evapora a vacío, el residuo obtenido se disuelve en CH₂Cl₂ y se filtra con cánula y

presión positiva de argón. La disolución resultante se evapora a presión reducida hasta un volumen de 5 mL y la adición de hexano (15 mL) causa la precipitación de un sólido que se lava con hexano (2 x 10 mL), éter dietílico (2 x 10 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento 49 mg (64 %)

Análisis Elemental (C ₃₃ H ₂₄ AgF ₃ N ₁₀ O ₉ Re ₂ S)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado		31.11	1.90
		30.81	1.55	10.56

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2030, 1924 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂, 213K)

δ 8.99 (d (J = 5.4 Hz), 4H, H_{6,6'}), 8.41 (d (J = 8.2 Hz), 4H, H_{3,3'}), 8.17 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.59 (m, 4H, H_{5,5'}), 6.76 (s, 2H, CH Metz), 3.70 (s, 6H, CH₃ Metz).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 213K)

δ 196.6 (2CO), 192.9 (CO), 159.2 (d (J_{C-109Ag} = 175,0 Hz), d (J_{C-107Ag} = 154,0 Hz) Ag-C_{Metz}), 155.2 (C_{2,2'}), 152.8 (C_{6,6'}), 142.3 (CH Metz), 140.2 (C_{4,4'}), 127.5 (C_{5,5'}), 123.6 (C_{3,3'}), 40.7 (CH₃ Metz).

Reacción de [Ag(MetzNHC^{Re})₂]OTf (28**) con [AuCl(PPh₃)]. Síntesis de [Au(MetzNHC^{Re})₂]OTf (**26**).**

A una disolución del compuesto [Ag(MetzNHC^{Re})₂]OTf (**28**) (30 mg, 0.024 mmol) en THF, a -78 °C, se añade [AuCl(PPh₃)] (12.4 mg, 0.025 mmol) y se deja media hora a agitando a temperatura ambiente. La disolución se evapora a vacío, se redisuelve en CH₂Cl₂ y se filtra con cánula y presión

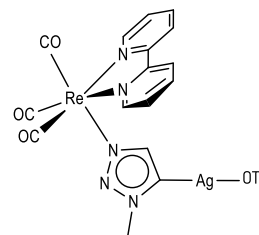
positiva de argón. La disolución se concentra hasta un volumen de 5 mL y la adición de hexano produce la precipitación de un sólido amarillo. El sólido se lava con hexano (15 mL) y dietiléter (15 mL).

Rendimiento	20.8 mg (76 %)			
Análisis Elemental (C ₃₃ H ₂₄ AuF ₃ N ₁₀ O ₉ Re ₂ S)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	29.08	1.77	10.28
		%C	%H	%N
		28.87	1.96	9.96[P41]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2031, 1925 (ν_{CO})

Caracterización del compuesto [Ag(MetzNHC^{Re})OTf] (29).

La monitorización por espectroscopia de RMN de la evolución de una muestra del compuesto [Ag(MetzNHC^{Re})₂OTf] (28), en CD₂Cl₂, en ausencia de luz y a temperatura ambiente, dio lugar a la formación lenta de [Ag(MetzNHC^{Re})(OTf)] (29) y *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]⁺. Al cabo de 72 horas a temperatura ambiente la proporción de los compuestos 28:29:*fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]⁺ fue 0.8:1:0.2.



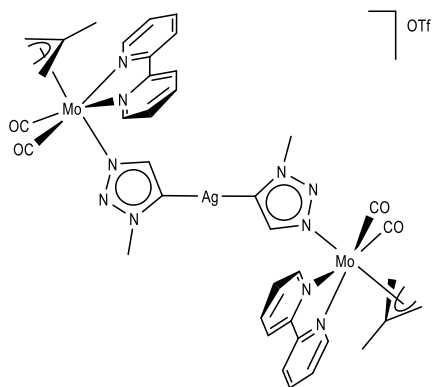
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.96 (d (*J* = 5.0 Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.48 (d (*J* = 8.2 Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.16 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.51 (m, 2H, H_{5,5'}), 5.90 (s, 1H, *CH* Metz), 4.16 (s, 3H, *CH*₃ Metz).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 199.4 (2CO), 193.3 (CO), 157.0 (Ag-C Metz), 155.9 (C_{2,2'}), 153.3 (C_{6,6'}), 140.3 (*CH* Metz), 139.8 (C_{4,4'}), 127.7 (C_{5,5'}), 124.6 (C_{3,3'}), 34.0 (*CH*₃ Metz).

Reacción de *cis*-[Mo(η^3 C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (24**) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de AgOTf. Síntesis del compuesto [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**30**).**



El compuesto [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**30**) se prepara análogamente a como se ha descrito la síntesis del compuesto [Ag(MetzNHC^{Re})₂]OTf (**28**), partiendo de *cis*-[Mo(η^3 C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (**24**) (70 mg, 0.150 mmol), AgOTf (39 mg, 0.152 mmol) y KN(SiMe₃)₂ (0.3 mL, 0.5 M en tolueno, 0.150 mmol). El compuesto [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**30**) se obtiene como un sólido marrón.

Rendimiento 0.041 mg (61 %)

Análisis Elemental (C ₃₉ H ₃₈ AgF ₃ Mo ₂ N ₁₀ O ₇ S)	Calculado	%C	%H	%N
		Encontrado	40.82	3.34
		40.51	3.74	12.15

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1952, 1868 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂) (213 K)

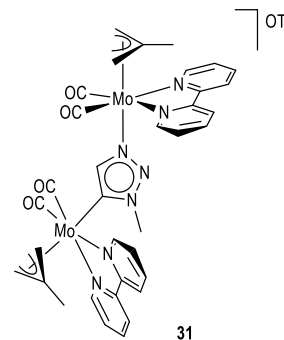
δ 8.70 (d (*J* = 4.4 Hz), 4H, H_{6,6'}), 8.31 (d (*J* = 7.2 Hz), 4H, H_{3,3'}), 8.08 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.48 (m, 4H, H_{5,5'}), 6.80 (s, 2H, CH Metz), 3.66 (s, 6H, CH₃ Metz), 2.99 (s, 4H, H_{syn} η³C₄H₇), 1.51 (s, 4H, H_{anti} η³C₄H₇), 0.92 (s, 6H, CH₃ η³C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂) (213 K)

δ 225.7 (2CO), 158.7 (d (*J*_{C-107Ag} = 156.0 Hz), Ag-C_{Metz}), 153.4 (C_{2,2'} bipy), 151.6 (C_{6,6'} bipy), 142.9 (d (²*J*_{C-Ag} = 10.5 Hz) CH Metz), 139.4 (C_{4,4'} bipy), 126.3 (C_{5,5'} bipy), 122.7 (C_{3,3'} bipy), 82.6 (C₂ η³C₄H₇), 55.5 (C₁ y C₃ η³C₄H₇), 40.6 (CH₃ Metz), 18.2 (CH₃ η³C₄H₇).

Evolución del compuesto [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (30) en CD₂Cl₂. Síntesis del compuesto [Mo(η³C₄H₇)(bipy)(CO)₂(MetzNHC^{Mo})]OTf 31

El compuesto [Mo(η³C₄H₇)(bipy)(CO)₂(MetzNHC^{Mo})]OTf (**31**) se obtuvo al intentar cristalizar el compuesto [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**30**) por difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada en THF (5 mL), a -20 °C. Se obtuvieron así cristales de color rojo oscuro, uno de los cuales resultó de la calidad adecuada para la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal, poniendo de manifiesto que se trataba del compuesto **31**.



Datos espectroscópicos de 31 (Mo-Mo).

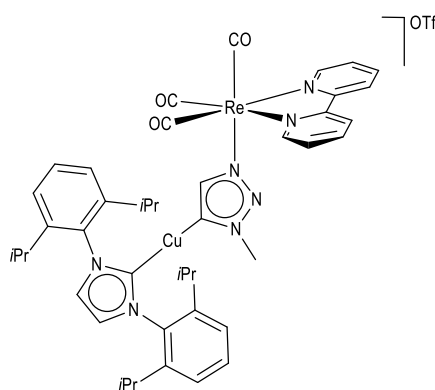
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.51 (d (*J* = 5.1 Hz), 2H, H_{6,6'} bipy₁), 8.43 (d (*J* = 5.7 Hz), 2H, H_{6,6'} bipy₂), 8.39 (m, 8H, H_{3,3'} bipy₁ y H_{3,3'} bipy₂), 8.08 (m, 4H, H_{4,4'} bipy₁ y H_{4,4'} bipy₂), 7.43 (m, 2H, H_{5,5'} bipy₁), 7.38 (m, 2H, H_{5,5'} bipy₂), 4.93 (s, 1H, CH Metz), 4.12 (s, 3H, CH₃ Metz), 2.86 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇), 2.85 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇), 1.68 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇), 1.44 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇), 0.86 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇), 0.81 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 228.5 (CO), 225.8 (CO), 166.1 (Mo-C_{Metz}), 154.2, 153.6 (C_{2,2'} bipy₁ y C_{2,2'} bipy₂), 152.2 (C_{6,6'} bipy₁), 151.9 (C_{6,6'} bipy₂), 140.3 (C_{4,4'} bipy₁), 139.3 (C_{4,4'} bipy₂), 138.1 (CH Metz), 126.8 (C_{5,5'} bipy₁), 126.3 (C_{5,5'} bipy₂), 123.9, 123.7 (C_{3,3'} bipy₁ y C_{3,3'} bipy₂), 86.9 (C₂ η³-C₄H₇), 83.6 (C₂ η³-C₄H₇), 57.6 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 56.0 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 40.4 (CH₃ Metz), 18.6 (CH₃ η³-C₄H₇), 18.2 (CH₃ η³-C₄H₇).

Reacción de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (23) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [CuCl(IPr)]. Síntesis del compuesto [Cu(IPr)(MetzNHC^{Re})]OTf (32).



Se añade un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ (0.11 mL 0.5M en tolueno, 0.055 mmol) a una disolución de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(Metz)]OTf (**23**) (0.030 g, 0.046 mmol) y [CuCl(IPr)] (0.027 g, 0.055 mmol) en THF (15 mL) a -78 °C, produciéndose un oscurecimiento inmediato del color amarillo de la disolución. Al cabo de diez minutos, el disolvente se evapora a vacío, el residuo obtenido se redisuelve en CH₂Cl₂ (5 mL) y se filtra con cánula y presión positiva de argón. La

disolución resultante se concentra a presión reducida a un volumen aproximado de 5 mL y la adición de hexano (15 mL) causa la precipitación de un sólido que se lava con hexano (10 mL), éter dietílico (10 mL) y se seca a vacío. El compuesto **32** se obtiene como un sólido amarillo oscuro.

Rendimiento	24 mg (47 %)			
Análisis Elemental (C ₄₄ H ₄₈ CuF ₃ N ₇ O ₈ ReS)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	47.62	4.36	8.84
		47.57	4.05	9.23

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2031, 1925 (ν_{CO}).

¹H RMN (CD₂Cl₂)

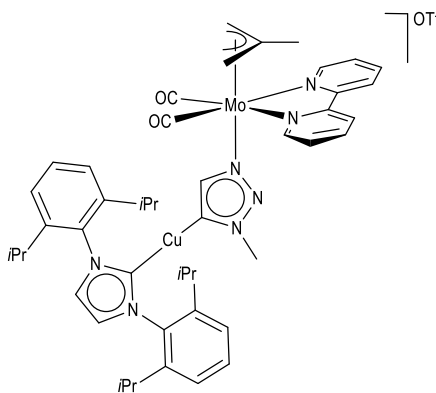
δ 8.91 (d (*J* = 5.4 Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.44 (d (*J* = 8.2 Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.19 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.52 (m, 4H, H_{5,5'} y CH_(p) IPr), 7.31 (d (*J* = 7.8 Hz), 4H, CH_(m) IPr), 7.22 (s, 2H, CH IPr), 6.68 (s, 1H, CH Metz), 3.02 (s, 3H, CH₃ Metz), 2.54 (m, 4H, CH ^{*i*}Pr), 1.23 (d (*J* = 6.8 Hz), 12H, CH₃ ^{*i*}Pr), 1.16 (d (*J* = 6.8 Hz), 12H, CH₃ ^{*p*}Pr).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 196.8 (2CO), 192.9 (CO), 181.5 (Cu-C_{IPr}), 156.1 (C_{2,2'}), 155.7 (Cu-C_{Metz}), 153.3 (C_{6,6'}), 146.2 (C_o IPr), 143.9 (CH Metz), 140.9 (C_{4,4'}), 134.8 (C_(l) IPr), 130.9 (CH_(p) IPr), 127.9 (C_{5,5'}), 124.6 (CH_(m) IPr y C_{3,3'}), 123.9 (CH IPr), 39.8 (CH₃ Metz), 29.1 (CH ^{*i*}Pr), 25.1 (CH₃ ^{*p*}Pr), 23.8 (CH₃ ^{*i*}Pr).

Reacción de *cis*-[Mo(η³C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (24**) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [CuCl(IPr)]. Síntesis del compuesto [Cu(IPr)(MetzNHC^{Mo})]OTf (**33a**).**

De manera análoga a la síntesis del compuesto [Cu(IPr)(MetzNHC^{Re})]OTf (**32**) se prepara el compuesto [Cu(IPr)(MetzNHC^{Mo})] (**33a**), partiendo de *cis*-[Mo(η³C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (**24**) (0.030 g, 0.050 mmol), [CuCl(IPr)] (0.030 g, 0.060 mmol) y KN(SiMe₃)₂ (0.12 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.06 mmol). El compuesto [Cu(IPr)(MetzNHC^{Mo})]OTf (**33a**) se obtiene como un sólido naranja.



Rendimiento	26 mg (48 %)			
Análisis Elemental (C ₄₇ H ₅₅ CuF ₃ MoN ₇ O ₅ S)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	40.34	3.39	11.76
		%C	%H	%N
		39.51	3.64	10.35

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1952, 1870 (ν_{CO})

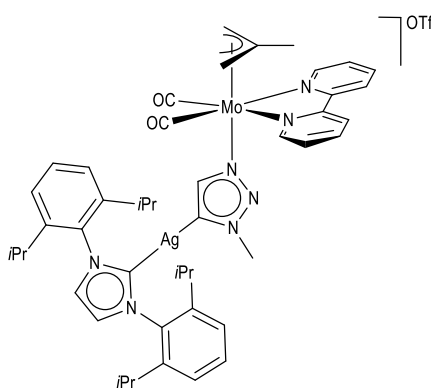
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.66 (d (*J* = 4.5 Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.31 (d (*J* = 8.0 Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.08 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.51 (m, 2H, CH_(p) IPr), 7.44 (m, 4H, H_{5,5'}), 7.31 (d (*J* = 7.7 Hz), 4H, CH_(m) IPr), 7.22 (s, 2H, CH IPr), 6.94 (s, 1H, CH Metz), 3.01 (s, 2H, H_{Syn} η³C₄H₇), 2.97 (s, 3H, CH₃ Metz), 2.55 (m, 4H, CHⁱPr), 1.54 (s, 2H, H_{anti} η³C₄H₇), 1.23 (d (*J* = 6.7 Hz), 12H, CH₃ⁱPr), 1.17 (d (*J* = 6.7 Hz), 12H, CH₃ⁱPr), 1.00 (s, 3H, CH₃ η³C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 226.0 (CO), 181.6 (Cu-C_iPr), 155.0 (Cu-C_{Metz}), 154.8 (C_{2,2'}), 152.1 (C_{6,6'}), 146.2 (C_o IPr), 144.7 (CH Metz), 140.0 (C_{4,4'}), 134.8 (C_i IPr), 130.9 (CH_(p) IPr), 126.6 (C_{5,5'}), 124.5 (CH_(m) IPr), 123.9 (CH IPr), 123.4 (C_{3,3'}), 84.0 (C₂ η³C₄H₇), 57.0 (C₁ y C₃ η³C₄H₇), 39.7 (CH₃ Metz), 29.1 (CHⁱPr), 25.0 (CH₃ⁱPr), 24.0 (CH₃ⁱPr), 18.8 (CH₃ η³C₄H₇).

Reacción de *cis*-[Mo(η³C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (24**) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [AgCl(IPr)]. Síntesis del compuesto [Ag(IPr)(MetzNHC^{Mo})]OTf (**33b**).**



Se añade un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ (0.1 mL de un disolución 0.5 M en tolueno, 0.050 mmol) a una disolución de *cis*-[Mo(η³C₄H₇)(bipy)(CO)₂(Metz)]OTf (**24**) (30 mg, 0.050 mmol) y [AgCl(IPr)] (32 mg, 0.060 mmol) en THF (15 mL), previamente enfriada a -78 °C y protegida de la luz. Cuando la disolución adquiere temperatura ambiente se lleva a sequedad a presión reducida, el residuo así obtenido se disuelve en CH₂Cl₂ (5 mL), se filtra con cánula y presión positiva de argón

y se concentra a vacío hasta un volumen de 5 mL. La adición de hexano (15 mL) causa la precipitación de un sólido marrón que se lava con hexano (10 mL), éter dietílico (10 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento	32 mg (58 %)			
Análisis Elemental (C ₄₇ H ₅₅ AgF ₃ MoN ₇ O ₅ S)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	51.75	5.08	8.99
		51.99	5.37	9.02[P42]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1952, 1870 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.67 (d (J = 5.0 Hz), 2H, H_{6,6'}), 8.32 (d (J = 8.1 Hz), 2H, H_{3,3'}), 8.08 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.51 (m, 2H, CH_(p) IPr), 7.45 (m, 2H, H_{5,5'}), 7.32 (d (J = 7.9 Hz), 4H, CH_(m) IPr), 7.29 (s, 2H, CH IPr), 7.17 (s, 1H, CH Metz), 3.03 (s, 3H, CH₃ Metz), 3.01 (s, 2H, H_{syn} η³C₄H₇), 2.55 (m, 4H, CHⁱPr), 1.55 (s, 2H, H_{anti} η³C₄H₇), 1.23 (d (J = 7.0 Hz), 12H, CH₃ⁱPr), 1.20 (d (J = 7.0 Hz), 12H, CH₃ⁱPr), 1.00 (s, 3H, CH₃ η³C₄H₇).

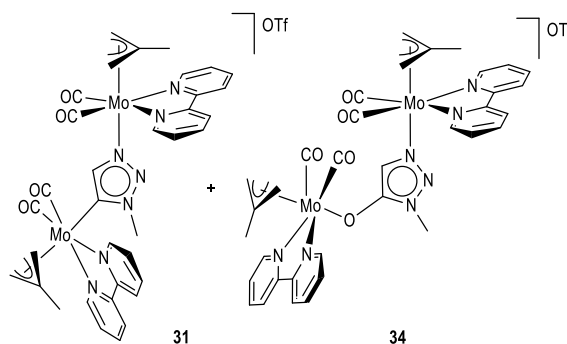
¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 226.1 (CO), 186.8 (d (J_{C-109Ag} = 190.7 Hz), d (J_{C-107Ag} = 166.2 Hz), Ag-C_{IPr}), 158.4 (Ag-C_{Metz}), 154.9 (C_{2,2'}), 152.1 (C_{6,6'}), 146.3 (C_o IPr), 157.5 (s_a, CH Metz), 140.1 (C_{4,4'}), 135.1 (C_i IPr), 130.9 (CH_(p) IPr), 126.6 (C_{5,5'}), 124.6 (CH_(m) IPr), 124.3 (CH IPr), 124.2 (C_{3,3'}), 84.0 (C₂ η³C₄H₇), 56.5 (C₁ y C₃ η³C₄H₇), 40.4 (CH₃ Metz), 29.1 (CHⁱPr), 24.9 (CH₃ⁱPr), 24.0 (CH₃ⁱPr), 18.8 (CH₃ η³C₄H₇).

Reacciones de transmetalación mediante el empleo de los compuestos 28 y 30 como agentes de transferencia.

Reacción de [Ag(MetzNHC^{Mo})₂OTf (30) con [CuCl(SMe₂)]. Obtención de los compuestos [Mo(η³-C₄H₇)(bipy)(CO)₂(MetzNHC^{Mo})₂OTf (31) y [Mo(η³-C₄H₇)(bipy)(CO)₂(MetzNHC^{Mo})₂OTf (34).

A una disolución del compuesto [Ag(MetzNHC^{Mo})₂OTf (30) (36 mg, 0.031 mmol) en THF (15 mL), se añade [CuCl(SMe₂)] (5 mg, 0.031 mmol) y se deja media hora a agitando a temperatura ambiente y en ausencia de luz. La disolución se evapora a vacío, se redisuelve en CH₂Cl₂, se filtra con cánula y presión positiva de argón y se lleva a sequedad. La difusión lenta de hexano (15 ml) sobre una disolución concentrada en THF (5 mL) a -20 °C dio lugar a la obtención de cristales del compuesto 31 y del compuesto 34.



IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1951, 1935, 1869, 1850 (ν_{CO}) [P43]

Datos espectroscópicos de 34 (Mo-O-Mo).

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.84 (d (*J* = 5.5 Hz), 2H, H_{6,6'} bipy₁), 8.74 (d (*J* = 5.5 Hz), 2H, H_{6,6'} bipy₂), 8.24 (d (*J* = 8.2 Hz), 2H, H_{3,3'} bipy₁), 8.19 (d (*J* = 8.2 Hz), 2H, H_{3,3'} bipy₂), 8.08 (m, 4H, H_{4,4'} bipy₁ y H_{4,4'} bipy₂), 7.53 (m, 4H, H_{5,5'} bipy₁ y H_{5,5'} bipy₂), 6.49 (s, 1H, CH Metz), 3.06 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇), 2.97 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇), 2.60 (s, 3H, CH₃ Metz), 1.60 (s, 2H, H_{ant} η³-C₄H₇), 1.22 (s, 2H, H_{ant} η³-C₄H₇) 1.12 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇), 1.04 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

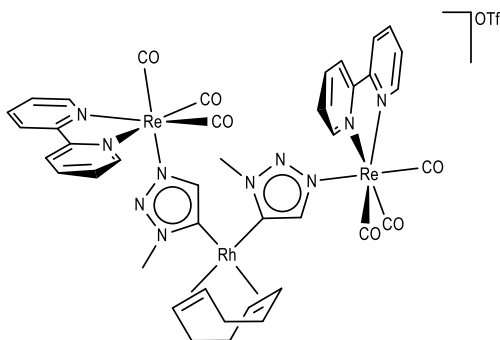
δ 227.2 (CO), 225.9 (CO), 161.3 (Mo-C_{Metz}), 154.6 (C_{2,2'}), 154.2 (C_{2,2'}), 152.5 (C_{6,6'}), 151.7 (C_{6,6'}), 140.1 (C_{4,4'}), 140.0 (C_{4,4'}), 127.1 (C_{5,5'}), 126.6 (C_{5,5'}), 123.6 (C_{3,3'}), 123.2 (C_{3,3'}), 116.8 (CH Metz), 83.7 (2C₂ η³-C₄H₇), 56.4 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 55.6 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 30.9 (CH₃ Metz), 19.9 (CH₃ η³-C₄H₇), 18.9 (CH₃ η³-C₄H₇).

Reacción de [Ag(MetzNHC^{Re})₂OTf (28) con [RhCl(cod)]₂. Síntesis de [Rh(cod)(MetzNHC^{Re})₂]OTf (35a).

La adición de [RhCl(cod)]₂ (0.003 g, 0.006 mmol) a una disolución de [Ag(MetzNHC^{Re})₂OTf (28) (0.015 g, 0.012 mmol) en CD₂Cl₂ (0.4 mL) a -78°C y en ausencia de luz dio lugar al cabo de cinco minutos a la formación cuantitativa, por RMN, del producto [Rh(cod)(MetzNHC^{Re})₂]OTf (35a).

El compuesto 35a se caracterizó mediante

técnicas espectroscópicas (IR, RMN) en disolución a baja temperatura (213 K).

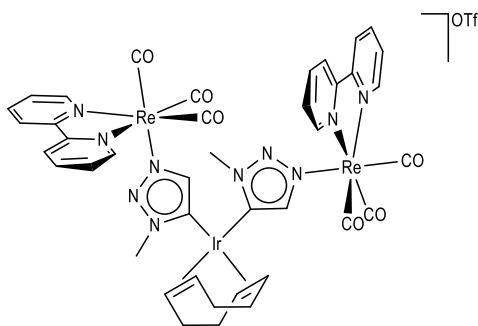


IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2029, 1921 (ν_{CO})

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 213K)

δ 196.8 (2CO), 193.0 (CO), 164.4 (d (*J*_{C-Rh} = 47.6 Hz), Rh-C_{Metz}), 155.4 (C_{2,2'}), 152.9 (C_{6,6'}), 140.1 (C_{4,4'}), 139.7 (CH Metz), 127.4 (C_{5,5'}), 123.5 (C_{3,3'}), 84.7 (CH cod), 39.2 (CH₃ Metz), 30.8 (CH₂ cod).

Reacción de $[Ag(MetzNHC^{Re})_2]OTf$ (28**) con $[IrCl(cod)]_2$. Síntesis de $[Ir(cod)(MetzNHC^{Re})_2]OTf$ (**35b**).**



Análogamente a la síntesis del compuesto $[Rh(cod)(MetzNHC^{Re})_2]OTf$ (**35a**) se lleva a cabo la preparación del compuesto $[Ir(cod)(MetzNHC^{Re})_2]OTf$ (**35b**), empleando para ello: $[Ag(MetzNHC^{Re})_2]OTf$ (**28**) (0.015 g, 0.012 mmol) e $[IrCl(cod)]_2$ (0.004 g, 0.006 mmol).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2030, 1924 (ν_{CO})

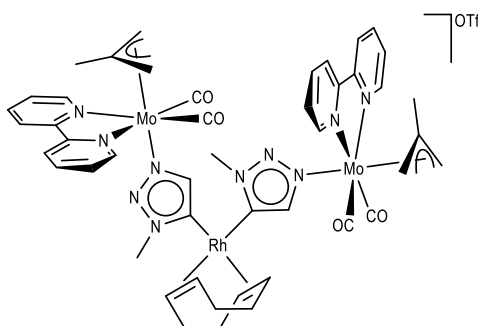
1H RMN (CD_2Cl_2 , 213K)

δ 8.93 (d ($J = 5.4$ Hz), 4H, $H_{6,6'}$), 8.36 (d ($J = 8.2$ Hz), 4H, $H_{3,3'}$), 8.16 (m, 4H, $H_{4,4'}$), 7.56 (m, 4H, $H_{5,5'}$), 6.77 (s, 2H, CH Metz), 3.11 (sa, 10H, CH cod y CH_3 Metz), 1.92 (sa, 4H, CH_2 cod), 1.62 (m, 4H, CH_2 cod).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 213K)

δ 196.7 (2CO), 193.0 (CO), 163.2 (Ir- C_{Metz}), 155.4 ($C_{2,2'}$), 153.0 ($C_{6,6'}$), 140.1 ($C_{4,4'}$), 139.5 (CH Metz), 127.5 ($C_{5,5'}$), 123.6 ($C_{3,3'}$), 71.2 (CH cod), 38.6 (CH_3 Metz), 31.5 (CH_2 cod).

Reacción de $[Ag(MetzNHC^{Mo})_2]OTf$ (30**) con $[RhCl(cod)]_2$. Síntesis de $[Rh(cod)(MetzNHC^{Mo})_2]OTf$ (**36a**).**



A una disolución de $[Ag(MetzNHC^{Mo})_2]OTf$ (**30**) (15 mg, 0.013 mmol) en CD_2Cl_2 (0.4 mL) previamente enfriada a $-78^\circ C$ y protegida de la luz, se añade $[RhCl(cod)]_2$ (3.5 mg, 0.007 mmol). Al cabo de cinco minutos a $-78^\circ C$ se obtiene el compuesto $[Rh(cod)(MetzNHC^{Mo})_2]OTf$ (**36a**), pudiendo así caracterizarlo espectroscópicamente en disolución.

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1950, 1867 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂, 213K)

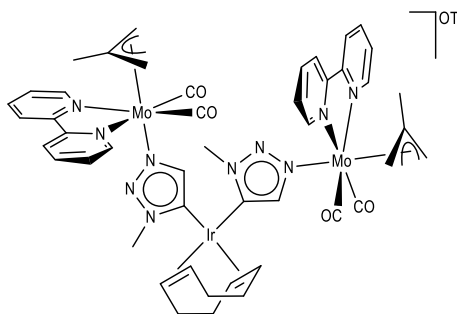
δ 8.63 (d (*J* = 5.5 Hz), 4H, H_{6,6'}), 8.25 (m, 4H, H_{3,3'}), 8.06 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.45 (m, 4H, H_{5,5'}), 7.01 (s, 2H, CH Metz), 3.62 (s, 4H, CH cod), 3.20 (s, 6H, CH₃ Metz), 2.96 (s, 4H, H_{syn} η³C₄H₇), 2.07 (m, 4H, CH₂ cod), 1.84 (m, 4H, CH₂ cod), 1.48 (s, 4H, H_{anti} η³C₄H₇), 0.91 (s, 6H, CH₃ η³C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 213K)

δ 226.0 (CO), 163.5 (d (*J*_{C-Rh} = 47.9 Hz), Rh-C_{Metz}), 153.7 (C_{2,2'}), 151.7 (C_{6,6'}), 140.7 (CH Metz), 139.3 (C_{4,4'}), 126.2 (C_{5,5'}), 122.4 (C_{3,3'}), 84.5 (CH cod), 82.8 (C₂ η³C₄H₇), 55.6 (C₁ y C₃ η³C₄H₇), 39.1 (CH₃ Metz), 30.8 (CH₂ cod), 18.3 (CH₃ η³C₄H₇).

Reacción de [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (30) con [IrCl(cod)]₂. Síntesis de [Ir(cod)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (36b).

La síntesis del compuesto [Ir(cod)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (36b) se lleva a cabo de manera análoga a la síntesis de 36a, utilizando [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (30) (15 mg, 0.013 mmol) y [IrCl(cod)]₂ (5 mg, 0.007 mmol).



IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1951, 1868 (ν_{CO})

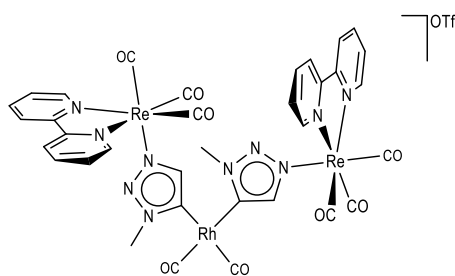
¹H RMN (CD₂Cl₂, 213K)

δ 8.73 (d (*J* = 5.3 Hz), 4H, H_{6,6'}), 8.28 (d (*J* = 8.2 Hz), 4H, H_{3,3'}), 8.09 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.48 (m, 4H, H_{5,5'}), 7.05 (s, 2H, CH Metz), 3.22 (s, 4H, CH cod), 3.04 (sa, 10H, CH₃ Metz y H_{syn} η³C₄H₇), 2.01 (m, 4H, CH₂ cod), 1.72 (m, 4H, CH₂ cod), 1.58 (s, 4H, H_{anti} η³C₄H₇), 1.03 (s, 6H, CH₃ η³C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 213K)

δ 225.8 (CO), 162.3 (Ir-C_{Metz}), 153.7 (C_{2,2'}), 151.7 (C_{6,6'}), 140.5 (CH Metz), 139.4 (C_{4,4'}), 126.2 (C_{5,5'}), 122.5 (C_{3,3'}), 82.9 (C₂ η³C₄H₇), 70.9 (CH cod), 55.7 (C₁ y C₃ η³C₄H₇), 38.4 (CH₃ Metz), 31.5 (CH₂ cod), 18.3 (CH₃ η³C₄H₇).

Reacción de $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (35a**) con $\text{CO}_{(\text{g})}$. Síntesis de $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**37a**).**



Se borbotea $\text{CO}_{(\text{g})}$ en una disolución de $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**35a**) en CD_2Cl_2 (0.4 ml) es borboteada con $\text{CO}_{(\text{g})}$ durante 10 minutos, formándose cuantitativamente (por RMN) $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**37a**). La difusión lenta de hexano (10 mL) sobre una disolución concentrada de **37a** en CH_2Cl_2 (5 mL) a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dio lugar a la

formación de cristales amarillos, de los cuales uno se utilizó para la determinación estructural mediante la difracción de rayos X de monocristal.

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2060(w), 2030(vs), 1994(w), 1924(vs) (ν_{CO})

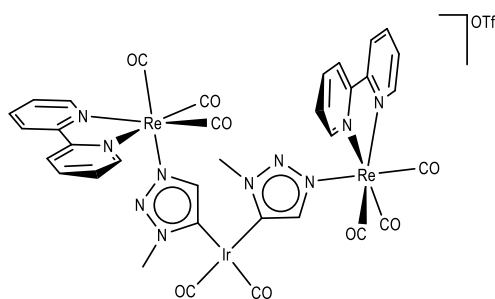
^1H RMN (CD_2Cl_2 , 213K)

δ 8.94 (d ($J = 5.6$ Hz), 4H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.39 (d ($J = 8.3$ Hz), 4H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.19 (m, 4H, $\text{H}_{4,4'}$), 7.59 (m, 4H, $\text{H}_{5,5'}$), 6.68 (s, 2H, CH Metz), 3.27 (s, 6H, CH_3 Metz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 213K)

δ 196.6 (2 Re-CO), 192.9 (Re-CO), 189.1 (d ($J_{\text{C-Rh}} = 57.7$ Hz), Rh-CO), 155.4 ($\text{C}_{2,2'}$), 154.5 (d ($J_{\text{C-Rh}} = 40.1$ Hz), Rh- C_{Metz}), 153.0 ($\text{C}_{6,6'}$), 142.0 (CH Metz), 140.3 ($\text{C}_{4,4'}$), 127.6 ($\text{C}_{5,5'}$), 123.6 ($\text{C}_{3,3'}$), 39.8 (CH_3 Metz).

Reacción de $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{Metz-NHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (35b**) con CO . Síntesis de $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{Metz-NHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**37b**).**



De manera análoga a la obtención del compuesto $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**37a**) se sintetiza el compuesto $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**37b**) mediante el borboteo de $\text{CO}_{(\text{g})}$ en una disolución de $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**35b**) en CD_2Cl_2 (0.4 ml) durante 10 minutos. La difusión lenta de hexano (10 mL) sobre una disolución

concentrada de **37b** en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dio lugar a la formación de cristales, de los cuales uno se utilizó

para la determinación de su estructura en estado sólido mediante la difracción de rayos X de monocristal.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2047(w), 2030(vs), 1973(w), 1922(vs) (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

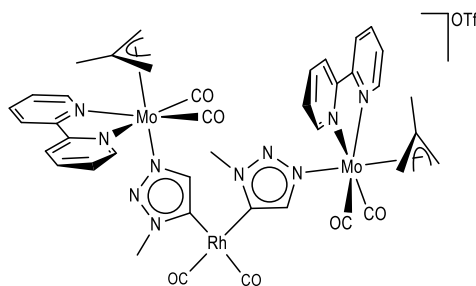
δ 8.63 (d (*J* = 5.5 Hz), 4H, H_{6,6'}), 8.25 (m, 4H, H_{3,3'}), 8.06 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.45 (m, 4H, H_{5,5'}), 7.01 (s, 2H, CH Metz), 3.62 (s, 4H, CH cod), 3.20 (s, 6H, CH₃ Metz), 2.96 (s, 4H, H_{syn} η³C₄H₇), 2.07 (m, 4H, CH₂ cod), 1.84 (m, 4H, CH₂ cod), 1.48 (s, 4H, H_{anti} η³C₄H₇), 0.91 (s, 6H, CH₃ η³C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 196.8 (2CO), 192.9 (CO), 183.9 (Ir-CO), 156.6 (C_{2,2'}), 155.6 (Ir-C_{Metz}), 153.6 (C_{6,6'}), 144.3 (CH Metz), 140.9 (C_{4,4'}), 128.2 (C_{5,5'}), 124.4 (C_{3,3'}), 39.9 (CH₃ Metz).

Reacción de [Rh(cod)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (36a) con CO. Síntesis de [Rh(CO)₂(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (38a).

Una disolución de [Rh(cod)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (36a) en CD₂Cl₂ se borbotea con CO(g) durante 10 minutos, formándose de manera cuantitativa por RMN el compuesto [Rh(CO)₂(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (38a).



IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2058(w), 1991(w), 1950(vs), 1867(s) (ν_{CO})

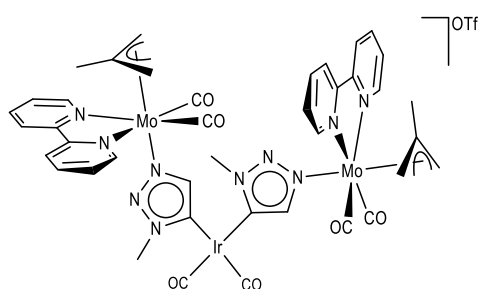
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.76 (d (*J* = 5.5 Hz), 4H, H_{6,6'}), 8.27 (d (*J* = 8.2 Hz), 4H, H_{3,3'}), 8.10 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.52 (m, 4H, H_{5,5'}), 6.91 (s, 2H, CH Metz), 3.13 (s, 6H, CH₃ Metz), 3.08 (s, 4H, H_{syn} η³C₄H₇), 1.62 (s, 4H, H_{anti} η³C₄H₇), 1.05 (s, 6H, CH₃ η³C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 226.1 (CO), 154.8 (C_{2,2'}), 154.4 (Rh-C_{Metz}), 152.4 (C_{6,6'}), 143.4 (CH Metz), 140.1 (C_{4,4'}), 126.9 (C_{5,5'}), 123.3 (C_{3,3'}), 84.2 (C₂ η³C₄H₇), 56.6 (C₁ y C₃ η³C₄H₇), 39.8 (CH₃ Metz), 18.9 (CH₃ η³C₄H₇). Desafortunadamente no se observa la señal correspondiente a los CO unidos al Rh, probablemente debido a su baja intensidad y también, en parte, al acoplamiento con ¹⁰³Rh.

Reacción de [Ir(cod)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (36b) con CO. Síntesis de [Ir(CO)₂(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (38b).



Una disolución de $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (**36b**) en CD_2Cl_2 (0.4 ml) es borboteada con $\text{CO}(\text{g})$ durante 10 minutos, formándose de manera cuantitativa por RMN el compuesto $[\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (**38b**).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2046(w), 1974(w), 1651(vs), 1867(s) (ν_{CO})

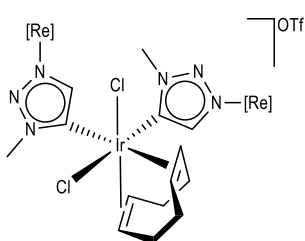
^1H RMN (CD_2Cl_2)

δ 8.77 (d ($J = 5.2$ Hz), 4H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.28 (d ($J = 8.1$ Hz), 4H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.11 (m, 4H, $\text{H}_{4,4'}$), 7.54 (m, 4H, $\text{H}_{5,5'}$), 6.99 (s, 2H, CH Metz), 3.19 (s, 6H, CH_3 Metz), 3.09 (s, 4H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 1.63 (s, 4H, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 1.05 (s, 6H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 213K)

δ 225.5 (CO), 183.6 (Ir-CO), 154.8 ($\text{C}_{2,2'}$), 154.4 (Rh- C_{Metz}), 152.4 ($\text{C}_{6,6'}$), 143.4 (CH Metz), 140.1 ($\text{C}_{4,4'}$), 126.9 ($\text{C}_{5,5'}$), 123.3 ($\text{C}_{3,3'}$), 84.2 ($\text{C}_2 \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 56.6 (C_1 y $\text{C}_3 \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 39.8 (CH_3 Metz), 18.9 ($\text{CH}_3 \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$).

Evolución del compuesto $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (35b**) en disolución. Síntesis del compuesto $[\text{IrCl}_2(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**39**).**



Se llevó a cabo la monitorización por espectroscopia de RMN de la evolución del compuesto $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**35b**) en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente. Al cabo de doce horas se observó la formación del compuesto $[\text{IrCl}_2(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (**39**), que fue caracterizado espectroscópicamente en disolución (IR, RMN).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2031, 1925 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂) (213K)

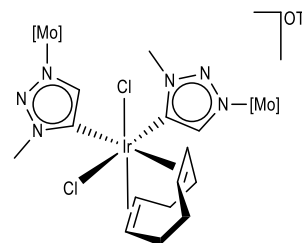
δ 9.09 (d (*J* = 5.5 Hz), 1H, bipy), 9.03 (d (*J* = 5.5 Hz), 1H, bipy), 8.91 (d (*J* = 5.5 Hz), 1H, bipy), 8.79 (d (*J* = 5.5 Hz), 1H, bipy), 8.52 (m, 2H, bipy), 8.22 (m, 6H, bipy), 7.66 (m, 2H, bipy), 7.58 (m, 2H, bipy), 6.85 (s, 1H, CH Metz), 5.60 (s, 1H, CH Metz), 4.50 (m, 1H, CH cod), 4.01 (m, 1H, CH cod), 3.85 (m, 1H, CH cod), 3.54 (s, 3H, CH₃ Metz), 3.52 (s, 3H, CH₃ Metz), 3.47 (m, 1H, CH cod), 2.97 (m, 1H, CH₂ cod), 2.67 (m, 1H, CH₂ cod), 2.16 (m, 1H, CH₂ cod), 1.98 (m, 1H, CH₂ cod), 1.85 (m, 2H, CH₂ cod), 1.57 (m, 1H, CH₂ cod), 0.75 (m, 1H, CH₂ cod).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 213K)

δ 196.6 (d (*J* = 8.4 Hz), CO), 196.3 (d (*J* = 9.4 Hz), CO), 192.8 (CO), 155.8 (bipy), 155.6 (bipy), 155.3 (bipy), 153.2 (bipy), 153.1 (bipy), 153.9 (bipy), 152.7 (bipy), 142.3 (CH Metz), 140.7 (bipy), 140.6 (bipy), 140.2 (bipy), 139.3 (CH Metz), 127.9 (bipy), 127.6 (bipy), 127.5 (bipy), 126.2 (Ir-C_{Metz}), 124.0 (bipy), 123.5 (bipy), 122.3 (Ir-C_{Metz}), 118.3 (CH cod), 100.7 (CH cod), 67.1 (CH cod), 64.5 (CH cod), 39.0 (CH₃ Metz), 37.9 (CH₃ Metz), 36.3 (CH₂ cod), 30.4 (CH₂ cod), 29.5 (CH₂ cod), 25.6 (CH₂ cod).

Evolución del compuesto [Ir(cod)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (36b) en disolución. Caracterización del compuesto [IrCl₂(cod)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (40).

La evolución del compuesto [Ir(cod)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**36b**) en CD₂Cl₂ se siguió mediante espectroscopia de RMN, observando al cabo de doce horas, a temperatura ambiente, la formación del compuesto [IrCl₂(cod)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**40**), análogo al derivado con renio **39**.



IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1951, 1867 (ν_{CO})

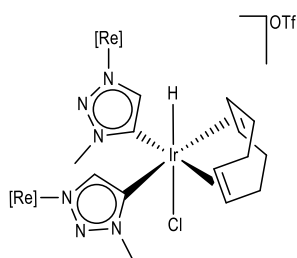
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.87 (d (*J* = Hz), 1H, bipy), 8.79 (d (*J* = Hz), 1H, bipy), 8.74 (d (*J* = Hz), 1H, bipy), 8.64 (d (*J* = Hz), 1H, bipy), 8.41 (m, 2H, bipy), 8.14 (m, 6H, bipy), 7.60 (m, 2H, bipy), 7.53 (m, 2H, bipy), 7.01 (s, 1H, CH Metz), 6.64 (s, 1H, CH Metz), 4.53 (m, 1H, CH cod), 4.06 (m, 1H, CH cod), 3.95 (m, 1H, CH cod), 3.58 (s, 3H, CH₃ Metz), 3.54 (m, 1H, CH cod), 3.42 (s, 3H, CH₃ Metz), 3.13 (m, 2H H_{syn} η³C₄H₇), 3.04 (m, 2H H_{syn} η³C₄H₇), 2.99 (m, 1H, CH₂ cod), 2.74 (m, 1H, CH₂ cod), 2.26 (m, 1H, CH₂ cod), 2.74 (m, 1H, CH₂ cod), 2.26 (m, 2H, CH₂ cod), 2.02 (m, 3H, CH₂ cod), 1.72 (m, 1H, CH₂ cod), 1.69 (m, 2H H_{ant} η³C₄H₇), 1.60 (m, 2H H_{ant} η³C₄H₇), 1.09 (s, 3H CH₃ η³C₄H₇), 1.01 (s, 3H CH₃ η³C₄H₇), 1.00 (m, 1H, CH₂ cod).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 226.4 (CO), 225.8 (CO), 155.6 (bipy), 155.0 (bipy), 154.7 (bipy), 154.5 (bipy), 152.7 (bipy), 152.5 (bipy), 152.3 (bipy), 152.2 (bipy), 143.7 (CH Metz), 140.8 (CH Metz), 140.4 (bipy), 140.3 (bipy), 140.2 (bipy), 139.9 (bipy), 127.2 (bipy), 127.1 (bipy), 127.0 (bipy), 126.7 (bipy), 125.9 (Ir- C_{Metz}), 123.6 (bipy), 123.5 (bipy), 123.1 (bipy), 122.4 (Ir- C_{Metz}), 119.7 (CH cod), 101.5 (CH cod), 84.0 (C_2 $\eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 67.3 (CH cod), 65.5 (CH cod), 56.9, 56.7, 56.4 y 56.3 (C_1 y C_3 $\eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 39.3 (CH_3 Metz), 38.2 (CH_3 Metz), 36.8 (CH_2 cod), 31.1 (CH_2 cod), 30.6 (CH_2 cod), 26.6 (CH_2 cod), 18.9 (CH_3 $\eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 18.8 (CH_3 $\eta^3\text{C}_4\text{H}_7$ [P44]).

Reacción de $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (35b) en HCl o un medio ácido. Síntesis del compuesto $[\text{HIrCl}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (41).



A una disolución de $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (28) (40 mg, 0.030 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL), enfriada a -78 °C y en ausencia de luz, se añade $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (11 mg, 0.016 mmol) y HCl (1 μL , 0.032 mmol). [P45] Al cabo de treinta minutos, cuando la disolución adquiere temperatura ambiente y el color de esta ha virado de naranja a amarillo, se filtra con cánula y presión positiva de argón. La disolución

resultante se concentra a vacío (5 mL) y la adición de hexano (20 mL) produce la precipitación de un sólido amarillo que se lava con hexano (15 mL). La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de 41 en CD_2Cl_2 , a temperatura ambiente, dio lugar a la formación de cristales, de los cuales uno sirvió para la determinación estructural mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento

31 mg (66 %)[P46]

Análisis Elemental ($\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{ClF}_3\text{IrN}_{10}\text{O}_9\text{Re}_2\text{S}$)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado		32.77	2.48
		32.65	2.15	9.46[P47]

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2030, 1924 (ν_{CO})

 ^1H RMN (CD_2Cl_2)

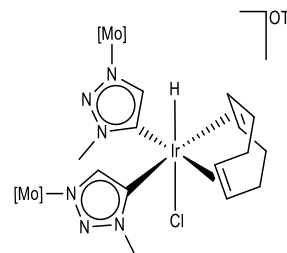
δ 8.97 (m, 4H, $\text{H}_{6,\delta}$), 8.45 (m, 4H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.21 (m, 4H, $\text{H}_{4,4'}$), 7.58 (m, 4H, $\text{H}_{5,5'}$), 7.05 (s, 2H, CH Metz), 4.27 (m, 2H, CH cod), 3.87 (m, 2H, CH cod), (m, 1H, CH cod), 2.84 (s, 6H, CH_3 Metz), 2.74 (m, 2H, CH_2 cod), 2.35 (m, 4H, CH_2 cod), 2.16 (m, 2H, CH_2 cod), -16.3 (Ir-H).[P48]

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 196.9 (2CO), 193.0 (CO), 156.5 (bipy), 153.6 (bipy), 153.4 (bipy), 142.2 (CH Metz), 141.4 (bipy), 140.9 (bipy), 133.7 (Ir- C_{Metz}), 128.1 (bipy), 124.5 (bipy), 91.6 (CH cod), 86.7 (CH cod), 38.3 (CH_3 Metz), 33.4 (CH_2 cod), 29.6 (CH_2 cod).

Reacción de $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (36b) en HCl o un medio ácido. Síntesis del compuesto $[\text{H}(\text{IrCl}(\text{cod})(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (42).

El método de síntesis del compuesto **42** es análogo al descrito para la síntesis del compuesto **41**, partiendo en este caso de $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (**30**) (40 mg, 0.035 mmol), $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ (12 mg, 0.018 mmol) y HCl (1 μL , 0.036 mmol). El compuesto **42** se obtiene como un sólido marrón.



Rendimiento

29 mg (62 %)[P49]

Análisis Elemental ($\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{ClF}_3\text{IrMo}_2\text{N}_{10}\text{O}_7\text{S}$)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado		39.63	3.33
		39.87	3.56	10.68[P50]

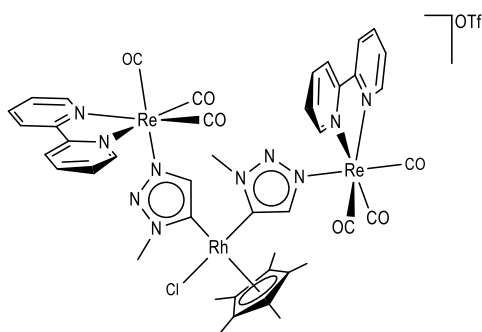
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1951, 1868 (ν_{CO})

^1H RMN (CD_2Cl_2)

δ 8.75 (m, 4H, $\text{H}_{6,6}$), 8.32 (m, 4H, $\text{H}_{3,3}$), 8.11 (m, 4H, $\text{H}_{4,4}$), 7.49 (m, 4H, $\text{H}_{5,5}$), 7.07 (s, 2H, CH Metz), 4.29 (m, 2H, CH cod), 3.80 (m, 2H, CH cod), 3.07 (s, 4H $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 2.75 (m, 2H, CH_2 cod), 2.70 (s, 6H, CH_3 Metz), 2.18 (m, 2H, CH_2 cod), 1.59 (s, 4H $\text{H}_{\text{ant}} \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 1.05 (s, 6H $\text{CH}_3 \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$)[P51], -16.4 (Ir-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 226.1 (4 CO), 154.8 (bipy), 154.7 (bipy), 152.2 (bipy), 142.3 (CH Metz), 140.3 (bipy), 140.2 (bipy), 126.9 (bipy), 126.7 (bipy), 133.0 (Ir- C_{Metz}), 123.6 (bipy), 91.6 (CH cod), 86.6 (CH cod), 84.2 ($\text{C}_2 \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 56.7 (C_1 y $\text{C}_3 \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$), 38.0 (CH_3 Metz), 33.5 (CH_2 cod), 29.7 (CH_2 cod), 19.0 ($\text{CH}_3 \eta^3\text{C}_4\text{H}_7$)[P52]

Reacción de [Ag(MetzNHC^{Re})₂]OTf (28**) con [RhCp*Cl₂]₂. Síntesis de [RhClCp*(MetzNHC^{Re})₂]OTf (**43a**).**

La adición de [RhCl₂Cp*]₂ (6.8 mg, 0.011 mmol) a una disolución de [Ag(MetzNHC^{Re})₂]OTf (**28**) (30 mg 0.020 mmol) en THF (15 mL) a -78 °C, da lugar a la reacción prácticamente instantánea del producto [RhClCp*(MetzNHC^{Re})₂]OTf. La disolución se lleva a sequedad, se redisuelve en CH₂Cl₂ y se filtra con cánula y presión

positiva de argón. La disolución resultante se evapora a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL, y la adición de hexano (20 mL) produce la precipitación de un sólido amarillo que se lava con hexano (20 mL) y éter (20 mL) y se seca a vacío. La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto **43a** en CH₂Cl₂ dio lugar a la formación de los cristales de los cuales uno se usó para su determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 20.6 mg (79 %)

Análisis Elemental (C ₃₄ H ₃₉ ClF ₃ N ₁₀ O ₉ Re ₂ RhS)	Calculado	%C	%H	%N
			30.67	2.95
	Encontrado	%C	%H	%N
		30.31	3.22	10.74 _[P53]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2030, 1924 (ν_{CO})

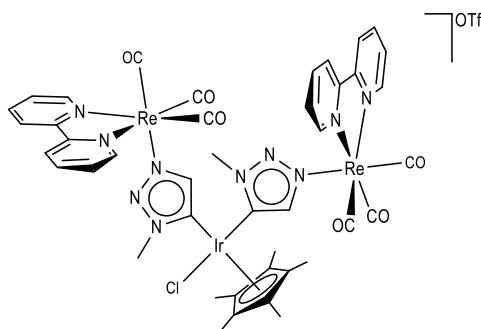
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.05 (m, 4H, H_{6,6'} bipy), 8.44 (m, 4H, H_{3,3'} bipy), 8.22 (m, 4H, H_{4,4'} bipy), 7.63 (m, 4H, H_{5,5'} bipy), 6.79 (s, 2H, CH Metz), 3.09 (s, 6H, CH₃ Metz), 1.19 (s, 15H, CH₃ Cp*).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 197.1 (2CO), 193.1 (CO), 156.6 y 156.4 (C_{2,2'}), 153.5 (C_{6,6'}), 150.2 (d (J= 48.8 Hz) Rh-C_{Metz}), 141.7 (CH Metz), 141.0 y 140.9 (C_{4,4'}), 128.2 (C_{5,5'}), 124.4 (C_{3,3'}), 97.6 y 97.6 (C Cp*), 38.7 (CH₃ Metz), 9.0 (CH₃ Cp*).

Reacción de $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (28) con $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$. Síntesis de $[\text{IrClCp}^*(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (43b).



De manera análoga a la síntesis del compuesto $[\text{RhClCp}^*(\text{MetzNHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (43a) se lleva a cabo la síntesis del compuesto $[\text{IrClCp}^*(\text{MetzNHC}^{\text{Ir}})_2]\text{OTf}$ (43b), partiendo de $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$ (7.5 mg, 0.011 mmol) y $[\text{Ag}(\text{Metz-NHC}^{\text{Re}})_2]\text{OTf}$ (28) (30 mg, 0.020 mmol). El compuesto 43b se obtiene como un sólido naranja.

Rendimiento 22.8 mg (82 %)

Análisis Elemental ($\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{ClF}_3\text{IrN}_{10}\text{O}_9\text{Re}_2\text{S}$)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado		28.74	2.77
		28.96	2.84	9.51 [P54]

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 2030, 1925 (ν_{CO})

^1H RMN (CD_2Cl_2)

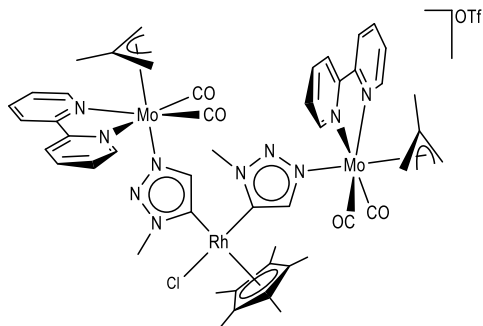
δ 9.04 (m, 4H, $\text{H}_{6,6'}$), 8.44 (m, 4H, $\text{H}_{3,3'}$), 8.22 (m, 4H, $\text{H}_{4,4'}$), 7.62 (m, 4H, $\text{H}_{5,5'}$), 6.72 (s, 2H, CH Metz), 2.87 (s, 6H, CH_3 Metz), 1.25 (s, 15H, CH_3 Cp*).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 197.1 (2CO), 193.2 (CO), 156.5 ($\text{C}_{2,2'}$), 153.5 ($\text{C}_{6,6'}$), 142.1 (CH Metz), 141.0 ($\text{C}_{4,4'}$ bipy), 133.4 ($\text{Ir-C}_{\text{Metz}}$), 128.1 ($\text{C}_{5,5'}$), 124.5 ($\text{C}_{3,3'}$), 90.7 (C Cp*), 37.7 (CH_3 Metz), 8.7 (CH_3 Cp*).

Reacción de $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (30) con $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$. Síntesis de $[\text{RhClCp}^*(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (44a).

La adición de $[\text{RhCl}_2\text{Cp}^*]_2$ (7.4 mg, 0.012 mmol) a una disolución de $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (30 mg, 0.022 mmol) y THF (15 mL) a -78°C da lugar a la reacción prácticamente instantánea del producto $[\text{RhClCp}^*(\text{MetzNHC}^{\text{Mo}})_2]\text{OTf}$ (44a). Seguidamente la disolución se lleva a sequedad,



se redissuelve en CH₂Cl₂ y se filtra con cánula y presión positiva de argón. La disolución resultante se evapora a vacío hasta un volumen aproximado de 5 mL, y la adición de hexano (20 mL) produce la precipitación de un sólido naranja que se lava con hexano (20 mL) y éter (20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento	27 mg (83 %)			
Análisis Elemental	Calculado	%C	%H	%N
(C ₄₇ H ₅₃ ClF ₃ N ₁₀ O ₇ Re ₂ RhS)		38.41	3.63	9.53
	Encontrado	%C	%H	%N
		38.56	3.60	9.60 _[P55]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1952, 1869 (ν_{CO})

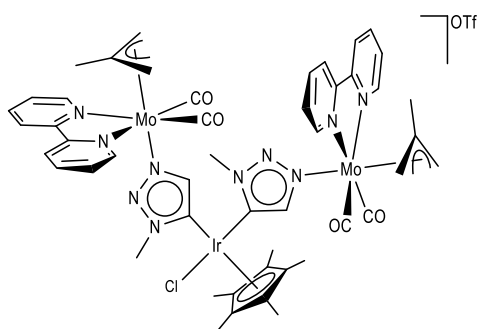
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.82 (m, 4H, H_{6,6'}), 8.29 (m, 4H, H_{3,3'}), 8.10 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.55 (m, 4H, H_{5,5'}), 7.11 (s, 2H, CH Metz), 3.10 (s, 4H, H_{syn} η³-C₄H₇), 3.03 (s, 6H, CH₃ Metz), 1.66 (s, 4H, H_{anti} η³-C₄H₇), 1.28 (s, 15H, CH₃ Cp^{*}) 1.09 (s, 6H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 226.3 (2CO), 154.8 (C_{2,2'}), y 154.6 (C_{2,2'}), 152.4 (C_{6,6'}), 152.3 (C_{6,6'}), 149.2 (d (J = 48.2 Hz) Rh-C_{Metz}), 142.5 (CH Metz), 140.1 (C_{4,4'}), 140.0 (C_{4,4'}), 126.9 (C_{5,5'}), 123.4 (C_{3,3'}), 123.3 (C_{3,3'}), 97.5 (C Cp^{*}), 84.2 (C₂ η³-C₄H₇), 56.6 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 38.6 (CH₃ Metz), 18.9 (CH₃ η³-C₄H₇), 9.0 (CH₃ Cp^{*}).

Reacción de [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (30) con [IrCp^{*}Cl₂]₂. Síntesis de [IrClCp^{*}(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (44b).



La síntesis del compuesto [IrClCp^{*}(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**44b**) se lleva a cabo de manera análoga a la síntesis del compuesto [RhClCp^{*}(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**44a**), a partir de [IrCl₂Cp^{*}]₂ (8 mg, 0.012 mmol) y [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**30**) (30 mg, 0.022 mmol). El producto [IrClCp^{*}(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**44b**) se obtiene como un sólido rojizo. La difusión lenta de

hexano (20 mL) sobre una disolución concentra el compuesto **44b** en CH₂Cl₂ dio lugar a la formación de cristales, de cuales uno se utilizó para su determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	22.5 mg (65 %)			
Análisis Elemental (C ₄₇ H ₅₃ ClF ₃ IrN ₁₀ O ₇ Re ₂ S)	Calculado	%C 36.21	%H 3.43	%N 8.98
	Encontrado	%C 36.00	%H 3.76	%N 9.10 ^[P56]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1952, 1868 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

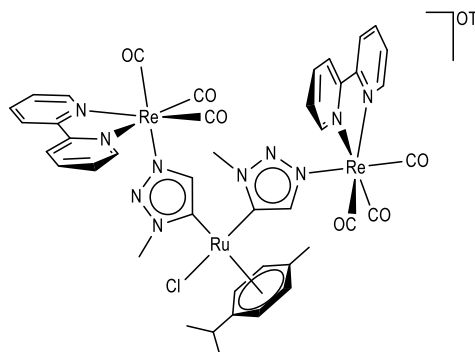
δ 8.80 (m, 4H, H_{6,6'}), 8.31 (m, 4H, H_{3,3'}), 8.10 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.53 (m, 4H, H_{5,5'}), 6.95 (s, 2H, CH Metz), 3.08 (s, 4H, H_{syn} η³-C₄H₇), 2.81 (s, 6H, CH₃ Metz), 1.63 (s, 4H, H_{anti} η³-C₄H₇), 1.27 (s, 15H, CH₃ Cp^{*}) 1.07 (s, 6H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 226.3 (2CO), 154.8 (C_{2,2'}), 152.3 (C_{6,6'}), 142.8 (CH Metz), 140.2 (C_{4,4'}), 132.5 (Ir-C_{Metz}), 126.8 (C_{5,5'}), 123.5 (C_{3,3'}), 90.6 (C Cp^{*}), 84.2 (C₂ η³-C₄H₇), 56.5 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 37.6 (CH₃ Metz), 19.0 (CH₃ η³-C₄H₇), 8.6 (CH₃ Cp^{*}).

Reacción de [Ag(MetzNHC^{Re})₂]OTf (28) con [Rh(cym)Cl]₂. Síntesis de [RuCl(cym)(MetzNHC^{Re})₂]OTf (45).

La adición de [RuCl₂(Cp^{*})₂] (6.7 mg, 0.011 mmol) a una disolución de [Ag(MetzNHC^{Re})₂]OTf (28) (30 mg, 0.020 mmol) y THF (15 mL) a -78°C da lugar a la reacción prácticamente instantánea del producto [RuCl(cym)(MetzNHC^{Re})₂]OTf (45). El disolvente se evapora a vacío, el residuo resultante se disuelve en CH₂Cl₂ y se filtra con cánula y presión positiva de argón. La disolución se concentra hasta un volumen de 5 mL y la adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de un sólido naranja que se lava con hexano (20 mL) y éter (20 mL) y se seca vacío.



Rendimiento	20 mg (71 %)			
Análisis Elemental (C ₄₃ H ₃₈ ClF ₃ N ₁₀ O ₉ Re ₂ RuS)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	35.94	2.67	9.75
		35.90	2.71	9.96 _[P57]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2033, 1928 (ν_{CO})

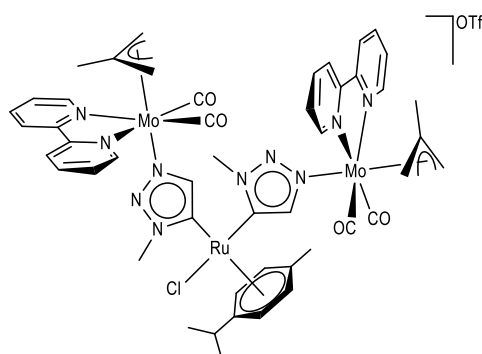
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.02 (m, 4H, H_{6,6'}), 8.47 (m, 4H, H_{3,3'}), 8.23 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.60 (m, 4H, H_{5,5'}), 6.83 (s, 2H, CH Metz), 5.03 (d (J = 6.1 Hz), 2H, CH cym), 4.88 (d (J = 6.1 Hz), 2H, CH cym), 2.96 (s, 6H, CH₃ Metz), 2.17 (m, 1H, CH ⁱPr), 1.59 (s, 3H, CH₃ cym), 0.89 (d (J = 7.0 Hz), 6H, CH₃ ⁱPr).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 197.1 (2CO), 193.2 (CO), 156.6 y 156.5 (C_{2,2'}), 153.6 (Ru-C_{Metz}), 153.5 (C_{6,6'}), 143.7 (CH Metz), 140.9 (C_{4,4'}), 128.1 (C_{5,5'}), 124.4 (C_{3,3'}), 107.9 (C_i cym), 100.5 (C_p cym), 89.1 (CH cym), 87.4 (CH cym), 38.5 (CH₃ Metz), 30.8 (CH ⁱPr), 22.4 (CH₃ ⁱPr), 18.3 (CH₃ cym).

Reacción de [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (30) con [Ru(cym)Cl₂]₂. Síntesis de [RuCl(cym)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (46).



El compuesto **46** se prepara análogamente al compuesto [RuCl(cym)(MetzNHC^{Re})₂]OTf (**45**) a partir de [RuCl₂(Cp*)]₂ (7.3 mg, 0.012 mmol) y [Ag(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**30**) (30 mg, 0.022 mmol). El compuesto [RuCl(cym)(MetzNHC^{Mo})₂]OTf (**46**) se obtiene como un sólido rojo. La difusión lenta de hexano (20 mL) sobre una disolución de **46** en diclorometano (5 mL) dio lugar a la formación de

crisales, de los cuales uno se utilizó para su determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	21.4 mg (63 %)			
Análisis Elemental (C ₄₉ H ₅₂ ClF ₃ N ₁₀ O ₉ Re ₂ RuS)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	38.64	3.44	9.20
		38.51	3.40	9.27 _[P58]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1952, 1869 (ν_{CO})

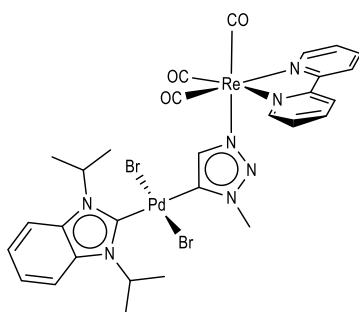
¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 8.77 (m, 4H, H_{6,6'}), 8.32 (m, 4H, H_{3,3'}), 8.12 (m, 4H, H_{4,4'}), 7.52 (m, 4H, H_{5,5'}), 7.11 (s, 2H, CH Metz), 5.04 (d (*J* = 6.0 Hz), 2H, CH cym), 4.90 (d (*J* = 6.0 Hz), 2H, CH cym), 3.08 (s, 4H, H_{syn} η³-C₄H₇), 2.79 (s, 6H, CH₃ Metz), 2.23 (m, 1H, CH ^{*i*}Pr), 1.67 (s, 3H, CH₃ cym), 1.62 (s, 4H, H_{anti} η³-C₄H₇), 1.06 (s, 6H, CH₃ η³-C₄H₇), 0.95 (d (*J* = 6.8 Hz), 6H, CH₃ ^{*i*}Pr).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 226.4 y 226.3 (2CO), 154.9 (C_{2,2'}), 152.7 (Ru-C_{Metz}), 152.2 (C_{6,6'}), 144.6 (CH Metz), 140.1 (C_{4,4'}), 126.8 (C_{5,5'}), 123.4 (C_{3,3'}), 108.0 (C_i cym), 100.6 (C_p cym), 88.9 (CH cym), 87.8 (CH cym), 84.2 (C₂ η³-C₄H₇), 56.5 (C₁ y C₃ η³-C₄H₇), 38.3 (CH₃ Metz), 30.8 (CH ^{*i*}Pr), 22.5 (CH₃ ^{*i*}Pr), 19.0 (CH₃ η³-C₄H₇), 18.3 (CH₃ cym).

Caracterización del compuesto [Pd(bimy)Br₂(MetzNHC^{Re})] (47).



A una disolución de [Ag(MetzNHC^{Re})₂OTf] (**28**) (22 mg, 0.017 mmol) en THF (15 mL), a -78 °C y protegida de la luz, se añade [Pd(bimy)Br₂]₂ (16.8 mg, 0.018 mmol), se deja agitando hasta que adquiere temperatura ambiente y, a continuación, se lleva a sequedad a vacío. El residuo así obtenido se redissuelve en CH₂Cl₂ (5 mL), se filtra con cánula y presión positiva de argón y se evapora a vacío.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2030, 1924 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂, 213 K)

δ 9.01 (m, 2H, H_{6,6'}), 8.27 (m, 2H, H_{3,3'}), 8.15 (m, 2H, CH bimy), 7.59 (m, 2H, H_{4,4'}), 7.51 (m, 2H, CH bimy), 7.17 (m, 3H, H_{5,5'} y CH Metz), 6.09 (m, 2H, CH ^{*i*}Pr), 3.92 (s, 3H, CH₃ Metz), 1.61 (m, 12H, CH₃ ^{*i*}Pr).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 213 K)

δ 196.6 (2CO), 193.1 (CO), 180.8 (Pd-C_{bimy}), 155.5 (C_{2,2'}), 153.2 (C_{6,6'}), 149.1 (Pd-C_{Metz}), 141.9 (CH Metz), 140.0 (CH bimy), 132.8 (C bimy), 127.6 (C_{4,4'}), 123.2 (C_{3,3'}), 121.5 (C_{5,5'}), 112.5 (CH bimy), 53.4 (CH ^{*i*}Pr) (solapada con la señal residual de CD₂Cl₂), 39.9 (CH₃ Metz), 20.2 y 19.7 (CH₃ ^{*i*}Pr).

Síntesis del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf (48).

A una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(NCMe)(phen)(PMe₃)]OTf (**4**) (150 mg, 0.218 mmol) en THF (15 mL) se añade 1-metil-1,2,3-triazol (20 mg, 0.240 mmol) y se calienta a reflujo durante treinta minutos. La disolución se concentra hasta un volumen de 5 mL y se adiciona hexano (15 mL) precipitando un sólido naranja que se lava con hexano (1 x 15 mL), dietiléter (1 x 15 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento 140 mg (88 %)

Análisis Elemental (C ₂₁ H ₂₂ F ₃ N ₅ O ₅ PReS)	Calculado	%C	%H	%N
			34.52	3.03
	Encontrado	%C	%H	%N
		34.20	2.99	9.61 ^[P59]

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1929, 1854 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.42 (d (*J* = 5.1 Hz), 2H, H_{9,2}), 8.70 (d (*J* = 8.2 Hz), 2H, H_{4,7}), 8.15 (s, 2H, H_{5,6}), 7.95 (dd (*J* = 5.1, 8.2), 2H, H_{3,8}), 7.71 (s, 1H, CH Metz), 7.55 (s, 1H, CH Metz), 3.61 (s, 3H, CH₃ Metz), 1.11 (d (*J*_{CP} = 9.1 Hz), 9H, PMe₃).

³¹P RMN (CD₂Cl₂)

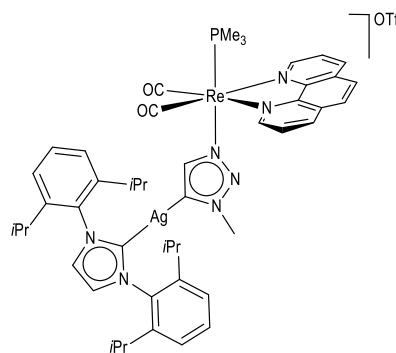
δ -21.3

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 203.8 (CO), 153.0 (C_{2,9}), 147.3 y 131.2 (C_{11,12,13,14}), 138.6 (CH Metz), 127.5 (CH Metz), 139.1 (C_{4,7}), 128.4 (C_{5,6}), 126.6 (C_{3,8}), 37.9 (CH₃ Metz), 17.6 (d (*J*_{CP} = 35.5 Hz), CH₃ PMe₃).

Síntesis del compuesto [Ag(IPr)(MetzNHC^{Re}(PMe₃))]OTf (49).

A una disolución del compuesto *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf (**48**) (30 mg, 0.041 mmol) y [AgCl(IPr)] (24 mg, 0.045 mmol) en THF (15 mL) a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.09 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.045 mmol) produciéndose un cambio inmediato en el color de la disolución, de naranja a marrón. Se deja agitando hasta que adquiere temperatura ambiente y la disolución se evapora a vacío. El residuo se disuelve en CH₂Cl₂ (5 mL) y se filtra con



cánula y a presión positiva de argón. Concentramos la disolución hasta un volumen de 5 mL y se adiciona hexano (15 mL) precipitando un sólido marrón que se lava con hexano (15 mL), dietiléter (15 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento		18 mg (38 %)		
Análisis Elemental (C ₄₈ H ₅₇ AgF ₃ N ₇ O ₅ PrReS)	Calculado	%C	%H	%N
	Encontrado	47.02	4.69	8.00
		46.10	4.85	8.32

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1924, 1848 (ν_{CO})

¹H RMN (CD₂Cl₂)

δ 9.29 (d (*J* = 5.1 Hz), 2H, H_{2,9}), 8.51 (d (*J* = 8.2 Hz), 2H, H_{4,7}), 8.08 (s, 2H, H_{5,6}), 7.75 (dd (*J* = 5.1, 8.2 Hz), 2H, H_{3,8}), 7.48 (m, 2H, CH_(p) IPr), 7.15 (d (*J* = 7.8 Hz), 4H, CH_(m) IPr), 7.07 (sa, 2H, CH IPr), 5.17 (s, 1H, CH Metz), 4.17 (s, 3H, CH₃ Metz), 2.25 (m, 4H, CHⁱ Pr), 1.06 (d (*J* = 6.9 Hz), 12H, CH₃ⁱ Pr), 0.98 (d (*J*_{HP} = 7.9 Hz), 9H, PMe₃), 0.79 (d (*J* = 6.9 Hz), 12H, CH₃ⁱ Pr). [P60]

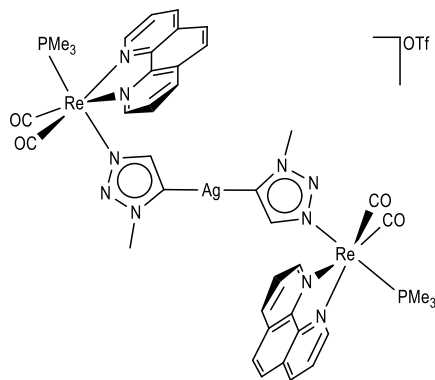
³¹P RMN (CD₂Cl₂)

δ -27.5

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂)

δ 208.4 (CO), 183.0 (d (*J*_{C-109Ag} = 217.9 Hz), d (*J*_{C-107Ag} = 189.0 Hz), Ag-CIPr), 152.8 (d (*J*_{C-Ag} = 31.8 Hz), Ag-CMetz), 152.9 (C_{2,9}), 146.1 y 133.8 (C_{11,12,13,14}), 145.6 (C_o IPr), 137.6 (CH Metz), 136.9 (C_{4,7}), 134.9 (C_i IPr), 131.1 (C_p IPr), 128.0 (C_{5,6}), 125.8 (C_{3,8}), 125.2 (d (*J*_{C-Ag} = 6.0 Hz), CH IPr), 124.7 (C_m IPr), 39.3 (CH₃ Metz), 28.9 (CHⁱ Pr), 24.7 (CH₃ⁱ Pr), 24.1 (CH₃ⁱ Pr), 16.8 (d (*J*_{CP} = 29.0 Hz), PMe₃).

Síntesis del compuesto [Ag(MetzNHC^{Re}(PMe₃)₂)]OTf (50).



A una disolución de *cis,trans*-[Re(CO)₂(Metz)(phen)(PMe₃)]OTf (**48**) (50 mg, 0.068 mmol) y AgOTf (23 mg, 0.089 mmol) en THF (15 mL) a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.18 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.090 mmol) produciéndose un cambio inmediato de color de la disolución, de naranja a marrón. La disolución se deja agitando hasta que adquiere temperatura ambiente y se lleva a sequedad. El residuo se disuelve en CH₂Cl₂ (5

mL) y se filtra con cánula y a presión positiva de argón. Concentramos la disolución hasta un volumen de 5 mL y se adiciona hexano (15 mL) precipitando un sólido marrón que se lava con hexano (15 mL), dietiléter (15 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento 36 mg (74 %)

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1923, 1848 (ν_{CO})

^1H RMN (CD_2Cl_2)

δ 9.39 (m, 4H, $\text{H}_{2,9}$), 8.60 (m, 4H, $\text{H}_{4,7}$), 8.09 (s, 4H, $\text{H}_{5,6}$), 7.87 (dd ($J = 5.1, 8.1$), 4H, $\text{H}_{3,8}$), 6.88 (s, 1H, CH Metz), 3.39 (s, 3H, CH_3 Metz), 1.09 (d ($J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz), 9H, PMe_3).

^{31}P RMN (CD_2Cl_2)

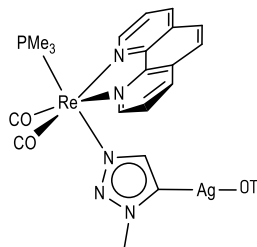
δ -22.0

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 213 K)

δ 204.4 (CO), 152.1 ($\text{C}_{2,9}$), 146.1 y 130.4 ($\text{C}_{11,12,13,14}$), 143.1 (CH Metz), 138.1 ($\text{C}_{4,7}$), 128.8 ($\text{C}_{5,6}$), 125.4 ($\text{C}_{3,3'}$), 40.2 (CH_3 Metz), 17.0 (d ($J_{\text{CP}} = 34.3$ Hz), PMe_3). Desafortunadamente no se observó la señal del carbono carbénico.

Caracterización del compuesto $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Re}(\text{PMe}_3)_2}]\text{OTf}$ (51).

La monitorización por espectroscopia de RMN de la evolución de una muestra del compuesto $[\text{Ag}(\text{MetzNHC}^{\text{Re}(\text{PMe}_3)_2}]\text{OTf}$ **50** en ausencia de luz y a temperatura ambiente, en CD_2Cl_2 , dio lugar a la formación rápida del compuesto **51**. Al cabo de treinta minutos la proporción de los compuestos **50** y **51** fue 1:1.



^1H RMN (CD_2Cl_2)

δ 9.28 (m, 2H, $\text{H}_{2,9}$), 8.52 (m, 2H, $\text{H}_{4,7}$), 8.09 (m, 2H, $\text{H}_{5,6}$), 7.76 (m, 2H, $\text{H}_{3,8}$), 5.25 (s, 1H, CH Metz), 4.20 (s, 3H, CH_3 Metz), 0.98 (d ($J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz), 9H, PMe_3).

^{31}P RMN (CD_2Cl_2)

δ -27.8

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2)

δ 208.1 (CO), 156.1 ($\text{Ag}-\text{C}_{\text{Metz}}$), 153.0 y 131.1 ($\text{C}_{11,12,13,14}$), 152.3 ($\text{C}_{2,9}$), 138.1 (CH Metz), 137.0 ($\text{C}_{4,7}$), 128.1 ($\text{C}_{5,6}$), 125.9 ($\text{C}_{3,8}$), 39.6 (CH_3 Metz), 16.8 (d ($J_{\text{CP}} = 29.0$ Hz), CH_3 PMe_3).

CONCLUSIONES

1. Los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(N-N)(N-RIm)(PMe₃)]OTf (N-N= bipy, phen; R= Me, Mes) reaccionan frente a la base fuerte KN(SiMe₃)₂ dando lugar a la desprotonación del grupo CH central del ligando N-alquilimidazol. La mayor riqueza electrónica en estos compuestos *cis*-dicarbonílicos, en comparación los compuestos análogos *fac*-tricarbonílicos, debido a la sustitución de un ligando carbonilo por un ligando trimetilfosfano, no evita la desprotonación de este grupo CH. Esta reacción da lugar a los productos neutros en los que se produce un acoplamiento carbono-carbono entre el N-alquilimidazol y el ligando α-diimina, quedando esta última desaromatizada.
2. Los productos desaromatizados tienen un nitrógeno de tipo amido, y presentan una elevada reactividad frente a electrófilos. La reacción con MeOTf, o MeI, en exceso, para dar lugar a la formación de productos de apertura heterocíclica, en los que se produce la ruptura de un enlace C-N de un anillo piridínico. La mayor densidad electrónica de estos complejos facilita la apertura del anillo piridínico tanto con bipy como con phen. Para el caso del ligando fenantrolina estos son los primeros ejemplos en los que se produce la apertura de uno de sus anillos.
3. La desprotonación de los compuestos *fac*-[Re(CO)₃(N-RIm)(P-N)]X (P-N= PMP, PMP-Ph; R= Me, Mes; X= BAr'₄, OTf) da lugar a un nuevo modo de desaromatización de un anillo de piridina. En este caso, la reacción de estos derivados con KN(SiMe₃)₂ no produce la desprotonación del grupo CH central del imidazol sino que se desprotona un CH del grupo metileno del ligando bidentado P-N.
4. Cuando el ligando N-heterocíclico objeto de estudio es el 1-metil-1,2,3-triazol (Metz) coordinado a los fragmentos *fac*-{Re(CO)₃((bipy))} o *cis*-[Mo(η³C₄H₇)(bipy)(CO)₂], la adición de una base fuerte origina la desprotonación de una posición mesoiónica del heterociclo, aún más nucleofílica que en el caso de los imidazol-2-ilidenos, y cuya orientación promueve una reacción de adición intermolecular, tanto para Re(I) como para Mo(II).

5. La presencia en el medio de reacción de complejos metálicos de diversa naturaleza, que actúan como electrófilos [Ag(I), Cu(I), Pd(II), etc.], da lugar a la formación de un nuevo tipo de 1,2,3-triazol-5-ilidenos en los que el sustituyente del átomo de nitrógeno N3 del 1,2,3-triazol es un complejo organometálico de Re(I) o Mo(II). Estas especies N-metaladas muestran que la capacidad dadora de densidad electrónica del carbeno N-metalado es considerablemente mayor que la de los 1,2,3-triazol-5-ilidenos convencionales.

6. Los nuevos compuestos 1,2,3-triazol-5-ilideno N-metalados de Ag(I) han demostrado ser buenos agentes de transferencia de los ligandos triazolilideno, pudiendo llevar a cabo, mediante la reacción de transmetalación, la síntesis de nuevos complejos 1,2,3-triazol-5-ilideno de numerosos metales de transición, como Au(I), Ru(II), Rh(I), Ir(III), etc.

BIBLIOGRAFÍA

1. Balaban, A. T.; Oniciu, D. C.; Katritzky, A. R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2777.
2. Murakami, K.; Yamada, S.; Kaneda, T.; Itami, K. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9302 y referencias allí citadas.
3. a) McGill, C. K.; Rappa, A. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1988**, *44*, 1; b) Chichibabin, A. E.; Zeide, O. A. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1914**, *46*, 1216.
4. Lansbury, P. T.; Peterson, J. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2236.
5. Hensen, K.; Lemke, A.; Stumpf, T.; Bolte, M.; Fleischer, H.; Pulham, C. R.; Gould, R. O.; Harris, S. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4700.
6. a) Chen, Q.; León, T.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8746; b) Chen, Q.; du Jourdin, X. M.; Knochel, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4958.
7. Shopov, D. Y.; Rudshteyn, B.; Campos, J.; Batista, V. S.; Crabtree, R. H.; Brudvig, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7243.
8. a) 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.* **1989**, *34*, 1.
9. a) Prado, G. H. C.; Rao, Y.; de Klerk, A. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 14; b) Prado, G. H. C.; Rao, Y.; de Klerk, A. *Energy Fuels* **2016**, *31*, 14; c) Bachrach, M.; Marks, T. J.; Notestein, J. M. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1455; d) Furimsky, E.; Massoth, F. E. *Catalysis Reviews* **2005**, *47*, 297; e) Bianchini, C.; Meli, A.; Vizza, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *2001*, 43; f) Weller, K. J.; Fox, P. A.; Grays, S. D.; Wigley, D. E. *Polyhedron* **1997**, *16*, 3139.
10. a) Jordan, R. F.; Guram, A. S. *Organometallics* **1990**, *9*, 2116; b) Jordan, R. F.; Taylor, D. F.; Baenziger, N. C. *Organometallics* **1990**, *9*, 1546.
11. Diaconescu, P. L. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1352 y referencias allí citadas.
12. Shibata, Y.; Nagae, H.; Sumiya, S.; Rochat, R.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5394.
13. a) Liebov, B. K.; Harman, W. D. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13721; b) Bull, J. A.; Mousseau, J. J.; Pelletier, G.; Charette, A. B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2642.
14. a) Weller, K. J.; Filippov, I.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1998**, *17*, 322; b) Weller, K. J.; Filippov, I.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 225; c) Gray, S. D.; Weller, K. J.; Bruck, M. A.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678; d) Weller, K. J.; Gray, S. D.; Briggs, P. M.; Wigley, D. E. *Organometallics* **1995**, *14*, 5588; e) Allen, K. D.; Bruck, M. A.; Gray, S. D.; Kingsborough, R. P.; Smith, D. P.; Weller, K. J.; Wigley, D. E. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3315; f) Gray, S. D.; Smith, D. P.; Bruck, M. A.; Wigley, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462.
15. a) Bonanno, J. B.; Veige, A. S.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173; b) Kleckley, T. S.; Bennett, J. L.; Wolczanski, P. T.; Lobkovsky, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247; c) Covert, K. J.; Neithamer, D. R.; Zonneville, M. C.; LaPointe, R. E.; Schaller, C. P.; Wolczanski, P. T.

- Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2494; d) Neithamer, D. R.; Parkanyi, L.; Mitchell, J. F.; Wolczanski, P. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421.
16. Bailey, B. C.; Fan, H.; Huffman, J. C.; Baik, M.-H.; Mendiola, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6798.
17. Baek, S. Y.; Kurogi, T.; Kang, D.; Kamitani, M.; Kwon, S.; Solowey, D. P.; Chen, C. H.; Pink, M.; Carroll, P. J.; Mendiola, D. J.; Baik, M. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12804.
18. Hu, S.; Luo, G.; Shima, T.; Luo, Y.; Hou, Z. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1866.
19. Gillard, R. D.; Lyons, J. R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 585.
20. Constable, E. C. *Polyhedron* **2016**, *103*, 295.
21. McInnes, C. S.; Clare, B. R.; Redmond, W. R.; Clark, C. R.; Blackman, A. G. *Dalton Trans.* **2003**, 2215.
22. Zhang, X.-M.; Tong, M.-L.; Chen, X.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1029.
23. Szpakowski, K. B.; Latham, K.; Rix, C. J.; White, J. M.; Moubaraki, B.; Murray, K. S. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1691.
24. a) Jantunen, K. C.; Scott, B. L.; Hay, P. J.; Gordon, J. C.; Kiplinger, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6322; b) Leelasubcharoen, S.; Lam, K.-C.; Concolino, T. E.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H. *Organometallics* **2001**, *20*, 182; c) Kobriger, L. M.; McMullen, A. K.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *Polyhedron* **1989**, *8*, 77.
25. Miller, K. L.; Williams, B. N.; Benitez, D.; Carver, C. T.; Ogilby, K. R.; Tkatchouk, E.; Goddard, W. A.; Diaconescu, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 342.
26. Weetman, C.; Hill, M. S.; Mahon, M. F. *Polyhedron* **2016**, *103*, 115.
27. 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.; Perez, J.; Riera, V.; Rodriguez, E.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2005**, 116.
28. a) Striplin, D. R.; Crosby, G. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 163; b) Farrell, I. R.; Vlček, A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 87; c) Stufkens, D. J.; Vlček, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127; d) Schanze, K. S.; MacQueen, D. B.; Perkins, T. A.; Cabana, L. A. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 63; e) Meyer, T. J. **1989**, *22*, 163; f) Lees, A. J. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711.
29. a) Scheiring, T.; Klein, A.; Kaim, W. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**; b) Rossenaar, B. D.; Hartl, F.; Stufkens, D. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6194; c) Johnson, F. P. A.; George, M. W.; Hartl, F.; Turner, J. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 3374; d) Stor, G. J.; Hartl, F.; Van Outersterp, J. W. M.; Stufkens, D. J. *Organometallics* **1995**, *14*, 1115; e) Christensen, P.; Hamnett, A.; Muir, A. V. G.; Timney, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1455; f) Collin, J. P.; Sauvage, J. P. *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *93*, 245.
30. a) Slone, R. V.; Hupp, J. T. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5422; b) Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759; c) Slone, R. V.; Yoon, D. I.; Calhoun, R. M.; Hupp, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813.
31. Véase, por ejemplo: a) Konkankit, C. C.; King, A. P.; Knopf, K. M.; Southard, T. L.; Wilson, J. J. *ACS Medicinal Chemistry Letters* **2019**, *10*; b) Boros, E.; Packard, A. B. *Chem. Rev.* **2019**, *119*; c) Konkankit,

- C. C.; Marker, S. C.; Knopf, K. M.; Wilson, J. J. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 9934; d) Knopf, K. M.; Murphy, B. L.; MacMillan, S. N.; Baskin, J. M.; Barr, M. P.; Boros, E.; Wilson, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139.
32. Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5662.
33. Dyson, P.; Hammick, D. L. *J. Chem. Soc.* **1937**, 1724.
34. a) Lavorato, D. J.; Terlouw, J. K.; McGibbon, G. A.; Dargel, T. K.; Koch, W.; Schwarz, H. *Int. J. Mass spectrom.* **1998**, 179-180, 7; b) Lavorato, D. J.; Terlouw, J. K.; Dargel, T. K.; Koch, W.; McGibbon, G. A.; Schwarz, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11898.
35. Raubenheimer, H. G.; Toerien, J. G.; Kruger, G. J.; Otte, R.; van Zyl, W.; Olivier, P. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 466, 291.
36. Alvarez, E.; Conejero, S.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13060.
37. a) Song, G.; Su, Y.; Periana, R. A.; Crabtree, R. H.; Han, K.; Zhang, H.; Li, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 912; b) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Alvarez, E.; Carmona, E. *Chem. Commun.* **2009**, 5561; c) Song, G.; Li, Y.; Chen, S.; Li, X. *Chem. Commun.* **2008**, 3558; d) Conejero, S.; Lara, P.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Maya, C.; Salazar, V.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4380; e) Álvarez, E.; Conejero, S.; Lara, P.; López, J. A.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; del Río, D.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14130; f) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oliván, M.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10998; g) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *Organometallics* **2007**, 26, 5239; h) Wiedemann, S. H.; Lewis, J. C.; Ellman, J. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 2452; i) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13044.
38. a) Wanzlick, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1962**, 1, 75; b) Wanzlick, H. W.; Kleiner, H. J. *Angew. Chem.* **1961**, 73, 493; c) Wanzlick, H. W.; Schikora, E. J. *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.
39. Wanzlick, H.-W.; Schönherr, H.-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141.
40. Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42.
41. Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6463.
42. Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
43. Arduengo, A. J.; Rasika Dias, H. V. R.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.
44. a) Kuwata, S.; Hahn, F. E. *Chem. Rev.* **2018**, 118; b) Peris, E. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9988; c) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, 510; d) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612; e) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122.
45. a) Hollóczki, O. *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 4885; b) Chen, X. Y.; Gao, Z.-H.; Ye, S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, 53, 690; c) Nolan, S. P.; Cazin, C. S. J., *N-heterocyclic Carbenes in Catalytic Organic Synthesis, Vol. 2* Georg Thieme Verlag KG, **2017**; d) Flanigan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 9307; e) Enders, D.; Niemeier, O.; Henseler, A. *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606.

46. a) Maity, R.; Sarkar, B. *JACS Au* **2022**, 2, 22; b) Patil, S. A.; Heras-Martinez, H. M.; Lewis, A. M.; Patil, S. A.; Bugarin, A. *Polyhedron* **2021**, 194, 114935; c) Vivancos, A.; Segarra, C.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9493; d) Guisado-Barrios, G.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 3236; e) Donnelly, K. F.; Petronilho, A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1145; f) Crowley, J. D.; Lee, A.-L.; Kilpin, K. J. *Aust. J. Chem.* **2011**, 64, 1118.
47. a) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596; b) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057.
48. Zhang, L.; Chen, X.; Xue, P.; Sun, H. H.; Williams, I. D.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V.; Jia, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15998.
49. Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13534.
50. Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 4759.
51. Yan, X.; Bouffard, J.; Guisado-Barrios, G.; Donnadiu, B.; Bertrand, G. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14627.
52. a) Nahra, F.; Gómez-Herrera, A.; Cazin, C. S. J. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 628; b) Mendoza-Espinosa, D.; Alvarez-Hernández, A.; Angeles-Beltrán, D.; Negrón-Silva, G. E.; Suárez-Castillo, O. R.; Vásquez-Pérez, J. M. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 2092; c) Bidal, Y. D.; Santoro, O.; Melaimi, M.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Bertrand, G.; Cazin, C. S. J. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 9404.
53. Schaper, L.-A.; Öfele, K.; Kadyrov, R.; Bechlars, B.; Drees, M.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3857.
54. a) Maity, R.; van der Meer, M.; Stephan, H.; Sarkar, B. *Organometallics* **2015**, 34, 3090; b) Sinn, S.; Schulze, B.; Friebe, C.; Brown, D. G.; Jäger, M.; Altuntaş, E.; Kübel, J.; Guntner, O.; Berlinguette, C. P.; Dietzek, B.; Schubert, U. S. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2083; c) Álvarez, C. M.; García-Escudero, L. A.; García-Rodríguez, R.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7209; d) Schuster, E. M.; Botoshansky, M.; Gandelman, M. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8764.
55. Ruiz, J.; Perandones, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 127, 9298.
56. Espinal-Viguri, M.; Fombona, S.; Álvarez, D.; Díaz, J.; Menéndez, M. I.; López, R.; Pérez, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 9253.
57. Arevalo, R.; Perez, J.; Riera, L. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6785.
58. a) Schutte-Smith, M.; Marker, S. C.; Wilson, J. J.; Visser, H. G. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 15888; b) Kurtz, D. A.; Brereton, K. R.; Ruoff, K. P.; Tang, H. M.; Felton, G. A. N.; Miller, A. J. M.; Dempsey, J. L. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 5389; c) Kurtz, D. A.; Dhakal, B.; Donovan, E. S.; Nichol, G. S.; Felton, G. A. N. *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 59, 80; d) Koike, K.; Tanabe, J.; Toyama, S.; Tsubaki, H.; Sakamoto, K.; Westwell, J. R.; Johnson, F. P. A.; Hori, H.; Saitoh, H.; Ishitani, O. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2777; e) Lorkovic, I. M.; Wrighton, M. S.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6220.
59. Hevia, E.; Pérez, J.; García-Granda, S.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4510.
60. Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 952.

61. Este método de síntesis es una versión del publicado por nuestro grupo de investigación en el que la reacción de los complejos *fac*-[Re(OTf)(CO)₃(N-N)] con exceso de trimetilfosfano (diez equivalentes) se llevaba a cabo en tolueno a reflujo. Véase: a) Arevalo, R.; Menendez, M. I.; Lopez, R.; Merino, I.; Riera, L.; Perez, J. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17972; b) Arevalo, R.; Perez, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3546.
62. Este método de síntesis es una adaptación del publicado para la síntesis de los compuestos *cis,trans*-[Re(CO)₂(NCMe)(phen)(PPh₃)OTf: Ko, C.-C.; Ng, C. O.; Yiu, S.-M. *Organometallics* **2012**, *31*, 7074.
63. Gao, Y.-C.; Shi, Q.-Z.; Kershner, D. L.; Basolo, F. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 188.
64. Luh, T.-Y. *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 255.
65. Véase, por ejemplo: a) Marker, S. C.; MacMillan, S. N.; Zipfel, W. R.; Li, Z.; Ford, P. C.; Wilson, J. J. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1311; b) Chakraborty, I.; Carrington, S. J.; Roseman, G.; Mascharak, P. K. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 1534; c) Hightower, S. E.; Corcoran, R. C.; Sullivan, B. P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9601.
66. a) Stevens, M. A.; Colebatch, A. L. *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 1881; b) Whited, M. T. *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 16443; c) Mukherjee, A.; Milstein, D. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 11435; d) Khusnutdinova, J. R.; Milstein, D. **2015**, *54*; e) Milstein, D. *Phil. Trans. R. Soc. A.* **2015**, *373*, 20140189.
67. a) Gonçalves, T. P.; Dutta, I.; Huang, K.-W. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 3070; b) Shimbayashi, T.; Fujita, K.-i. *Catalysts* **2020**, *10*, 635.
68. Zhang, J.; Leitun, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840.
69. Kohl, S. W.; Weiner, L.; Schwartsburd, L.; Konstantinovski, L.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Iron, M. A.; Milstein, D. *Science* **2009**, *324*, 74.
70. Ben-Ari, E.; Leitun, G.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15390.
71. Gunanathan, C.; Gnanaprakasam, B.; Iron, M. A.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14763.
72. Vogt, M.; Nerush, A.; Iron, M. A.; Leitun, G.; Diskin-Posner, Y.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17004.
73. Nerush, A.; Vogt, M.; Gellrich, U.; Leitun, G.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6985.
74. Vigneswaran, V.; Abhyankar, P. C.; MacMillan, S. N.; Lacy, D. C. *Organometallics* **2022**, *41*, 67.
75. Véase, por ejemplo: a) Cuesta, L.; Gerbino, D. C.; Hevia, E.; Morales, D.; Navarro Clemente, M. E.; Pérez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D.; del Río, I.; García-Granda, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1765; b) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 257; c) Hevia, E.; Pérez, J.; Riera, V.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2002**, 1814.
77. Fombona, S.; Pérez, J.; Díaz, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17870.
78. a) Wang, H.; Zhang, B.; Yan, X.; Guo, S. *Dalton Trans.* **2018**, *47*; b) Sluijter, S. N.; Korstanje, T. J.; van der Vlugt, J. I.; Elsevier, C. J. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*; c) Sluijter, S. N.; Jongkind, L. J.; Elsevier, C. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2015.

79. Pretorius, R.; McDonald, A.; Regueira Beltrão da Costa, L.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 4263.
80. a) Trost, B. M. *Organic Process Research & Development* **2012**, 16; b) Trost, B. M.; Van Vranken, D. L. *Chem. Rev.* **1996**, 96.
81. a) Valencia, M.; Müller-Bunz, H.; Gossage, R. A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 3344; b) Jin, L.; Tolentino, D. R.; Melaimi, M.; Bertrand, G. *Sci. Adv.* **2015**, 1, e1500304; c) Heckler, J. E.; Deligonul, N.; Rheingold, A. L.; Gray, T. G. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5990; d) Álvarez, C. M.; García-Escudero, L. A.; García-Rodríguez, R.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7209.
82. Brill, M.; Díaz, J.; Huertos, M. A.; López, R.; Pérez, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8584.
83. Canseco-Gonzalez, D.; Petronilho, A.; Mueller-Bunz, H.; Ohmatsu, K.; Ooi, T.; Albrecht, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13193.
84. a) Aucamp, D.; Kumar, S. V.; Liles, D. C.; Fernandes, M. A.; Harmse, L.; Bezuidenhout, D. I. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 16072; b) Pretorius, R.; Fructos, M. R.; Müller-Bunz, H.; Gossage, R. A.; Pérez, P. J.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 14591; c) Kilpin, K. J.; Paul, U. S. D.; Lee, A.-L.; Crowley, J. D. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 328.
85. Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978.
86. Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, 109.
87. Hintermair, U.; Englert, U.; Leitner, W. *Organometallics* **2011**, 30.
88. a) Caytan, E.; Roland, S. *Organometallics* **2014**, 33; b) Su, H.-L.; Pérez, L. M.; Lee, S.-J.; Reibenspies, J. H.; Bazzi, H. S.; Bergbreiter, D. E. *Organometallics* **2012**, 31, 4063.
89. Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 642.
90. Ségaud, N.; Johnson, C.; Farre, A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2021**, 57, 10600.
91. Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, 17, 972.
92. Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, C. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3385.
93. Schaper, L.-A.; Graser, L.; Wei, X.; Zhong, R.; Öfele, K.; Pöthig, A.; Cokoja, M.; Bechlars, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6142.
94. Wang, Z.; Jiang, L.; Mohamed, D. K. B.; Zhao, J.; Hor, T. S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293-294, 292.
95. Lebel, H.; Janes, M. K.; Charette, A. B.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5046.
96. Santoro, O.; Collado, A.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P.; Cazin, C. S. J. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10483.
97. a) Danopoulos, A. A.; Simler, T.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 3730; b) Vivancos, A.; Segarra, C.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9493.
98. Petronilho, A.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6499.
99. a) Tolley, L. C.; Strydom, I.; Louw, W. J.; Fernandes, M. A.; Bezuidenhout, D. I.; Guisado-Barrios, G. *ACS Omega* **2019**, 4, 6360; b) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadieu, B.; Bertrand, G.

- Organometallics* **2011**, *30*, 6017; c) Nguyen, T. V. Q.; Yoo, W.-J.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9209.
77. Fombona, S.; Pérez, J.; Díaz, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17870.
78. a) Wang, H.; Zhang, B.; Yan, X.; Guo, S. *Dalton Trans.* **2018**, *47*; b) Sluijter, S. N.; Korstanje, T. J.; van der Vlugt, J. I.; Elsevier, C. J. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*; c) Sluijter, S. N.; Jongkind, L. J.; Elsevier, C. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*.
79. Pretorius, R.; McDonald, A.; Regueira Beltrão da Costa, L.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 4263.
80. a) Trost, B. M. *Organic Process Research & Development* **2012**, *16*; b) Trost, B. M.; Van Vranken, D. L. *Chem. Rev.* **1996**, *96*.
81. a) Valencia, M.; Müller-Bunz, H.; Gossage, R. A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3344; b) Jin, L.; Tolentino, D. R.; Melaimi, M.; Bertrand, G. *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500304; c) Heckler, J. E.; Deligonul, N.; Rheingold, A. L.; Gray, T. G. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5990; d) Álvarez, C. M.; García-Escudero, L. A.; García-Rodríguez, R.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7209.
82. Brill, M.; Díaz, J.; Huertos, M. A.; López, R.; Pérez, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584.
83. Canseco-Gonzalez, D.; Petronilho, A.; Mueller-Bunz, H.; Ohmatsu, K.; Ooi, T.; Albrecht, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13193.
84. a) Aucamp, D.; Kumar, S. V.; Liles, D. C.; Fernandes, M. A.; Harmse, L.; Bezuidenhout, D. I. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16072; b) Pretorius, R.; Fructos, M. R.; Müller-Bunz, H.; Gossage, R. A.; Pérez, P. J.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14591; c) Kilpin, K. J.; Paul, U. S. D.; Lee, A.-L.; Crowley, J. D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 328.
85. Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978.
86. Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*.
87. Hintermair, U.; Englert, U.; Leitner, W. *Organometallics* **2011**, *30*.
88. a) Caytan, E.; Roland, S. *Organometallics* **2014**, *33*; b) Su, H.-L.; Pérez, L. M.; Lee, S.-J.; Reibenspies, J. H.; Bazzi, H. S.; Bergbreiter, D. E. *Organometallics* **2012**, *31*, 4063.
89. Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
90. Ségaud, N.; Johnson, C.; Farre, A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 10600.
91. Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
92. Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, C. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385.
93. Schaper, L.-A.; Graser, L.; Wei, X.; Zhong, R.; Öfele, K.; Pöthig, A.; Cokoja, M.; Bechlars, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6142.
94. Wang, Z.; Jiang, L.; Mohamed, D. K. B.; Zhao, J.; Hor, T. S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 292.
95. Lebel, H.; Janes, M. K.; Charette, A. B.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5046.
96. Santoro, O.; Collado, A.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P.; Cazin, C. S. J. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10483.

97. a) Danopoulos, A. A.; Simler, T.; Braunstein, P. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3730; b) Vivancos, A.; Segarra, C.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493.
98. Petronilho, A.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6499.
99. a) Tolley, L. C.; Strydom, I.; Louw, W. J.; Fernandes, M. A.; Bezuidenhout, D. I.; Guisado-Barrios, G. *ACS Omega* **2019**, *4*, 6360; b) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Organometallics* **2011**, *30*, 6017; c) Nguyen, T. V. Q.; Yoo, W.-J.; Kobayashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9209.
100. a) Keske, E. C.; Zenkina, O. V.; Wang, R.; Crudden, C. M. *Organometallics* **2012**, *31*, 456; b) Poulain, A.; Canseco-Gonzalez, D.; Hynes-Roche, R.; Müller-Bunz, H.; Schuster, O.; Stoeckli-Evans, H.; Neels, A.; Albrecht, M. *Organometallics* **2011**, *30*, 1021.
101. a) Mazloomi, Z.; Pretorius, R.; Pàmies, O.; Albrecht, M.; Diéguez, M. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11282; b) Hettmanczyk, L.; Suntrup, L.; Klenk, S.; Hoyer, C.; Sarkar, B. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 576.
102. Beerhues, J.; Aberhan, H.; Streit, T.-N.; Sarkar, B. *Organometallics* **2020**, *39*, 4557.
103. Yan, X.; Bouffard, J.; Guisado-Barrios, G.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14627.
104. a) Viciano, M.; Mas-Marzá, E.; Poyatos, M.; Sanaú, M.; Crabtree, R. H.; Peris, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 444; b) Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961.
105. Baschieri, A.; Monti, F.; Matteucci, E.; Mazzanti, A.; Barbieri, A.; Armaroli, N.; Sambri, L. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*.
106. a) Avello, M. G.; Frutos, M.; de la Torre, M. C.; Viso, A.; Velado, M.; Fernández de la Pradilla, R.; Sierra, M. A.; Gornitzka, H.; Hemmert, C. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 14523; b) Petronilho, A.; Rahman, M.; Woods, J. A.; Al-Sayyed, H.; Müller-Bunz, H.; Don MacElroy, J. M.; Bernhard, S.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 13074.
107. a) Illam, P. M.; Donthireddy, S. N. R.; Chakrabarty, S.; Rit, A. *Organometallics* **2019**, *38*, 2610; b) Topchiy, M. A.; Dzhevakov, P. B.; Kirilenko, N. Y.; Rzhavskiy, S. A.; Ageshina, A. A.; Khrustalev, V. N.; Paraschuk, D. Y.; Bermeshev, M. V.; Nechaev, M. S.; Asachenko, A. F. *Mendeleev Commun.* **2019**, *29*, 128; c) Kralj, J.; Bolje, A.; Polančec, D. S.; Steiner, I.; Gržan, T.; Tupek, A.; Stojanović, N.; Hohloch, S.; Urnkar, D.; Osmak, M.; Sarkar, B.; Brozovic, A.; Košmrlj, J. *Organometallics* **2019**, *38*, 4082; d) Vivancos, Á.; Beller, M.; Albrecht, M. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 17; e) Pretorius, R.; Olguín, J.; Albrecht, M. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12410; f) Farrell, K.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15859; g) Hohloch, S.; Hettmanczyk, L.; Sarkar, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 3164; h) Maity, R.; Hohloch, S.; Su, C.-Y.; van der Meer, M.; Sarkar, B. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9952; i) Woods, J. A.; Lalrempuia, R.; Petronilho, A.; McDaniel, N. D.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M.; Bernhard, S. *Energy Environ.* **2014**, *7*, 2316.
108. Avello, M. G.; Frutos, M.; de la Torre, M. C.; Viso, A.; Velado, M.; de la Pradilla, R. F.; Sierra, M. A.; Gornitzka, H.; Hemmert, C. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*.
109. Donnelly, K. F.; Lalrempuia, R.; Müller-Bunz, H.; Clot, E.; Albrecht, M. *Organometallics* **2015**, *34*, 858.

110. Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534.
111. a) Sabater, S.; Müller-Bunz, H.; Albrecht, M. *Organometallics* **2016**, *35*; b) Bagh, B.; McKinty, A. M.; Lough, A. J.; Stephan, D. W. *Dalton Trans.* **2014**, 43.
112. a) Huynh, H. V. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1831; b) Huynh, H. V. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457; c) Yuan, D.; Huynh, H. V. *Organometallics* **2012**, *31*, 405.

APÉNDICE

Datos cristalográficos del compuesto 5

Fórmula	$C_{22}H_{27}F_3N_4O_5PReS \cdot 0.5CH_2Cl_2$
Peso Molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	776.17
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	I2
a (Å)	21.5789(4)
b (Å)	12.4920(3)
c (Å)	22.6488(6)
α (°)	90
β (°)	115.882(1)
γ (°)	90
V(Å ³)	5492.9(2)
Z	4
F(000)	3048
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.877
Dimensiones del cristal	0.43 × 0.14 × 0.07 mm ³
μ (mm ⁻¹)	4.718
Temperatura (K)	150(2)
Radiación	$\lambda = 0.71073$ Å
Rango de toma de datos, Θ (°)	1.09-29.35
Relación datos/parámetros	14956/820
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0349
$wR_2(F^2)$, todos los datos	0.0698

Datos cristalográficos del compuesto **8b**

Fórmula

Peso Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Sistema cristalino

Grupo espacial

a (Å)

b (Å)

c (Å)

α (°)

β (°)

γ (°)

V(Å³)

Z

F(000)

D_{calcd} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Dimensiones del cristal

μ (mm^{-1})

Temperatura (K)

Radiación

Rango de toma de datos, Θ (°)

Relación datos/parámetros

R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)

$wR_2(F^2)$, todos los datos

Datos cristalográficos del compuesto **9a**

Fórmula	C ₂₁ H ₂₂ N ₄ O ₂ PRe
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	615.64
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P1
a (Å)	8.278(5)
b (Å)	9.317(5)
c (Å)	14.604(5)
α (°)	89.559(5)
β (°)	73.699(5)
γ (°)	72.006(5)
V(Å ³)	1024.3(9)
Z	2
F(000)	564
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.879
Dimensiones del cristal	0.02 × 0.07 × 0.13 mm ³
μ (mm ⁻¹)	6.035
Temperatura (K)	150.0
Radiación	λ = 1.54184 Å
Rango de toma de datos, Θ (°)	1.46-25.58
Relación datos/parámetros	3682/262
R ₁ (F, I > 2σ(I))	0.0402
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1067

Datos cristalográficos del compuesto **10b**

Fórmula	$C_{31}H_{33}Cl_2F_3N_4O_5PReS \cdot CH_2Cl_2$
Peso Molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	918.74
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P1
a (Å)	11.291(5)
b (Å)	11.877(5)
c (Å)	16.167(5)
α (°)	93.204(5)
β (°)	107.668(5)
γ (°)	118.197(5)
V(Å ³)	1768.6(12)
Z	2
F(000)	908
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.725
Dimensiones del cristal	0.14 × 0.18 × 0.25 mm ³
μ (mm ⁻¹)	3.751
Temperatura (K)	150.0
Radiación	$\lambda = 1.54184$ Å
Rango de toma de datos, Θ (°)	1.36-25.58
Relación datos/parámetros	6557/433
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0412
$wR_2(F^2)$, todos los datos	0.1114

 Datos cristalográficos del compuesto **11a**

Fórmula	C ₂₄ H ₂₅ F ₃ N ₄ O ₅ PreS·CH ₂ Cl ₂
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	828.64
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P21/c
a (Å)	12.503(5)
b (Å)	13.560(5)
c (Å)	18.844(5)
α (°)	90
β (°)	101.821(5)
γ (°)	90
V(Å ³)	3127.1(19)
Z	4
F(000)	1648
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.790
Dimensiones del cristal	0.1 × 0.12 × 0.15 mm ³
μ (mm ⁻¹)	4.236
Temperatura (K)	150.0
Radiación	λ= 1.54184 Å
Rango de toma de datos, Θ (°)	1.66 - 25.60
Relación datos/parámetros	5777 / 374
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0470
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1426

Datos cristalográficos del compuesto **12a**

Fórmula	C ₂₄ H ₂₇ F ₃ N ₄ O ₅ PReS·CH ₂ Cl ₂
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	842.67
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	I2/a
a (Å)	18.405(5)
b (Å)	13.457(5)
c (Å)	25.619(5)
α (°)	90
β (°)	92.047(5)
γ (°)	90
V(Å ³)	6341(3)
Z	4
F(000)	2392
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.275
Dimensiones del cristal	0.07 × 0.18 × 0.2 mm ³
μ (mm ⁻¹)	3.903
Temperatura (K)	296.0
Radiación	λ= 1.54184 Å
Rango de toma de datos, Θ (°)	1.59 - 25.60
Relación datos/parámetros	5747 / 283
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0386
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1150

Datos cristalográficos del compuesto **12b**

Fórmula	C ₂₄ H ₂₇ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ₅ PreS
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	828.62
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
a (Å)	11.212(5)
b (Å)	19.943(5)
c (Å)	13.345(5)
α (°)	90.000(5)
β (°)	90.813(5)
γ (°)	90.000(5)
V(Å ³)	2983.7(19)
Z	4
F(000)	1624
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.845
Dimensiones del cristal	
μ (mm ⁻¹)	
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	
Rango de toma de datos, θ (°)	1.836 – 25.585
Relación datos/parámetros	5538 / 354
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0604
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1661

Datos cristalográficos del compuesto 13

Fórmula	C ₃₂ H ₃₅ F ₃ N ₄ O ₅ PreS
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	861.87
Sistema cristalino	
Grupo espacial	
a (Å)	11.762(5)
b (Å)	12.543(5)
c (Å)	13.283(5)
α (°)	85.366(5)
β (°)	64.757(5)
γ (°)	68.934(5)
V(Å ³)	1647.9(11)
Z	2
F(000)	856
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.737
Dimensiones del cristal	
μ (mm ⁻¹)	
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	
Rango de toma de datos, Θ (°)	1.70 - 25.59
Relación datos/parámetros	6077 / 424
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0591
wR ₂ (F ²), todos los datos	

Datos cristalográficos del compuesto **16a**

Fórmula	C ₅₈ H ₃₆ BCl ₂ F ₂₄ N ₃ O ₃ Pre
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	1577.79
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
a (Å)	12.4341(17)
b (Å)	13.046(2)
c (Å)	18.709(3)
α (°)	90.269(9)
β (°)	95.854(8)
γ (°)	92.084(9)
V(Å ³)	3016.9(7)
Z	2
F(000)	1548
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.737
Dimensiones del cristal	
μ (mm ⁻¹)	2.251
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	
Rango de toma de datos, Θ (°)	1.094 – 28.282
Relación datos/parámetros	14968 / 838
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0573
wR ₂ (F ²), todos los datos	

Datos cristalográficos del compuesto **19**

Fórmula	$C_{32}H_{29}Cl_2N_3O_7PRe$
Peso Molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	855.65
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
a (Å)	19.762(5)
b (Å)	8.075(5)
c (Å)	21.682(5)
α (°)	90.000(5)
β (°)	109.427(5)
γ (°)	90.000(5)
V(Å ³)	3263(2)
Z	4
F(000)	1688
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.742
Dimensiones del cristal	
μ (mm^{-1})	3.989
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	
Rango de toma de datos, Θ (°)	1.927 - 26.674
Relación datos/parámetros	6787 / 419
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0389
$wR_2(F^2)$, todos los datos	

Datos cristalográficos del compuesto **26**

Fórmula	$\text{Cl}_{6.50}\text{H}_{12}\text{Au}_{0.50}\text{F}_{1.50}\text{N}_5\text{O}_{4.50}\text{ReS}_{0.50}$
Peso Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	681.52
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
a (Å)	6.837(5)
b (Å)	8.832(5)
c (Å)	17.292(5)
α (°)	83.375(5)
β (°)	88.717(5)
γ (°)	68.957(5)
V(Å ³)	967.8(9)
Z	2
F(000)	636
D _{calcd} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.339
Dimensiones del cristal	
μ (mm^{-1})	10.154
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	
Rango de toma de datos, Θ (°)	2.372 – 25.595
Relación datos/parámetros	3588 / 256
R ₁ (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0526
wR ₂ (F ²), todos los datos	

Datos cristalográficos del compuesto **31**

Fórmula	C ₃₆ H ₃₄ F ₃ Mo ₂ N ₇ O ₇ S
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	957.64
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
a (Å)	10.8160(4)
b (Å)	12.7333(5)
c (Å)	18.1965(6)
α (°)	69.916(2)
β (°)	75.019(2)
γ (°)	66.408(1)
V(Å ³)	2135.52(14)
Z	2
F(000)	964
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.489
Dimensiones del cristal	0.05 x 0.03 x 0.01
μ (mm ⁻¹)	5.831
Temperatura (K)	100.0(1)
Radiación	
Rango de toma de datos, Θ (°)	
Relación datos/parámetros	
R ₁ (F, I>2σ(I))	
wR ₂ (F ²), todos los datos	

 Datos cristalográficos del compuesto **32**

Fórmula	C ₄₅ H ₅₀ Cl ₂ CuF ₃ N ₇ O ₆ ReS
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	1194.62
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
a (Å)	10.7560(2)
b (Å)	14.4223(4)
c (Å)	18.7491(4)
α (°)	87.304(2)
β (°)	89.0698(17)
γ (°)	71.537(2)
V(Å ³)	2755.7(1)
Z	2
F(000)	1196
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.440
Dimensiones del cristal	0.25 x 0.07 x 0.05
μ (mm ⁻¹)	6.440
Temperatura (K)	156(9)
Radiación	CuKα 1.54184
Rango de toma de datos, Θ (°)	
Relación datos/parámetros	
R ₁ (F, I>2σ(I))	
wR ₂ (F ²), todos los datos	

Datos cristalográficos del compuesto **34**

Fórmula	C ₃₆ H ₃₄ CuF ₃ Mo ₂ N ₇ O ₈ S
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	973.64
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
a (Å)	8.616(5)
b (Å)	28.675(5)
c (Å)	16.289(5)
α (°)	90.000(5)
β (°)	101.316(5)
γ (°)	90.000(5)
V(Å ³)	3946(3)
Z	4
F(000)	1960
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.639
Dimensiones del cristal	
μ (mm ⁻¹)	0.762
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	
Rango de toma de datos, θ (°)	1.420 – 25.585
Relación datos/parámetros	7324 / 482
R ₁ (F, I>2σ(I))	
wR ₂ (F ²), todos los datos	

Datos cristalográficos del compuesto **37a**

Fórmula

Peso Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

Sistema cristalino

Grupo espacial

a (Å)

b (Å)

c (Å)

α (°)

β (°)

γ (°)

V(Å³)

Z

F(000)

D_{calcd} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

Dimensiones del cristal

μ (mm^{-1})

Temperatura (K)

Radiación

Rango de toma de datos, Θ (°)

Relación datos/parámetros

R₁ (F, $I > 2\sigma(I)$)

wR₂(F²), todos los datos

Datos cristalográficos del compuesto **37b**

Fórmula	C ₃₅ H ₂₄ F ₃ IrN ₁₀ O ₁₁ Re ₂ S
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	1414.30
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/c
a (Å)	9.3850(5)
b (Å)	35.9282(19)
c (Å)	14.7045(8)
α (°)	90
β (°)	103.211(2)
γ (°)	90
V(Å ³)	4826.9(4)
Z	4
F(000)	2648
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.946
Dimensiones del cristal	0.08 x 0.07 x 0.02
μ (mm ⁻¹)	7.869
Temperatura (K)	100.0(1)
Radiación	MoK α 0.71073
Rango de toma de datos, Θ (°)	
Relación datos/parámetros	
R ₁ (F, I > 2 σ (I))	
wR ₂ (F ²), todos los datos	

 Datos cristalográficos del compuesto **41**

Fórmula	C ₄₄ H ₃₇ Cl ₇ F ₃ IrN ₁₀ O ₉ Re ₂ S
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	1751.64
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
a (Å)	25.1981(10)
b (Å)	8.4170(3)
c (Å)	28.1112(11)
α (°)	90
β (°)	111.0130(10)
γ (°)	90
V(Å ³)	5565.7(4)
Z	4
F(000)	3328
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	2.090
Dimensiones del cristal	
μ (mm ⁻¹)	7.169
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	
Rango de toma de datos, θ (°)	1.865 – 28.325
Relación datos/parámetros	13871 / 698
R ₁ (F, I>2σ(I))	
wR ₂ (F ²), todos los datos	

Datos cristalográficos del compuesto **43a**

Fórmula	C ₃₄ H ₃₉ ClF ₃ N ₁₀ O ₉ Re ₂ RhS
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	1439.66
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P 21/n
a (Å)	8.2683(2)
b (Å)	24.7084(7)
c (Å)	27.0620(8)
α (°)	90
β (°)	92.4740(10)
γ (°)	90
V(Å ³)	5523.5(3)
Z	4
F(000)	2776
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.731
Dimensiones del cristal	
μ (mm ⁻¹)	4.820
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	
Rango de toma de datos, Θ (°)	2.547 – 33.142
Relación datos/parámetros	21018 / 631
R ₁ (F, I>2σ(I))	
wR ₂ (F ²), todos los datos	

 Datos cristalográficos del compuesto **44b**

Fórmula	C ₄₉ H ₅₃ ClF ₃ IrMo ₂ N ₁₀ O ₇ RhS
Peso Molecular (g·mol ⁻¹)	1402.60
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P -1
a (Å)	12.0995(3)
b (Å)	14.5678(4)
c (Å)	32.4579(9)
α (°)	89.1400(10)
β (°)	89.7480(10)
γ (°)	81.7080(10)
V(Å ³)	5660.7(3)
Z	4
F(000)	2776
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.646
Dimensiones del cristal	
μ (mm ⁻¹)	2.931
Temperatura (K)	293(2)
Radiación	
Rango de toma de datos, Θ (°)	1.814 – 33.142
Relación datos/parámetros	43165 / 1333
R ₁ (F, I>2σ(I))	
wR ₂ (F ²), todos los datos	
