



Universidad de Oviedo

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Programa de Doctorado: Síntesis y Reactividad Química

**COMPLEJOS CARBENO N-HETEROCÍCLICO
DE NATURALEZA SINGULAR: METALA-N-
HETEROCÍCLICOS, PRÓTICOS Y
FUNCIONALIZADOS**

Tesis Doctoral

MARÍA ÁLVAREZ MATEO

2021



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Complejos carbeno N-heterocíclico de naturaleza singular: metala-N-heterocíclicos, próticos y funcionalizados	Inglés: N-heterocyclic carbene complexes of particular nature: metalla-N-heterocyclic, protic and functionalized.
2.- Autor	
Nombre: MARÍA ÁLVAREZ MATEO	DNI:
Programa de Doctorado: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA	
Órgano responsable: QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA	

RESUMEN (en español)

La presente tesis doctoral recoge principalmente algunas aportaciones sobre la síntesis y reactividad de complejos de metales de transición con tres tipos particulares de carbenos N-heterocíclicos (NHCs): carbenos metala-N-heterocíclicos, carbenos N-heterocíclicos próticos (pNHCs) y carbenos N-heterocíclicos funcionalizados.

Se han sintetizado sales de metalimidazolio a través de un proceso inicial de ciclación de ligandos formamidinato en complejos carbonílicos de Mn(I), sobre el que se han llevado a cabo cálculos teóricos DFT, seguido de una metilación. A partir de estos metalaciclos, se han generado los correspondientes carbenos mangana-N-heterocíclicos que, debido a su inestabilidad, no han podido ser aislados, pero si atrapados mediante reacción con ciclo-octaazufre. Dado el carácter básico de las metalatimidazolonas obtenidas, se ha estudiado su reactividad frente a electrófilos orgánicos e inorgánicos, produciéndose así la alquilación sobre el átomo de azufre o la formación de un aducto con I₂.

Por otra parte, se ha desarrollado un nuevo método de síntesis de complejos carbeno N-heterocíclico próticos de oro(I). Este consiste en el tratamiento de clusters trinucleares que contienen ligandos imidazolato, con ácidos de fortaleza variable. Así, la reacción de [Au₃(μ-Im)₃] (Im = N-alkil o N-arilimidazolato) con sales de fosfonio o 4-metoxitiofenol (HSR), genera complejos de fórmula [Au(pNHC)PR₃]⁺ o [Au(pNHC)SR], respectivamente, mientras que con HCl se obtienen derivados de fórmula [Au(pNHC)Cl]. En estos últimos, el ligando cloruro puede ser sustituido por otros aniones, como cianuro, tiocianato o dietilditiocarbamato. La reacción de los clusters trinucleares con CF₃SO₃H en presencia de isocianuro (CNR) forma las especies [Au(pNHC)CNR], que pueden experimentar una adición nucleofílica por parte de la dimetilamina, generando un ejemplo único de complejo biscalcarbeno de Au(I) con un ligando pNHC y un ligando diaminocarbeno prótico. Paralelamente, se ha llevado a cabo el estudio de la formación de aductos entre un cluster trinuclear imidazolato de Au(I) y el catión Ag⁺, y su comportamiento luminiscente.

Por último, se ha abordado la síntesis de un imidazol funcionalizado sobre un átomo de nitrógeno con un resto isocianuro, a través de un grupo espaciador 1,4-diil-benceno, y su transformación en la correspondiente sal de 1-metilimidazolio. La desprotonación de dicha sal ha permitido generar su derivado carbeno N-heterocíclico, que ha sido capturado por reacción con ciclo-octaazufre. También se han obtenido complejos como resultado de la coordinación del grupo isocianuro de la sal de imidazolio a diversos centros metálicos, como Au(I), Pd(II) y Mn(I). Finalmente se ha iniciado el estudio del ligando mixto NHC/isocianuro en la síntesis modular de complejos heterometálicos, preparando un primer ejemplo del tipo Au(I)-NHC/isocianuro-Mn(I).



RESUMEN (en Inglés)

The present doctoral thesis mainly includes some contributions to the synthesis and reactivity of three particular types of N-heterocyclic carbene transition-metal complexes (NHCs): metalla-N-heterocyclic carbenes, protic N-heterocyclic carbenes (pNHCs) and functionalized N-heterocyclic carbenes.

Metallaimidazolium salts have been synthesized through a cyclization process of formamidinate ligands in carbonyl complexes of Mn(I), which has been studied by DFT theoretical calculations, followed by a methylation. From these metallacycles, the corresponding manganese-N-heterocyclic carbenes have been generated and trapped with cyclo-octasulphur, owing to its instability. The basic character of the metallaimidazolones obtained is showed in the reaction with organic and inorganic electrophiles, allowing the alkylation on the sulphur atom and the formation of a I₂-adduct.

On the other hand, a new protocol for the synthesis of protic N-heterocyclic carbene complexes of gold(I) has been developed. This consists in the treatment of trinuclear imidazolate clusters with acids of variable strength. Thus, the reaction of [Au₃(μ-Im)₃] (Im = N-alkyl or N-arylimidazolate) with phosphonium salts or 4-methoxithiophenol (HSR) yields complexes of formula [Au(pNHC)PR₃]⁺ or [Au(pNHC)SR], respectively, whereas with HCl [Au(pNHC)Cl] derivatives are obtained. In these complexes, the chloride ligand can be substituted with another anions, such as cyanide, thiocyanate or diethyldithiocarbamate. The reaction of the trinuclear clusters with CF₃SO₃H in the presence of isocyanide (CNR) gives the species [Au(pNHC)CNR], which can undergo a nucleophilic addition by dimethyl amine affording a unique example of gold(I) biscarbene complex bearing pNHC and protic diaminocarbene ligands. Additionally, Ag⁺-adducts of a trinuclear Au(I) imidazolate cluster have been prepared, and its photoluminescent behaviour studied.

Finally, the synthesis of an imidazole bearing an isocyanide functional group on a nitrogen atom, through a benzene-1,4-diyl spacer group, and its transformation into the corresponding 1-methylimidazolium salt, has been accomplished. The deprotonation of this salt generates the corresponding N-heterocyclic carbene, which has been trapped by reaction with cyclo-octasulphur. Several complexes of Au(I), Pd(II) and Mn(I) have been obtained by coordination of the imidazolium salt through the isocyanide group. Preliminary studies on the use of the mixed NHC/isocyanide ligand in the modular synthesis of heterometallic complexes have been carried out, and the preparation of a first example of the type Au(I)-NHC/isocyanide-Mn(I) has been accomplished.

Lista de abreviaturas empleadas	v
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 COMPLEJOS CON LIGANDOS CARBENO N- HETEROCÍCLICOS CONVENCIONALES	6
1.1.1 Rutas sintéticas de complejos NHC clásicos	9
1.2 CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS CON METALES Y OTROS HETEROÁTOMOS EN EL ESQUELETO CÍCLICO	14
1.2.1 Carbenos N-heterocíclicos con heteroátomos no metálicos.....	14
1.2.2 Carbenos metala-N-heterocíclicos	16
1.3 COMPLEJOS CARBENO N-HETEROCÍCLICO PRÓTICOS. RUTAS SINTÉTICAS.....	23
1.3.1 Tautomerización de imidazoles coordinados a un centro metálico.....	24
1.3.2 Adición oxidante de sales de imidazolio y 2-haloimidazoles	25
1.3.3 Transmetalación de imidazoles litiados y posterior protonación	27
1.3.4 Desprotección de complejos NHC próticos N-protegidos	28
1.3.5 Acoplamiento de complejos carbeno	29
1.3.6 Transformación de isocianuros coordinados.....	30
1.4 CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS FUNCIONALIZADOS Y SUS COMPLEJOS METÁLICOS.....	35
1.4.1 NHCs funcionalizados sobre el átomo de nitrógeno.....	35
1.4.2 Carbenos N-heterocíclicos funcionalizados en el esqueleto carbonado.....	41
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	47
2.1 SÍNTESIS DE SALES DE METALAIMIDAZOLIO Y GENERACIÓN DE CARBENOS METALA-N- HETEROCÍCLICOS.....	49
2.1.1 Síntesis de sales de metalaimidazolio	49
2.1.2 Generación y captura de carbenos metala-N-heterocíclicos	70

2.2 REACTIVIDAD DE CLUSTERS TRINUCLEARES DE Au(I) CON LIGANDOS IMIDAZOLATO	79
2.2.1 Síntesis del clúster trinuclear [Au ₃ (μ-1-metilimidazolato) ₃].....	80
2.2.2 Formación de aductos con el ion Ag ⁺ y comportamiento luminiscente	83
2.2.3 Generación de complejos mononucleares de oro(I) con ligandos carbeno N-heterocíclicos próticos	91
2.3 GENERACIÓN DE UN LIGANDO MIXTO CARBENO N- HETEROCÍCLICO/ISOCIANURO Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS	111
2.3.1 Síntesis de la sal de imidazolio funcionalizada con un resto isocianuro.....	111
2.3.2 Generación y captura del carbeno NHC funcionalizado con un resto isocianuro	114
2.3.3 Síntesis de complejos isocianuro	118
2.3.4 El ligando mixto NHC/isocianuro en la generación de especies heterometálicas	125
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	131
3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS	133
3.1.1 Espectroscopía de infrarrojo	133
3.1.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	133
3.1.3 Análisis elemental.....	134
3.1.4 Espectrometría de masas.....	134
3.1.5 Difracción de Rayos X de monocristal	134
3.1.6 Cálculos teóricos.....	135
3.1.7 Propiedades fotofísicas	136
3.2 CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.....	137
3.3 MÉTODOS SINTÉTICOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS Y ANALÍTICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS	138
3.3.1 Síntesis de sales de metalimidazolio y generación de carbenos metala-N-heterocíclicos.....	139

<i>fac</i> -[Mn{N(Cy)=C(H)NHCy}(CO) ₃ (bipy)]PF ₆ (2e):	139
<i>fac</i> -[Mn{N(Bn)=C(H)NHBn}(CO) ₃ (bipy)]PF ₆ (2f):	140
<i>fac</i> -[Mn{N(C ₆ H ₄ NMe ₂)=C(H)NH(C ₆ H ₄ NMe ₂)}(CO) ₃ (bipy)]PF ₆ (2g):	140
<i>fac</i> -[Mn{N(Ph)=C(H)NH(Ph)}(CO) ₃ (bipy)]PF ₆ (2h):	141
<i>cis</i> -[Mn{C(O)N(Me)C(H)N(Naftil)}(CO) ₂ (bipy)] (6a):	142
<i>cis</i> -[Mn{C(O)N(Me)C(H)N(p-MeOC ₆ H ₄)}(CO) ₂ (bipy)] (6b):	143
<i>cis</i> -[Mn{C(O)N(Bn)C(H)NMe}(CO) ₂ (bipy)] (6c):	143
<i>cis</i> -[Mn{C(O)N(Cy)C(H)NCy}(CO) ₂ (bipy)] (6e):	144
<i>cis</i> -[Mn{C(O)N(Bn)C(H)NBn}(CO) ₂ (bipy)] (6f):	145
<i>cis</i> -[Mn{C(O)N(C ₆ H ₄ NMe ₂)C(H)N(C ₆ H ₄ NMe ₂)}(CO) ₂ (bipy)] (6g):	145
<i>fac</i> -[Mn{N(Ph)=C(H)N(Ph)}(CO) ₃ (bipy)]PF ₆ (5h):	146
<i>cis</i> -[Mn{C(OMe)N(Cy)C(H)NCy}(CO) ₂ (bipy)]OTf (7e):	147
<i>cis</i> -[Mn{C(OMe)N(Bn)C(H)NBn}(CO) ₂ (bipy)]OTf (7f):	148
<i>cis</i> -[Mn{C(OMe)N(Me)C(=S)NMe}(CO) ₂ (bipy)] (9d):	148
<i>cis</i> -[Mn{C(OMe)N(Cy)C(=S)NCy}(CO) ₂ (bipy)] (9e):	149
<i>cis</i> -[Mn{C(OMe)N(Cy)C(SMe)NCy}(CO) ₂ (bipy)]OTf (10):	150
<i>cis</i> -[Mn{C(OMe)N(Cy)C(SI ₂)NCy}(CO) ₂ (bipy)] (11):	151

3.3.2 Reactividad de clústers trinucleares de Au(I) con ligandos

imidazolato	152
[Au{N=CHN(CH ₃)CH=CH} ₂]PF ₆ (12)	152
[Au{CN(CH ₃)CH=CHN}] ₃ (13)	152
[[{Au{CN(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)C(CH ₃)=CHN}}] ₃ Ag]BF ₄ (15)	153
[{Au{CN(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)C(CH ₃)=CHN}}] ₃ AgBF ₄ (16)	154
[Au{CN(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)C(CH ₃)=CHNH}(PPh ₃)]BF ₄ (17)	154
[Au{CN(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)C(CH ₃)=CHNH}(PPh ₂ CH ₃)]BF ₄ (18)	155
[Au{CN(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)C(CH ₃)=CHNH}(SC ₆ H ₄ OCH ₃)] (19)	156
[Au{CN(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)C(CH ₃)=CHNH}{CN(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)}]OTf (21)	156
[Au{CN(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)C(CH ₃)=CHNH}{C(N(CH ₃) ₂)(NH(C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂))}OTf (22)	157
[Au{CN(CH ₃)CH=CHNH}(PPh ₃)]BF ₄ (23)	158

[Au{ $\overline{\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHNH}}$ }Cl] (24)	158
[Au{ $\overline{\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHNH}}$ }{ $\overline{\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)}$ }]OTf (25).....	159
[Au{ $\overline{\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHNH}}$ }(CN)] (26)	159
[Au{ $\overline{\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHNH}}$ }(SCN)] (27)	160
[Au{ $\overline{\text{CN}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHNH}}$ }{ $\overline{\text{SC}(\text{S})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2}$ }] (28)	161
3.3.3 Generación de un ligando mixto carbeno N-	
heterocíclico/isocianuro y formación de complejos metálicos.	162
[$\overline{\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NC})}$] (31).....	162
[$\overline{\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NC})}$]]PF ₆ (33)	162
[$\overline{\text{C}(\text{-S})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NC})}$] (35)	163
[$\overline{\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NC-PdCl}(\text{C}_3\text{H}_5))}$]]PF ₆ (36)	164
[$\overline{\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NC-AuCl})}$]]PF ₆ (37)	164
[$\overline{\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NC-}\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{CO})_3\})}$]](PF ₆) ₂ (38).....	165
[$\overline{\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-N}(\text{H})\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)\text{AuCl})}$]]PF ₆ (39).....	166
[$\overline{\text{C}(\text{AuCl})\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-NC-}\{\text{Mn}(\text{bipy})(\text{CO})_3\})}$]]PF ₆ (40).....	166
4. CONCLUSIONES	169
5. BIBLIOGRAFÍA.....	173
6. APÉNDICE	193
6.1 DATOS CRISTALOGRAFICOS	195

Lista de abreviaturas empleadas

4-MeOPh	4-metoxifenilo
τ	Tiempo de vida media
λ	Longitud de onda
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
\AA	Amströng, 10^{-10} m
ADC	Diaminocarbeno acíclico
Ar	Grupo arilo
ac.	Acuoso
acac	Acetilacetato, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2^-$
alil	Alilo, C_3H_5
Anal.	Análisis
APCI	Ionización química a presión atmosférica
bcp	Puntos críticos de enlace
bipy	2,2'-bipiridina, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$
Bn	Bencilo, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
bp	Línea de enlace
Bu	Butilo, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$	4-dimetilaminofenil
Calcd.	Calculado
cat.	Catalizador
COD	1,5-ciclooctadieno, C_8H_{12}
Cp	η^5 -ciclopentadienilo, $\eta^5-(\text{C}_5\text{H}_5)$
Cy	Ciclohexilo, C_6H_{11}
dba	Dibencilideneacetona, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}$
DFT	Teoría del Funcional de la densidad (Density Functional Theory)
Dipp	2,6-diisopropilfenilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
ELF	Función de Localización de Electrones
ESI	Electrospray Ionization (Ionización por electrospray)
ESP	Potencial Electroestático de Coulomb
Et	Etilo, CH_2CH_3
h	Hora
HSC ₆ H ₄ OMe	4-metoxitiofenol
Hz	Herzio

Lista de abreviaturas

i Pr	Isopropilo, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
imi	Imidazol
IR	Infrarrojo
L	Ligando
LDA	Diisopropilamida de litio, $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]\text{NLi}$
LiHMDS	Bis(trimetilsilil)amiduro de litio, $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$
M	Centro metálico, pico molecular (MS)
m/z	Relación masa/carga
Me	Metilo, CH_3
Mes	Mesitilo, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$
min	Minuto
μL	Microlitro
μs	Microsegundo
mL	Mililitro
mmol	Milimol
MNHC	Carbeno metala-N-heterocíclico
MS	Espectroscopía de masas (Mass Spectroscopy)
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butil-litio, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$
nm	Nanómetro
ns	Nanosegundo
Naftil	Naftilo, C_{10}H_7
NBO	Orbitales Naturales de Enlace (Natural Bond Orbital)
NHC	Carbeno N-Heterocíclico
OAc	Acetato, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$
OTf	Triflato, CF_3SO_3^-
pADC	Diaminocarbeno acíclico prótico
<i>p</i> -cym	<i>para</i> -cimeno, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$
pK_a	Logaritmo negativo de la constante de disociación ácida
pNHC	Carbeno N- Heterocíclico prótico
$\text{PC}_{\text{NHC}}\text{P}$	<i>N,N'</i> - bis(di- <i>tert</i> -butilfosfanil)-imidazol-2-ilideno
Ph	Fenilo, C_6H_5
QTAIM	Teoría Cuántica de Átomos en Moléculas
rcp	Punto crítico de enlace
R	Grupo alquilo o arilo
s	Segundo
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -butilo, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$

THF	Tetrahidrofurano, C ₄ H ₈ O
THT	Tetrahidrotiofeno, C ₄ H ₈ S
TOF	Analizador de tiempo de vuelo
UPLC	Ultra Performance Liquid Chromatography
UV	Ultra Violeta
Xilil	2,6-dimetilfenilo, C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂

Abreviaturas en los espectros de Infrarrojo

f	Intensidad fuerte
m	Intensidad media
mf	Intensidad muy fuerte
v	Frecuencia de tensión

Abreviaturas en los espectros de Resonancia Magnética Nuclear

a	Señal ancha
c	Cuatriplete
d	Doblete
ddd	Doble doblete de dobletes
δ	Desplazamiento químico
{ ¹ H}	Desacoplado de protón
ⁿ J	Constante de acoplamiento espín-espín a través de <i>n</i> enlaces
m	Multiplete
<i>m</i> -	<i>meta</i> -, posición de sustitución 1,3 en un arilo
<i>o</i> -	<i>orto</i> -, posición de sustitución 1,2 en un arilo
<i>p</i> -	<i>para</i> -, posición de sustitución 1,4 en un arilo
ppm	Partes por millón
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete
t	Triplete
td	Triplete de dobletes
TMS	Tetrametilsilano, Si(CH ₃) ₄

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) han adquirido notable importancia en la química organometálica debido a la versatilidad estérica y electrónica¹ que estos presentan como ligandos. Con creces, los carbenos N-heterocíclicos más empleados son los de tipo imidazol-2-ilideno (NHCs clásicos), pero las modificaciones de su esqueleto heterocíclico, o de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno, permiten la variación de las capacidades electrón-dadoras de estos ligandos dando lugar a diferentes tipos de NHCs.

Atendiendo a las modificaciones en el esqueleto heterocíclico pueden llevarse a cabo: variaciones en la localización del átomo de carbono carbeno obteniéndose así los denominados carbenos anormales o mesoiónicos (aNHCs),² reemplazamientos de los átomos de nitrógeno por oxígeno (oxazol-2-ilidenos),³ azufre (tiazol-2-ilidenos),^{3a,f,4} fósforo ((amino)(fosfino)carbenos cíclicos, N-PHCs⁵ o difosfinocarbeno cíclico, PHC⁶), carbono ((alquil)(amino)carbenos, CAACs⁷ o (amino)(iluro)carbenos, N-YHCs⁸), reemplazamiento de alguno de los átomos de la cadena principal de carbono por heteroátomos como nitrógeno⁹ o boro,¹⁰ o por metales (carbenos metala-N-heterocíclicos, MNHCs),¹¹ o modificaciones de los átomos de la cadena

¹ (a) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature*. **2014**, *510*, 485. (b) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810. (c) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445. (d) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.

² (a) Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755. (b) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445. (c) Aldeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadiou, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science*. **2009**, *326*, 556. (d) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759. (e) Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534. (f) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473. (g) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274.

³ (a) Ruiz, J.; Perandones, B. F. *Chem. Commun.* **2009**, 2741. (b) Hahn, F. E.; Imhof, L. *Organometallics*. **1997**, *16*, 763. (c) Tubaro, C.; Biffis, A.; Basato, M.; Benetollo, F.; Cavell, K. J.; Ooi, L.-L. *Organometallics*. **2005**, *24*, 4153. (d) Kernbach, U.; Lügger, T.; Hahn, F. E.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 51. (e) Barluenga, J.; Aznar, F.; Weyershausen, B.; García-Granda, S.; Martín, E. *Chem. Commun.* **1996**, 2455. (f) Matthias, T.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 175. (g) Langenhahn, G.; Beck, G.; Zinner, D.; Lentz, D.; Herrschaft, B.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2936.

⁴ (a) Raubenheimer, H. G.; Stander, Y.; Marais, E. K.; Thompson, C.; Kruger, G. J.; Cronje, S.; Deetlefs, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *590*, 158. (b) Raubenheimer, H. G.; Neveling, A.; Cronje, S.; Billing, D. G. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1089. (c) Raubenheimer, H. G.; Cronje, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 170. (d) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2234.

⁵ (a) Merceron, N.; Miquieu, K.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806. (b) Merceron-Saffon, N.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Bertrand, G. *Science*. **2003**, *301*, 1223. (c) Frey, G. D.; Song, M.; Bourg, J.-B.; Donnadiou, B.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Commun.* **2008**, 4711.

⁶ (a) Martin, D.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700. (b) Masuda, J. D.; Martin, D.; Lyon-Saunier, C.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 178.

⁷ (a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Präsang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705. (b) Lavallo, V.; Canac, Y.; DeHope, A.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236. (c) Jazzar, R.; Dewhurst, R. D.; Bourg, J.-B.; Donnadiou, B.; Canac, Y.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899. (d) Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256.

⁸ (a) Nakafuji, S. Y.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1141. (b) Fürstner, S.; Alcarazo, M.; Radkowski, K.; Lehmann, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8302. (c) Asay, M.; Donnadiou, B.; Baceiredo, A.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3949.

⁹ (a) Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J. P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021. (b) Enders, D.; Kallfass, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743. (c) Enders, D.; Niemeier, O.; Balensiefer, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1463.

¹⁰ Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142.

¹¹ (a) Ruiz, J.; García, L.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3010. (b) Khramov, D. M.; Rosen, E. L.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267. (c) Siemeling, U.; Färber, C.;

principal de carbono dando lugar a carbenos clásicos saturados (imidazolidin-2-ilideno) o carbenos con expansión de anillo.¹²

Además, cuando los sustituyentes de los átomos de nitrógeno del heterociclo son átomos de hidrógeno se genera una subclase de NHCs, los carbenos N-heterocíclicos próticos (pNHCs), que han adquirido un importante interés recientemente por los diferentes patrones de reactividad que ofrecen.¹³ Estos pNHCs presentan uno o dos grupos N-H en el ciclo imidazolio.

Por otra parte, con la utilidad de NHCs bien establecida en la química de coordinación y catálisis,¹⁴ actualmente se están explorando diseños diversos de NHCs para expandir conocimientos en el área de las arquitecturas bimetalicas.¹⁵ Así, adquieren remarcada importancia los carbenos N-heterocíclicos funcionalizados, empleados como precursores de estas estructuras bimetalicas. Dicha funcionalización puede llevarse a cabo mediante la adición de un grupo dador sobre uno de los átomos de nitrógeno o sobre el enlace doble de los NHCs de tipo imidazol-2-ilideno.

La presente tesis doctoral se ha centrado en desarrollar algunas aportaciones a tres tipos singulares de carbenos N-heterocíclicos anteriormente aludidos: Carbenos metala-N-heterocíclicos, carbenos N-heterocíclicos próticos y carbenos N-heterocíclicos funcionalizados. En concreto se han abordado los siguientes objetivos:

1. Síntesis de sales de metalaimidazolio y generación de carbenos metala-N-heterocíclicos. Mediante reacción de formamidas con complejos carbonílicos de manganeso(I) se estudian procesos de ciclación, que finalmente producen metalaciclos precursores de carbenos mangana-N-heterocíclicos transitorios que son atrapados con azufre.
2. Reactividad de clusters trinucleares de Au(I) con ligandos imidazolato. Principalmente se aborda la obtención de carbenos N-heterocíclicos próticos de Au(I) a través del tratamiento de los clusters con diversos ácidos. También se estudia la formación de aductos con el catión Ag⁺ y su comportamiento luminiscente.

Bruhn, C. *Chem. Commun.* **2009**, 98. (d) Brunner, H.; Meier, W.; Wachter, J.; Bernal, I.; Raabe, E. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 95, 362.

¹² (a) Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Stasch, A.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Coles, S. J.; Cavell, K. J.; Dervisi, A.; Fallis, I. A. *Organometallics* **2007**, 26, 4800. (b) Scarborough, C. C.; Guzei, I. A.; Stabl, S. S. *Dalton Trans.* **2009**, 2284.

¹³ Jahnke, M. C.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 95, 293.

¹⁴ (a) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5151. (b) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2247. (c) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2239. (d) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, 510, 485. (e) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 91.

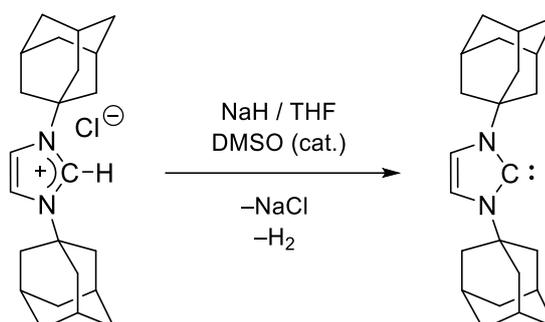
¹⁵ (a) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3445. (b) César, V.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Gade, L. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 619. (c) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810. (d) Peris, E. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9988.

3. Generación de un ligando mixto carbeno N-heterocíclico/isocianuro y estudio de su capacidad coordinativa. Se describe la síntesis de un imidazol funcionalizado con un resto isocianuro, y su transformación en una sal de imidazolio, de la que se estudia la formación de diversos complejos y la generación del correspondiente NHC y su uso potencial en la obtención modular de complejos heterometálicos.

En consonancia con lo anterior, seguidamente expondremos una breve introducción bibliográfica sobre la química de los complejos NHCs convencionales (aspectos generales y métodos sintéticos), y posteriormente sobre los tres tipos concretos de NHCs tratados en esta memoria: carbenos metala-N-heterocíclicos, carbenos N-heterocíclicos próticos y carbenos N-heterocíclicos funcionalizados.

1.1 COMPLEJOS CON LIGANDOS CARBENO N-HETEROCÍCLICOS CONVENCIONALES

El descubrimiento más importante que impulsó la investigación de carbenos N-heterocíclicos y sus complejos metálicos llegó en 1991 por parte de Arduengo y colaboradores, quienes sintetizaron, caracterizaron y obtuvieron la primera estructura de rayos X de un carbeno NHC libre, el 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno (Esquema 1).¹⁶ La estabilidad de este carbeno libre viene dada por lo voluminoso de los grupos adamantino y la deslocalización de los pares de electrones no enlazantes de los átomos de nitrógeno del anillo.¹⁷



Esquema 1. Síntesis de Arduengo del primer carbeno N-heterocíclico (NHC) estable.

Cabe también destacar el nuevo conocimiento, sobre la estabilidad de los NHCs libres, que Arduengo y colaboradores descubrieron al aislar el primer NHC con un anillo del tipo imidazolidin-2-ilideno (Figura 1).¹⁸ Así quedó demostrado que el doble enlace C-C de los imidazol-2-ilidenos no es esencial para conferir estabilidad a los NHCs libres.

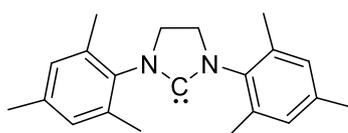


Figura 1. Primer NHC con anillo del tipo imidazolidin-2-ilideno.

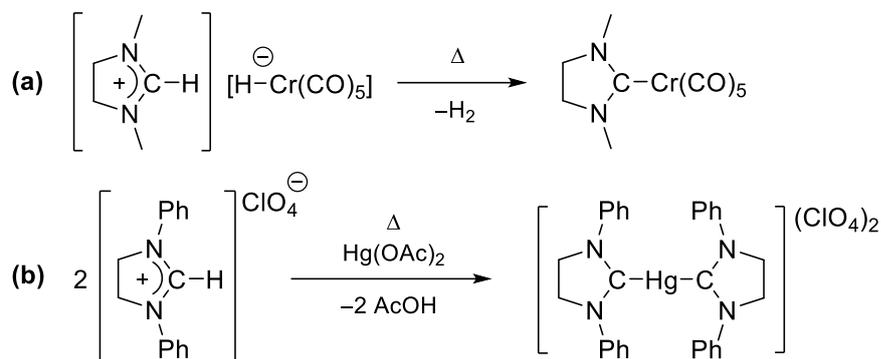
En 1968, 23 años antes del aislamiento del primer carbeno N-heterocíclico libre, Wanzlick (Esquema 2a) y Öfele (Esquema 2b) sintetizaron los primeros complejos metal-NHC y establecieron la que a día de hoy sigue siendo la principal vía sintética de estos complejos:

¹⁶ Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

¹⁷ Arduengo, A. *J. Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.

¹⁸ (a) Arduengo III, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027; (b) Arduengo III, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron*, **1999**, *55*, 14523.

desprotonación de la sal de imidazolio correspondiente y posterior estabilización del NHC por coordinación al metal.¹⁹



Esquema 2. Síntesis de Wanzlick (a) y Ofele (b) de los primeros complejos metal-NHC.

En la línea de generar complejos metal-NHC es importante tanto el primer trabajo de 1973 de Lappert y colaboradores, donde partiendo de olefinas ricas electrónicamente mediante ruptura por termólisis del enlace olefínico obtuvieron los deseados complejos metálicos con ligandos NHC,²⁰ como sus trabajos posteriores donde se llevó a cabo la generalización del método para la coordinación de ligandos NHC a distintos metales y con diferentes estados de oxidación.²¹

En cuanto a las características electrónicas, los complejos carbenos se han dividido tradicionalmente en dos grandes grupos: tipo Fischer y tipo Schrock.²² Los complejos carbeno de tipo Fischer se caracterizan por tener el carbono carbeno estabilizado por un heteroátomo (O, N, ó S) y un metal en bajo estado de oxidación. El ligando carbeno es σ -dador y π -aceptor, dominando la primera componente por lo que el átomo de carbono carbeno tiene un carácter electrofílico. En los complejos de tipo Schrock el metal está en un estado de oxidación elevado

¹⁹ (a) Wanzlick, H. W.; Schoenherr, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141. (b) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.

²⁰ Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F.; Mnojlović-Muir, Lj.; Muir, K. W. *Chem. Comm.* **1971**, 400.

²¹ (a) Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 545. (b) Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Cetinkaya, E.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1973**, 514. (c) Doyle, M. J.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 679. (d) Doyle, M. J.; Lappert, M. F.; McLaughlin, M.; McMeeking, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1494. (e) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2160. (f) Doyle, M. J.; Lappert, M. F.; Pye, P. L.; Terreros, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2355. (g) Coleman, A. W.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maskell, R. K.; Muller, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 173. (h) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185. (i) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Saw, D. B.; Spyropoulos, K.; Warhurst, N. J. W. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 311. (j) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Kucukbay, H.; Lappert, M. F.; Al-Juaid, S. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 89. (k) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Kuecukbay, H.; Lappert, M. F.; Al-Juaid, S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *41*, C7. (l) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5467.

²² (a) Elschenbroich, C. *Organometallics*, 3rd Edition, Wiley-VCH, **2006**, 338. (b) Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. *G. Transition Metals in Synthesis of Complex Organic Molecules*, 3rd Edition, University Science Books, **2009**.

y el átomo de carbono carbeno tiene sustituyentes alquilo o hidrógeno,²³ de ahí su carácter nucleofílico.

De acuerdo a esta clasificación los complejos NHC podrían considerarse carbenos de Fischer por tener sustituyentes con heteroátomos, de hecho el ligando actúa principalmente como σ -dador, pero también con cierta capacidad π - aceptora (Figura 2).²⁴ Sin embargo, el átomo de carbono carbeno no es electrofílico y forma complejos con numerosos metales de transición en diferentes estados de oxidación, por lo que podrían considerarse dentro de una categoría diferenciada desde el punto de vista electrónico.

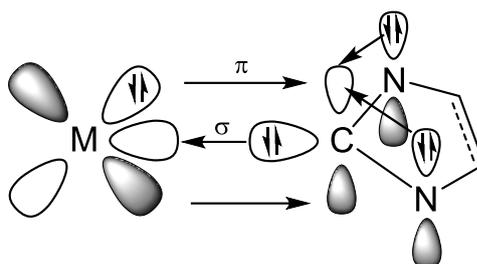


Figura 2. Modelo de enlace en complejos carbeno N-heterocíclicos (NHC).

Desde 1991, cuando Arduengo y colaboradores aislaron por primera vez un carbeno N-heterocíclico,¹⁶ las aplicaciones de estos carbenos han aumentado de forma exponencial. Actualmente tienen aplicaciones antimicrobianas,²⁵ antitumorales,^{25a,26} sintéticas en el ámbito de la fabricación de materiales²⁷ y catalíticas. Estas últimas fueron descritas por primera en los años 1995 y 1996 por Herrmann²⁸ y Enders²⁹ respectivamente, y se han extendido posteriormente a transformaciones catalíticas muy variadas entre las que se encuentran: metátesis de olefinas,³⁰

²³ Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145.

²⁴ (a) Hu, X.; Tang, Y.; Gantzel, P.; Meyer, K. *Organometallics*. **2003**, *22*, 612. (b) Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics*. **2004**, *23*, 755. (c) Cavallo, L.; Correa, A.; Costabile, C.; Jacobsen, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5407. (d) Khramov, D. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Organometallics*. **2007**, *26*, 6042. (e) Arnold, P. L.; Zlatogorsky, S.; Jones, N. A.; Carmichael, C. D.; Liddle, S. T.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9042. (f) Huynh, H. V. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457.

²⁵ (a) Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859. (b) Budagumpi, S.; Haque, R. A.; Endud, S.; Rehman, G. U.; Salman, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4367.

²⁶ Haque, R. A.; Ghdayeb, M. Z.; Budagumpi, S.; Salman, A. W.; Ahamed, M. B. K.; Abdul Majid, A. M. S. *Inorg. Chim. Acta*. **2013**, *394*, 519.

²⁷ Smith, C. A.; Narouz, M. R.; Lummis, P. A.; Singh, I.; Nazemi, A.; Li, C.; Crudden, C. M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8, 4986.

²⁸ Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.

²⁹ (a) Enders, D.; Gielen, H.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1483. (b) Teles, J. H.; Melder, J-P.; Ebel, K.; Schneider, R.; Gehrer, E.; Harder, W.; Brode, S.; Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G. *Helv. Chim. Acta*. **1996**, *79*, 61.

³⁰ Hamad, F. B.; Sun, T.; Xiao, S.; Verpoort, F. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2274.

hidrogenaciones,³¹ ciclopropanaciones,³² hidrosilaciones de olefinas³³ o cetonas³⁴ y reacciones de acoplamiento cruzado, como pueden ser la reacción de Heck³⁵ o Suzuki-Miyaura.³⁶

El extraordinario desarrollo de la química de carbenos N-heterocíclicos ha sido impulsado, entre otros aspectos, por el elevado número de estrategias sintéticas que permiten obtener una gran variedad de complejos metálicos. A continuación, se abordarán de forma sucinta las principales rutas sintéticas para la obtención de complejos de metales de transición con ligandos NHCs clásicos o convencionales, entendiéndose por estos aquellos de tipo imidazol-2-ilideno que tienen exclusivamente sustituyentes alquílicos o arílicos sobre los átomos de nitrógeno.

1.1.1 Rutas sintéticas de complejos NHC clásicos

Desprotonación in situ de sales de imidazolio con una base

La desprotonación *in situ* de la sal de imidazolio para sintetizar complejos metal-NHC permite la simplificación de su ruta sintética al no tenerse que aislar el carbeno libre, el cual suele ser inestable al aire y la humedad. Como ya se ha apuntado, Wanzlick y Öfele fueron los primeros en emplear esta vía (Esquema 2)¹⁹ y aunque ambos describieron el uso de complejos metálicos con ligandos básicos, también cabe la posibilidad de emplear una base externa como agente de desprotonación para la obtención del ligando carbeno que se coordinará al metal.

Cuando la desprotonación de la sal de imidazolio se lleva a cabo en presencia de una base externa, la elección de esta es a veces crucial para obtener los resultados deseados. Las bases más empleadas son NaH, Li^tBu, NaO^tBu, NaOEt, KN(SiMe₃)₂ o NMe₃. La naturaleza de los ligandos del complejo metálico precursor también juega un papel importante, teniendo que ser estos fácilmente desplazables para así facilitar la coordinación del carbeno libre.³⁷ En el Esquema 3 se recoge como ejemplo de este método de síntesis la obtención de un complejo

³¹(a) Ibañez, S.; Poyatos, M.; Peris, E. *Chem Cat Chem*. **2016**, *8*, 3790. (b) Yiğit, B.; Işık, Y.; Celepci, D. B.; Evren, E.; Yiğit, M.; Gürbüz, N.; Özdemir, I. *Inor Chim Act.* **2020**, *499*, 119199. (c) Adubarak, S.; Bala, M. D. *ACS Omega*. **2020**, *5*, 6, 2670.

³² (a) Zhang, D-P.; Huang, S.; Jiang, Y-J.; Liu, X-Y.; Ding, C-H.; Wei, Y.; Hou, X-L. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6449. (b) Shinde, K. S.; Michael, P.; Rossle, M.; Thiele, S.; Binder, W. H. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58*, 2864.

³³ (a) Silbestri, G. F.; Flores, J. C.; de Jesús, E. *Organometallics*. **2012**, *31*, 8, 3355. (b) Puerta-Otero, R.; Munarriz, J.; Polo, V.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13, 7367. (c) Maliszewski, B. P.; Tzouras, N. V.; Guillet, S. G.; Saab, M.; Belis, M.; Van Hecke, K.; Nahra, F.; Nolan, S. P. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 14673.

³⁴ (a) Lázaro, G.; Fernández-Álvarez, F. J.; Munárriz, J.; Polo, V.; Iglesias, M.; Pérez-Torrente, J.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1878. (b) Trose, M.; Lazreg, F.; Chang, T.; Nahra, F.; Corde, D. B.; Slawin, A. M.; Cazin, S. J. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 238.

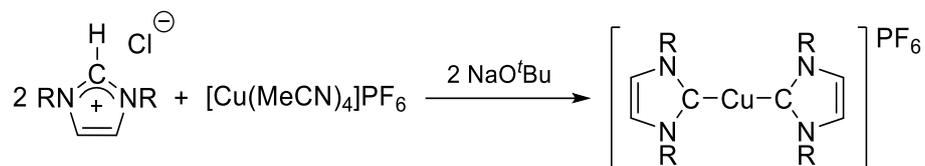
³⁵ (a) Yuan, D.; Teng, Q.; Huynh, H. V. *Organometallics*. **2014**, *33*, 7, 1794. (b) Borah, D.; Saha, B.; Sarma, B.; Das, P. J. *Chem. Sci.* **2020**, *132*, 51.

³⁶ (a) Asensio, J. M.; Andrés, R.; Gómez-Sal, P.; de Jesús, E.; *Organometallics*. **2017**, *36*, 21, 4191. (b) Schroeter F.; Soellner, J.; Strassner, T. *Organometallics*. **2018**, *37*, 22, 4267.

³⁷ Scarborough, C. C.; Guzei, I. A.; Stabl, S. S. *Dalton Trans.* **2009**, 2284.

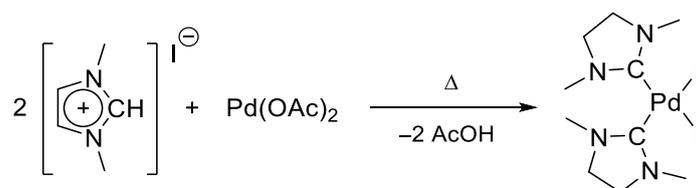
Introducción

$[\text{Cu}(\text{NHC})_2]^+$ por desprotonación de la sal de imidazolio precursora con NaO^tBu y reacción con $[\text{Cu}(\text{NCMe})_4]\text{PF}_6$, que contiene acetonitrilo como ligando lábil.³⁸



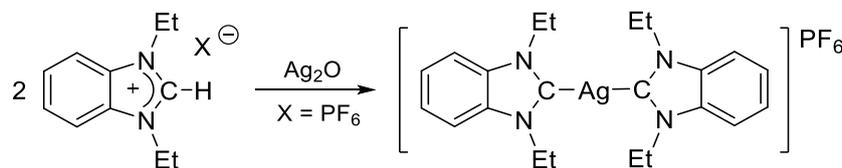
Esquema 3. Desprotonación de sales de imidazolio *in situ* con una base externa como método sintético de complejos $[\text{Cu}(\text{NHC})_2]^+$.

La desprotonación de las sales de imidazolio se puede llevar a cabo por ligandos básicos presentes en el complejo metálico, tales como acetatos, alcóxidos, hidruros o acetilacetonatos. Ejemplo de esta reacción es el mostrado en el Esquema 4 donde los ligandos acetato del complejo $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ desprotonan la sal, dando lugar al carbeno NHC que posteriormente se coordina al Pd.³⁹



Esquema 4. Desprotonación *in situ* de sal de imidazolio por ligandos básicos en $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$.

Desde que Wang y Lin describieron el uso de complejos Ag-NHC como agentes de transferencia de carbenos,⁴⁰ estos se convirtieron en una buena vía para la síntesis de complejos NHC. Cabe destacar en este método de síntesis la ausencia de los inconvenientes derivados del uso de bases fuertes o atmósferas inertes. En un primer paso de esta ruta sintética se obtienen los complejos monocarbena o biscarbena de plata que posteriormente por transmetalación darán lugar al complejo NHC deseado. El Esquema 5 muestra la formación del biscarbena de plata correspondiente de la reacción de la sal de *N,N'*-dietilbenzimidazolio con Ag_2O .

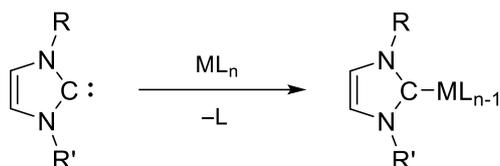


Esquema 5. Síntesis del complejo $\text{Ag}(\text{NHC})_2$ a partir de la sal de imidazolio en presencia de Ag_2O .

³⁸ Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 158.

³⁹ (a) Peris, E.; Loch, J. A.; Mata, J.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 201. (b) Marion, N.; Ecarnot, E. C.; Navarro, O.; Amoroso, D.; Bell, A.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3816.

⁴⁰ (a) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics*. **1998**, *17*, 972. (b) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.

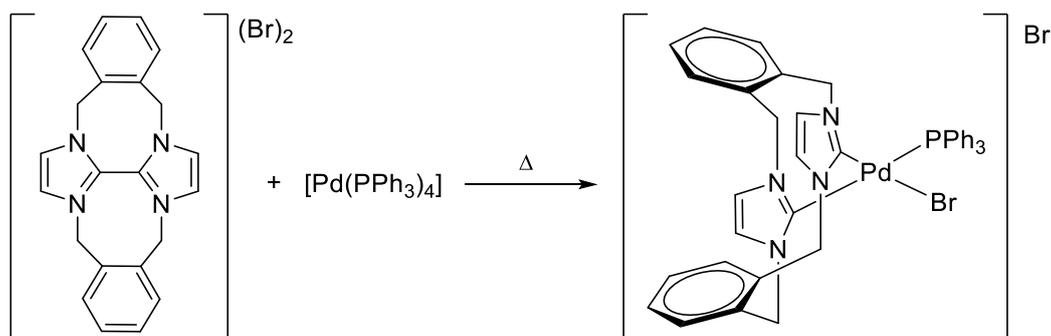


Esquema 8. Síntesis de complejos NHC por coordinación de NHCs libres.

Adición oxidante de sales de imidazolio y 2-haloimidazolio

La adición oxidante del enlace C2-X (X = H, halógeno, S, C) de cationes imidazolio a complejos de metales de transición, constituye una vía de fácil acceso a complejos NHC.⁴¹ Aunque en la mayor parte de la literatura se recogen trabajos sobre adiciones oxidantes con complejos del grupo 10 en estado de oxidación cero, también hay descritas, entre otras, adiciones oxidantes de enlaces C-H sobre complejos de Ir(I)⁴² y enlaces C-C sobre complejos de Rh(I).⁴³

En el Esquema 9 se muestra un ejemplo de adición oxidante sobre un enlace C-C,⁴⁴ que da lugar a la formación de un complejo de Pd(II) bis-NHC. Por otro lado ejemplos de adición oxidante de enlaces C-H y C-Cl sobre complejos de Pt(0) y Pd(0), así como la adición oxidante de un enlace C-S⁴⁵ a través de la cual se obtiene un complejo catiónico de Pd(II) que contiene un ligando quiral bidentado imidazolin-2-ilideno, quedan recogidos en el Esquema 10.



Esquema 9. Síntesis de un complejo bis-NHC por adición oxidante de un enlace C-C.

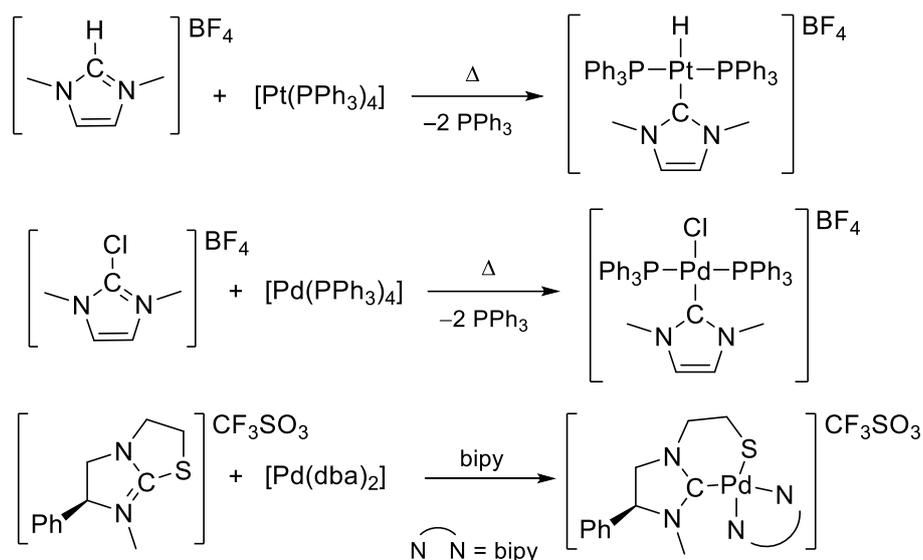
⁴¹ (a) Kremzow, D.; Seidel, G.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833. (b) Jin, C. -M.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Organometallics*. **2005**, *24*, 3020. (c) Moret, M. -E.; Chaplin, A. B.; Lawrence, A. K.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics*. **2005**, *24*, 4039. (d) Fei, Z.; Zhao, D.; Pieraccini, D.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics*. **2007**, *26*, 1588. (e) Das, R.; Danilinc, C. G.; Hahn, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1163.

⁴² Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961.

⁴³ Shi, Z.; Thummel, R. P. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2741.

⁴⁴ Baker, M. V.; Brown, D. H.; Hesler, V. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics*. **2007**, *26*, 250.

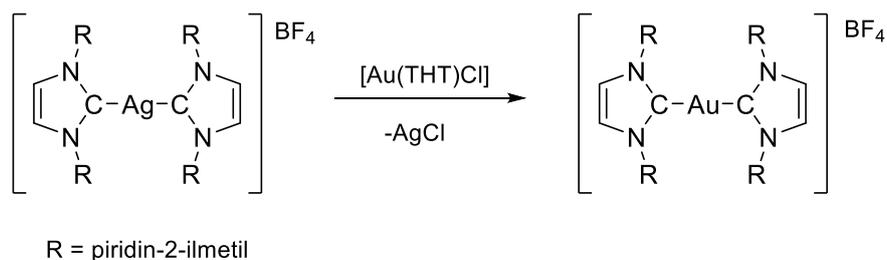
⁴⁵ Cabeza, J. A.; del Río, I.; Sánchez-Vega, G.; Suárez, M. *Organometallics*. **2006**, *25*, 1831.



Esquema 10. Síntesis de complejos NHC por adición oxidante de enlaces C-H, C-Cl y C-S. dba = dibencilideneacetona.

Transferencia de NHC por transmetalación

Los complejos de plata con ligandos NHC, cuya síntesis ya se recogió en un apartado anterior, son los más empleados como agentes de transferencia de carbenos a complejos con diferentes iones metálicos, como Au(I) (Esquema 11), Cu(I), Cu(II), Ni(II), Pd(II), Pt(II), Rh(III), Ir(I), Ir(III), Ru(II), Ru(III) y Ru(IV). La labilidad del enlace Ag-NHC y la baja solubilidad del haluro de plata(I) subproducto de reacción, favorecen la transmetalación.^{40,46}



Esquema 11. Transmetalación de ligandos NHC de complejos de Ag(I) a complejos de Au(I).

Los ligandos NHCs también pueden ser transferidos por complejos NHC de Cr(0),⁴⁷ Mo(0),⁴⁷ W(0),⁴⁷ Cu(I),⁴⁸ Au(I),^{47c} Ni(II),⁴⁹ Zr(IV)⁵⁰ o Zn(II).^{50b}

⁴⁶ (a) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3978. (b) Hameury, S.; de Fremont, P.; Breuil, P.-A. R.; Oliver-Bourbigou, H.; Braunstein, P. *Daton Trans.* **2014**, 43, 4700.

⁴⁷ (a) Liu, S.-T.; Hsieh, T.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Organometallics.* **1998**, 17, 993. (b) Ku, R.-Z.; Hung, J.-C.; Cho, J.-Y.; Kiang, F.-M.; Reddy, K. R.; Chen, Y.-C.; Lee, K.-J.; Lee, J.-H.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics.* **1999**, 18, 2145. (c) Liu, S.-T.; Lee, C.-I.; Fu, C.-F.; Chen, C.-H.; Liu, Y.-H.; Elsevier, C. J.; Peng, S.-M.; Chen, J.-T. *Organometallics.* **2009**, 28, 6957.

⁴⁸ Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J. *Chem. Comm.* **2010**, 46, 6924.

1.2 CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS CON METALES Y OTROS HETEROÁTOMOS EN EL ESQUELETO CÍCLICO

Como se introdujo previamente, el interés y la amplia aplicabilidad de los carbenos N-heterocíclicos (NHCs),⁵¹ ha dado lugar al desarrollo de diferentes variaciones en la arquitectura NHC respecto a la de los imidazol-2-ilidenos clásicos con el fin de modificar sus propiedades electrónicas. En concreto, en este apartado se recogerá un método alternativo para llevar a cabo estas modificaciones en los carbenos N-heterocíclicos que consiste en el reemplazamiento de los átomos de carbono del esqueleto cíclico por heteroátomos, principalmente metales de transición.⁵² A parte de los bien conocidos triazol-2-ilidenos,⁵³ se han descrito NHCs con boro y fósforo en su esqueleto. También han sido estudiados en los últimos años NHCs conteniendo fragmentos metálicos en sustitución a sus átomos de carbono. A continuación, se mostrarán ejemplos bibliográficos de NHCs con su esqueleto modificado por la presencia de heteroátomos o fragmentos metálicos.

1.2.1 Carbenos N-heterocíclicos con heteroátomos no metálicos

Con el fin de modificar las propiedades electrónicas y estéricas de los carbenos N-heterocíclicos de cinco miembros, en 2004 Grubbs y colaboradores describieron la síntesis y caracterización estructural de un diaminocarbeneo cíclico con un sistema más tensionado, el primer NHC de cuatro miembros con un átomo de fósforo en sustitución a uno de carbono (A en Figura 3).⁵⁴ El método de síntesis de este carbeneo consiste en la desprotonación de la sal precursora, y no estuvo exento de dificultad debido a la tensión del anillo de cuatro miembros.

⁴⁹ (a) O., W. W. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics*. **2009**, *28*, 6755. (b) O., W. W. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics*. **2011**, *30*, 1236. (c) Liu, B.; Liu, X.; Chen, C.; Chen, C.; Chen, W. *Organometallics*. **2012**, *31*, 282.

⁵⁰ (a) Zhang, X.; Wright, A. M.; DeYonker, N. J.; Hollis, T. K.; Hammer, N. I.; Webster, C. E.; Valente, E. J. *Organometallics*. **2012**, *31*, 1664. (b) Armstrong, D. R.; Baillie, S. E.; Blair, V. L.; Chabloz, N. G.; Diez, J.; García-Alvarez, J.; Kennedy, A. R.; Robertson, S. D.; Hevia, E. *Chem. Sci*. **2013**, *4*, 4259.

⁵¹ (a) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 91. (b) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 746. (c) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862. (d) Díaz-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. (f) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (g) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. (h) Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.

⁵² (a) Forster, T. D.; Krahulic, K. E.; Tuononen, H. M.; McDonald, R.; Parvez, M.; Roesler, R. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356. (b) Kausamo, A.; Tuononen, H. M.; Krahulic, K. E.; Roesler, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *7*, 1145. (c) Krahulic, K. E.; Tuononen, H. M.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5858. (d) Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142. (e) Prasang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182. (f) Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198. (g) Ishida, Y.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2006**, *103*, 13585.

⁵³ (a) Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J.-P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021. (b) Enders, D.; Kallfass, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743. (c) Enders, D.; Niemeier, O.; Balensiefer, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1463. (e) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759.

⁵⁴ Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198.

Dicha tensión produce una disminución en la protección estérica del carbeno, siendo necesarios sustituyentes voluminosos sobre los átomos de nitrógeno y el grupo fosfino para evitar la consiguiente apertura del anillo, así como una posible dimerización.

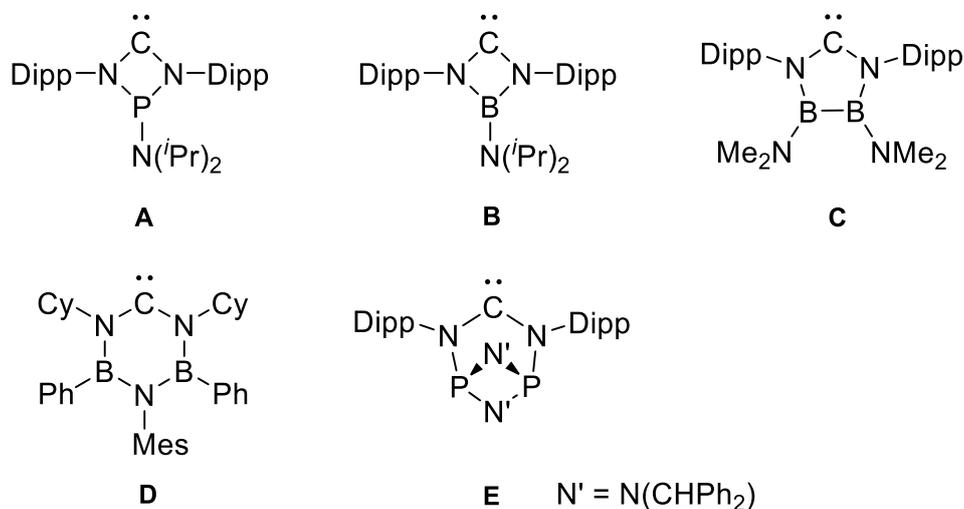


Figura 3. NHCs conteniendo heteroátomos no metálicos en su esqueleto cíclico.

También se han desarrollado una serie de carbenos N-heterocíclicos conteniendo átomos de boro en el anillo carbeno. En un primer lugar, Bertrand y Roesler sintetizaron NHCs de cinco (**C** en Figura 3)^{55a} y seis (**D** en Figura 3)^{55b,c} miembros con dos átomos de boro en el anillo. Posteriormente, Bertrand siguiendo la similitud electrónica entre boracenos y NHCs del tipo **D**, consiguió aislar el NHC de cuatro miembros (**B** en Figura 3),^{55d} el cual posee un esqueleto BNCN análogo al del NHC **A** descrito por Grubbs. La vía de síntesis para todos estos casos consiste en la desprotonación de su correspondiente sal precursora, siendo además posible llevar a cabo variaciones en las propiedades del carbeno a través de la modificación de los sustituyentes de los átomos de boro.

De elevado interés es el primer ejemplo de un sistema con una disposición tridimensional conteniendo la unidad NCN central, el cual es obtenido como resultado de la sustitución de los átomos de carbono del esqueleto NHC por un fosfaceno cíclico P₂N₂ perpendicular al fragmento NCN (**E** en Figura 3).^{55e} Esta disposición permite un control directo tanto de las propiedades estéricas como electrónicas del hemisferio superior e inferior del fragmento ligando-NHC. Hay que hacer notar que el aislamiento del carbeno libre, generado por desprotonación de su sal precursora, no ha sido posible, pero si su caracterización por RMN.

⁵⁵ (a) Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142. (b) Präsang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182. (c) Forster, T. D.; Krahulic, K. E.; Tuononen, H. M.; McDonald, R.; Parvez, M.; Roesler, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356. (d) Ishida, Y.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 13585. (e) Roth, T.; Vasilenko, V.; Benson, C. G. M.; Wadepohl, H.; Wright, D. S.; Gade, L. H. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2506.

1.2.2 Carbenos metala-N-heterocíclicos

Los ejemplos de NHCs o carbenos cíclicos relacionados que contienen un elemento metálico en el esqueleto cíclico del carbeno, no son muy abundantes. En la Figura 4 se muestra una selección bibliográfica de este tipo de carbenos, tanto libres como formando complejos, cuyas principales características y rutas sintéticas se desarrollarán a continuación.

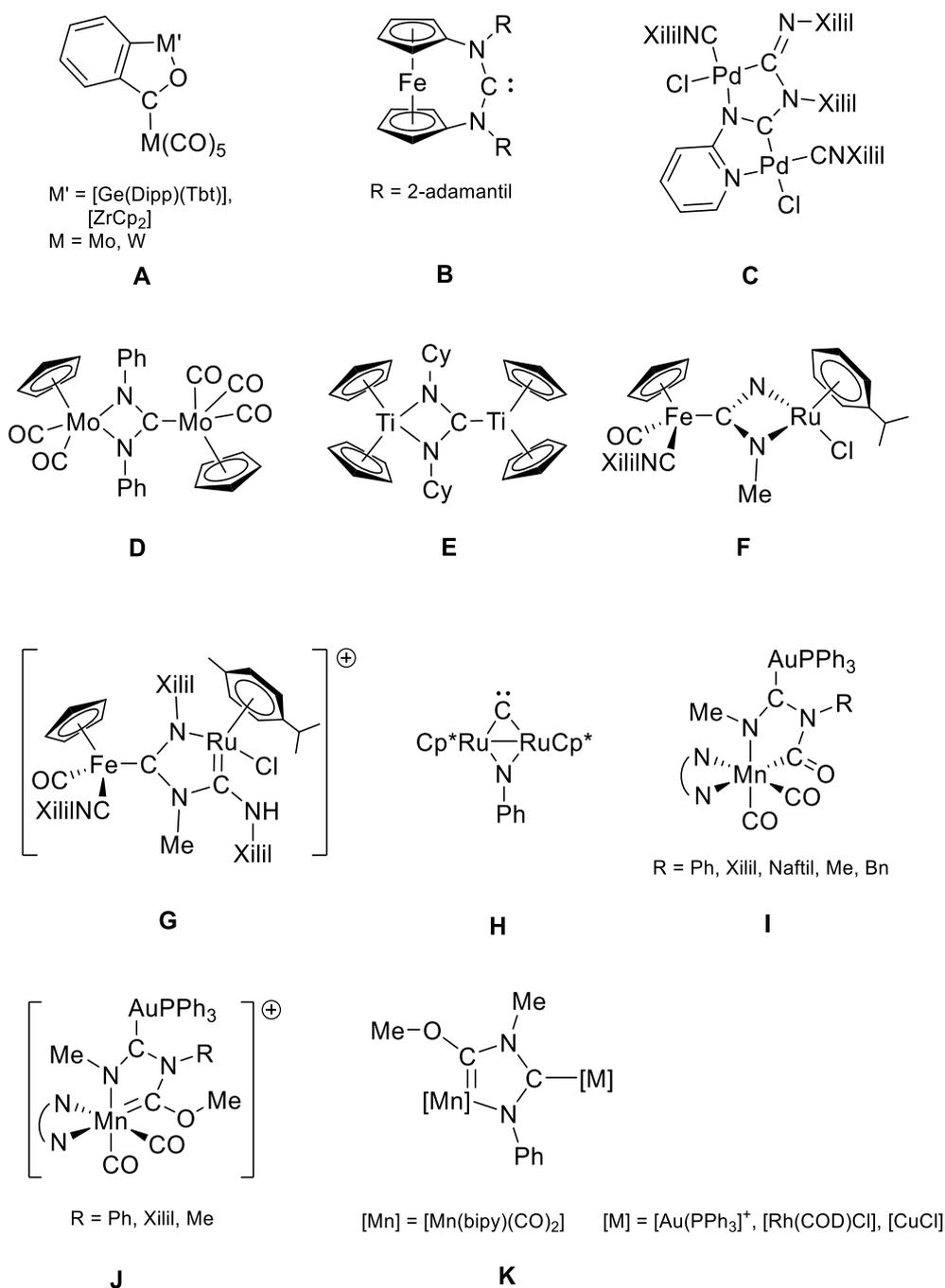
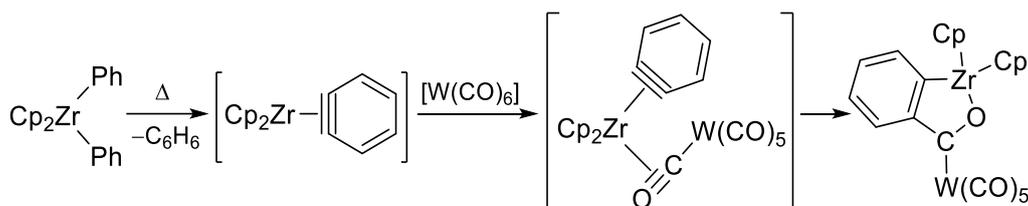


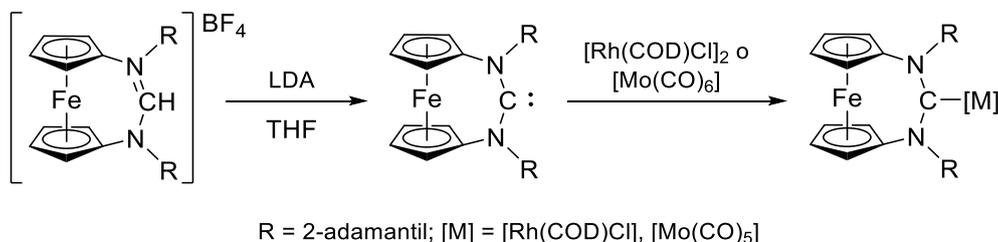
Figura 4. NHCs o carbenos cíclicos relacionados que contienen un elemento metálico en el esqueleto cíclico del carbeno.

En primer término, se muestran en la Figura 4 complejos metaloxicarbeno metalacíclicos (A), que son carbenos heterodimetálicos con metales unidos al carbono carbeno y dentro del anillo carbénico.⁵⁶ Su obtención consiste, entre otros pasos, en una reacción concertada de cierre de anillo que da lugar al metaloxicarbeno metalacíclico final (Esquema 12). Hay que hacer notar que este tipo de carbenos no son estrictamente N-heterociclos por no contener ningún átomo de nitrógeno en el ciclo, pero los hemos incluido por su estrecha relación con los ejemplos aquí tratados.



Esquema 12. Vía sintética de un complejo metaloxicarbeno metalacíclico (A en Figura 4).

Siemeling y Bielawski dedicaron parte de sus estudios a la obtención de NHCs que contienen un elemento metálico. En concreto, describieron nuevas arquitecturas carbeno que contienen un fragmento 1,1'-ferrocenodiilo (B en Figura 4).⁵⁷ En un primer término, la desprotonación de la sal precursora da lugar al carbeno libre, el cual puede ser atrapado posteriormente por reacción con un centro metálico (Esquema 13). Es de destacar la estabilidad que presenta el carbeno libre durante semanas, a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte.



Esquema 13. Generación y atrapamiento de un NHC que contiene un fragmento 1,1'-ferrocenodiilo (B en Figura 4).

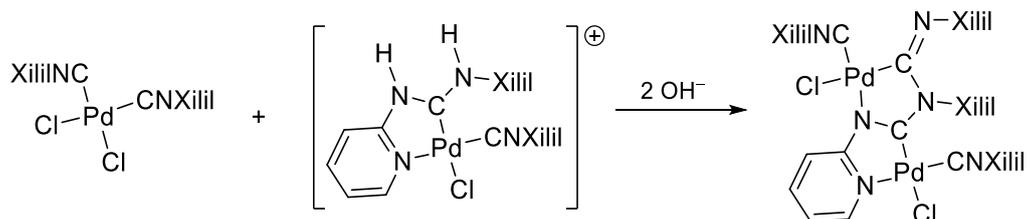
En relación con los complejos metala-NHC sintetizados en nuestro grupo y que comentaremos posteriormente, Pombeiro y colaboradores sintetizaron un complejo dimetálico de Pd(II), que posee un resto formamidinilo (C en Figura 4).⁵⁸ El método de síntesis consiste en

⁵⁶ (a) Erker, G.; Lecht, R. *Organometallics*. **1987**, *6*, 1962. (b) Erker, G.; Dorf, U.; Lecht, R.; Ashby, M. T.; Aulbach, M.; Schlund, R.; Krüger, C.; Mynott, R. *Organometallics*. **1989**, *8*, 2037. (c) Tajima, T.; Sasaki, T.; Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Chem. Commun.* **2004**, 402.

⁵⁷ (a) Khranov, D. M.; Rosen, E. L.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267. (b) Siemeling, U.; Fäber, C.; Bruhn, C. *Chem. Commun.* **2009**, 98.

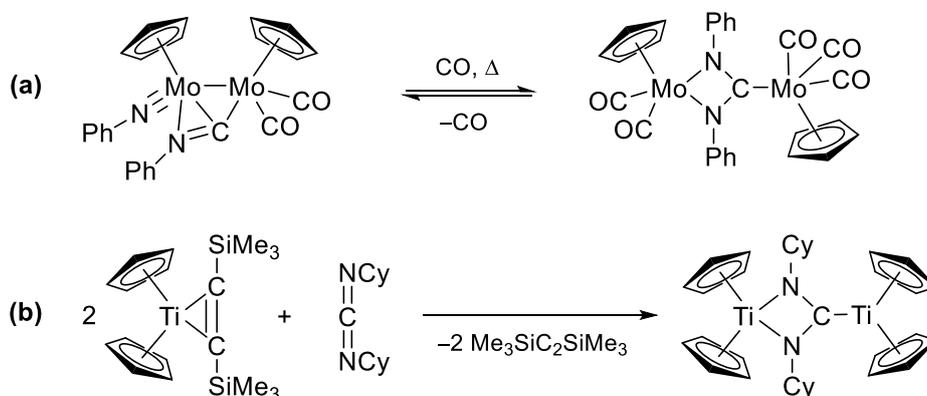
⁵⁸ (a) Tskhovrebor, A. G.; Luzyanin, K. V.; Dolgushin, F. M.; Fátima, M.; da Silva, C. G.; Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Y. *Organometallics*. **2011**, *30*, 3362. (b) Mikherdov, A. S.; Kinzhalov, M. A.; Novikov, A. S.;

la adición nucleofílica de un complejo diaminocarbeno acíclico a un isocianuro coordinado (Esquema 14).



Esquema 14. Vía de síntesis de un complejo NHC dimetálico conteniendo un fragmento formamidinilo de Pd(II) endocíclico (C en **Figura 4**).

También han sido obtenidos y caracterizados complejos metala-amidinato de cuatro miembros, en concreto de Mo (**D** en Figura 4) y Ti (**E** en Figura 4).⁵⁹ Las vías sintéticas de ambos complejos son muy diferentes (Esquema 15), mientras que la obtención del complejo de molibdeno tiene lugar por la inserción de un ligando imida en un isocianuro puente, favorecida por la coordinación de tres grupos carbonilo (Esquema 15a), la obtención del complejo de Ti consiste en la oxidación de Ti(II) y la consecuente reducción de la carbodiimida a amidinato (Esquema 15b).



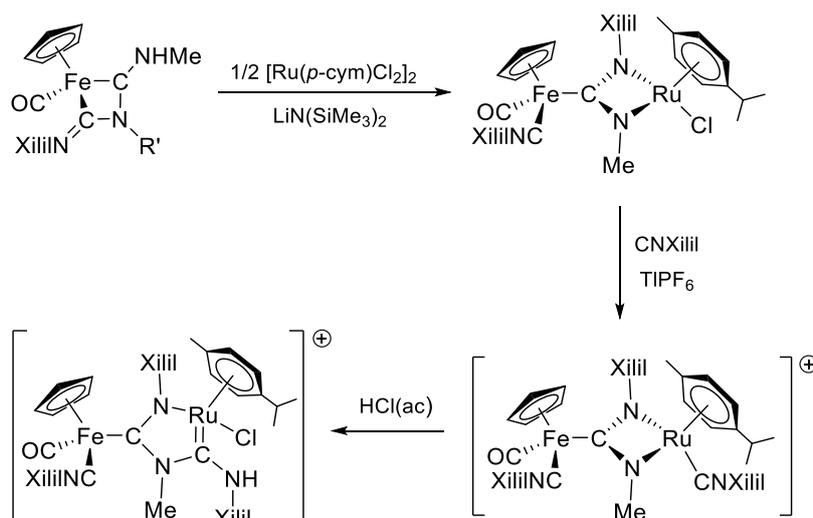
Esquema 15. Métodos sintéticos de complejos metala-amidinato de cuatro miembros de Mo y Ti (**D** y **E** en **Figura 4**).

En relación a las dos especies anteriores, cabe destacar la obtención de nuevos complejos rutena-N-heterocíclicos de 4 miembros desarrollada en nuestro grupo (**F** en Figura

Boyarskiy, V. P.; Boyarskaya, I. A.; Dar'in, D. V.; Starova, G. L.; Kukushkin, V. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14129.

⁵⁹ (a) Brunner, H.; Meier, W.; Wachter, J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 95. (b) Theilmann, O.; Ruhmann, M.; Villinger, A.; Schulz, A.; Seidel, W. W.; Kaleta, K.; Beweries, T.; Arndt, P.; Rosenthal, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9282.

4).⁶⁰ La reacción implica desprotonación del resto NH con $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior coordinación de los dos átomos de nitrógeno del metalaciclo inicial al átomo de Ru(II) del complejo $[\text{Ru}(p\text{-cym)}\text{Cl}_2]_2$ de forma quelato, generando el complejo neutro Ru-N-heterocíclico. La sustitución del ligando cloruro por isocianuro, empleando TIPF_6 como extractor de halógeno, da lugar al correspondiente complejo catiónico. Además, su tratamiento con HCl permitió la obtención de un nuevo complejo catiónico rutena-heterociclo de cinco eslabones (**G** en Figura 4) (Esquema 16).



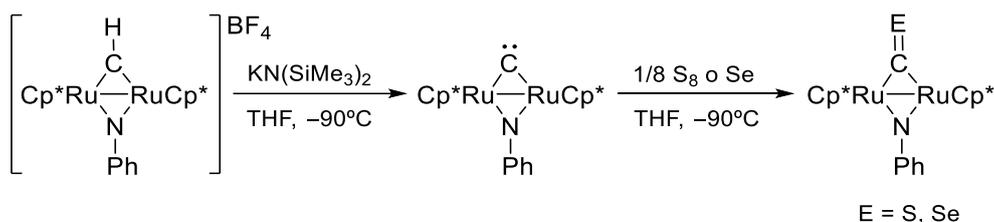
Esquema 16. Síntesis de carbenos metala-N-heterocíclicos de Ru(II) de cuatro (**F**) y cinco miembros (**G**).

Otro ejemplo de carbeno cíclico con átomos metálicos en su esqueleto es el complejo tipo μ -carburo estabilizado con un fragmento dirutenio (**H** en Figura 4). La generación del carbeno libre tiene lugar por desprotonación de un ligando metilidino puente y, debido a su inestabilidad, es observado mediante la realización de un espectro de RMN de ^{13}C a baja temperatura. Aunque no fue posible su aislamiento, si pudo ser atrapado con azufre, selenio (Esquema 17)^{61a,b} o metales del grupo 11.^{61c}

⁶⁰ (a) Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; Vivanco, M.; Díaz, M. R.; García-Granda, S. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2129.

(b) Ruiz, J.; García, L.; Vivanco, M.; Sol, D.; García-Granda, S. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 10387.

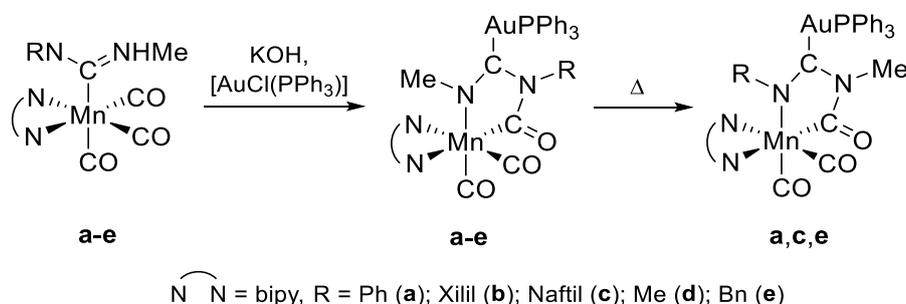
⁶¹ (a) Takemoto, S.; Morita, H.; Karitani, K.; Fujiwara, H.; Matsuzaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 18026. (b) Takemoto, S.; Ohata, J.; Umetani, K.; Yamaguchi, M.; Matsuzaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 15889. (c) Takemoto, S.; Tsujita, M.; Matsuzaka, H. *Organometallics.* **2017**, 36, 3686.



Esquema 17. Generación y captura de un carburo puente estabilizado con un fragmento dirutenio (**H** en **Figura 4**).

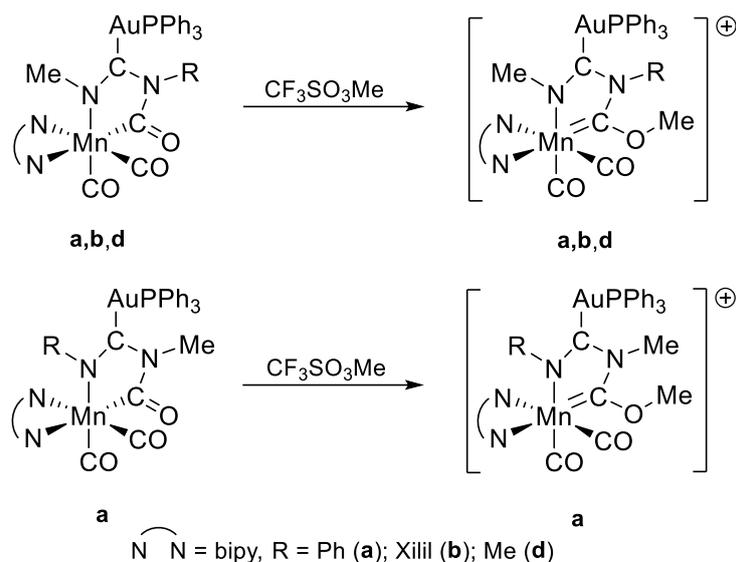
Con anterioridad a los trabajos desarrollados en nuestro grupo de investigación, los complejos NHCs derivados del ciclo imidazol estándar que contienen un metal en el heterociclo, eran desconocidos. El reemplazamiento del átomo de carbono C4 de un carbeno de Arduengo por un metal de transición perteneciente a un complejo, condujo a la generación de complejos carbenos heterodimetálicos sin precedentes.

Los primeros casos de complejos con ligandos carbeno metala-N-heterocíclicos (MNHCs) descritos corresponden a una serie de complejos heterometálicos de Mn(I)/Au(I) (**I** en **Figura 4**) obtenidos por tratamiento del complejo formamidinilo precursor con un equivalente de [AuCl(PPh₃)] en presencia de KOH. En algunos ejemplos, el calentamiento a reflujo de estas especies da lugar a la transformación al isómero termodinámico de manera cuantitativa (**Esquema 18**).^{11a}



Esquema 18. Síntesis de complejos MNHCs neutros de Mn(I)/Au(I) (**I** en **Figura 4**).

La metilación de estos complejos neutros con triflato de metilo permite generar los correspondientes complejos MNHCs catiónicos de Mn(I)/Au(I), los cuales son especies singulares que contienen un carbeno de Fischer de Mn(I) dentro del esqueleto de un carbeno de Arduengo coordinado a Au(I) (**J** en **Figura 4**) (**Esquema 19**).

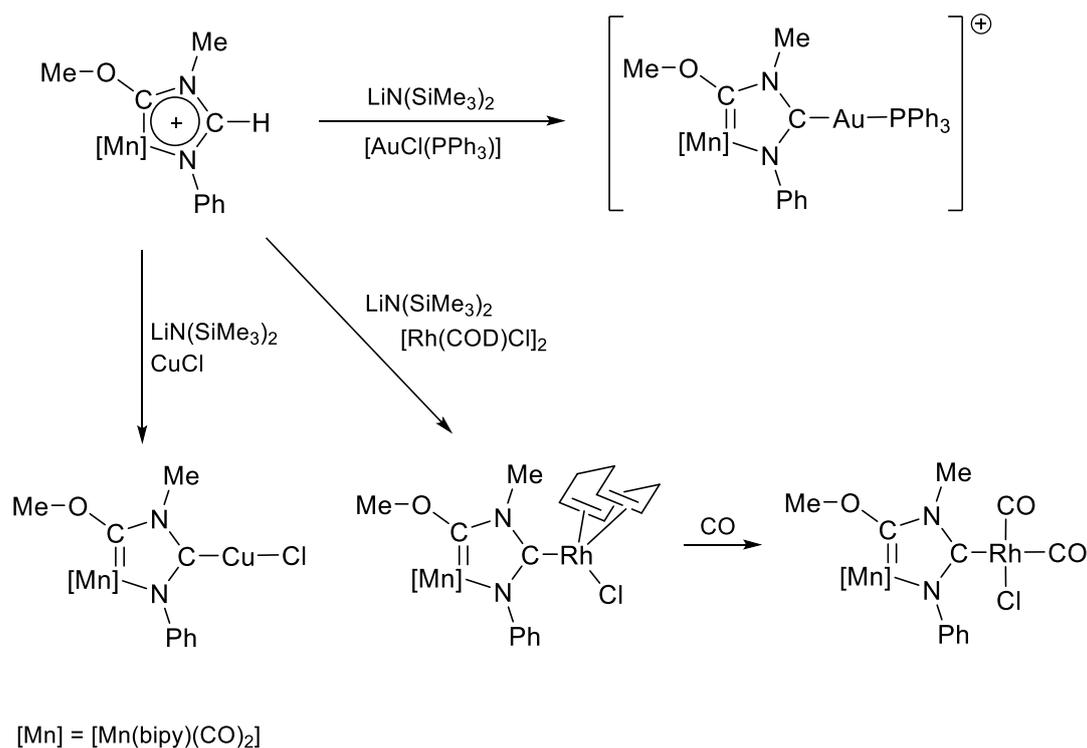


Esquema 19. Síntesis de complejos MNHCs catiónicos de Mn(I)/Au(I) (**J** en **Figura 4**).

En posteriores trabajos, se desarrolló un protocolo experimental para la obtención de sales de metala-imidazolio $[\text{MNHC-H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, que son sales de imidazolio que poseen un átomo metálico en el esqueleto NHC, las cuales fueron usadas como precursores en la captura de carbenos metala-N-heterocíclicos con una variedad de fragmentos metálicos.⁶² Siendo la desprotonación de sales de imidazolio una de los métodos más empleados para la obtención de NHCs, de forma análoga, se llevó a cabo la reacción de desprotonación con $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ de la sal de metala-imidazolio precursora. Dicha desprotonación, en presencia de una variedad de compuestos de metales de transición tales como $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, CuCl y $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ($\text{COD} = 1,5\text{-ciclooctadieno}$), dio lugar a la formación de los correspondientes aductos (**K** en **Figura 4**), los cuales fueron aislados y debidamente caracterizados.

⁶² Ruiz, J.; García, L.; Vivanco, M.; Berros, A.; Van der Maelen, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4212.

Introducción



Esquema 20. Generación y captura de MNHCs con fragmenteos metálicos de Au(I), Rh(I) y Cu(I) (**K**).

Como está bien establecido, la química de los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) presenta similitudes, en términos de estabilidad y coordinación, con la de los silenos N-heterocíclicos (NHSi). Por ello es destacable que, a diferencia de los MNHCs, ha sido posible el aislamiento y caracterización de un derivado sileno N-hetero-Rh^I-metalacíclico (Figura 5).⁶³ La estabilidad de dicho metalasileno es consecuencia de la π -donación del grupo amino y el fragmento Rh^I.

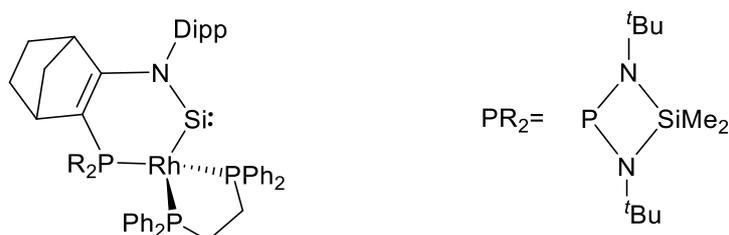
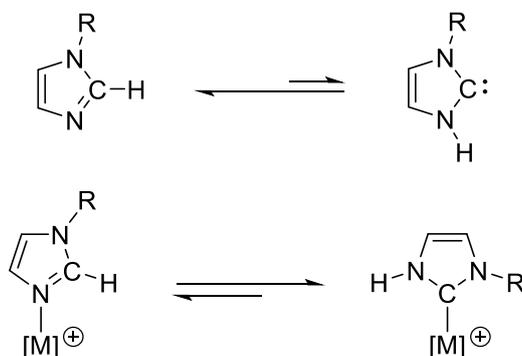


Figura 5. Esquema de la estructura del (amino)(rodio)sileno aislado. Dipp = 2,6-diisopropilfenil.

⁶³ Takahashi, S.; Bellan, E.; Baceiredo, A.; Saffon-Merceron, N.; Massou, S.; Nakata, N.; Hashizume, D.; Branchadell, V.; Kato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10310.

1.3 COMPLEJOS CARBENO N-HETEROCÍCLICO PRÓTICOS. RUTAS SINTÉTICAS

Los complejos carbeno N-heterocíclicos próticos (pNHCs) son aquellos que presentan uno o dos grupos N-H en el esqueleto imidazol. La proximidad de este grupo N-H al átomo de carbeno nucleófilo aporta menos estabilidad al pNHC libre frente a su correspondiente tautómero imidazol,⁶⁴ a diferencia de los NHCs clásicos, sin embargo la estabilidad relativa de los tautómeros varía cuando se coordinan a un metal de transición. En 2002 Sini, Eisentein y Crabtree realizaron cálculos DFT de las energías de Gibbs demostrando que el imidazolin-2-ilideno libre es tan inestable que no es significativo en el equilibrio, pero que su coordinación a un metal de transición, junto con la aparición de enlaces de hidrógeno intramoleculares,⁶⁵ aportan una energía más baja que sus isómeros imidazoles y por tanto, mayor estabilidad (Esquema 21).⁶⁶



Esquema 21. Equilibrio de tautomerización pNHCs libres y coordinados.

Esta inestabilidad característica impide la obtención de complejos N-heterocíclicos próticos por las rutas sintéticas descritas en el apartado 1.1.1, para la obtención de complejos NHC clásicos: uso de carbenos libres aislados, transferencia de ligandos NHC por transmetalación y método Lappert. Así mismo, debido a la acidez que aporta el grupo N-H de los ligandos pNHC, la desprotonación *in situ* de sales de imidazolio es un método incompatible.

Las características de los pNHCs hasta ahora mencionadas, condicionan por tanto las principales rutas sintéticas para la obtención de complejos de metales de transición con ligandos carbeno N-heterocíclicos próticos que se abordarán a continuación.

⁶⁴ (a) Karmakar, S.; Datta, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9587. (b) McGibbon, G. A.; Heinemann, C.; Lavorato, D. J.; Schwarz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1478.

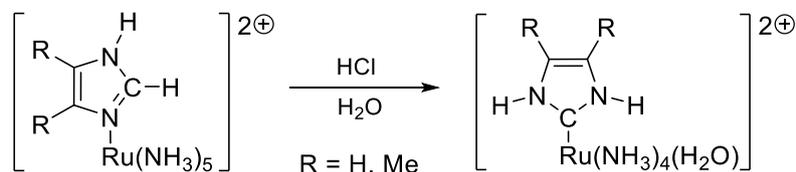
⁶⁵ (a) Herrmann, W.A.; Köcher., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.

(b) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044.

⁶⁶ Sini, G.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602.

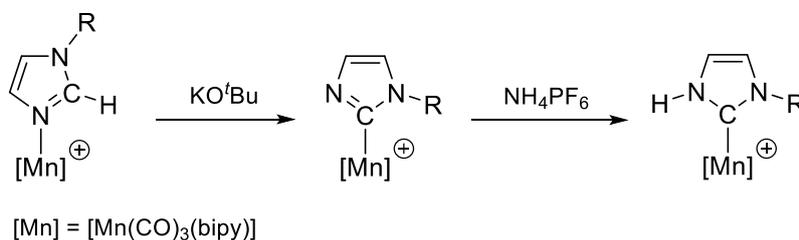
1.3.1 Tautomerización de imidazoles coordinados a un centro metálico

La isomerización de complejos imidazol a sus correspondientes complejos pNHC está promovida por la presencia de ácidos o bases de Brønsted. Sundberg y Taube presentaron el primer complejo pNHC, el cual fue sintetizado bajo condiciones ácidas (Esquema 22).⁶⁷



Esquema 22. Primera tautomerización de imidazoles coordinados inducida por ácidos.

En general estas tautomerizaciones están inducidas por bases, ejemplo de ello es el método desarrollado por nuestro grupo de investigación, que consiste en la obtención de complejos de Mn(I) con ligandos NHC del tipo imidazol-2-ilideno a través de un tratamiento ácido-base.⁶⁸ La desprotonación con KO^tBu del imidazol coordinado al complejo de Mn(I) da lugar a la formación de un complejo neutro con un ligando imidazolilo C-metalado, que en un paso final es protonado por una sal de amonio generando así el complejo pNHC (Esquema 23).



Esquema 23. Tautomerización de imidazoles coordinados inducida por bases.

Este método sintético fue posteriormente ampliado a oxazoles, tiazoles y benzimidazoles,^{3a,69} obteniéndose también conversiones similares en complejos de Mo(II)⁷⁰ y complejos tris(imidazol)-Re(I).⁷¹

⁶⁷ (a) Sundberg, R. J.; Shepherd, R. E.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6558. (b) Sundberg, R. J.; Bryan, R. F.; Taylor, I. F.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381.

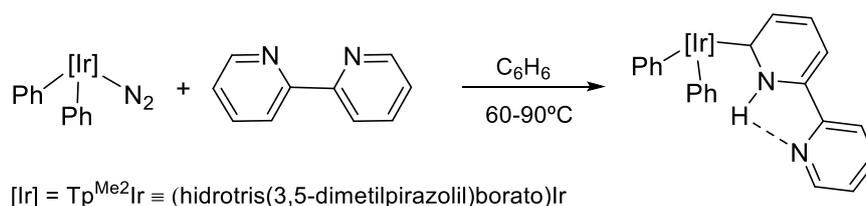
⁶⁸ (a) Ruiz, J.; Perandones, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298. (b) Ruiz, J.; Perandones, B. F.; Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S. *Organometallics*. **2010**, *29*, 4639.

⁶⁹ Ruiz, J.; Berros, A.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Dalton Trans.* **2009**, 6999.

⁷⁰ Brill, B.; Díaz, J.; Huertos, M. A.; López, R.; Pérez, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584.

⁷¹ (a) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Menéndez-Velázquez, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530. (b) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Díaz, J.; López, R. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495. (c) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Díaz, J.; López, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6409.

Estudios realizados por los grupos de Carmona y Esteruelas revelan que heterociclos de mayor tamaño tales como piridinas,⁷² quinolinas⁷³ y bipyridinas,⁷⁴ pueden experimentar isomerizaciones similares obteniéndose así los correspondientes complejos N-heterocíclicos. Estas tautomerizaciones están inducidas por metales como Ru, Os, Rh e Ir, que tienen la capacidad de activar enlaces C-H, y favorecidas también por la preferencia termodinámica del carbeno frente al isómero imina. En el Esquema 24 se muestra un ejemplo de isomerización de bipyridina a su carbeno N-heterocíclico, inducida por Ir(III). El mecanismo de reacción implica la transferencia 1,2 de protón del átomo de carbono al de nitrógeno, con la participación de un enlace de hidrógeno intramolecular que favorece la estabilidad del complejo.^{72e}



Esquema 24. Isomerización de bipyridina a su tautómero de tipo carbeno N-heterocíclico.

1.3.2 Adición oxidante de sales de imidazolio y 2-haloimidazoles

Como ya se recogió en el apartado 1.1.1, la adición oxidante de sales de imidazolio y 2-haloimidazolio es una ruta de síntesis de complejos N-heterocíclicos clásicos. La aplicación de este método para complejos pNHC conlleva ciertas limitaciones debido a la fácil desprotonación del grupo de N-H de la sal de imidazolio de partida.

En 2015, Danopoulos y Braunstein describieron la adición oxidante de una sal de imidazolio a un complejo de Ir(I) para dar lugar a un complejo pNHC de iridio(III).⁷⁵ Debe

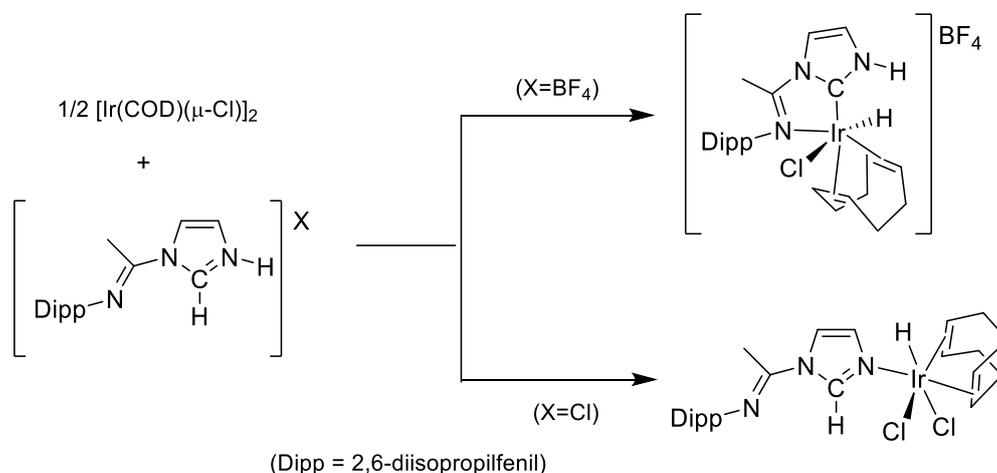
⁷² (a) Alvarez, E.; Conejero, S.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060. (b) Alvarez, E.; Conejero, S.; Lara, P.; López, J. A.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; del Río, D.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14130. (c) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oliván, M.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10998. (d) Alvarez, E.; Hernández, Y. A.; López-Serrano, J.; Maya, C.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Vattier, F.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496. (e) Conejero, S.; Maya, C.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Carmona, E.; Laguna, A.; Crespo, O. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14126. (f) Conejero, S.; López-Serrano, J.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4644. (g) Cristóbal, C.; Hernández, Y. A.; López-Serrano, J.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Maya, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4003. (h) Vattier, F.; Salazar, V.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Álvarez, E. *Organometallics.* **2014**, *33*, 498.

⁷³ (a) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044. (b) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *Organometallics.* **2007**, *26*, 5239. (c) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics.* **2009**, *28*, 2276.

⁷⁴ (a) 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. (b) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Carmona, E. *Chem. Commun.* **2009**, *37*, 5561.

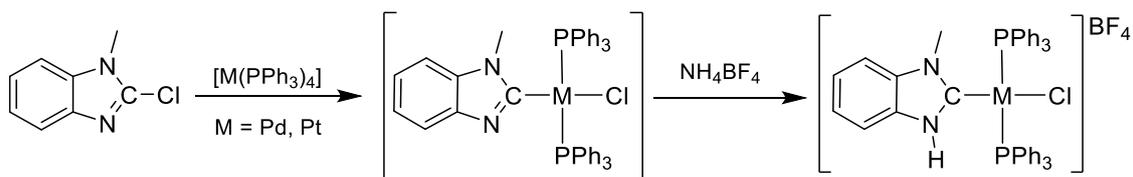
⁷⁵ (a) He, F.; Braunstein, P.; Wesoleck, M.; Danopoulos, A. A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2814. (b) He, F.; Wesoleck, M.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2658. (c) He, F.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Organometallics.* **2016**, *35*, 198.

apuntarse que la adición oxidante puede variar en función del contra-anión de la sal, teniendo lugar en el enlace N-H en lugar de en el enlace C-H cuando este es Cl⁻ en vez de BF₄⁻, dando lugar en este caso al tautómero imidazol coordinado (Esquema 25).



Esquema 25. Síntesis selectiva de complejos pNHC por adición oxidante de sales de imidazolio a complejos de Ir(I).

La primera adición oxidante de 2-haloimidazoles data de 1973, cuando Roper sintetizó complejos tiazolin-2-ilideno y oxazolin-2-ilideno por adición oxidante de 2-clorotiazoles y 2-clorobenzoxazoles a complejos de Ir(I) y posterior protonación.^{76a} En años consecutivos, este tipo de adición oxidativa fue extendida a complejos de Pt(0) y Ni(0),^{76b} pero su aplicación sistemática como método sintético en complejos pNHC es reciente.⁷⁷ Un ejemplo de estas reacciones es la adición oxidante de 2-cloro-N-metilbenzimidazol a complejos de Pd(0) o Pt(0), seguida de protonación con NH₄PF₆ para obtener los complejos pNHC de Pd(II) o Pt(II) correspondientes (Esquema 26).



Esquema 26. Adición oxidante de 2-cloro-N-metilbenzimidazol a complejos de Pd(0) y Pt(0).

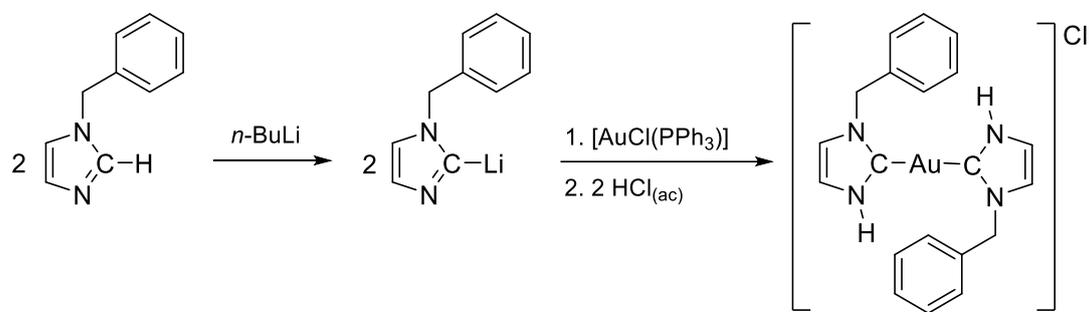
⁷⁶ (a) Fraser, P. J.; Roper, W. R.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C54. (b) Fraser, P. J.; Roper, W. R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 102.

⁷⁷ (a) Kösterke, T.; Pape, T.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2112. (b) Kösterke, T.; Kösters, J.; Würthwein, E. -U.; Mück-Lichtenfeld, C.; Schulte to Brinke, C.; Lahoz, F.; Hahn, F. E. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14594. (c) Hervé, A.; Jahnke, M. C.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2450.

Además de complejos de paladio y platino, se han descrito complejos pNHC de níquel(II), así como complejos con derivados de la base purina.⁷⁸

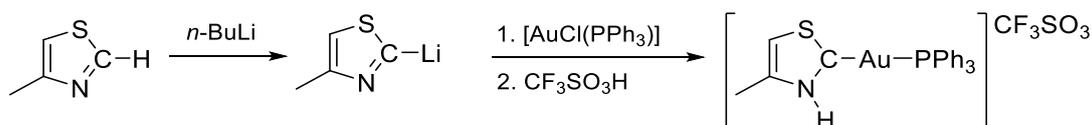
1.3.3 Transmetalación de imidazoles litiados y posterior protonación

La transmetalación de imidazoles litiados y su posterior protonación, se ha descrito como una ruta para la síntesis de complejos pNHC. El procedimiento seguido en este método comienza con la desprotonación del átomo de carbono C2 del imidazol con *n*-butil-litio, generándose el imidazolil litio que intervendrá en el proceso de transmetalación con el complejo metálico correspondiente para dar, tras un último paso de protonación con ácido, el complejo pNHC deseado. Bonati fue el primero en poner de manifiesto estas reacciones, describiendo una vía para preparar complejos bis-pNHC-Au(I) (Esquema 27).⁷⁹



Esquema 27. Síntesis del primer complejo biscalbena pNHC por transmetalación del N-bencilimidazol litiado.

Raubenheimer desarrollo en sus trabajos la extensión del método a la síntesis de complejos bis-pNHC-Au(I) y pNHC-Au(I) de tipo tiazol-2-ilideno (Esquema 28).⁸⁰



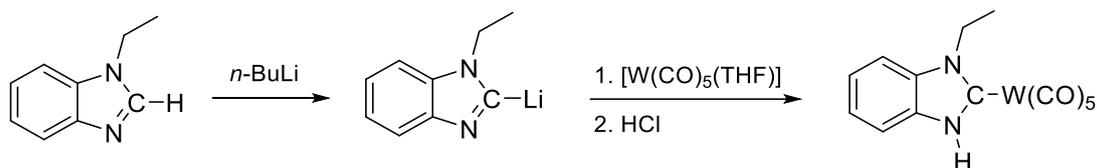
Esquema 28. Síntesis de complejo tiazol-2-ilideno prótico de Au(I) por transmetalación del tiazol litiado.

⁷⁸ (a) Kösterke, T.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10773. (b) Das, R.; Daniliuc, C. G.; Hahn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1163. (c) Das, R.; Hepp, A.; Daniliuc, C. G.; Hahn, F. E. *Organometallics*. **2014**, 33, 6975. (d) Jin, H.; Kluth, P.; Hahn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2774. (e) Brackemeyer, D.; Hervé, A.; Schulte to Brinke, C.; Jahnke, M. C.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7841.

⁷⁹ Bonati, F.; Burini, A.; Pietroni, B. R.; Bovio, B. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 147.

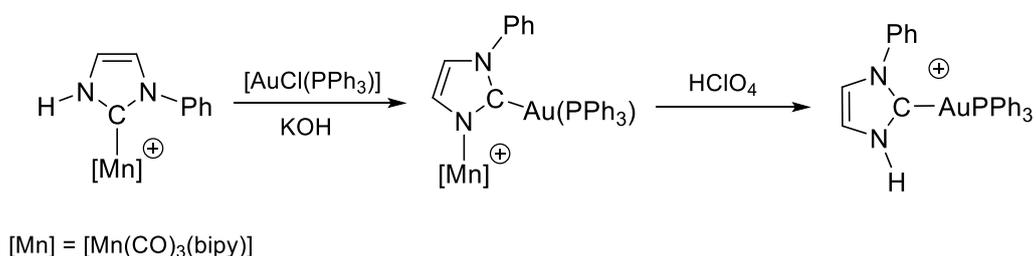
⁸⁰ (a) Raubenheimer, H. G.; Scott, F.; Kruger, G. J.; Toerien, J. G.; Otte, R.; van Zyl, W.; Taljaard, I.; Olivier, P.; Linford, L. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2091. (b) Raubenheimer, H. G.; Lindeque, L.; Cronje, S. J. *Organomet. Chem.* **1996**, 511, 177. (c) Raubenheimer, H. G.; Cronje, S. J. *Organomet. Chem.* **2001**, 617, 170.

Este protocolo también fue aplicado en la preparación de complejos pNHC de otros metales como Pd, W, Mo o Fe (Esquema 29).⁸¹



Esquema 29. Síntesis de un complejo NHC-W(CO)₅ por transmetalación de un benzimidazol litiado.

Un caso singular de transmetalación de pNHC de Mn(I) a Au(I) ha sido descrito dentro de nuestro grupo (Esquema 30).^{3a,68a,69}



Esquema 30. Transmetalación de ligando NHC del complejo Mn(I) a un fragmento de Au(I).

1.3.4 Desprotección de complejos NHC próticos N-protegidos

Algunos grupos funcionales unidos a los nitrógenos del esqueleto heterocíclico del ligando NHC pueden ser sustituidos por átomos de hidrógeno para formar complejos NHC próticos. Esta posibilidad, junto a la de no tener un grupo N-H durante el proceso de formación del complejo, supone una gran ventaja ya que permite emplear las rutas de síntesis de los complejos carbeno N-heterocíclicos apróticos convencionales.

En la literatura se recogen ejemplos de diferentes modos de desprotección del átomo de nitrógeno: térmolisis,⁸² realización de cromatografía en sílica gel⁸³ o alcoholólisis de grupos N-silil⁸⁴ o N-benzoil.⁸⁵

⁸¹ (a) Fehlhammer, W. P.; Bliß, T.; Fuchs, J.; Holzmann, G.Z. *Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1992**, *47*, 79.

(b) Raubenheimer, H. G.; Scott, F.; Cronje, S.; van Rooyen, P. H.; Psotta, K.J. *Chem.Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1009.

(c) Raubenheimer, H. G.; Stander, Y.; Marais, E. K.; Thompson, C.; Kruger, G. J.; Cronje, S.; Deetlefs, M. J. *Organomet. Chem.* **1999**, *590*, 158. (d) Meier, N.; Hahn, F. E.; Pape, T.; Siering, C.; Waldvogel, S. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1210.

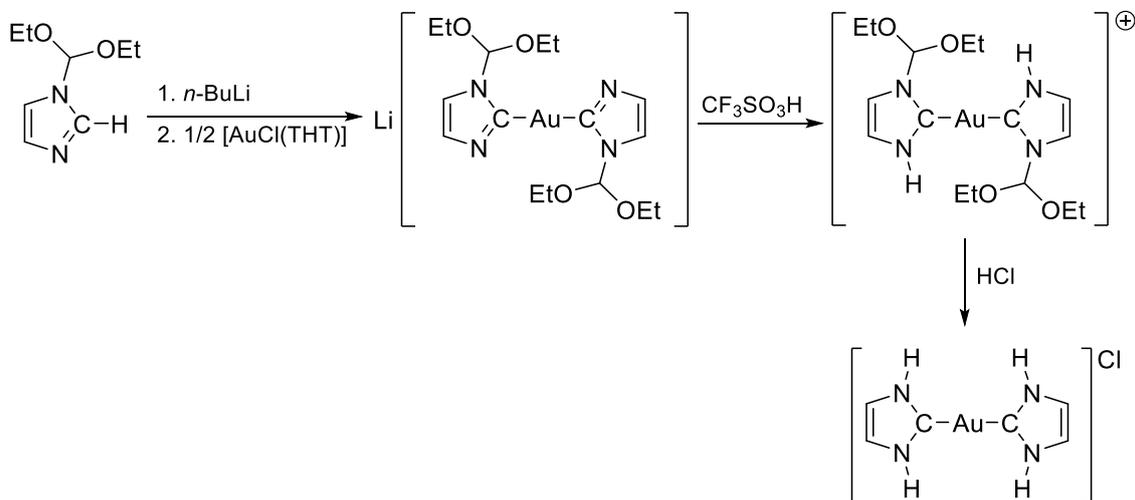
⁸² Burling, S.; Mahon, M. F.; Powell, R. E.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702.

⁸³ Wang, X.; Chen, H.; Li, X. *Organometallics.* **2007**, *26*, 4684.

⁸⁴ Brendler, E.; Hill, A. F.; Wagler, J. A. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 11300.

⁸⁵ Dobreiner, G. E.; Chamberlin, C. A.; Schley, N. D.; Crabtree, R.H. *Organometallics.* **2010**, *29*, 5728.

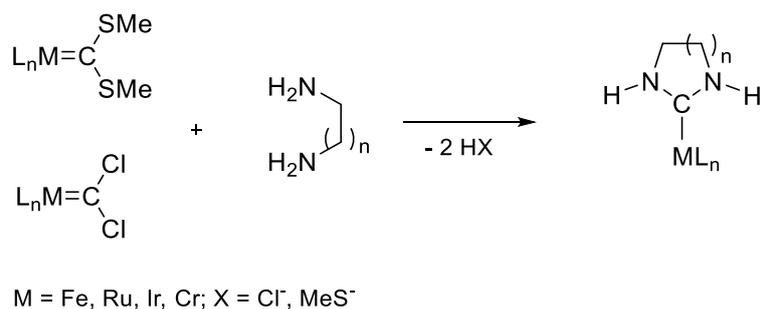
Es destacable la vía sintética que en 2011 se estableció para la obtención del complejo bis(imidazolin-2-ilideno) de oro (bis-pNHC-Au(I)), la cual combina la secuencia transmetalación del 2-litioimidazol –protonación, por la que se obtiene el complejo imidazolin-2-ilideno N-prottegido, con la N-desprotección con ácido clorhídrico (Esquema 31).⁸⁶



Esquema 31. Síntesis de un complejo bis-NHC de oro(I) por eliminación del grupo protector.

1.3.5 Acoplamiento de complejos carbeno

Los ligandos carbeno tipo Fisher pueden llevar a cabo un acoplamiento con diaminas primarias para generar complejos pNHC. En concreto, se han descrito reacciones de complejos ditiocarbena y diclorocarbena con diaminas primarias alquílicas que conducen a la obtención del correspondiente complejo pNHC (Esquema 32).⁸⁷



Esquema 32. Síntesis de complejos pNHC por acoplamiento de diaminas primarias con complejos ditiocarbena y diclorocarbena.

⁸⁶ Kunz, P. C.; Wetzel, C.; Kögel, S.; Kassack, M. U.; Spingler, B. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 35.

⁸⁷ (a) McCormick, F. B.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1231. (b) Roper, W. R.; Wright, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 233, C59. (c) Clark, G. R.; Roper, W. R.; Wright, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, C7. (d) Brothers, P. J.; Roper, W. R. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1293. (e) Beck, G.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1344. (f) Fehlhammer, W. P.; Beck, G. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 105. (g) Fehlhammer, W. P.; Ahn, S.; Beck, G. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 181.

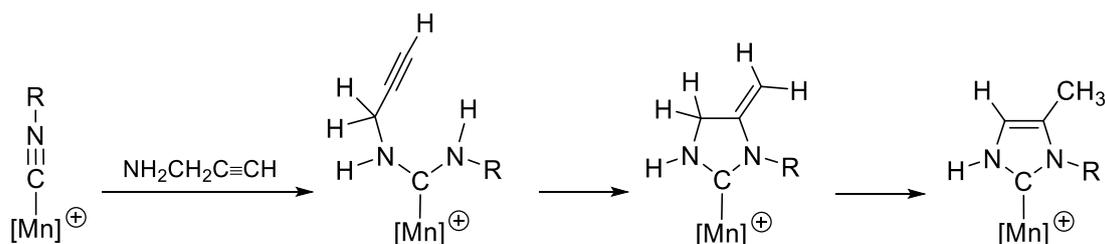
Si la sustitución nucleofílica tiene lugar con amino alcoholes o amino tioles se obtienen complejos de tipo oxazolidin-2-ilideno y tiazolidin-2-ilideno próticos.

1.3.6 Transformación de isocianuros coordinados

Los métodos de síntesis recogidos hasta ahora implican la modificación del ciclo tipo imidazol que, ya poseen los precursores de los complejos N-heterocíclicos próticos objeto de síntesis. Una alternativa a los procedimientos antes enumerados consiste en el empleo de ligandos isocianuro coordinados a un centro metálico, que por reacción con nucleófilos próticos dan lugar a la formación de complejos pNHC. Estas reacciones están controladas por el efecto plantilla, ya que la formación del heterociclo se lleva a cabo en la esfera de coordinación del metal. A continuación, se detallan los diferentes modelos de ciclación que se pueden dar en esta metodología de síntesis.

Reacción de acoplamiento entre isocianuros y propargilamina

Este procedimiento, que fue desarrollado por nuestro grupo de investigación, se inicia con el ataque nucleofílico de la propargilamina al isocianuro coordinado al manganeso formándose así un complejo diaminocarbeno prótico (pADC), que a través de un proceso de hidroaminación intramolecular del alquino terminal y, una posterior transposición 1,3-H del grupo metileno endocíclico al exocíclico, da lugar a la obtención de un complejo carbeno N-heterocíclico prótico de tipo imidazolin-2-ilideno (Esquema 33).⁸⁸



[Mn] = [Mn(CO)₃(bipy)]

R = Ph, xilil, C₆H₃F₂, CH₂Ph

Esquema 33. Síntesis de complejos pNHC de Mn(I) por acoplamiento entre propargilamina y el correspondiente isocianuro coordinado.

Cuando el ataque nucleofílico sobre el isocianuro es llevado a cabo por un alcohol propargílico, se generan los análogos complejos carbenos N-heterocíclicos próticos de tipo

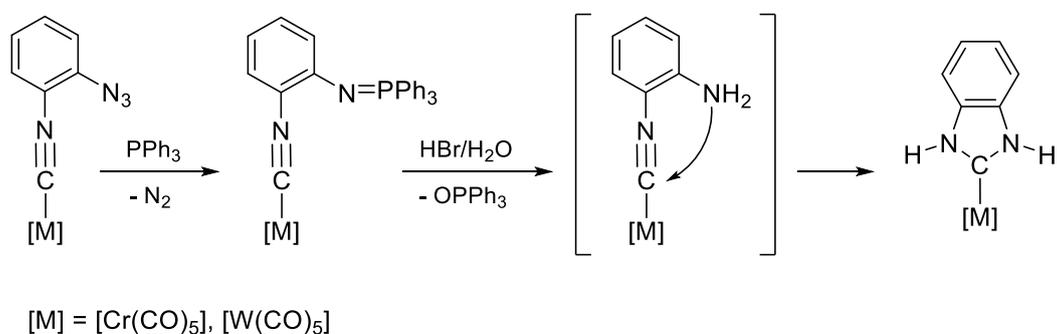
⁸⁸ (a) Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M. E. G.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8584; (b) Ruiz, J.; Perandones, B. F.; García, G.; Mosquera, M. E. G. *Organometallics*. **2007**, *26*, 5687.

oxazol-2-ilideno.⁸⁸ Esto supone, junto con la reciente síntesis de complejos pNHC de hierro⁸⁹ y oro por esta vía,⁹⁰ una ampliación de la ruta sintética.

Ciclación intramolecular en isocianuros β -funcionalizados

Los complejos que tienen coordinados isocianuros β -funcionalizados son empleados como precursores adecuados en esta ruta sintética de complejos pNHC.⁹¹ El procedimiento consiste en una ciclación intramolecular inducida por el ataque nucleófilo, del grupo en posición β , sobre el carbono del isocianuro. La disposición en el mismo plano de los grupos que intervienen en la reacción, así como la aromaticidad del nuevo ciclo formado, favorecen la ciclación. Otro factor del cual depende la espontaneidad de esta ciclación es la electrofilia del carbono del isocianuro, por ello el efecto electroattractor del centro metálico es la principal limitación que presenta este método.

Cuando el objetivo es la síntesis de complejos tipo benzimidazolin-2-ilideno próticos, el isocianuro debe estar funcionalizado con un grupo amino que induzca la ciclación espontánea. Debido a la inestabilidad del complejo isocianuro precursor, 2-aminofenil isocianuro, este debe ser preparado *in situ*. Para ello se parte del 2-azidofenil isocianuro el cual, en presencia de trifenilfosfina se reduce para dar un iminofosfano⁹² que, por hidrólisis ácida da lugar al complejo isocianuro deseado (Esquema 34).^{91c,e}



Esquema 34. Síntesis de complejos tipo benzimidazolin-2-ilideno próticos por ciclación intramolecular del ligando 2-aminofenil isocianuro.

⁸⁹ Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; Vivanco, M.; Díaz, M. R.; García-Granda, S. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2129.

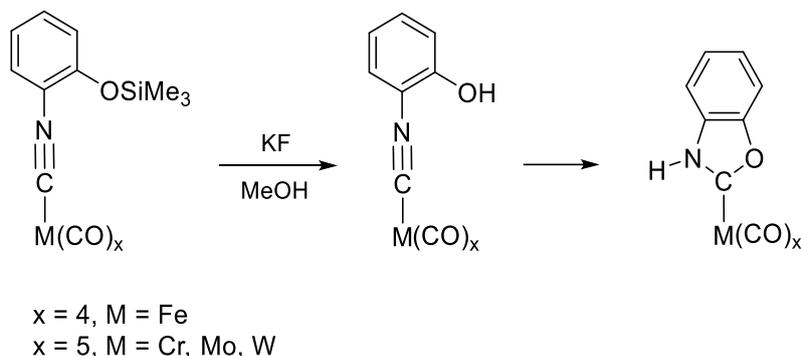
⁹⁰ Ruiz, J.; García, L.; Sol, D.; Vivanco, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 8386.

⁹¹ (a) Michelin, R. A.; Zanutto, L.; Braga, D.; Sabatino, P.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 85. (b) Hahn, F. E.; Imhof, L. *Organometallics*. **1997**, 16, 763. (c) Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Meier, N.; Lügger, T.; Fehlhammer, W. P. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 704. (d) Tubaro, C.; Biffis, A.; Basato, M.; Benetollo, F.; Cavell, K. J.; Ooi, L. *Organometallics*. **2005**, 24, 4153. (e) Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Lügger, T.; Pape, T.; Le Van, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3759. (f) Flores-Figueroa, A.; Kaufhold, O.; Feldmann, K. *Dalton Trans.* **2009**, 9334.

⁹² Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635.

Introducción

Para la obtención de complejos tipo benzoxazol-2-ilideno próticos es necesario un complejo 2-hidroxifenil isocianuro que, se genera *in situ* debido a la inestabilidad que presenta el ligando isocianuro. La coordinación de este ligando al centro metálico, O-prottegido por un grupo SiMe₃, seguido de la O-desprotección con una cantidad catalítica de fluoruro de potasio, conduce al complejo precursor 2-hidroxifenil isocianuro, que espontáneamente cicla obteniéndose el complejo carbeno cíclico deseado (Esquema 35).⁹³



Esquema 35. Síntesis de complejos tipo benzoxazol-2-ilideno próticos por ciclación intramolecular del ligando 2-hidroxifenil isocianuro.

A través de esta ruta sintética también se pueden obtener complejos de tipo imidazolidin-2-ilideno y oxazolidin-2-ilideno próticos, empleando como precursores complejos 2-aminoetil isocianuro⁹⁴ o 3-aminopropil isocianuro,⁹⁵ y 2-hidroxiethyl isocianuro respectivamente.⁹⁶

Reacción de acoplamiento con haloaminas

La síntesis de complejos próticos de tipo imidazolidin-2-ilideno puede llevarse a cabo por reacción de un complejo alquilisocianuro con 2-bromoetilamina. En un primer paso tiene lugar el ataque nucleófilo de la amina sobre el carbono del isocianuro formándose así un

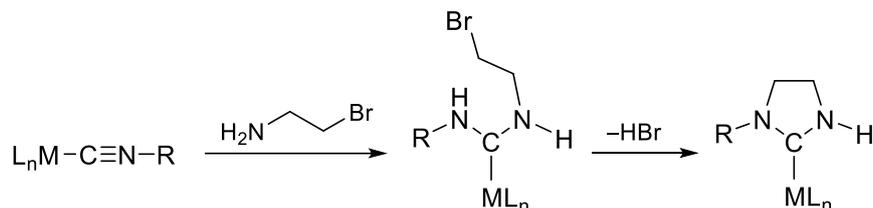
⁹³ (a) Tamm, M.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 175. (b) Tamm, M.; Hahn, F. E. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *288*, 47. (c) Hahn, F. E.; Hein, P.; Lügger, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1316. (d) Hahn, F. E.; Klusmann, D.; Pape, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4420. (e) Conrady, F. M.; Fröhlich, R.; Schulte to Brinke, C.; Pape, T.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11496. (f) Schmidtendorf, M.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2195. (g) Ko, C. -C.; Ng, C. -O.; Yiu, S. -M. *Organometallics.* **2012**, *31*, 7074. (h) Ng, C. -O.; Yiu, S. -M.; Ko, C. -C. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3022.

⁹⁴ Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Pape, T. *Chem. Commun.* **2005**, 5390.

⁹⁵ Blase, V.; Flores-Figueroa, A.; Schulte to Brinke, C.; Hahn, F. E. *Organometallics.* **2014**, *33*, 4471.

⁹⁶ (a) Bartel, K.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 599. (b) Fehlhammer, W. P.; Bartel, K.; Weinberger, B.; Plaia, U. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2220. (c) Fehlhammer, W. P.; Bartel, K.; Plaia, U.; Völkl, A.; Liu, A. T. *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 2235. (d) Plaia, U.; Stolzenberg, H.; Fehlhammer, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2171. (e) Kernbach, U.; Fehlhammer, W. P. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *235*, 299.

complejo diamino carbeno acíclico que, tras una ciclación intramolecular con eliminación del haluro de hidrógeno, da lugar al carbeno cíclico correspondiente (Esquema 36).⁹⁷

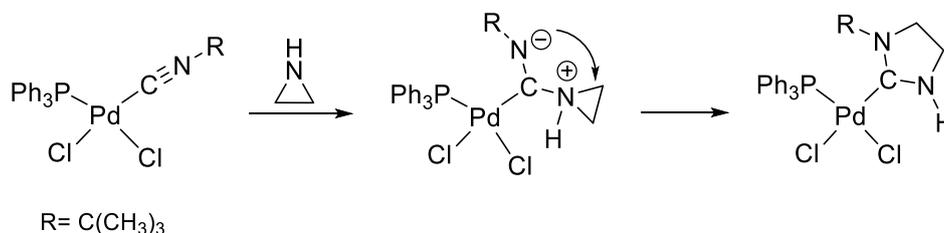


Esquema 36. Síntesis de complejos de tipo imidazolidin-2-ilideno próticos por acoplamiento de haloaminas con isocianuros coordinados.

Mediante esta reacción se pueden obtener también complejos carbenos de tipo oxazolidin-2-ilideno próticos, pero para ello se debe de partir de un complejo con ligandos carbonilo.

Reacción de acoplamiento con aziridinas

Al igual que ocurre en las reacciones de acoplamiento anteriormente descritas, las aziridinas, mediante una adición nucleófila a través de su átomo de nitrógeno al ligando isocianuro coordinado al metal de transición, y posterior ciclación intramolecular, generan complejos del tipo imidazolidin-2-ilideno próticos (Esquema 37).⁹⁸



Esquema 37. Síntesis de complejos imidazolidin-2-ilideno próticos por acoplamiento entre isocianuros coordinados y aziridinas.

⁹⁷ (a) Michelin, R. A.; Zanotto, L.; Braga, D.; Sabatino, P.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 93. (b) Zanotto, L.; Bertani, R.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1989**, 29, 3265. (c) Belluco, U.; Michelin, R. A.; Ros, R.; Bertani, R.; Facchin, G.; Mozzon, M.; Zanotto, L. *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, 198-200, 883. (d) Yu, I.; Wallis, C. J.; Patrick, B. O.; Diaconescu, P. L.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2010**, 29, 6065. (e) Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Organometallics*. **2012**, 31, 6420.

⁹⁸ (a) Fehlhammer, W. P.; Fritz, M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1243. (b) Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2809. (c) Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A.; Benetollo, F.; Bombieri, G.; Castilho, T. J.; Pompeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, 189, 175.

Introducción

El empleo de tiiranos y epóxidos da lugar a la formación de complejos carbeno de tipo tiazolidin-2-ilideno y oxazolidin-2-ilideno próticos respectivamente.⁹⁹

⁹⁹ (a) Beck, W.; Weigand, W.; Nagel, U.; Schaal, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 377. (b) Bär, E.; Völkl, A.; Beck, F.; Fehlhammer, W. P.; Robert, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 863. (c) Kunz, R.; Le Grel, P.; Fehlhammer, W. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3231.

1.4 CARBENOS N-HETEROCÍCLICOS FUNCIONALIZADOS Y SUS COMPLEJOS METÁLICOS

Los complejos NHCs bimetálicos combinan dos átomos del mismo metal (homobimetálicos) o dos átomos de diferentes metales (heterometálicos) con el fin de generar propiedades y posibilidades químicas más diversas que las presentes en complejos NHCs monometálicos. El desarrollo de este tipo de complejos requiere de la funcionalización de los ligandos NHCs, lo cual puede ser llevado a cabo por adición de un grupo dador al átomo de N (**A**) o por inclusión de un segundo grupo dador al sistema- π del doble enlace del heterociclo (**B**). (Figura 6).

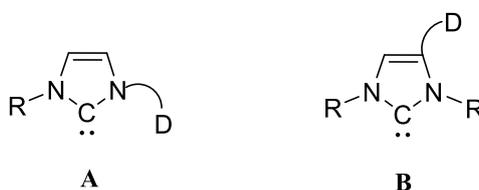


Figura 6. Representación esquemática de NHCs funcionalizados con un grupo dador.

A continuación, se recogerán algunos ejemplos de rutas sintéticas de NHCs funcionalizados, ya sea en el átomo de N o en el doble enlace heterocíclico, así como su empleo para generar arquitecturas bimetálicas.

1.4.1 NHCs funcionalizados sobre el átomo de nitrógeno

NHCs con fragmentos Cp

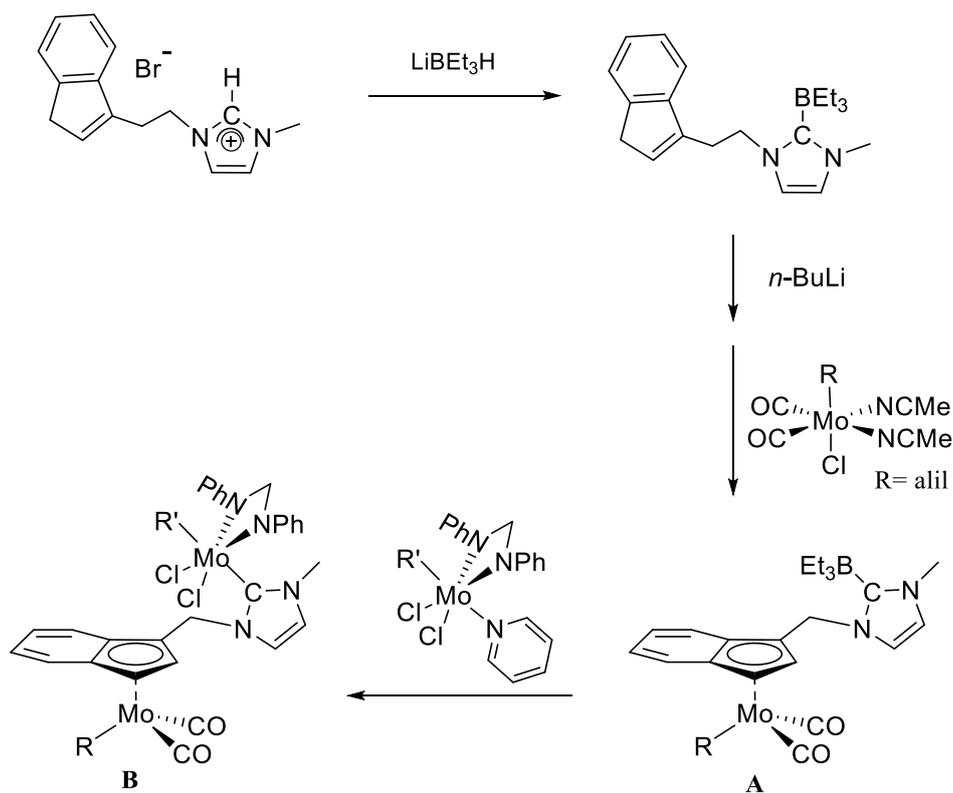
Los NHCs *N*-sustituidos con grupos aniónicos Cp (ciclopentadienilo), y dadores relacionados tales como indenilo y fluorenilo, han sido extensamente estudiados.¹⁰⁰ Dichos estudios se centraron principalmente en la formación de complejos quelato sin embargo, también han sido sintetizados complejos bimetálicos.

En el Esquema 38 se muestra cómo a partir de la especie monometálica **A** se puede obtener un complejo homobimetálico (**B**), quedando también recogido en este esquema la formación del carbeno NHC por reacción con LiBEt_3H de la correspondiente sal de imidazolio,

¹⁰⁰ (a) Downing, S. P.; Danopoulos, A. A. *Organometallics*. **2006**, *25*, 1337. (b) Downing, S. P.; Guadaço, S. C.; Pugh, D.; Danopoulos, A. A.; Bellabarba, R. M.; Hanton, M.; Smith, D.; Tooze, R. P. *Organometallics*. **2007**, *26*, 3762. (c) Sun, H.-M.; Hu, D.-M.; Wang, Y.-S.; Shen, Q.; Zhang, Y. *J. Organomet.Chem.* **2007**, *692*, 903. (d) Wang, B.; Wang, D.; Cui, D.; Gao, W.; Tang, T.; Chen, X.; Jing, X. *Organometallics*. **2007**, *26*, 3167. (e) Royo, B.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1309.

Introducción

la cual fue a su vez obtenida por tratamiento de β -bromoetilindeno con 1-metilimidazol. El uso de BEt_3 como grupo protector del carbeno NHC permitió la metalación del ligando indenil-NHC formándose así el complejo de Mo (**A**). Para reemplazar el grupo protector BEt_3 y obtener el complejo homobimetálico **B** se empleó piridina como ligando lábil en el complejo de Mo precursor debido a su capacidad de disociación y posterior sustitución del grupo protector *in situ*.¹⁰¹ La síntesis de complejos heterobimetálicos Mo-Pd y Mo-Ru también fue posible a partir de la especie monometálica **A**.¹⁰²



Esquema 38. Síntesis de un complejo homobimetálico NHC N-sustituido con un fragmento indenilo.

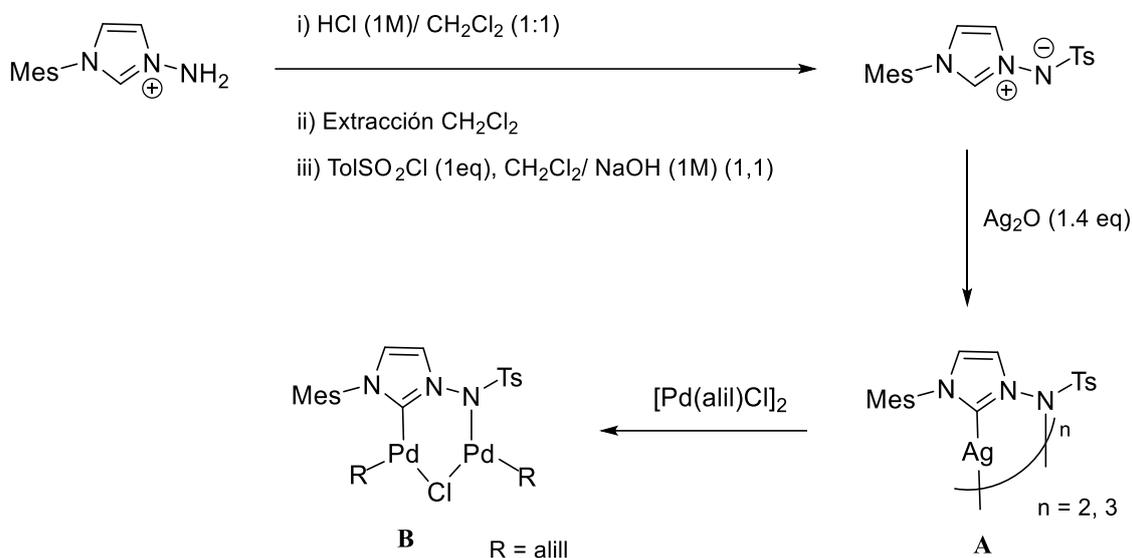
NHCs con nitrógeno dadores

Se conocen NHCs funcionalizados con grupos N-dadores directamente enlazados a un átomo de nitrógeno. Un ejemplo representativo lo constituyen los NHCs sustituidos con un grupo sulfonilimino, como los representados en el Esquema 39, que se generan a partir de la sal N-amino correspondiente. Estos se coordinan al ión Ag^+ mediante tratamiento con Ag_2O

¹⁰¹ Takaki, D.; Okayama, T.; Shuto, H.; Matsumoto, S.; Yamaguchi, Y.; Matsumoto, S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 1445.

¹⁰² Okayama, T.; Watanabe, T.; Hatayama, Y.; Ishihara, S.; Yamaguchi, Y. *Inorg. Chim. Acta.* **2016**, 448, 1.

formándose especies di- y trinucleares en las que el ligando bifuncional actúa de forma puente (**A**), y pueden ser transmetalados a Pd(II) produciendo especies homobimetálicas (**B**).¹⁰³



Esquema 39. Complejos NHC N-sustituidos con un grupo sulfonilimico.

Existen ligandos NHC funcionalizados con grupos N-dadores enlazados al átomo de nitrógeno del carbeno a través de un grupo espaciador, como piridina,¹⁰⁴ bipyridina,¹⁰⁵ fenantrolina¹⁰⁶ o bencimidazol,¹⁰⁷ que permiten la síntesis de múltiples complejos heterometálicos. En el Esquema 40 se muestran a modo de ejemplo ligandos bencimidazol-NHC (**A**), que se obtienen mediante reacción de 1-alkilimidazol con 2-clorobencimidazol y posterior desprotonación de la sal de imidazolio generada. A partir de estos ligandos se puede formar el complejo quelato (**B**) por desprotonación de **A** con níqueloceno y posterior coordinación del fragmento [NiCp] al ligando NHC a través de los átomos de nitrógeno y carbono carbeno. De esta manera queda otro átomo de N en el benzimidazolato apto para coordinarse a otros metales como pueden ser el caso de Cu o Rh, cuando se adiciona CuBr y

¹⁰³ Guérin, V.; Ménard, A.; Guernon, H.; Moutounet, O.; Legault, C. Y. *Organometallics*. **2019**, *38*, 409.

¹⁰⁴ (a) Catalano, V. J.; Malwitz, M. A.; Etogo, A. O. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714. (b) Lake, B. R. M.; Willans, C. E. *Organometallics*. **2014**, *33*, 2027. (c) Catalano, V. J.; Etogo, A. O. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6041. (d) Domyati, D.; Hope, S. L.; Latifi, R.; Hearn, M. D.; Tahsini, L. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11685. (e) Wagner, T.; Pçthig, A.; Augenstein, H. M. S.; Schmidt, T. D.; Kaposi, M.; Herdtweck, E.; Bretting, W.; Herrmann, W. A.; Kehn, F. E. *Organometallics*. **2015**, *34*, 1522. (f) Chen, K.; Nenzel, M. M.; Brown, T. M.; Catalano, V. J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6900. (g) Strasser, C. E.; Catalano, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10009. (h) Catalano, V. J.; Munro, L. B.; Strasser, C. E.; Samin, A. F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8465. (i) Liu, B.; Chen, W.; Jin, S. *Organometallics*. **2007**, *26*, 3660. (j) Munro, L. B.; Catalano, V. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4994.

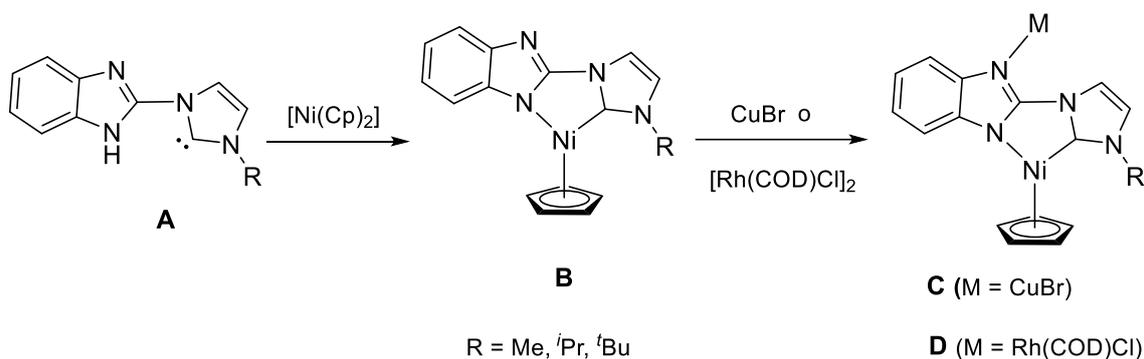
¹⁰⁵ Kaub, C.; Lebedkin, S.; Bestgen, S.; Koppe, R.; Kappes, M. M.; Roesky, P. W. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9578.

¹⁰⁶ (a) Liu, B.; Chen, C.; Zhang, Y.; Liu, X.; Chen, W. *Organometallics*. **2013**, *32*, 5451. (b) Liu, B.; Liu, M.; Wu, H.; Chen, W. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *772–773*, 113–121.

¹⁰⁷ Kureja, K.; Zinke, J.; Bruhn, C.; Siemeling, U. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 9705.

Introducción

$[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{COD})]_2$ respectivamente, dando lugar a los complejos heterometálicos correspondientes (**C** y **D**).



Esquema 40. Generación de ligandos bencimidazol-NHC y formación de complejos bimetalicos.

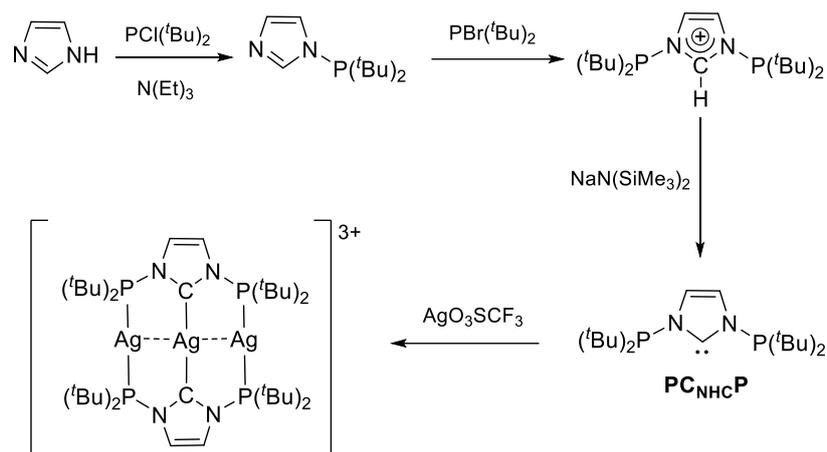
NHCs con fósforo dadores

Los ligandos NHC pueden contener dadores fosfina directamente enlazados al átomo de nitrógeno, o presentar un conector entre el átomo de nitrógeno y el de fósforo.

Un ejemplo que contiene dos grupos fosfino directamente unidos a los átomos de nitrógeno del NHC se representa en el Esquema 41. La sal de imidazolio fue sintetizada por reacción de imidazol con di-*tert*-butilclorofosfina y posterior tratamiento del 1-(di-*tert*-butilfosfino)imidazol generado con di-*tert*-butilbromofosfina.^{108a} El ligando N,N'-bis(di-*tert*-butilfosfanil)-imidazol-2-ilideno ($\text{PC}_{\text{NHC}}\text{P}$) se obtiene por desprotonación de la correspondiente sal de imidazolio con $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$, y puede actuar como ligando tridentado formando variados complejos homo y heterometálicos.^{108, 109}

¹⁰⁸ (a) Ai, P.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P.; Monakhov, K. Y. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 103. (b) Ai, P.; Mauro, M.; Gourlaouen, C.; Carrara, S.; De Cola, L.; Tobon, Y.; Giovannella, U.; Botta, C.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8527. (c) Marchenko, A. P.; Koidan, H. N.; Hurieva, A. N.; Gutov, O. V.; Kostyuk, A. N.; Tubaro, C.; Lollo, S.; Lanza, A.; Nestola, F.; Biffis, A. *Organometallics.* **2013**, *32*, 718. (d) Ai, P.; Mauro, M.; De Cola, L.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3338; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3399. (e) Kuhnel, E.; Shishkov, I. V.; Rominger, F.; Oeser, T.; Hofmann, P. *Organometallics.* **2012**, *31*, 8000. (f) Marchenko, A.; Koidan, H.; Hurieva, A.; Kurpiieva, O.; Vlasenko, Y.; Kostyuk, A.; Tubaro, C.; Lenarda, A.; Biffis, A.; Graiff, C. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *771*, 14. (g) Marchenko, A.; Koidan, G.; Hurieva, A.; Vlasenko Y.; Kostyuk A.; Lenarda, A.; Biffis, A.; Tubaro, C.; Baron, M.; Graiff, C.; Nestola, F. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *829*, 71.

¹⁰⁹ Ai P.; Gourlaouen, C.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1219.



Esquema 41. Síntesis de un ligando NHC funcionalizado con un enlace directo N-P y formación de un complejo trimetálico de plata.

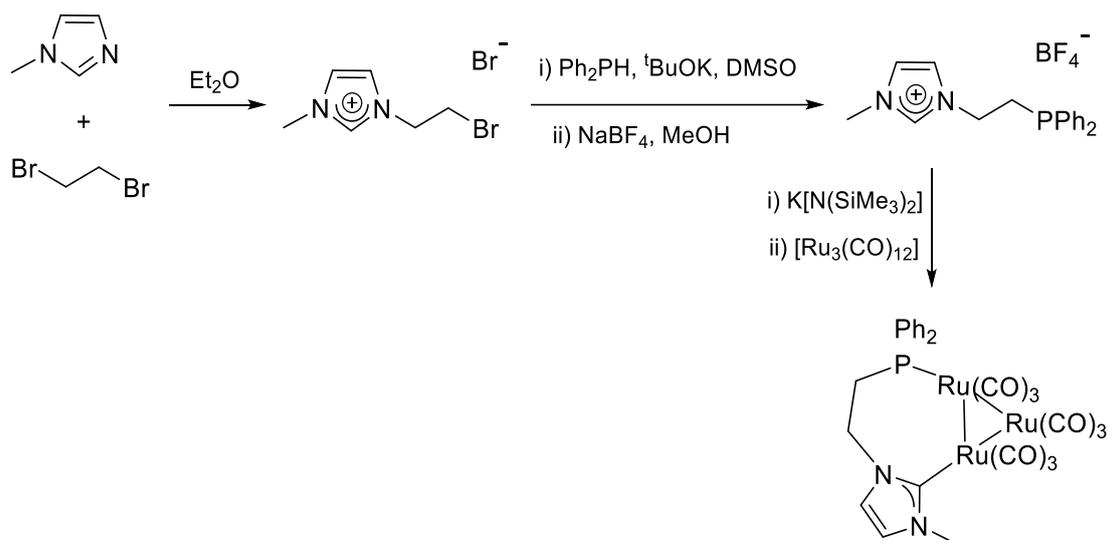
Se conocen también NHCs funcionalizados con grupos fosfino unidos al átomo de nitrógeno a través de un grupo espaciador. Su síntesis normalmente implica una reacción inicial del imidazol correspondiente con un dihaloalcano. En el ejemplo incluido en el Esquema 42, el 1-metilimidazol reacciona con 1,2-dibromoetano formándose la sal de imidazolium bromuro de 3-(2-bromoetil)-1-metilimidazolium. La posterior sustitución nucleofílica del bromuro alquílico con difenilfosfuro, seguido de intercambio del contranión con NaBF_4 y desprotonación genera el carbeno buscado.¹¹⁰ Este puede coordinar a diversos centros metálicos actuando como ligando bidentado,¹¹¹ como es el caso del clúster de rutenio representado en el Esquema 42.¹¹²

¹¹⁰ Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P. *Organometallics*. **2005**, *24*, 4241.

¹¹¹ (a) Salem, H.; Schmitt, M.; Herrlich, U.; Kuhnel, E.; Brill, M.; N-gele, P.; Bogado, A. L.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Organometallics*. **2013**, *32*, 29. (b) Brill, M.; Kehnel, E.; Scriban, C.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12861. (c) Chiu, P. L.; Lee, H. M. *Organometallics*. **2005**, *24*, 1692. (d) Bestgen, S.; Gamer, M. T.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Roesky, P. W. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 601.

¹¹² Cabeza, J. A.; Damonte, M.; García Álvarez, P.; Kennedy, A. R.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics*. **2011**, *30*, 826.

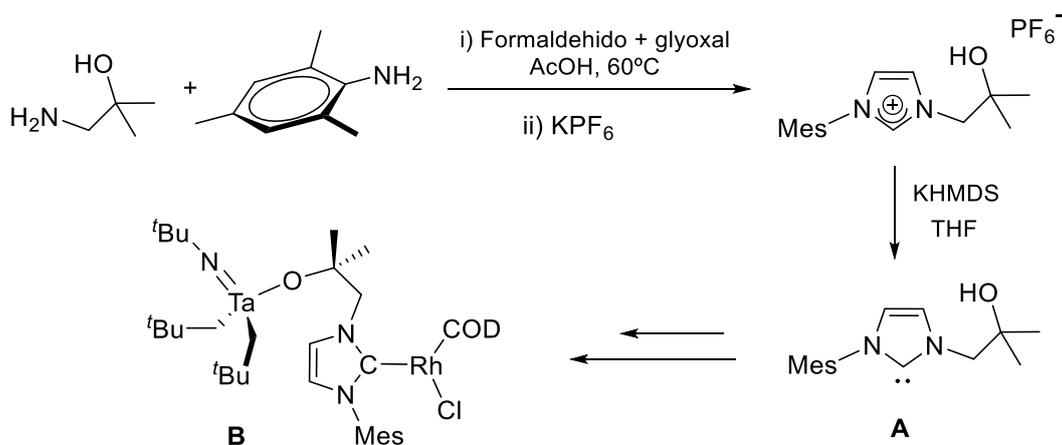
Introducción



Esquema 42. Generación de un NHC funcionalizado con un grupo etilfosfino y formación de un complejo de rutenio.

NHCs con oxígeno y azufre dadores

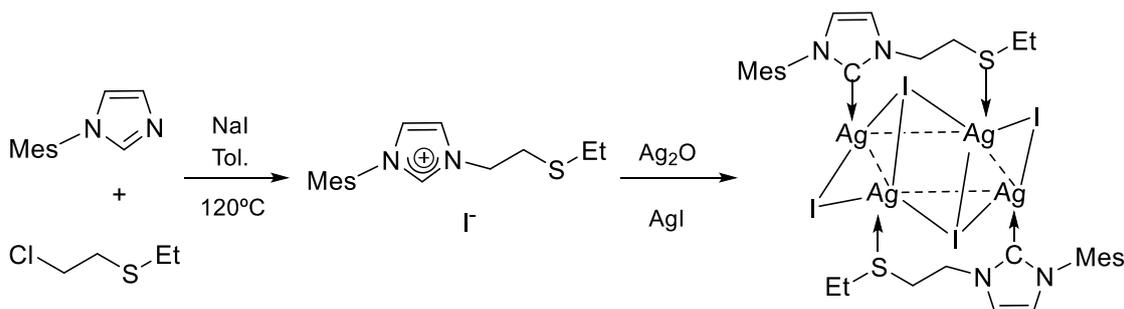
Existen numerosos ejemplos de NHCs funcionalizados sobre un átomo de nitrógeno, a través de un grupo espaciador, con restos oxígeno dadores. A modo de ejemplo se recoge en el Esquema 43 la síntesis del ligando hidroxil carbeno **A**, mediante calentamiento de una mezcla de 2,4,4-trimetilamina, 1-amino-2-metil-2-propanol, formaldehído, glioxal y AcOH, y posterior desprotonación de la sal de imidazolio generada. A partir del carbeno funcionalizado, por tratamiento con sustratos adecuados se pueden obtener especies heterometálicas, como el complejo de Ta/Rh **B**.¹¹³



Esquema 43. Síntesis de un NHC funcionalizado con un grupo hidroxilo y formación de un complejo de Ta y Rh.

¹¹³ Srivastava, R.; Moneuse, R.; Petit, J.; Pavard, P.-A.; Dardun, V.; Rivat, M.; Schiltz, P.; Solari, M.; Jeanneau, E.; Veyre, L.; Thieuleux, C.; Quadrelli, E. A.; Camp, C. *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 4361.

Igualmente se conocen ejemplos de NHCs funcionalizados con grupos azufre dadores, como pueden ser los tioéteres, que forman numerosos complejos metálicos.¹¹⁴ En el Esquema 44 se representa la reacción de *N*-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol con 2-cloroetil etil sulfuro en presencia de exceso de NaI, que produce la sal de imidazolio precursora del carbeno. El tratamiento con Ag₂O y AgI genera una estructura sin precedentes con un cuerpo Ag₄ plano unido al ligando NHC de partida a través de enlaces con el átomo de azufre y el carbono carbeno.^{114b}



Esquema 44. Generación de un ligando NHC funcionalizado con un resto dialquilsulfuro y formación de un complejo tetranuclear de plata.

1.4.2 Carbenos N-heterocíclicos funcionalizados en el esqueleto carbonado

NHCs con carbono dadores

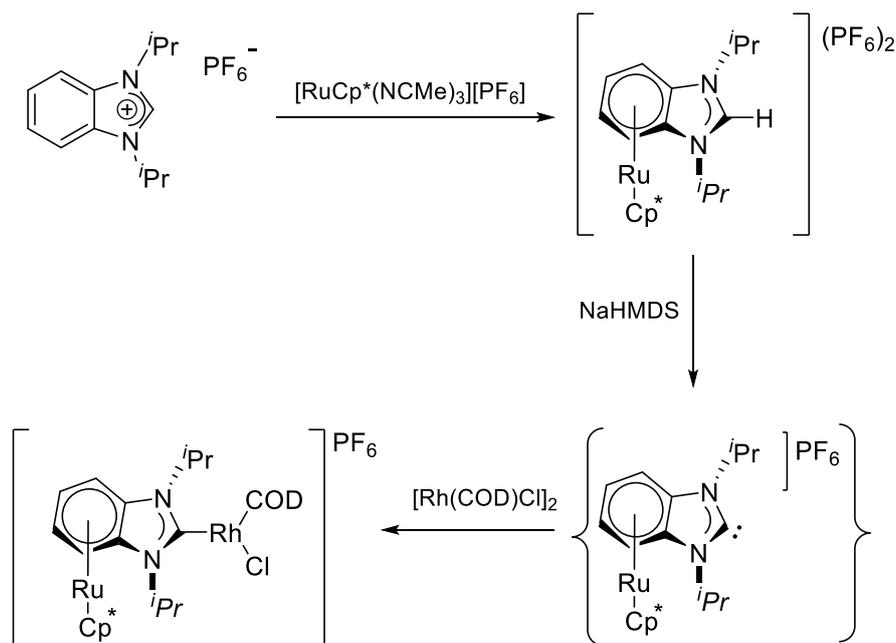
π-dadores anulados

Diversos complejos NHCs benzanulados han sido obtenidos por coordinación de Ru al anillo benzanulado y coordinación al carbono carbeno de otro fragmento metálico.¹¹⁵ La ruta sintética del complejo bimetálico NHC recogido en el Esquema 45 comienza con la obtención de la sal de imidazolio precursora por reacción de la sal *N,N'*-diisopropilbencimidazolio con [Cp**Ru*(MeCN)₃]PF₆. La subsiguiente desprotonación *in situ* con NaHMDS y la adición de [Rh(COD)Cl]₂ dio lugar al complejo Ru-Rh NHC. Esta idea sintética también ha sido extendida a NHCs con anulación pireno.¹¹⁶

¹¹⁴ (a) Dubey, P.; Gupta, S.; Singh, A. K. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 13065. (b) Flidel, C.; Braunstein, P. *Organometallics*. **2010**, 29, 5614. (c) Bernhammer, J. C.; Huynh, H. V. *Organometallics*. **2014**, 33, 1266. (d) Cabeza, J. A.; Damonte, M.; García-Álvarez, P.; Hernández-Cruz, M.; Kennedy, A. R. *Organometallics*. **2012**, 31, 327.

¹¹⁵ (a) Hildebrandt, B.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics*. **2011**, 30, 3483. (b) Hildebrandt, B.; Raub, S.; Frank, W.; Ganter, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 6670.

¹¹⁶ Valdés, H.; Poyatos, M.; Peris, E. *Organometallics*. **2014**, 33, 394.

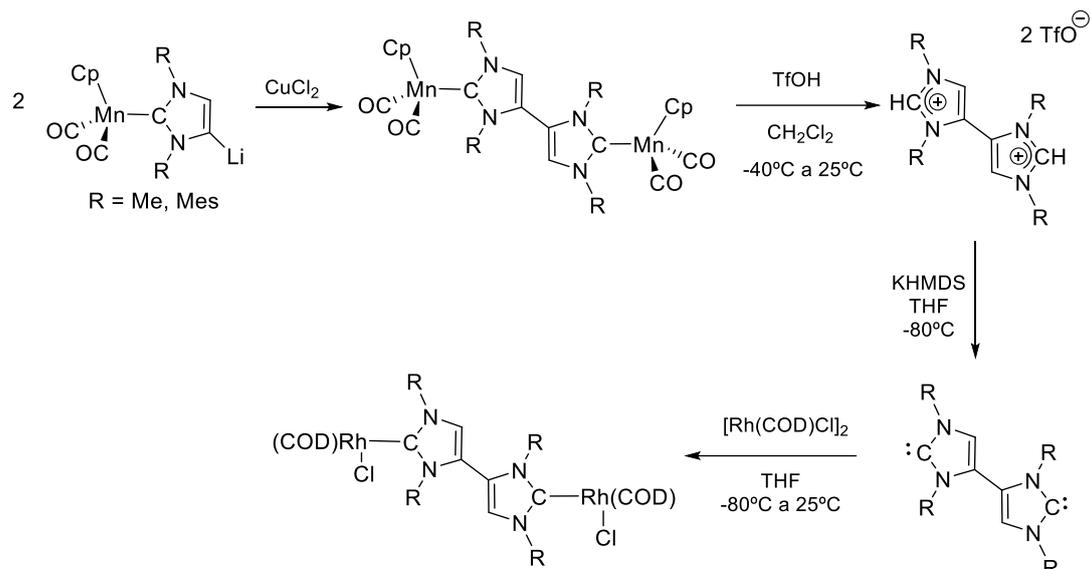


Esquema 45. Ligando NHC benzanulado y complejo bimetalico de rutenio.

NHCs dadores

Estos ejemplos son en realidad derivados bis(NHC), pero se han incluido en esta sección por ser ejemplos destacados de transformación de un NHC preformado. El enlace insaturado del NHC coordinado a través del carbono carbeno al fragmento $[\text{Mn}(\text{Cp})(\text{CO})_2]$ puede ser desprotonado para posteriormente, mediante el empleo de CuCl_2 , acoplarse dando lugar a un ligando ditópico unido a dos átomos de manganeso (Esquema 46).¹¹⁷ El fragmento metálico puede ser eliminado por tratamiento con TfOH , obteniéndose las sales bis-imidazolio correspondientes, que tras ser desprotonadas con KHMDS dan lugar a la formación del biscarbeno libre. Finalmente, la coordinación del biscarbeno a fragmentos de Rh da lugar al nuevo complejo bimetalico.¹¹⁷

¹¹⁷ Grineva, A. A.; Valyaev, D. A.; César, V.; Filippov, O. A.; Khrustalev, V. N.; Nefedov, S. E.; Lugan, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7986.



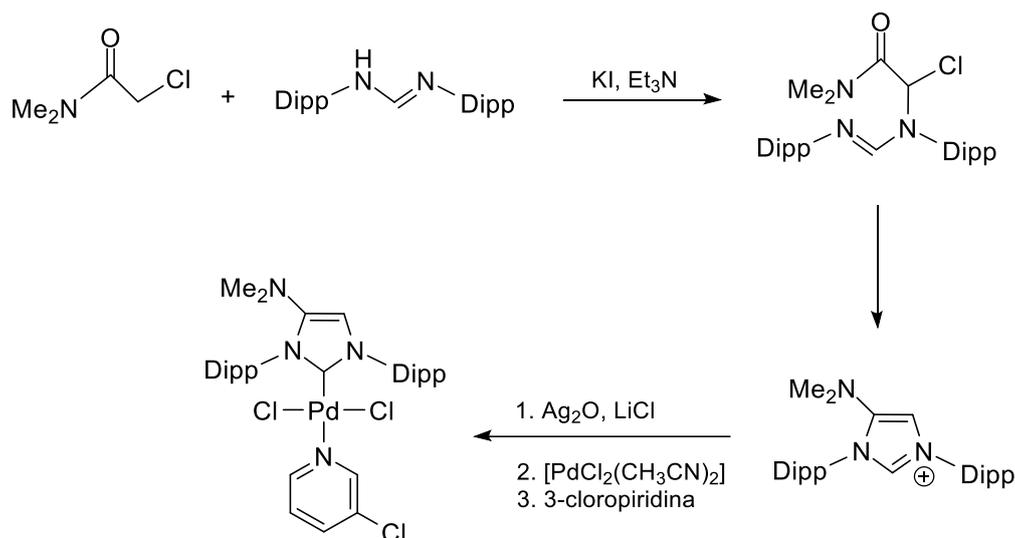
Esquema 46. Formación de complejos NHC dicarbenos ditópicos.

NHCs con aminas

Existen carbenos NHC funcionalizados con uno o dos grupos dialquilamino sobre el esqueleto carbonado, obtenidos mediante procesos de ciclación a partir de formamidinas (ver ejemplo representado en el Esquema 47).¹¹⁸ En general estos carbenos solo presentan tendencia a coordinarse a través del átomo de carbono carbeno, pero los grupos amino incrementan la capacidad electrón-dadora del átomo de carbono carbeno. En cambio, cuando el sustituyente sobre el esqueleto carbonado del NHC es una amina secundaria, se pueden producir especies bimetalicas por desprotonación de esta última y coordinación a través del átomo de nitrógeno y del carbono carbeno.¹¹⁹

¹¹⁸ (a) Huber, S. M.; Heinemann, F. W.; Audebert, P.; Weiss, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13078. (b) Zhang, Y.; César, V.; Storch, G.; Luga, N.; Lavigne, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6482.

¹¹⁹ (a) Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3055. (b) Danopoulos, A. A.; Braunstein, P.; Rezabal, E.; Frison, G. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3049.



Esquema 47. Generación de un NHC funcionalizado con grupos amino y su coordinación a paladio.

Complejos NHCs con fosfinas dadoras

Bertrand y colaboradores describieron la síntesis de 1,3-diarilimidazol-2-ilidenos sustituidos con un grupo fosfino (PPh_2) en la posición 4¹²⁰ y probaron su capacidad para ser empleados en la síntesis de complejos dimetálicos de metales de transición tales como Cu(I), Au(I) y Pd(II).¹²¹ Es de destacar por su rareza el descubrimiento en 2009 por Gates y colaboradores de una novedosa síntesis que consiste en la reacción de inserción de un fosfaalqueno en un enlace C-H de un NHC, para dar el correspondiente carbeno sustituido en la posición 4 con un grupo fosfino, lo que permitió la coordinación de dos equivalentes de AuCl, como se muestra en el Esquema 49.¹²² Este método se extendió a fosfaalquenos^{121a, 123} y complejos de Au y Pd.¹²⁴

Con posterioridad, fue desarrollado por nuestro grupo un ligando NHC con grupos dadores PPh_2 en las posiciones 4 y 5, y empleado también para la obtención de complejos heterodimetalicos (Esquema 48).¹²⁵ Como se muestra en el Esquema 48 la formación del ligando catión difosfinoimidazolio comienza con la desprotonación del átomo de carbono C2 del 1-metilimidazol y posterior adición de $\text{Ph}_2\text{P-Cl}$ dando lugar al imidazol con fosfina en posición 2 del anillo, el cual es metilado en el átomo de nitrógeno N3 generándose así el catión 2-fosfinoimidazolio. Este finalmente es tratado de manera consecutiva con dos equivalentes de

¹²⁰ Mendoza-Espinosa, D.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264.

¹²¹ (a) Bates, J. I.; Gates, D. P. *Organometallics*. **2012**, *31*, 4529. (b) Mendoza-Espinosa, D.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Chem. -Asian J.* **2011**, *6*, 1099.

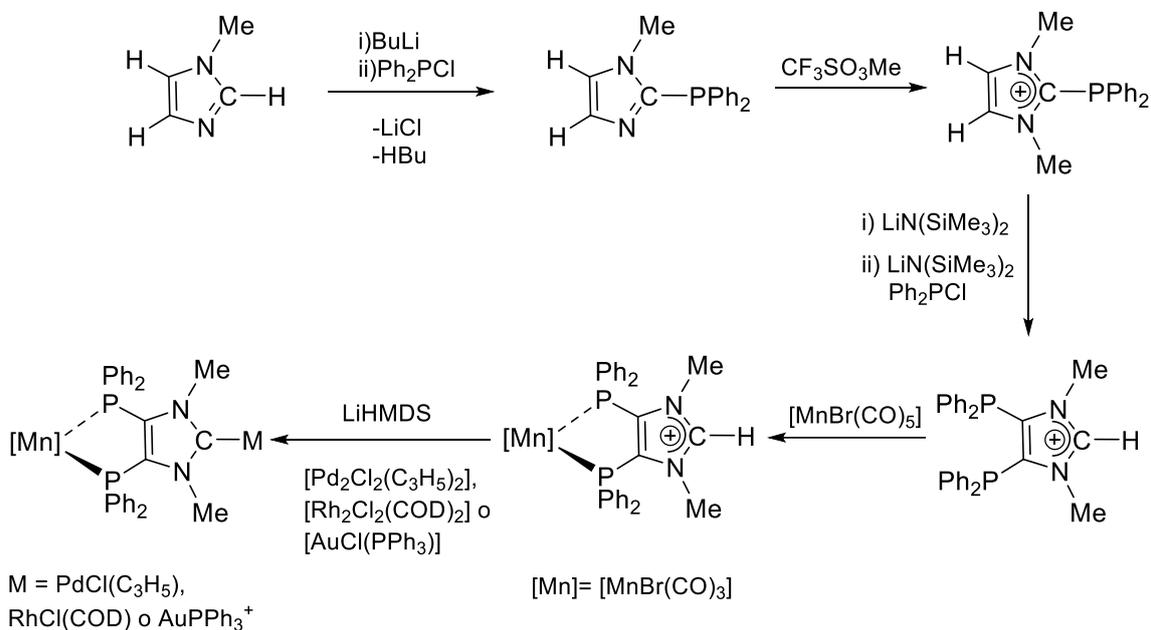
¹²² Bates, J. I.; Kennepohl, P.; Gates, D. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844.

¹²³ Majhi, P. K.; Chow, K. C. F.; Hsieh, T. H. H.; Bowes, E. G.; Schnakenburg, G.; Kennepohl, P.; Streubel R.; Gates, D. P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 998.

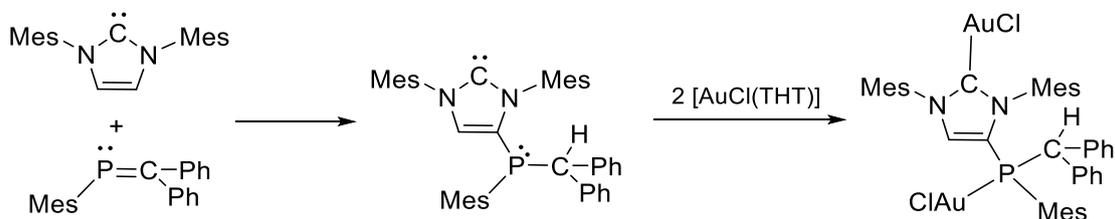
¹²⁴ Han, Z.; Bates, J. I.; Strehl, D.; Patrick, B. O.; Gates, D. P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5071.

¹²⁵ Ruiz, J.; Mesa, A. F. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 4485.

$\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ y Ph_2PCL . La capacidad coordinativa de esta sal de imidazolio permite la formación del complejo catiónico de Mn(I) que contiene imidazolio difosfina como ligando quelante. Dicho complejo, en presencia de un agente desprotonante, reacciona con una variedad de complejos metálicos generándose así diferentes complejos heterodimetálicos NHC-difosfina.



Esquema 48. Síntesis de un ligando NHC-difosfina y sus complejos metálicos.



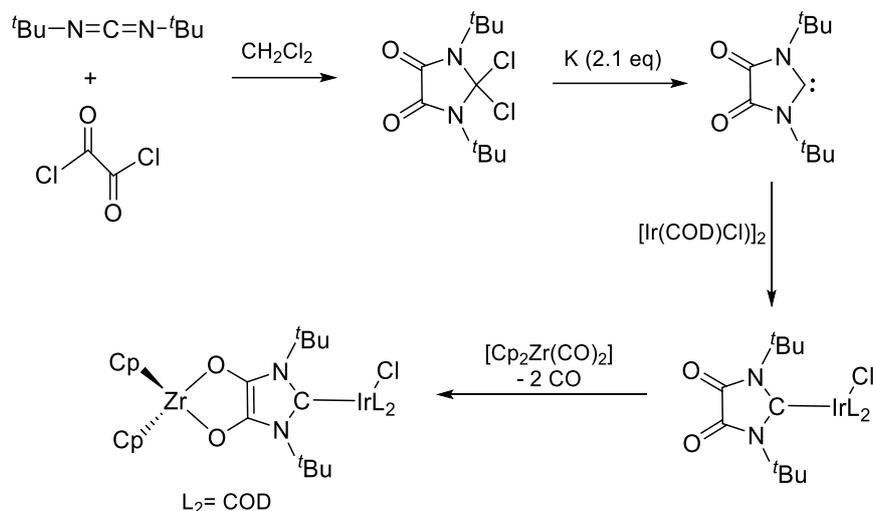
Esquema 49. Síntesis de un ligando fosfina-NHC y formación de un complejo bimetálico de Au(I).

NHCs con oxígeno dadores

Dentro de este apartado merece destacar la síntesis del ligando 1,3-bis(*N-tert*-butil)diamidocarbeno (DAC) mediante condensación de *N,N'*-di-*tert*-butilcarbodiimida con cloruro de oxalilo, y reducción de la dicloroimidazolina-4,5-diona generada con K en THF.¹²⁶ El ejemplo de síntesis de complejo heterobimetálico empleando este ligando que se recoge en el Esquema 50 comienza con la formación de un complejo iridio-diamidocarbeno por tratamiento

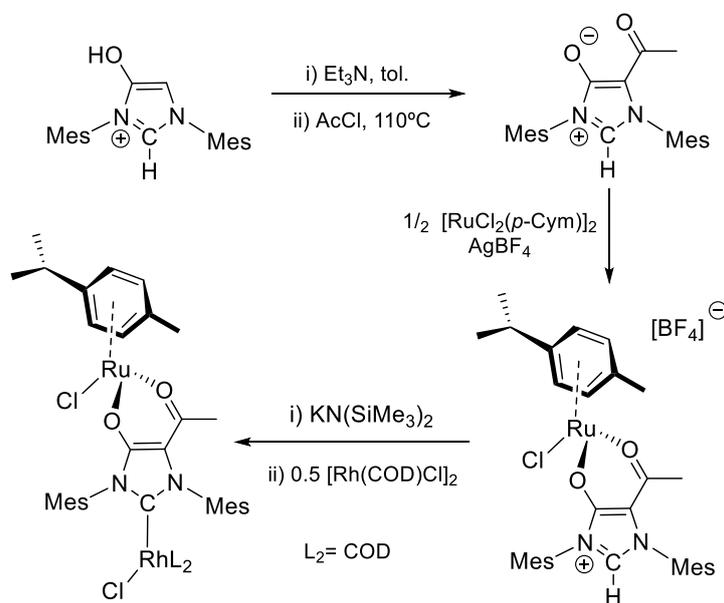
¹²⁶ Moerdyk, J. P.; Bielawski, C.W. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4551.

del ligando DAC con $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$. A continuación, este complejo se hace reaccionar con Zr^{II} para dar lugar a la formación de un NHC dialcóxido insaturado con un $\text{Zr}(\text{IV})$ coordinado.¹²⁷



Esquema 50. Síntesis de un NHC funcionalizado con grupos amido y formación de complejos metálicos.

La presencia de un fragmento acetilacetonato (acac) sobre el doble enlace C-C del NHC da lugar a un NHC bifuncional con un fragmento quelato oxígeno dador, además del típico carbeno dador.¹²⁸ En el Esquema 51 se recoge su síntesis, así como la formación secuencial de un complejo heterodimetálico de $\text{Ru}(\text{II})$ y $\text{Rh}(\text{I})$.



Esquema 51. Formación de complejos NHC-acac.

¹²⁷ Liberman-Martin, A. L.; Ziegler, M. S.; DiPasquale, A. G.; Bergman, R. G.; Tilley, T. D. *Polyhedron* **2016**, *116*, 111.

¹²⁸ (a) César, V.; Mallardo, V.; Nano, A.; Dahm, G.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S. *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 5271. (b) César, V.; Mallardo, V.; Nano, A.; DePeter, S. F.; Bastin, S.; Sourmia-Saquet, A.; Maise-Francois, A.; Lugan, N.; Bellemin-Lapponnaz, S. *ACS Omega* **2018**, *3*, 15582.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1 SÍNTESIS DE SALES DE METALAIMIDAZOLIO Y GENERACIÓN DE CARBENOS METALA-N-HETEROCÍCLICOS

Como ya se ha comentado, uno de los objetivos de la presente tesis doctoral es la generación de carbenos mangana-N-heterocíclicos (MnNHCs) y las sales de mangana-imidazolio precursoras ([MnNHC-H][X]). Para la obtención de estas sales precursoras se empleó un protocolo sintético ya descrito en trabajos anteriores de nuestro grupo,⁶² aunque con variaciones en algunas de sus etapas, que comienza con la formación de complejos con ligandos formamidina, los cuales generan por reacción de desprotonación los complejos formamidinato correspondientes. Mayoritariamente estos ligandos formamidinato experimentan un proceso de ciclación mediante ataque nucleofílico intramolecular a un ligando carbonilo coordinado, dando lugar a complejos mangana-N-heterocíclicos neutros que, tras una alquilación, generan las sales de mangana-imidazolio buscadas.

Ante la imposibilidad de aislar y caracterizar los carbenos mangana-N-heterocíclicos obtenidos por desprotonación de las sales de mangana-imidazolio, se desarrolló un método para captarlos por reacción con ciclo-octaazufre, generándose como producto de dicha reacción los pertinentes derivados tiona. Adicionalmente, fue estudiada la reactividad de estas tionas frente a electrófilos como triflato de metilo y la molécula de I₂.

2.1.1 Síntesis de sales de metalaimidazolio

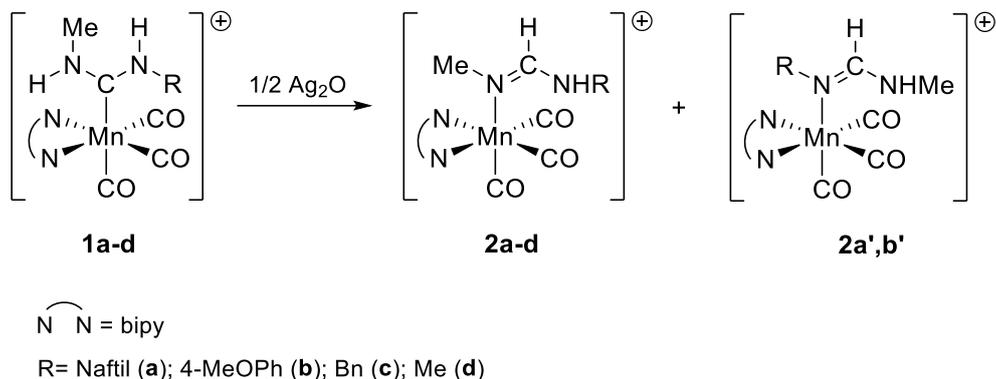
Formación de complejos catiónicos de Mn(I) con ligandos formamidina

La generación de complejos formamidinato de Mn(I) comienza con la preparación de los complejos tipo formamidina precursores correspondientes. Esto se consigue a través de dos rutas sintéticas diferentes.

Los complejos *N*-Aрил-*N'*-alquil-formamidina de fórmula *fac*-[Mn(MeN=C(H)-NHR)(bipy)(CO)₃]⁺ (**2a**, R = 2-naftil; **2b**, R = 4-metoxifenil; contranión ClO₄⁻) y *fac*-[Mn(RN=C(H)NHMe)(bipy)(CO)₃]⁺ (**2a'**, R = 2-naftil; **2b'**, R = 4-metoxifenil; contranión ClO₄⁻), así como los complejos *N-N'*-dialquilformamidina de fórmula *fac*-[Mn(MeN=C(H)-NHR)(bipy)(CO)₃]⁺ (**2c**, R = bencil; **2d** = metil; contranión ClO₄⁻ y CF₃SO₃⁻, respectivamente) ya habían sido preparados en nuestro grupo de investigación. Su síntesis consiste en la tautomerización inducida por Ag₂O, que actúa como catalizador, de los correspondientes complejos diaminocarbeno (Esquema 52).¹²⁹ Como se puede observar, para el caso de **2a** y **2b**

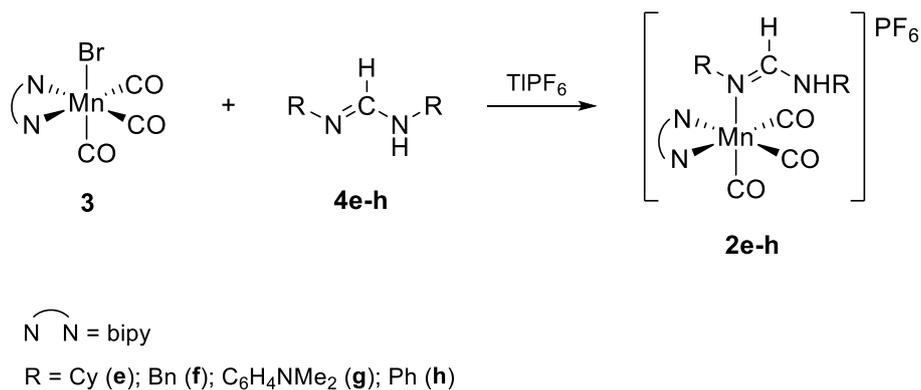
¹²⁹ Ruiz, J.; Sol, D.; Mateo, M. A.; Vivanco, M. *Dalton Trans.* **2018**, 47, 6279.

se obtienen también sus correspondientes isómeros **2a'** y **2b'** con el grupo NR coordinado a manganeso, en lugar del NMe, si bien en un porcentaje menor (20% y 40%, respectivamente).



Esquema 52. Tautomerización de ligandos diaminocarbenos acíclicos a formamidinas coordinadas a Mn(I) inducida por Ag₂O.

Este procedimiento experimental no es válido para la síntesis de complejos *N-N'*-dialquilformamidina y *N-N'*-diarilformamidina de fórmula *fac*-[Mn(RN=C(H)NHR)(bipy)(CO)₃]⁺ (**2e**, R = ciclohexil; **2f**, R = bencil; **2g**, R = 4-dimetilaminofenil, **2h**, R = fenil) ya que no existen los complejos diaminocarbene correspondientes. En estos casos se preparan por reacción de *fac*-[MnBr(bipy)(CO)₃] con la formamidina apropiada en presencia de un extractor de bromuro como es el TlPF₆ (Esquema 53). Es destacable la diferencia de tiempos de reacción en función de la naturaleza del grupo R, si es alquílico (**2e** y **2f**) la reacción tarda entre 60 y 90 minutos en llegar a su fin, mientras que si es arílico (**2g** y **2h**) en un tiempo de 15 a 30 minutos se obtiene el complejo deseado.



Esquema 53. Síntesis de complejos formamidina de Mn(I) por reacción de *fac*-[MnBr(bipy)(CO)₃] con la correspondiente formamidina libre.

Las reacciones de obtención de los complejos formamidina **2e-h** fueron monitorizadas por espectroscopía infrarroja. Las frecuencias de las bandas de tensión de CO de los ligandos

carbonilo de los complejos **2e-h** (Tabla 1) no presentan una variación sustancial respecto a los complejos formamidina **2a-d** conocidos (Tabla 2).

Tabla 1. Datos de IR de los compuesto **2e-h**.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$
2e (R = Cy)	2036 (mf), 1949 (f), 1933 (h)
2f (R = Bn)	2037 (mf), 1949 (f), 1935 (h)
2g (R = C ₆ H ₄ NMe ₂)	2035 (mf), 1946 (f), 1935 (f)
2h (R = Ph)	2039 (mf), 1955 (f), 1932 (f)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹.

Tabla 2. Datos de IR de los compuestos **2a-d** y **2a',b'**.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$
2a y 2a' (R = Naftil)	2036 (mf), 1946 (f), 1935 (f)
2b y 2b' (R = 4-MeOPh)	2036 (mf), 1946 (f), 1938 (h)
2c (R = Bn)	2036 (mf), 1943 (f), 1937 (h)
2d (R = Me)	2037 (mf), 1947 (f), 1935 (f)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹.

Cuando R es un grupo aromático, **2g** (R = 4-dimetilaminofenil) y **2h** (R = fenil), en el espectro de ¹H RMN (Tabla 3) se observa la señal del grupo N-H a frecuencias superiores a 6 ppm, en concreto 6.69 y 6.50 ppm respectivamente, mientras que en **2e** (R = ciclohexil), cuyo sustituyente R es un grupo alquílico, la señal aparece a campos más altos, concretamente a 4.79 ppm. Este hecho es debido al mayor carácter electroatractor de los grupos aromáticos frente al grupo alquílico ciclohexilo. De este espectro también se puede deducir el acoplamiento existente entre los protones de los restos N-H y NCHN, con una constante de acoplamiento de 11.3 Hz en el caso de **2h**. Todos estos valores están en sintonía con los obtenidos para **2a-d** y **2a',b'**.¹²⁹

Tabla 3. Datos de RMN seleccionados para los complejos formamidina **2e**, **2g** y **2h**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
2e (R = Cy)	7.29 (d, $^3J(\text{H,H}) = 13.0$ Hz, 1H, =CH), 4.79 (m, 1H, NH)	159.5 (s, =CH)
2g (R = C ₆ H ₄ NMe ₂)	7.50 (s, 1H, =CH), 6.69 (a, 1H, NH)	220.3 (s, CO), 218.0 (s, CO), 155.4 (s, =CH)
2h (R = Ph)	7.75 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.3$ Hz, 1H, =CH), 6.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.3$ Hz, 1H, NH)	219.9 (s, CO), 218.0 (s, CO), 153.8 (s, =CH)

^[a] CD₂Cl₂, ppm.

Cabe destacar también que en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **2e** se pueden ver las señales correspondientes a otra especie en pequeña proporción, que pudiera corresponder a un posible isómero. En la Figura 7 se recoge la zona del espectro de RMN de ^1H correspondiente a las señales del ligando 2,2'-bipiridina (ver Parte Experimental para la notación de los átomo de hidrógeno) y el grupo =CH donde se observa con claridad la existencia, en disolución, de dos complejos diferentes. La realización de diferentes medidas de RMN permitió determinar que la proporción relativa de los complejos es reproducible.

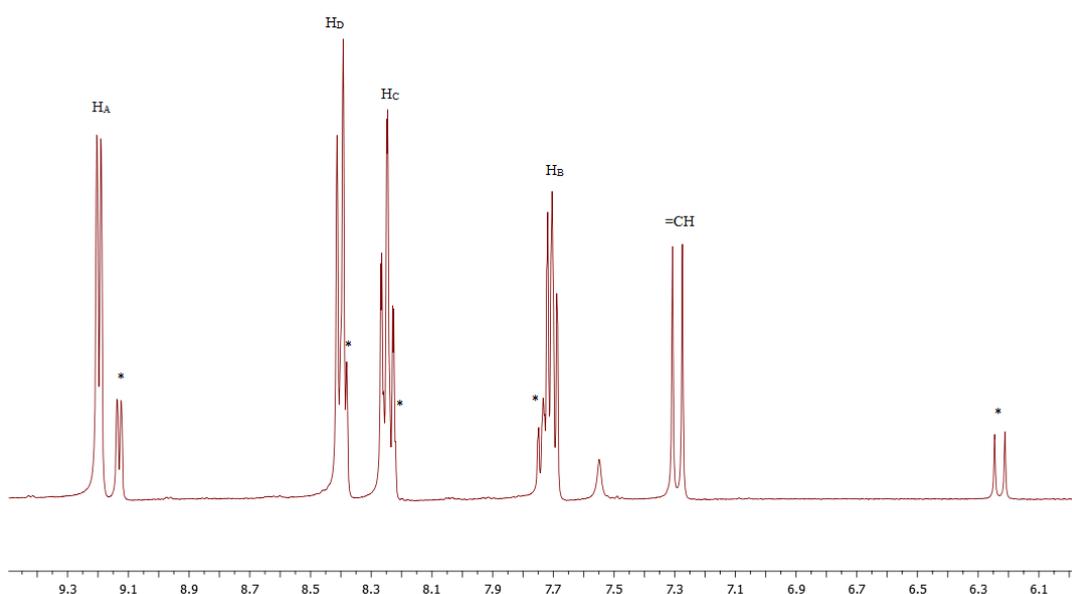


Figura 7. Espectro de ^1H RMN del compuesto **2e** en CD₂Cl₂.

Una posible explicación a este fenómeno puede tener su origen en el carácter de enlace múltiple de los dos enlaces CN del ligando formamidina, impidiendo la libertad de giro alrededor de los mismos. Esto posibilitaría la existencia de varios isómeros dependiendo de la disposición relativa de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno (entendiendo en un sentido amplio el propio fragmento metálico [Mn] como un sustituyente), como se muestra en la Figura 8.

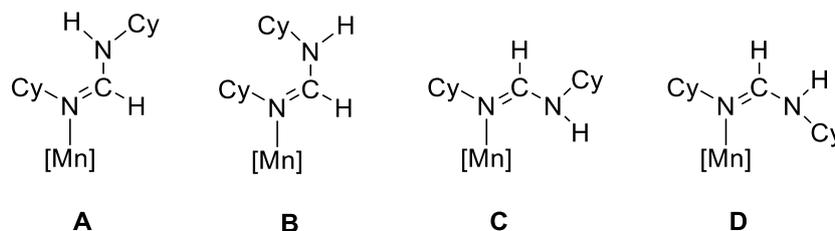


Figura 8. Posibles isómeros del complejo formamidina **2e**.

De entre ellos, el isómero **A** parece el más probable por minimizar las repulsiones entre los grupos ciclohexilo, así como del resto NHCy con el fragmento metálico. De hecho, se ha llevado a cabo la determinación estructural por difracción de rayos X de un derivado similar a **2a**, pero con R = Ph, y coincide con el isómero **A** que proponemos.¹³⁰ Para el isómero minoritario que aparece en el espectro podríamos descartar **D** por el fuerte impedimento estérico del grupo Cy de la unidad NHCy respecto al fragmento metálico. Quedarían como alternativas **B** y **C**, la primera con los voluminosos grupos ciclohexilo próximos entre sí, y la segunda con el fragmento NHCy cercano al resto de los ligandos en torno al manganeso. De momento no disponemos de datos suficientes que nos permitan decantarnos de forma definitiva sobre una de estas dos opciones, si bien la similitud encontrada en el valor de $^3J_{\text{H,H}}$ entre los hidrógenos C-H y N-H en ambos isómeros nos hace pensar que puedan tener la misma disposición relativa *trans*, y por tanto que sea **C** el isómero minoritario presente en la mezcla.

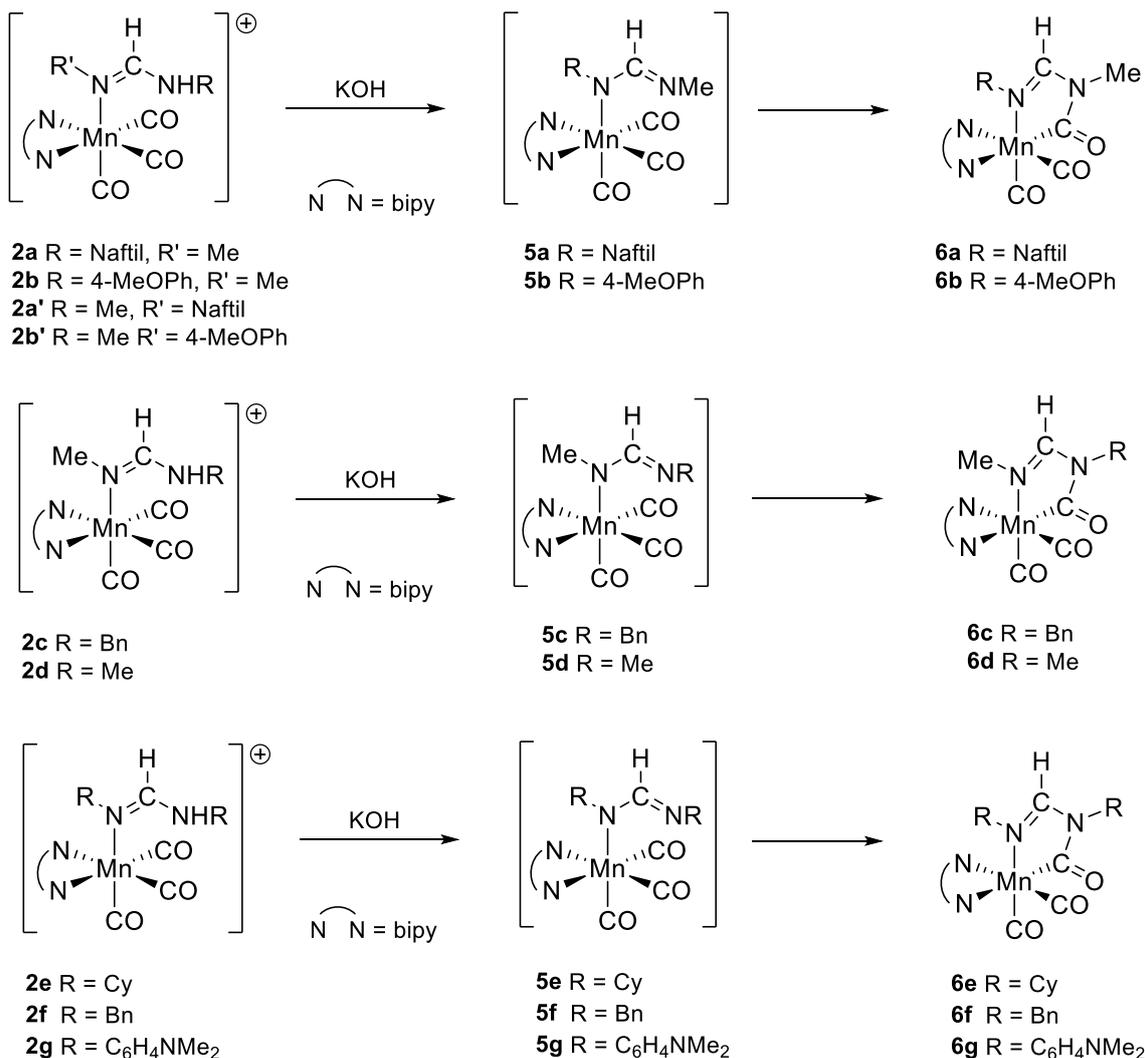
Formación de complejos mangana-N-heterocíclicos neutros

Los complejos catiónicos de tipo formamidina **2a-g** descritos forman sus correspondientes derivados formamidinato **5a-g** por desprotonación con KOH del resto N-H que poseen.

Estos complejos formamidinato (**5a-g**) son intermedios de reacción no aislados debido a que, el carácter altamente básico de los grupos *N*-arilo o *N*-alquino terminales no coordinados al

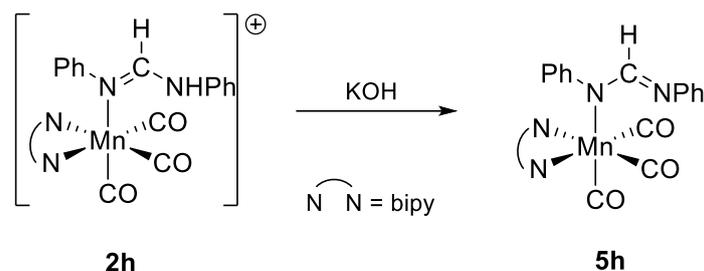
¹³⁰ García Rodríguez, Lucía. *Carbenos metala-N-heterocíclicos: Aportaciones a un nuevo concepto en Química Organometálica*. Tesis doctoral, 2015. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo.

Mn(I), propicia la ciclación inmediata por ataque nucleófilo del N sobre el ligando carbonilo adyacente. Se forman así los compuesto metalaciclo de cinco eslabones **6a-g** (Esquema 54), los cuales presentan un residuo carbamilo. Curiosamente, aunque los compuestos **2a** y **2b** son aislados como una mezcla de isómeros (**2a**, **2b** y **2a'**, **2b'**), debido a que la posibilidad de coordinación por el grupo NMe o NR da lugar a dos tautómeros formamidina, solo se obtiene un isómero de **6a** y **6b**. El complejo **6d** ya ha sido descrito previamente en nuestro grupo,⁶² por lo que el análisis de sus datos espectrocópicos se omitirá.



Esquema 54. Formación de los complejos neutros *cis*-dicarbonilo **6a-g**.

Un cambio en las propiedades electrónicas de la formamidina, en concreto el carácter ligeramente menos dador del grupo *N*-fenilo, impide la ciclación del complejo formamidinato. Aislándose en este caso, como especie estable, el complejo neutro **5h** que tiene un ligando formamidinato monodentado.



Esquema 55. Formación del complejo neutro *fac*-*N,N'*-difenilformamidinato **5h**.

El seguimiento de las reacciones se hizo mediante espectroscopía IR (Tabla 4) observándose en los complejos tipo **6** la desaparición de las bandas de tensión CO de los derivados *fac*-tricarbonilo de partida y la presentación única de dos bandas típicas de complejos *cis*-dicarbonilo. Estos datos permiten confirmar el proceso de ciclación que llevan a cabo los complejos intermedios tipo formamidinato. Sin embargo, el espectro de IR del complejo **5h** contiene tres bandas de tensión CO correspondientes a un complejo *fac*-tricarbonilo, pero con frecuencias más bajas que su precursor **2h**, lo cual concuerda con la formación de un complejo formamidinato monodentado.

Tabla 4. Datos de IR de los compuestos tipo **6** y **5h**.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$
6a	1913 (mf), 1837 (f)
6b	1911 (mf), 1835 (f)
6c	1909 (mf), 1833 (f)
6e	1907 (mf), 1831 (f)
6f	1912(mf), 1836(f)
6g	1912 (mf), 1836 (f)
5h	2017 (mf), 1928 (mf), 1906 (mf)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹.

En el espectro de RMN de ¹H, el complejo formamidinato monodentado **5h** mantiene la señal correspondiente al grupo N₂CH (7.72 ppm) prácticamente a la misma frecuencia que su precursor **2h** (7.75ppm), mientras que en los complejos metalacíclicos esta señal se desplaza a campos más bajos respecto a los complejos formamidina precursores (Tabla 5). En cambio, en el espectro de ¹³C{¹H} de RMN de **5h** la señal del carbono N₂CH aparece a 161.1 ppm, mientras que en los complejos metalacíclicos la señal está ligeramente desplazada a campos más altos.

Los complejos tipo **6** presentan un proceso dinámico en disolución, dependiente de la temperatura y de la naturaleza de los sustituyentes de los átomos de nitrógeno del metalaciclo, que probablemente implique la apertura y el cierre del heterociclo a través del puente NR sobre dos ligandos carbonilo adyacentes. El análisis de los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de estos complejos a diferentes temperaturas fue clave para dar luz sobre este proceso dinámico.

Así, para el complejo **6g**, que contienen un fragmento *N,N'*-diarilformamidino, los protones aromáticos del ligando biperidina son equivalentes, como demuestra la presencia de solo cuatro grupos de señales en el espectro de RMN de ^1H a temperatura ambiente. Probablemente este comportamiento es debido a la transferencia reversible del grupo N-arilo del fragmento carbamoilo al ligando carbonilo vecino, pasando a través de un intermedio formamidinato monodentado que aporta equivalencia a las dos mitades del ligando biperidina. En este ejemplo, el proceso dinámico no se consigue parar al bajar la temperatura (-80°C).

En el caso de los *N*-aril-*N'*-alquil derivados **6a** y **6b**, también se observa en el espectro de ^1H de RMN a temperatura ambiente la equivalencia de los átomos de hidrógeno de la biperidina, pero al realizar el espectro a -80°C , se desdoblan en parte estas señales indicando así que el proceso dinámico se ha parado (Figura 9). El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ está también en concordancia con esta observación, ya que a temperatura ambiente hay una señal a 226 ppm que corresponde al grupo carbonilo en posición axial, mientras que a baja temperatura (-80°C) están presentes las señales correspondientes a dos ligandos carbonilo inequivalentes (225 y 226 ppm) además de la señal del grupo carbamoilo (247 ppm) (Figura 10).

Adicionalmente, este proceso dinámico podría explicar la obtención de un solo isómero en los complejos **6a** y **6b**, y no dos como cabía esperar al partir de una mezcla isomérica de complejos formamidina (**2a**, **2b** y **2a'**, **2b'**). La apertura del heterociclo por el puente NR (**2a** R = naftil; **2b** R = 4-metoxifenil) podría facilitar el cambio de coordinación NMe/NAr al centro metálico y con ello la obtención del isómero termodinámicamente más estable.

Finalmente, el espectro de ^1H RMN del *N,N'*-dialquil derivado **6e** (R = ciclohexil) presenta señales diferentes para los átomos de hidrógeno del ligando biperidina incluso a temperatura ambiente, lo que indica una alta estabilidad de este metalaciclo. En aparente contradicción con este resultado, los derivados *N,N'*-dialquil **6c** y **6f** presentan un proceso dinámico análogo al observado en los *N*-aril-*N'*-alquil derivados.

La formación del complejo formamidinato monodentado **5h** y la dependencia del sustituyente en el comportamiento dinámico de los complejos tipo **6** parece estar relacionado con la basicidad del ligando formamidinato, que se incrementa en el orden *N-N'*-difeníl < *N-N'*-bis(4-dimetilaminofenil) < *N*-aril-*N'*-alquil < *N-N'*-dialquil.

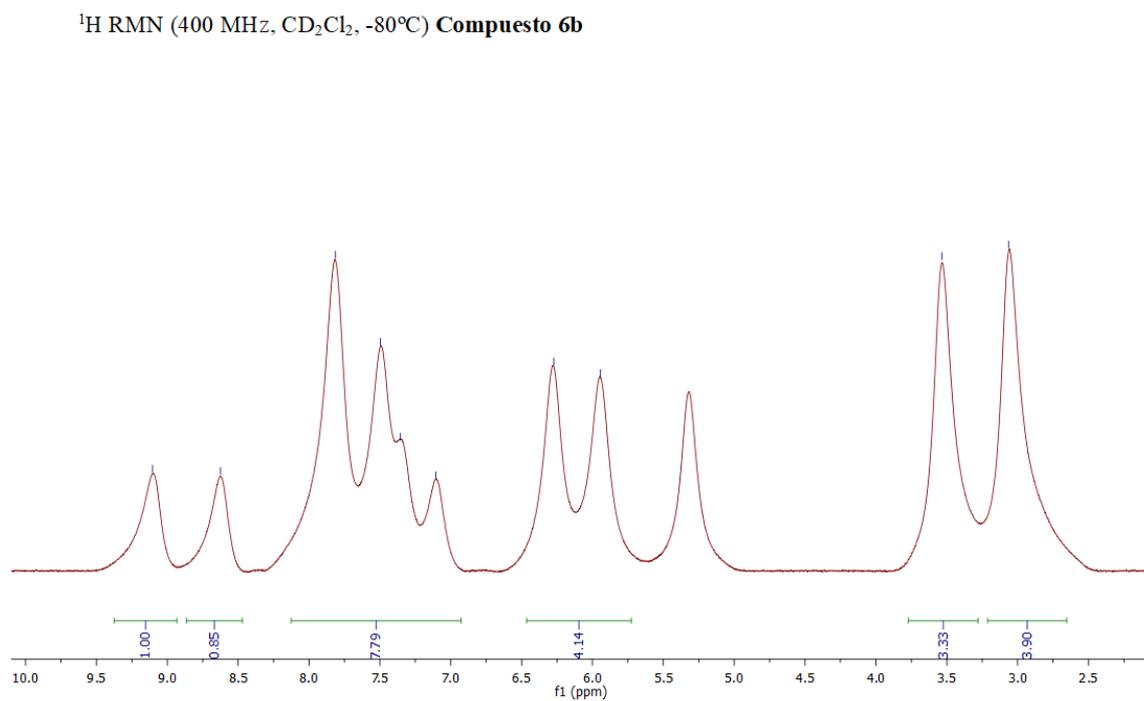
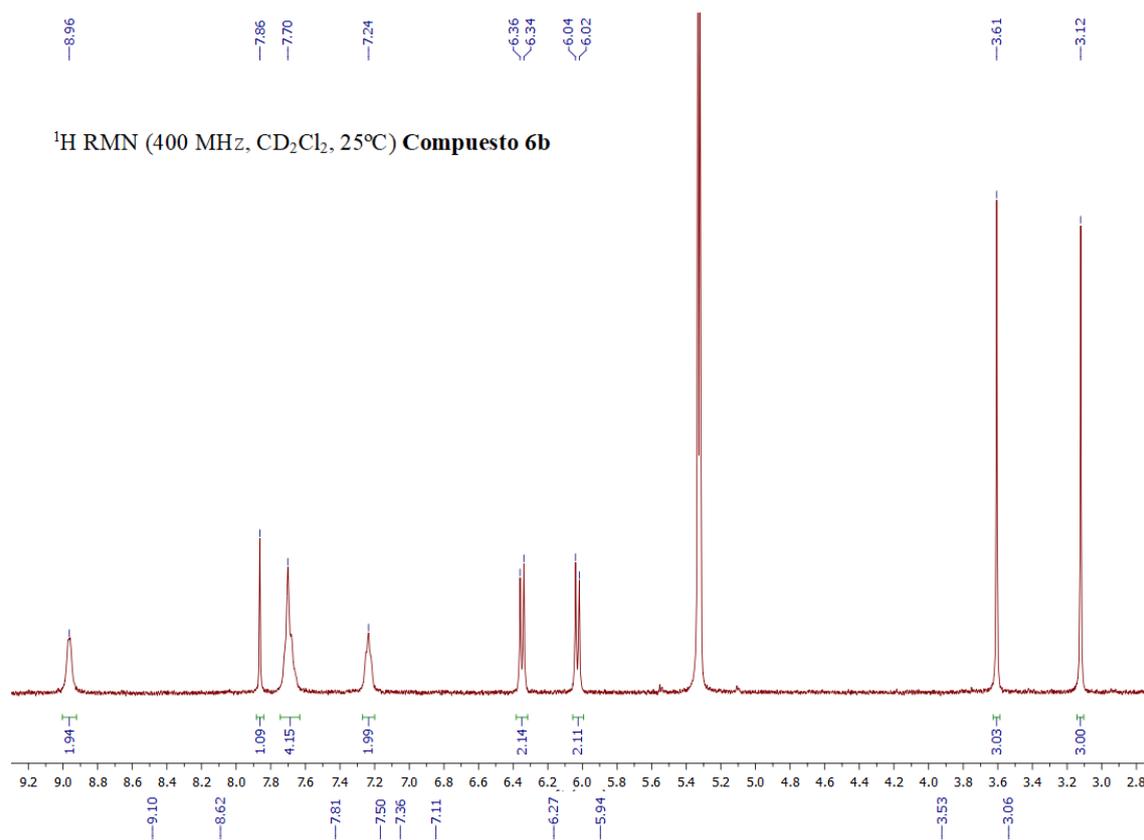


Figura 9. Espectros de ^1H RMN del complejo **6b** a 25 °C y -80°C en CD_2Cl_2 .

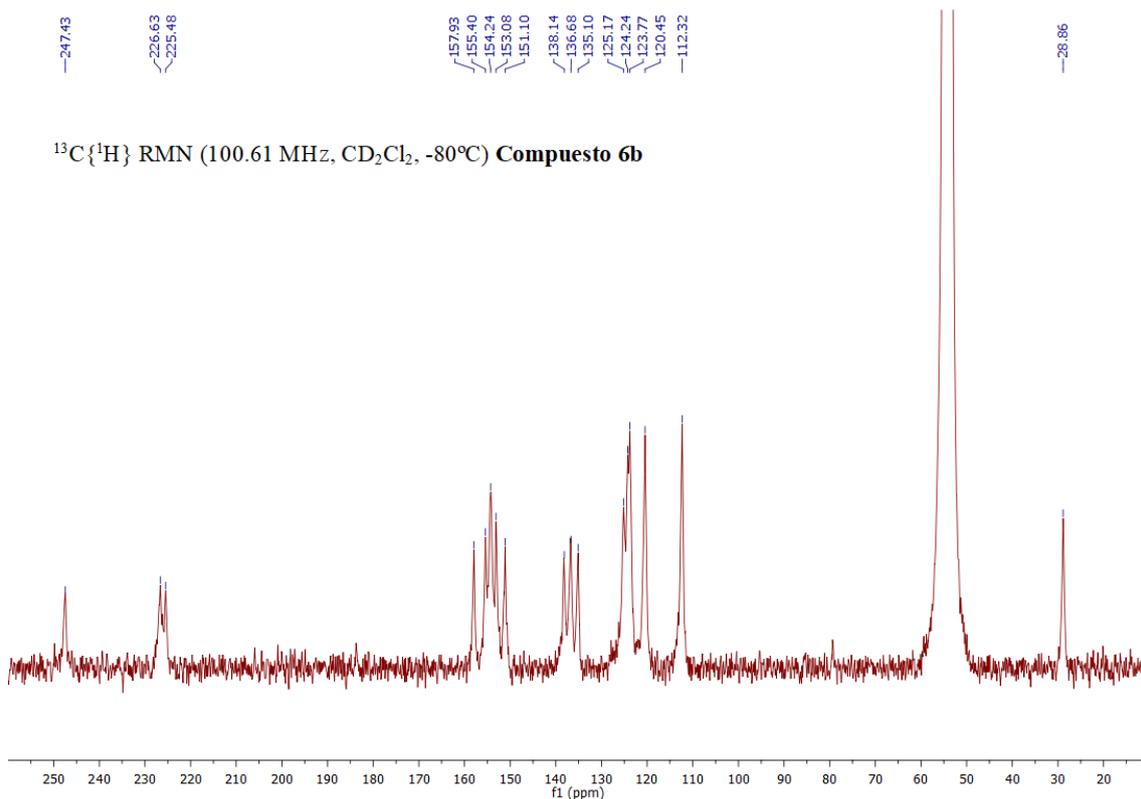


Figura 10. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **6b** a -80°C en CD_2Cl_2 .

Tabla 5. Datos de RMN seleccionados para los complejos tipo **6** y **5h**.

Compuesto	T ($^\circ\text{C}$)	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
6a	25	9.01 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.2$ Hz, 2H, H_A bipy), 8.00 (s, 1H, N_2CH)	226.7 (s, CO), 159.0 (s, N_2CH)
	-80	9.19 (a, 1H, H_A bipy), 8.66 (a, 1H, H_A bipy), 7.95-7.08 (m, 12H, N_2CH , H_D bipy, H_C bipy, Naftil y H_B bipy)	247.6 (s, NCO), 226.4 (s, CO), 225.4 (s, CO), 158.4 (s, N_2CH)
6b	25	8.96 (a, 2H, H_A bipy), 7.86 (s, 1H, N_2CH)	
	-80	9.11 (a, 1H, H_A bipy), 8.62 (a, 1H, H_A bipy), 7.81-7.11 (m, 7H, N_2CH , H_D bipy, H_C bipy y H_B bipy)	247.4 (s, NCO), 226.6 (s, CO), 225.5 (s, CO), 157.9 (s, N_2CH)
6c	25	7.84-7.79 (m, 3H, H_C bipy y N_2CH)	
	-80	9.28 (a, 1H, H_A bipy), 8.46 (a, 1H, H_A bipy), 7.80 (m, 3H, H_C bipy y N_2CH)	245.9 (s, NCO), 226.0 (s, CO), 225.5 (s, CO), 157.6 (s, N_2CH)

6e	25	9.37 (a, 1H, H _A bipy), 8.71(a, 1H, H _A bipy), 7.83-7.78 (m, 3H, H _C bipy y N ₂ CH)	245.4 (s, NCO), 228.1 (s, CO), 225.2 (s, CO), 153.8 (s, N ₂ CH)
6f	25	8.75 (a, 2H, H _A bipy), 8.07 (s, 1H, N ₂ CH)	
	-40	8.78 (a, 1H, H _A bipy), 8.43 (a, 1H, H _A bipy), 8.09 (a, 1H, N ₂ CH)	245.3 (s, NCO), 225.8 (s, CO), 159.7 (s, N ₂ CH)
6g	25	9.09 (d, ³ J(H,H) = 4.9 Hz, 2H, H _A bipy), 7.91 (s, 1H, N ₂ CH)	
	-80	8.92(a, 2H, H _A bipy), 7.88- 6.68 (m, 11H, N ₂ CH, H _D bipy, H _C bipy, H _B bipy y C ₆ H ₄)	226.3 (s, CO), 157.0 (s, N ₂ CH)
5h	25	9.17 (d, ³ J(H,H) = 4.3 Hz, 2H, H _A bipy), 7.72 (s, 1H, N ₂ CH)	223.7 (s, CO), 219.7 (s, CO), 161.1 (s, N ₂ CH)

^[a] CD₂Cl₂, ppm.

El estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto **5h** muestra, como ya se había intuido por los datos obtenidos por espectrometría IR y RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, el ligando formamidinato monodentado enlazado al manganeso (Figura 11). Los cristales rojos objeto de estudio fueron obtenidos por lenta difusión de dietil éter y hexano en una disolución de **5h** en CH₂Cl₂.

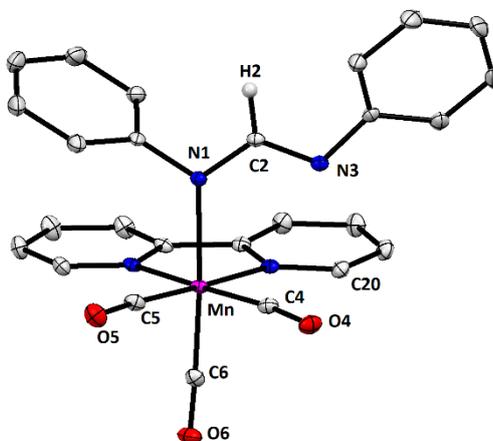


Figura 11. Estructura del compuesto **5h** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, a excepción de H2, se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 6. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **5h**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Mn-N1	2.0861(19)	Mn-N1-C2	124.9(1)
N1-C2	1.337(3)	N1-C2-N3	125.2(2)
C2-N3	1.300(3)	C4-Mn-N1	95.9(2)
N3-C4	2.940(3)		
N3-C20	2.958(3)		

Los valores para las distancias de enlace N1-C2 (1.337(3) Å) y N3-C2 (1.300(3) Å) son similares e indican la existencia de un enlace intermedio entre simple y doble. Merece destacarse que el fragmento N3-Ph no coordinado está orientado hacia el plano ecuatorial del octaedro de coordinación que contiene al ligando biperidina. De hecho, la distancia desde el átomo de nitrógeno N3 al átomo de carbono C4, perteneciente a un ligando carbonilo ecuatorial, de 2.940 Å parece indicar la existencia de una interacción no covalente muy débil entre el fragmento NPh libre del formamidinato y el ligando carbonilo, que precedería a la formación del enlace N-C covalente existente en el grupo carbamilo de los complejos tipo **6**. Esta diferencia de interacción se estudió en profundidad en los cálculos DFT que se comentarán más adelante.

En las Figura 12 y Figura 13 se muestra la estructura cristalina de los complejos **6c** y **6g** resultado del estudio de difracción de rayos X de cristales negros de los mismos, obtenidos en ambos casos por lenta difusión de hexano en una disolución de CH₂Cl₂ del complejo.

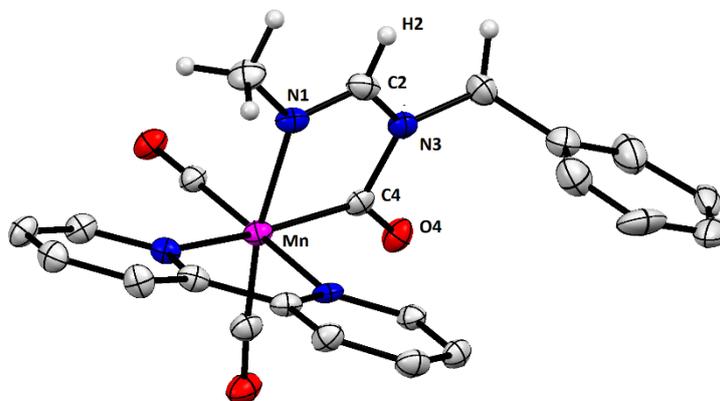


Figura 12. Estructura del compuesto **6c** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno del ligando biperidina y el grupo fenilo han sido omitidos por claridad.

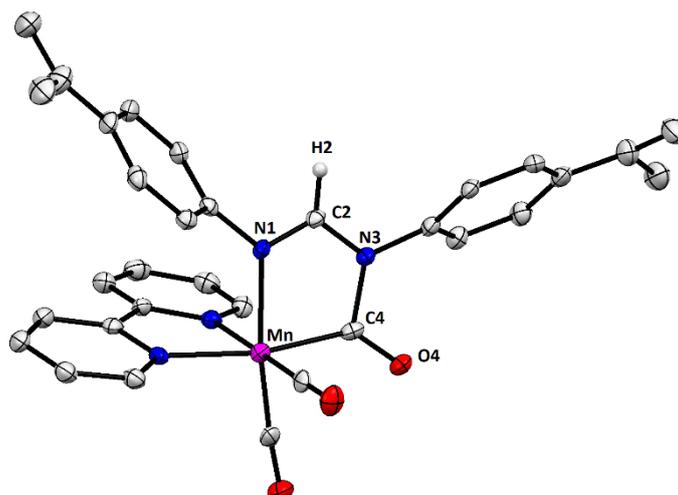


Figura 13. Estructura del compuesto **6g** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno, excepto H2, han sido omitidos para una mejor claridad

Tabla 7. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para los compuestos **6c** y **6g**.

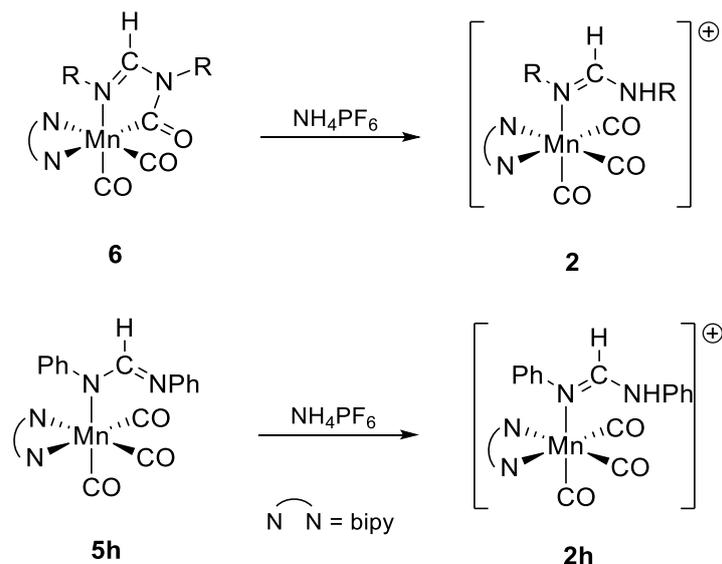
Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace (°)		
	6c	6g		6c	6g
Mn-N1	2.043(5)	2.054(6)	Mn-N1-C2	113.5(5)	112.9(5)
N1-C2	1.289(8)	1.284(9)	N1-C2-N3	118.7(5)	120.5(7)
C2-N3	1.333(8)	1.349(9)	C2-N3-C4	115.3(5)	113.5(6)
N3-C4	1.454(7)	1.482(9)	N3-C4-Mn	111.8(4)	111.7(5)
C4-Mn	1.950(7)	1.961(8)	C4-Mn-N1	80.5(2)	81.0(3)
C4-O4	1.247(7)	1.233(8)			

Dichas estructuras confirman la formación de un nuevo metalaciclo, siendo las distancias N3-C4 típicas de un enlace simple (1.454(7) y 1.482(9) Å para **6c** y **6g** respectivamente). Hay una pequeña diferencia entre las distancias de enlace C2-N1 (1.289(8) y 1.284(9) Å) y C2-N3 (1.333(8) y 1.349(9) Å) del fragmento formamidino, pero todavía indican, junto con la geometría plana en torno a los átomos N1 y N3, la existencia de deslocalización electrónica π en el esqueleto N1-C2-N3.

El anillo metalacíclico es plano y los ángulos N1-C2-N3 (118.7(5) y 120.5(7)°) corresponden a una hibridación sp^2 del átomo de carbono casi perfecta. Por otra parte, los

ángulos de enlace N1-Mn-C4 (80.5(2) y 81.0(3)°) presentan valores menores a los de un ciclo de cinco eslabones perfecto (108°), debido al mayor volumen del Mn respecto a un átomo de carbono o nitrógeno, y si los comparamos con el valor del mismo ángulo en **5h** (95.9(2)°) reflejan la tensión generada en el metalacido.

El tratamiento de los compuestos **6** y **5h** con un ácido, regenera de manera inmediata los complejos formamidina catiónicos tipo **2** (Esquema 56), demostrando que la formación de los complejos formamidina y metalacíclico es totalmente reversible.



Esquema 56. Regeneración de los complejos catiónico tipo **2** por protonación de los compuestos **6** y **5h** con un ácido.

Cálculos teóricos en complejos formamidinato de Mn(I)

Dado que del estudio de difracción de rayos X del complejo formamidinato **5h** se pudo determinar la existencia de una interacción no covalente muy débil entre los átomos N3 y C4, que parece preceder a la formación de un enlace C-N covalente real en los complejos metalacíclicos **6a-g**, se procedió a realizar cálculos DFT para intentar obtener información sobre la naturaleza de esta interacción.

En concreto, el punto de partida para estos cálculos fueron los datos estructurales obtenidos en el estudio de difracción de rayos X de monocristal de los complejos **5h** y **6g**.

Las estructuras que se representan en la Figura 14 fueron obtenidas por aplicación de la aproximación QTAIM a los compuestos **5h** y **6g**.¹³¹ En ellas se muestra, junto con los átomos

¹³¹ (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1990. (b) Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules: An Introduction*; Prentice Hall, Upple Saddle River, New Jersey, 2000. (c) Matta, C. F.; Boyd, R. J., Eds. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007. (d) Gatti, C.;

correspondientes a estos complejos, todos los puntos críticos de enlace (bcp's) y puntos críticos de anillo (rcp's), así como las líneas de enlace (bp's) que conectan átomos enlazados a través de los correspondientes bcp's.

Resulta interesante que en la geometría experimental del complejo **5h** (Figura 14a) se han encontrado bcp's y bpc's entre el átomo N3 y los átomos C4 y C20 (este último correspondiente al ligando bipyridina), mientras que para la geometría teóricamente optimizada de este complejo se observa la estructura metalacíclica (Figura 14b), es decir la misma que para el complejo **6g** (Figura 14c,d). Es también de interés que las grandes curvaturas vistas en los bp's de N3-C4 y N3-C20 están cerca de átomos de carbono en la Figura 14a, mientras que en las cuatro figuras todos los otros bp's son casi líneas rectas, lo que significa que las longitudes de las líneas de enlace y las distancias interatómicas son aproximadamente iguales para estos últimos, pero bastante diferentes para el primero.

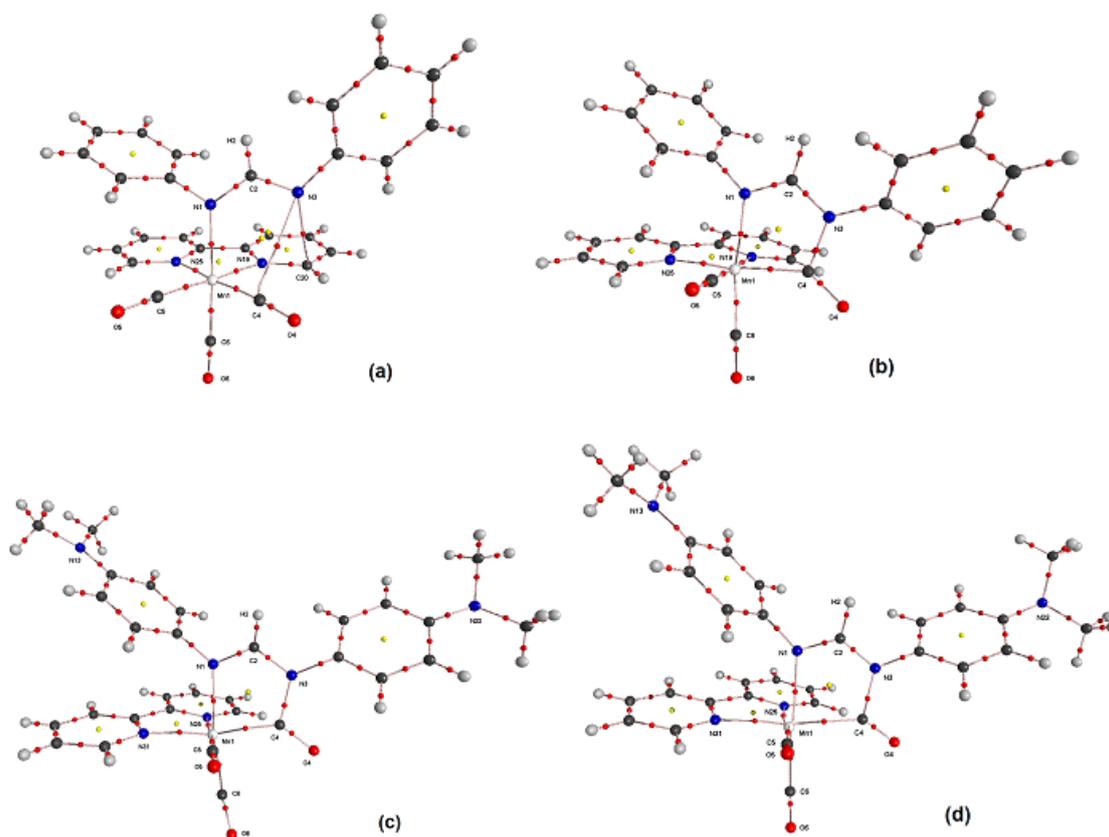


Figura 14. Representación de la geometría experimental (a y c) y la geometría teóricamente optimizada en fase gas (b y d) para los complejos **5h** y **6g**.

En la Tabla 8 se recogen las cargas QTAIM de átomos seleccionados de las cuatro estructuras, mostrándose pequeñas diferencias entre ellas. Como se esperaba, el átomo de Mn1 tiene una carga positiva casi idéntica (+1.1 e) en **5h** y **6g**, ya sea empleada la geometría experimental o teórica. Todos los átomos de nitrógeno unidos al Mn1 están negativamente cargados, con un rango de valores que va desde -1.1 a -1.2.

Tabla 8. Cargas atómicas QTAIM, Q(A) (e), para una selección de átomos de los complejos **5h** y **6g**^a.

Átomo	Mn1	N1	N3	C4	O4
5h	1.153	-1.169	-1.170	1.012	-1.193
	1.116	-1.163	-1.122	0.986	-1.194
6g	1.100	-1.202	-1.138	1.016	-1.208
	1.075	-1.237	-1.139	1.025	-1.246

^a Geometría experimental (primera línea) y geometría optimizada teóricamente (segunda línea).

El potencial electrostático de Coulomb (ESP) representado en la Figura 15 para la geometría experimental de ambos complejos aporta incluso más información, en este caso, que las cargas monoplares aisladas. Mientras que para el complejo **5h** el valor más negativo de ESP pertenece al átomo N3, este valor se encuentra localizado para el complejo **6g** sobre el átomo O4. Este dato es coherente con el resultado experimental que muestra la tendencia del átomo de nitrógeno N3 a producir un ataque nucleofílico sobre el carbonilo y generar los complejos metalacíclicos tipo **6**. Por otro lado, el valor más negativo del ESP en **6g** para O4 justifica que un posible ataque electrofílico se produzca precisamente sobre este átomo de oxígeno, y es lo que efectivamente ocurre, como comentaremos en el siguiente apartado. Adicionalmente, de la Figura 15 podríamos deducir que las interacciones N3-C4 y N3-C20 en el complejo **5h** son, como se discutirá a continuación, principalmente de tipo electroestáticas no covalentes.

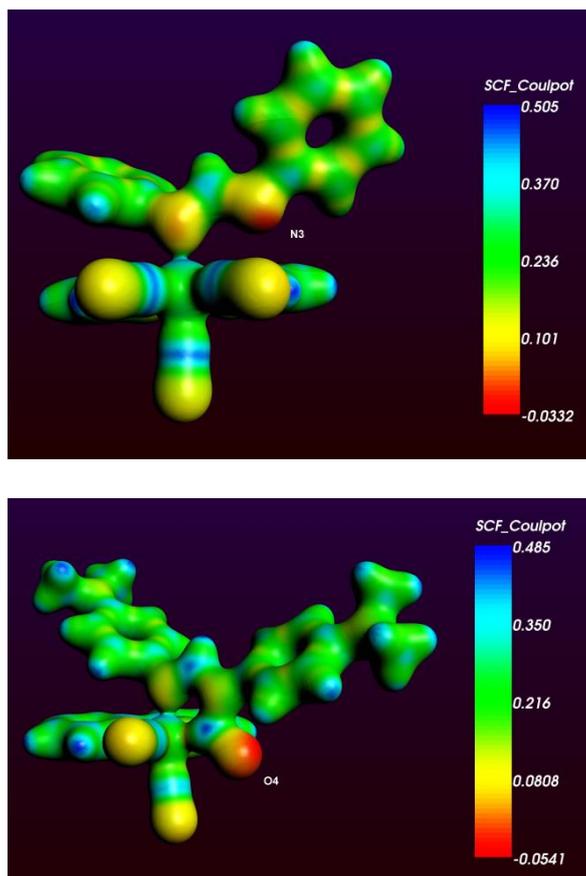


Figura 15. Mapeado del potencial electroestático en una isosuperficie de densidad electrónica $0.007 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ para la geometría experimental de los complejos **5h** (arriba) y **6g** (abajo).

Existen diversas propiedades de la densidad electrónica topológicas locales, como las calculadas en un bcp, e integrales, como las calculadas sobre una superficie interatómica o a lo largo de una línea de enlace, que han sido usadas para analizar los enlaces en compuestos que contienen metales de transición a partir de densidades electrónicas teóricas y experimentales.¹³² Entre ellas podemos destacar aquí, la densidad electrónica (ρ_b) y el índice de deslocalización $\delta(A-B)$, que es una propiedad que puede ser obtenida solo a partir de densidades electrónicas teóricas, y es una herramienta útil directamente relacionada con el número de electrones deslocalizados entre los átomos A y B, al tiempo que puede ser considerada como una medida del orden de covalencia del enlace.¹³³ Los valores de estas propiedades topológicas, junto con la

¹³² (a) Bader, R. F. W. *A. J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314. (b) Cortés-Guzmán, F.; Bader, R. F. W. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633. (c) Koritsanszky, T. S.; Coppens, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583. (d) Gatti, C. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 399. (e) Coppens, P.; Iversen, B. B.; Larsen, F. K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 179. (f) Ling, Y.; Zhang, Y. *Ann. Rep. Comput. Chem.* **2010**, *6*, 65. (g) Macchi, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5793. (h) Gatti, C.; Lasi, D. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 55. (i) Llusar, R.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Fuster, F.; Silvi, B. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9460. (j) Farrugia, L. J.; Senn, H. M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13418. (k) Farrugia, L. J.; Macchi, P. *Struct. Bond.* **2012**, *146*, 127. (l) Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 383. (m) Macchi, P.; Gillet, J.M.; Taulelle, F.; Campo, J.; Claisere, N.; Lecomte, C. *IUCr J.* **2015**, *2*, 441.

¹³³ (a) Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S.; Cabeza, J. A. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *968*, 55. (b) Van der Maelen, J. F.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; García-Granda, S.; Resa, I.; Carmona, E.; Fernández-Díaz, M. T.; McIntyre, G. J.; Pattison, P.; Weber, H.-P. *Acta Crystallogr. B* **2007**, *63*, 862. (c) Macchi, P.; Proserpio, D. M.;

longitud de la línea de enlace, para enlaces seleccionados de los complejos **5h** y **6g** están recogidos en la Tabla 9.

Tabla 9. Parámetros topológicos para interacciones de enlace seleccionadas de los complejos **5h** y **6g**.^a

Enlace	Comp.	d (Å) ^b	ρ_b (e Å ⁻³) ^c	$\delta(A-B)$ ^d	Enlace	Comp.	d (Å) ^b	ρ_b (e Å ⁻³) ^c	$\delta(A-B)$ ^d
Mn1–N1	5h	2.093	0.510	0.470	C2–N3	5h	1.301	2.540	1.312
		2.075	0.511	0.436			1.348	2.294	1.108
	6g	2.062	0.530	0.449		6g	1.349	2.290	1.075
		2.262	0.329	0.371			1.340	2.331	1.094
Mn1–C4	5h	1.827	0.937	1.050	N3–C4	5h	3.006	0.079	0.051
		1.973	0.809	0.782			1.518	1.546	0.810
	6g	1.974	0.807	0.791		6g	1.483	1.666	0.834
		2.148	0.579	0.690			1.533	1.492	0.790
N1–C2	5h	1.336	2.329	1.157	N3–C20	5h	3.014	0.078	0.047
		1.306	2.500	1.333					
	6g	1.284	2.611	1.307					
		1.279	2.637	1.331					

^aGeometría experimental (primera línea) y geometría teóricamente optimizada (segunda línea). ^bLongitud de la trayectoria de enlace. ^cDensidad electrónica en el *bcp*. ^dÍndice de deslocalización.

Lo más interesante es que las propiedades topológicas encontradas para el enlace N3–C4 de la geometría experimental del complejo **5h** son muy diferentes a aquellas de un enlace covalente típico entre dos átomos no metálicos, como las mostradas para el mismo enlace en la geometría teórica del complejo **5h** y en ambas geometrías del complejo **6g**, así como aquellas exhibidas por los enlaces C2–N3 y N1–C2 en los cuatro complejos (Tabla 9).

Además, el enlace N3–C4 en la geometría experimental del complejo **5h** presenta propiedades casi idénticas a las del enlace N3–C20, en particular longitudes de trayectoria de enlace grandes, que son aproximadamente dos veces más largas que cualquier enlace covalente típico de la misma molécula, y también más largas que las distancias intramoleculares, cuyos valores son 2.940 y 2.958 Å, respectivamente. Este hecho está en concordancia con las curvas

Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13429. (d) Overgaard, J.; Clausen, H. F.; Platts, J. A.; Iversen, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3834. (e) Macchi, P.; Garlaschelli, L.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14173. (f) Bo, C.; Sarasa, J. P.; Poblet, J. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6362. (g) Low, A. A.; Kunze, K.L.; MacDougall, P. J.; Hall, M. B. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1079. (h) Bianchi, R.; Gervasio, G.; Marabello, D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2360. (i) Van der Maelen, J. F.; Ruiz, J.; García-Granda, S. *J. Theor. Comput. Chem.* **2005**, *4*, 823. (j) Wolstenholme, D. J.; Troubouse, K. T.; Decken, A.; McGrady G. S. *Organometallics* **2010**, *29*, 5769. (k) Popov, A. A.; Dunsch, L. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9707. (l) Cabeza, J. A.; Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S. *Organometallics* **2009**, *28*, 3666. (m) Van der Maelen, J. F.; Cabeza, J. A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7384. (n) Cabeza, J. A.; Fernández-Colinas, J. M.; García-Álvarez, P.; Pérez-Carreño, E.; Pruneda, V.; Van der Maelen, J. F. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9251. (o) Brugos, J.; Cabeza, J. A.; García-Álvarez, P.; Kennedy, A. R.; Pérez-Carreño, E.; Van der Maelen, J. F. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8905. (p) Brugos, J.; Cabeza, J. A.; García-Álvarez, P.; Pérez-Carreño, E.; Van der Maelen, J. F. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4009. (q) Van der Maelen, J. F.; Cabeza, J. A. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 6401.

previamente observadas en la Figura 14a para los bp's. Los pequeños valores, menores que uno, de ρ_b y $\delta(A-B)$ mostrados para los enlaces N3-C4 y N3-C20 de este complejo son típicos de interacciones de capa cerrada, como los enlaces iónicos intramoleculares, lo cual confirma la naturaleza electrostática de estas interacciones ya deducida a partir del análisis del mapa de potencial electrostático (Figura 15).

La densidad electrónica integrada sobre toda la capa interatómica ($\int_{A\cap B}\rho$) es otra herramienta útil para caracterizar las interacciones de enlace ya que está relacionada con la fuerza de enlace.¹³⁴ Los valores de esta propiedad para los complejos **5h** y **6g** se muestran en la Tabla 10, y entre todos cabe destacar que los encontrados para el enlace N3-C4 en la geometría teórica del complejo **5h** y en ambas geometrías del complejo **6g**, no solo son claramente más altos que los calculados para el mismo enlace en la geometría experimental del complejo **5h**, sino que también son muy similares a algunos encontrados para los enlaces C2-N3 y N1-C2 en los cuatro compuestos. Los valores de $\int_{N3\cap C4}\rho$ y $\int_{N3\cap C20}\rho$ (Tabla 10) para la geometría experimental del complejo **5h** indican una interacción mucho más débil que en los otros complejos. Esto probablemente se deba no solo a su orden de enlace mucho más bajo, sino a la clara naturaleza diferente de las interacciones involucradas, iónica frente a covalente.

Tabla 10. Densidad electrónica integrada sobre toda la capa interatómica, $\int_{A\cap B}\rho$ ($e \text{ \AA}^{-1}$), para interacciones de enlace seleccionadas de los complejos **5h** y **6g**.^a

Enlace	N1-C2	C2-N3	N3-C4	N3-C20
5h	2.887	3.097	0.172	0.268
	2.995	2.764	2.073	-
6g	3.086	2.743	2.356	-
	3.115	2.798	2.185	-

^a Geometría experimental (primera línea) y geometría optimizada teóricamente (segunda línea).

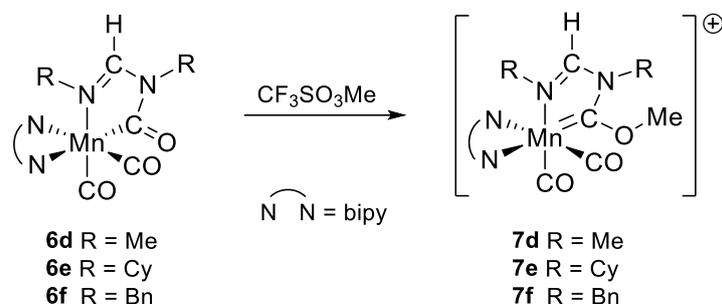
Remarcar que los resultados que se acaban de discutir están en la línea de los obtenidos recientemente por otros autores en sus estudios sobre interacciones inter- e intramoleculares no covalentes en complejos carbonilo de metales de transición.¹³⁵

¹³⁴ Gatti, C. Z. *Kristallogr.* **2005**, *220*, 399.

¹³⁵ (a) Echeverría, J. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3061. (b) Echeverría, J. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5429. (c) Doppert, M. T.; van Overeem, H.; Mooibroek, T. J. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12049. (d) Mikherdov, A. S.; Kinzhalov, M. A.; Novikov, A. S.; Boyarskiy, V. P.; Boyarskaya, I. A.; Avdontceva, M. S.; Kukushkin, V. Y. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6722.

Formación de sales de metala-imidazolio

Como describió nuestro grupo con anterioridad para el complejo **6d**,⁶² los complejos **6e** y **6f** pueden sufrir una metilación por ataque electrofílico sobre del átomo de oxígeno del grupo carbamoilo. Este resultado está en consonancia con el elevado valor negativo del Potencial Electrostático de Coulomb (ESP) existente en dicho átomo de oxígeno, encontrado en los cálculos teóricos antes comentados (Tabla 8). Así, mediante tratamiento con triflato de metilo de una disolución de estos complejos en THF, se obtienen los complejos catiónicos tipo **7** (Esquema 57). Estos compuestos pueden ser considerados sales de metala-imidazolio ya que contienen un catión imidazolio en el que uno de los carbonos ha sido sustituido por manganeso. La reacción tiene lugar de forma instantánea observándose un cambio de color en la disolución de negro a rojo. La lenta difusión de una mezcla dietil éter-hexano sobre una disolución en CH₂Cl₂ da lugar a la obtención de cristales rojos.



Esquema 57. Formación de sales de metala-imidazolio **7d**, **7e** y **7f**.

Mediante espectroscopía IR (Tabla 11) se llevó a cabo el seguimiento de las reacciones observándose, como en el caso de los complejos precursores tipo **6**, dos bandas de tensión CO correspondientes a los dos grupos carbonilo, pero con una variación en la frecuencia ν_{CO} . Para las bandas a 1959 y 1962 cm^{-1} , correspondientes a **7e** y **7f** respectivamente, la frecuencia de los ligandos carbonilo implica una subida de en torno a 50 cm^{-1} , mientras que para las bandas a 1889 y 1893 cm^{-1} la subida es de unos 58 cm^{-1} , valores que concuerdan con el paso de un complejo *cis*-dicarbonilo neutro (**6e** y **6f**) a uno catiónico (**7e** y **7f**).

Tabla 11. Datos de IR de los compuestos **7e** y **7f**.

Compuesto	ν_{CO} ^[a]
7e	1959 (mf), 1889 (f)
7f	1962 (mf), 1893(f)

^[a] CH₂Cl₂, cm^{-1} .

Resulta llamativo que al tratar el complejo **6g** con triflato de metilo no se obtenga el complejo *cis*-dicarbonilo catiónico deseado. El seguimiento de la reacción por IR indica inicialmente la apertura instantánea del metalaciclo, al observarse tres bandas de tensión CO asimilables a un derivado *fac*-formamidina. Posteriormente hay una evolución hacia el compuesto *fac*-[Mn(OTf)(bipy)(CO)₃], teniendo lugar entonces la descoordinación del derivado formamidina. Probablemente, la estabilidad de los complejos tipo **6**, que depende de los sustituyentes del ligando formamidinato, juega un papel importante en esta reacción. Como ya se discutió anteriormente, los sustituyentes alquílicos del fragmento formamidino de **6e** y **6f** aportan una alta estabilidad al metalaciclo, mientras que el complejo **6g**, que contiene un fragmento *N-N'*-diarilformamidino, presenta un proceso dinámico que podría favorecer la apertura del metalaciclo, y evolucionar hacia otras especies al reaccionar con triflato de metilo.

Como era de esperar, las señales de los átomos de hidrógeno y carbono correspondientes al nuevo grupo metoxi se observan respectivamente en el espectro de RMN de ¹H, con la presencia de una señal a 4.56 ppm en **7e** y 4.53 ppm en **7f**, y en el espectro de RMN de ¹³C{¹H}, con una señal a 64.6 ppm en ambos complejos. Además, la metilación del oxígeno de grupo carbamoilo queda de manifiesto en el espectro de RMN de ¹³C{¹H}, con la desaparición de la señal entorno a 245 ppm del carbono carbamoilo y la presencia de una nueva señal a 279 ppm correspondiente al carbono del carbeno de Fischer formado.

Por otra parte, la observación de una inequivalencia en los protones del ligando bipyridina y la existencia de dos señales para los ligandos carbonilo en los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H}, respectivamente, demuestra la ausencia de procesos dinámicos en estos compuesto *cis*-dicarbonilo catiónicos.

Tabla 12. Datos de RMN seleccionados para los complejos **7e** y **7f**.

Compuesto	¹ H RMN ^[a]	¹³ C{ ¹ H} RMN ^[a]
7e	9.26 (d, ³ J(H,H) = 5.1 Hz, 1H, H _A bipy), 8.14-8.10 (m, 3H, H _A y H _D bipy), 8.00 (s, 1H, N ₂ CH), 4.56 (s, 3H, OCH ₃)	279.5 (s, NCOMe), 225.4 (s, CO), 219.0 (s, CO), 153.7 (s, N ₂ CH), 64.6 (s, OCH ₃)
7f	8.62 (d, ³ J(H,H) = 5.1 Hz, 1H, H _A bipy), 7.86 (d, ³ J(H,H) = 5.1 Hz, 1H, H _A bipy), 8.47 (s, 1H, N ₂ CH), 4.53 (s, 3H, OCH ₃)	279.3 (s, NCOMe), 225.3 (s, CO), 218.5 (s, CO), 160.7 (s, N ₂ CH), 64.6 (s, OCH ₃)

^[a] CD₂Cl₂, ppm.

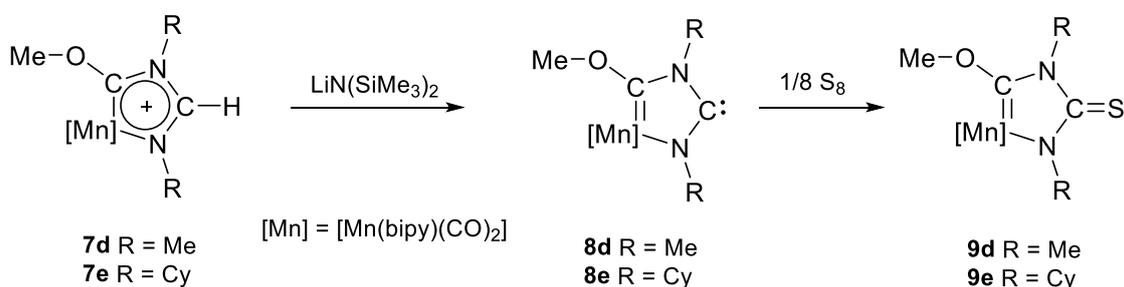
Con la formación de los complejos **7e** y **7f** se comprueba que es posible extender el protocolo experimental para la obtención de sales de metala-imidazolio [MNHC-H][CF₃SO₃] desarrollado previamente en nuestro grupo,⁶² obteniéndose finalmente por esta vía sales de mangana-imidazolio *N,N'*-dialquil sustituidas.

2.1.2 Generación y captura de carbenos metala-N-heterocíclicos

Captura de carbenos metala-N-heterocíclicos con azufre

La desprotonación de sales de imidazolio es uno de los procedimientos más empleados para la obtención de ligandos carbeno N-heterocíclicos (ver Introducción). Por analogía, nuestro grupo describió la obtención de carbenos metala-N-heterocíclicos (MNHCs) empleando como precursores las sales de metala-imidazolio correspondientes.⁶² La imposibilidad de aislar estas especies debido a su inestabilidad, originó la necesidad de realizar la reacción en presencia de un agente capaz de atrapar dichos carbenos libres. Los agentes empleados, [AuCl(PPh₃)], CuCl y [Rh(COD)Cl]₂, formaron aductos, fácilmente aislables, con los carbenos MNHC generados.

Tomando como referencia estos trabajos, en la presente tesis se llevó a cabo la generación de MNHCs, **8d** y **8e**, por desprotonación con LiN(SiMe₃)₂ de las correspondientes sales de metala-imidazolio **7d** y **7e** y su posterior captura por reacción con ciclo-octazufre, obteniéndose como producto de reacción las metalaimidazol-2-tionas **9d** y **9e** (Esquema 58). Hay que destacar que la captura de carbenos N-heterocíclicos convencionales con azufre elemental para formar imidazol-2-tionas es un proceso típicamente empleado en la bibliografía,¹³⁶ lo que viene a constatar una vez más el carácter carbeno de los metalaciclos aquí descritos.



Esquema 58. Generación de MNHCs y captura por reacción con azufre.

¹³⁶ (a) Ansell, G. B.; Forkey, D. M.; Moore, D. W. *J. Chem. Soc. D.* **1970**, 56b-57. (b) Karkhanis, D. W.; Field, L. *Phosphorus and sulfur. Relat. Elem.* **1985**, 22, 49. (c) Williams, D. J.; Tata, S. K.; Koether, M. C.; Bevilacqua, V. L.; Huck, B. E.; Hart, R.E. *Chem Educat.* **2002**, 7, 167. (d) Sauerbrey, S.; Majhi, P. K.; Schnakenburg, G.; Arduengo, III AJ.; Streubel, R. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 5368. (e) Mageed, A. H.; Skelton, B. W.; Sobolev, A. N.; Baker, M. V. *Tetrahedron.* **2018**, 74, 2956.

En los espectros de IR de los nuevos complejos *cis*-dicarbonilo neutros **9d** y **9e**, están presentes las dos bandas de tensión CO correspondientes a los ligandos carbonilo. Como era de esperar, la frecuencia ν_{CO} en estos complejos **9** (Tabla 13) es más baja que la de sus complejos precursores *cis*-dicarbonilo catiónicos **7d** y **7e**, variando unos 30 cm^{-1} tanto en las bandas altas como en las bajas.

Por otra parte, la espectroscopía IR también permite determinar que el producto obtenido en la reacción de la sal de metala-imidazolío **7f** (R = bencil) con $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de ciclo octaazufre es la tiona análoga a **9d** y **9e**, pero aparece mezclado con un complejo *cis*-dicarbonilo no identificado, haciendo imposible su separación, y por tanto la purificación y aislamiento de estas sustancias.

Tabla 13. Datos de IR de los compuestos **9d** y **9e**.

Compuesto	$\nu_{CO}^{[a]}$
9d	1933 (mf), 1856 (f)
9e	1932(mf), 1855(f)

^[a] CH_2Cl_2 , cm^{-1} .

La reacción del azufre con el carbono carbeno se pone de manifiesto en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ con la desaparición de las señales correspondientes al hidrógeno y carbono N_2CH presentes en los complejos precursores **7d** y **7e**. La señal correspondiente al átomo de carbono unido al átomo de azufre se observa en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ como un singlete a 181.2 ppm para ambos complejos (**9d** y **9e**). Cabe indicar también que la señal del átomo de carbono del carbeno de Fischer, a 272.1 ppm para **9d** y 275.8 ppm para **9e**, apenas presenta variación respecto a la de sus precursores.

Tabla 14. Datos de RMN seleccionados para los complejos **9d** y **9e**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
9d	4.42 (s, 3H, OCH ₃), 3.73 (a, 3H, NCH ₃), 2.38 (a, 3H, Mn-NCH ₃)	272.1 (s, NCOMe), 224.9 (s, CO), 222.9 (s, CO), 181.2 (s, C=S), 62.6 (s, OCH ₃), 39.9 (s, NCH ₃), 34.4 (s, NCH ₃)
9e	4.33 (s, 3H, OCH ₃)	275.8 (s, NCOMe), 224.9 (s, CO), 181.2 (s, C=S), 66.7 (s, OCH ₃)

^[a] CD_2Cl_2 , ppm.

Para los complejos **9d** y **9e** fue posible realizar un estudio de difracción de rayos X a partir de cristales rojos de sendos compuestos, obtenidos mediante difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto correspondiente en diclorometano, lo que permitió confirmar sus estructuras en estado sólido (Figura 16 y Figura 17). En la Tabla 15 se encuentran recogidos los valores de distancias y ángulos de enlace de mayor interés.

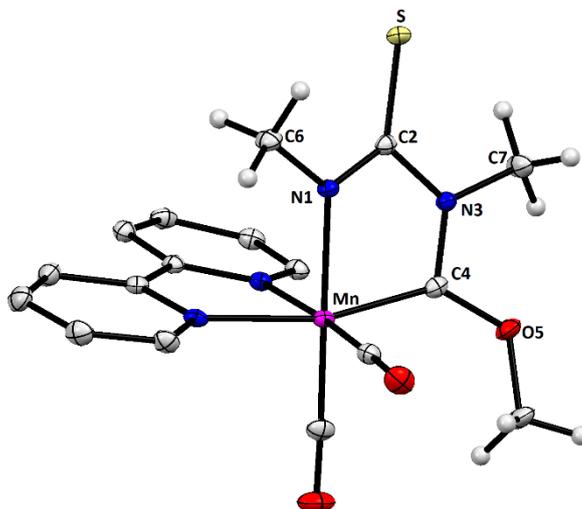


Figura 16. Estructura del compuesto **9d** con elipsoides térmicos al 40% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno del ligando bipyridina han sido omitidos para una mayor claridad.

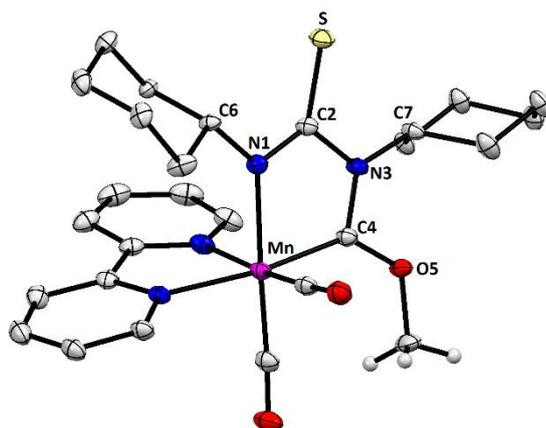


Figura 17. Estructura del compuesto **9e** con elipsoides térmicos al 35% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno del ligando bipyridina y de los grupos ciclohexilo han sido omitidos para una mayor claridad.

Tabla 15. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para los compuestos **9d** y **9e**.

Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace (°)		
	9d	9e		9d	9e
Mn-N1	2.044(2)	2.090(3)	Mn-N1-C2	115.5(1)	115.6(2)
N1-C2	1.304(3)	1.304(4)	N1-C2-N3	111.4(2)	113.1(2)
C2-N3	1.434(2)	1.449(4)	C2-N3-C4	120.8(2)	114.5(2)
N3-C4	1.353(2)	1.360(4)	N3-C4-Mn	115.0(1)	117.9(2)
C4-Mn	1.921(2)	1.926(3)	C4-Mn-N1	77.83(7)	77.9(1)
C4-O5	1.340(2)	1.340(4)	N1-C2-S	128.7(1)	128.7(2)
C2-S	1.700(2)	1.711(3)	N3-C2-S	119.8(1)	118.1(2)
			C6-N1-C2	117.9(2)	112.5(3)
			C2-N3-C7	120.8(1)	120.6(2)

Tanto en el complejo **9d** como en el complejo **9e**, la estructura general del metalaciclo es comparable a la encontrada en sales de metala-imidazolio análogas a las sales precursoras **7d** y **7e**, y a otros aductos del carbeno MNHC recogidos en trabajos anteriores de nuestro grupo.⁶² La distancia de enlace Mn-C4, 1.921(2) y 1.926(3) Å para **9d** y **9e** respectivamente, presenta un valor similar a los normalmente encontrados en carbenos de Fischer de Mn(I).¹³⁷ Las distancias de enlace C2-N1(1.304(3) y 1.304(4) Å) y C2-N3(1.434(2) y 1.449(4) Å), al igual que ocurre en las sales de metala-imidazolio, presentan una diferencia entre si debida a la diferente donación de densidad electrónica vía π de los pares no compartidos de los átomos de nitrógeno N1 y N3, causada por la presencia de un átomo metálico en el ciclo, a la vez que son ligeramente más largas que en dichas sales. Las diferencias en el esqueleto N1-C2-N3 respecto a las sales precursoras también se ven reflejadas en el ángulo (111.4(2) y 113.1(2) °), que es ligeramente más agudo (en torno a 117° en dichas sales). Los valores de las distancias C2-S (1.700(2) y 1.711(3) Å) son ligeramente más grandes que los habitualmente encontrados en derivados de tipo imidazol-2-tiona (en torno a 1.67 Å).¹³⁸

¹³⁷ (a) Semmelhack, M. F.; Lindenschmidt, A.; Ho, D. *Organometallics*. **2001**, *20*, 4114. (b) Lee, Y.; Kim, S.; Kang, C.; Ko, J.; Kang, S. O.; Carroll, P. J. *Organometallics*. **1998**, *17*, 1109. (c) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G. L. *Organometallics*. **1994**, *13*, 4676. (d) Schubert, U. *Organometallics*. **1982**, *1*, 1085.

¹³⁸ (a) Alvarado, E.; Badaj, A. C.; Larocque, T.G.; Lavoie, G. G. *Chem.Eur.J.* **2012**, *18*, 12112. (b) Mageed, A. H.; Skelton, B. W.; Sacolev, A. S.; Baker, M. V. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 2956. (c) Koner, A.; Sauerbrey, S.; Schnakenburg, G.; Bauzá, A.; Frontera, A.; Streubel, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 904.

Cabe comentar también los diferentes valores de los ángulos N1-C2-S (128.7(1) y 128.7(2) °) y N3-C2-S (119.8(1) y 118.1(2) °), quizás para minimizar repulsiones entre el átomo de azufre y los sustituyentes de los átomos de nitrógeno, en consonancia con los valores de los ángulos C6-N1-C2 (117.9(1) y 112.5(3) °) y C7-N3-C2 (120.8(1) y 120.6(2), y las distancias N1-C2, más cortas que las C2-N3.

Reactividad de mangana-imidazol-2-tionas con electrófilos

Una vez se ha constatado el método de captura de carbenos metala-N-heterocíclicos por reacción con ciclo-octaazufre, se llevó a cabo el estudio de la reactividad de las metalaimidazol-2-tionas generadas, dado que presentan un carácter básico. Las formas resonantes de estas tionas, mostradas en la Figura 18, ayudan a interpretar su carácter básico y la reacción a través del átomo de azufre con electrófilos.

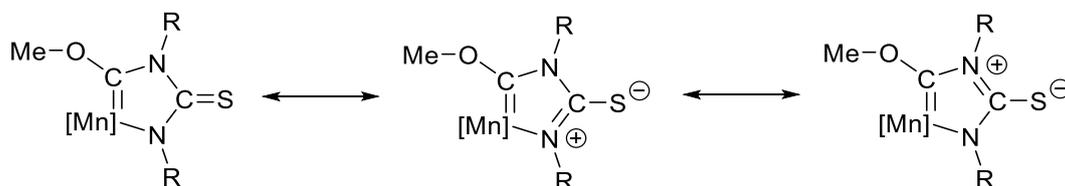
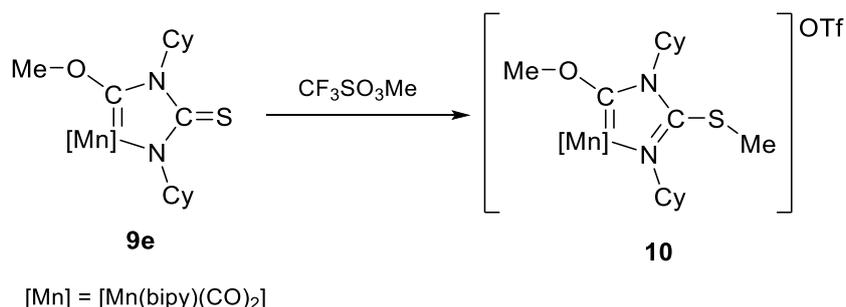


Figura 18. Formas resonantes de las tiocetonas **9d** y **9e**.

En concreto centramos nuestro estudio en la reactividad de la metalatioimidazolona **9e**. En primer lugar, se trató una disolución del complejo **9e** con triflato de metilo produciéndose así la metilación del átomo de azufre y con ello la formación del derivado catiónico **10** (Esquema 59).



Esquema 59. Reacción de la manganatioimidazolona **9e** con triflato de metilo.

El espectro de IR muestra las dos bandas de tensión CO características de un compuesto *cis*-dicarbonilo (Tabla 16), observándose una subida en el valor de la frecuencia de estas respecto al complejo *cis*-dicarbonilo precursor. El valor de $\Delta\nu_{\text{CO}}$, de 30 cm⁻¹ para la banda alta

(1962 cm^{-1}) y 40 cm^{-1} para la banda baja (1894 cm^{-1}), concuerda con el paso de un compuesto neutro (**9e**) a uno catiónico (**10**).

Evidentemente, el aspecto más significativo en el espectro de RMN de ^1H (Tabla 16) del complejo **10** es la aparición de una señal a 2.25 ppm correspondiente a los protones del nuevo grupo metilo sobre el átomo de azufre, que también es visible en el correspondiente espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 32.1 ppm. Por otra parte, el desplazamiento químico en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del átomo de carbono unido al azufre C-S muestra una variación de 20 ppm hacia campos más altos respecto a su precursor **9e**. Resulta interesante destacar que la reacción de metilación de **9e** es totalmente comparable a los procesos de metilación que experimentan las tioimidazolonas orgánicas, lo que ahonda en la similitud de los ciclos mangana-imidazol con los heterociclos imidazol convencionales.¹³⁹

Tabla 16. Datos de RMN seleccionados para el complejo **10**.

Compuesto	$\nu_{\text{CO}}^{\text{[a]}}$	^1H RMN ^[b]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[b]
10	1962 (mf), 1894 (f)	4.52 (s, 3H, OCH ₃), 2.25 (s, 3H, SCH ₃)	284.0 (s, NCOMe), 224.9 (s, CO), 219.0 (s, CO), 162.6 (s, C-S), 67.6 (s, OCH ₃), 32.1 (s, SCH ₃)

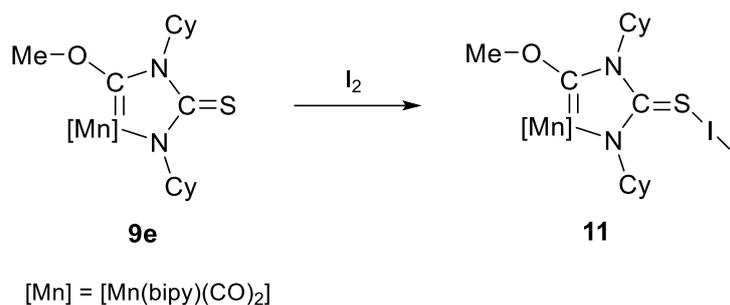
^[a] CH_2Cl_2 , cm^{-1} . ^[b] CD_2Cl_2 , ppm.

Entre las reacciones que se llevan a cabo con compuestos de tipo imidazol-2-tiona, cobran gran interés las que implican a la molécula de diiodo, o a veces otro dihalógeno, dando lugar a la formación de los derivados aductos de transferencia de carga.¹⁴⁰ En base a la similitud existente entre estos compuestos de tipo imidazol-2-tiona y el complejo metala-imidazol-2-tiona **9e**, se llevó a cabo el estudio de la reacción del complejo **9e** con diiodo.

Así, empleando CH_2Cl_2 como disolvente, la reacción del complejo metala-imidazol-2-tiona **9e** con diiodo genera en pocos minutos el complejo aducto **11** (Esquema 60) (capacidad dadora del azufre y aceptora del I_2). La lenta difusión de hexano sobre una disolución del compuesto en diclorometano da lugar a la formación de cristales rojos.

¹³⁹ (a) Williams, D. J.; Ly, T. A.; Mudge, J. W. *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, 218, 133. (b) Guterman, R.; Miao, H.; Antonietti, M. *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 684.

¹⁴⁰ Boyle, P. D.; Godfrey, S. M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 265.



Esquema 60. Reacción de la manganatioimidazolona **9e** con I₂.

Los valores de frecuencia ν_{CO} de los ligandos carbonilo en el espectro de IR (Tabla 17) del nuevo complejo *cis*-dicarbonílico neutro **11**, son más altos que los del complejo precursor **9e**, con un $\Delta\nu_{CO}$ promedio de 18 cm⁻¹.

Tabla 17. Datos de IR del compuesto **11**.

Compuesto	$\nu_{CO}^{[a]}$
11	1948 (mf), 1877 (f)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹.

La estructura cristalina del complejo **11** (Figura 19) ha sido determinada mediante difracción de rayos X de monocristal. La Tabla 18 recoge las distancias y los ángulos de enlace más relevantes.

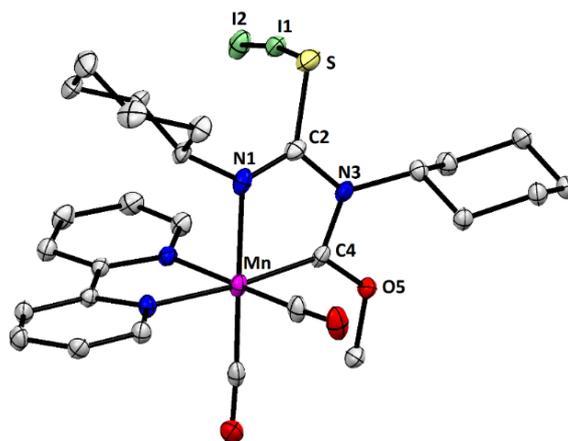


Figura 19. Estructura del compuesto **11** con elipsoides térmicos al 35% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para una mayor claridad.

Tabla 18. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **11**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Mn-N1	2.084(5)	Mn-N1-C2	113.5(3)
N1-C2	1.290(7)	N1-C2-N3	116.2(5)
C2-N3	1.418(6)	C2-N3-C4	112.9(4)
N3-C4	1.362(7)	N3-C4-Mn	117.9(4)
C4-Mn	1.917(5)	C4-Mn-N1	78.3(2)
C4-O5	1.335(5)	N1-C2-S	126.2(4)
C2-S	1.765(5)	N3-C2-S	117.4(4)
S-I1	2.580(2)	C2-S-I1	94.81(18)
I1-I2	3.0346(6)	S-I1-I2	174.57(4)

La estructura general del metalacido del complejo **11** es prácticamente igual a la de su precursor (**9e**). La distancia de enlace Mn-C4 (1.917(5) Å) es similar a la existente en **9e** (1.926(3) Å), concordando estos valores, como ya se indicó anteriormente, con los encontrados para carbenos de Fischer de Mn(I). Así mismo, las distancias C2-N1 y C2-N3 continúan siendo bastante diferentes entre sí, 1.290(7) Å y 1.418(6) Å, respectivamente.

Resulta ilustrativo destacar de esta nueva estructura las distancias C2-S, S-I1 y I1-I2 y los correspondientes ángulos de enlace, C2-S-I1 y S-I1-I2, que presentan valores comparables con los observados en aductos imidazol-2-tiona diiodo,¹⁴¹ si bien con ligeras diferencias que ahora comentaremos. Con el fin de discutir estos valores en el complejo **11**, así como las diferencias estructurales que presentan respecto a otros derivados de este tipo, se tomaron como ejemplo dos compuestos recogidos en la bibliografía (Figura 20).

¹⁴¹ (a) Freeman, F.; Ziller, J.W.; Po, H. N.; Keindl, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2586. (b) Corban, G. J.; Hadjikakou, S. K.; Hadjiliadis, N.; Kubicki, M.; Tiekink, E. R. T.; Butler, I. S.; Drougras, E.; Kosmas, A. M. *Inorganic Chemistry*. **2005**, *44*, 8617. (c) Tretiakov, M.; Shermolovich, Y. G.; Singh, A. P.; Samuel, P. P.; Roesky, H. W.; Niepötter, B.; Visschera, A.; Stalke, D. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12940. (d) Horibe, T.; Tsuji, Y.; Ishihara, K. *Org.Lett.* **2020**, *22*, 4888.

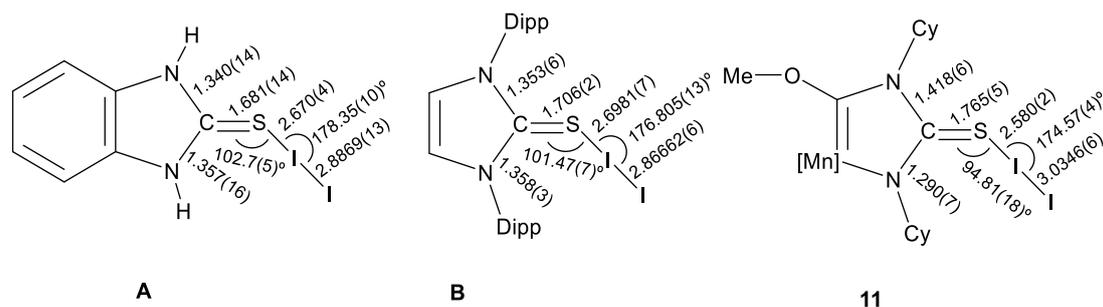


Figura 20. Comparación de las distancias interatómicas (Å) y los ángulos de enlace (°) en los derivados imidazol-2-tiona diiodo **A** y **B** y el complejo, **11**. Dipp = 2,6-diisopropilfenil.

La distancia de enlace S-I1, con un valor de 2.580(2) Å, es claramente más corta que la de los derivados **A** (2.670(4) Å) y **B** (2.6981(7) Å), siendo por tanto el enlace S-I1 más fuerte como consecuencia de la mayor basicidad de la tiona en **9e** que en las tioimidazolonas convencionales. Debido a esta mayor σ -donación de densidad electrónica, la distancia I1-I2 se elonga incluso más en **11** (3.0346(6) Å que lo que se elongaba en **A** y **B** (2.8869(13) y 2.8662(6) Å respectivamente), respecto a la distancia I-I en el I₂ elemental (2.715 Å).¹⁴² El fuerte enlace S-I1 tiene como consecuencia un alargamiento de la distancia C2-S con un valor de 1.765(5) Å, casi de enlace sencillo, respecto a la encontrada en el complejo precursor **9e** (1.711(3) Å). De manera consecuente a la diferencia en la fortaleza del enlace S-I1 con **A** y **B**, la distancia C2-S también presenta valores claramente más largos que los encontrados en estos compuestos (**A** (1.681(14) Å) y **B** (1.706(2) Å)).

Existe una geometría muy cerca de la linealidad en torno al átomo de I1, con un valor para el ángulo S-I1-I2 de 174.57(4)°, hecho que también se puede observar en **A** y **B**, con ángulos de 178.35(10) y 176.805(13)° respectivamente.

Por otro lado, el segmento S-I1-I2 tiende a situarse prácticamente perpendicular al plano metalacíclico en el complejo **11** (ángulo C2-S-I1 94.81(18)°), ocupando una disposición algo más oblicua en el caso de los derivados **A** y **B**, con valores del ángulo C2-S-I1 de 102.7(5) y 101.47(7)° respectivamente.

Como resumen de este apartado podemos indicar que se ha desarrollado un nuevo método para la captura de carbenos mangana-N-heterocícllos por reacción con ciclo-octaazufre. Adicionalmente se estudió la reactividad de la metalatioimidazolona generada que puede ser alquilada sobre su átomo de azufre o formar un aducto con I₂, quedando así reflejado el fuerte carácter básico del átomo de azufre en estas tionas.

¹⁴² Van Bolhuis, F.; Kister, P. B.; Migchelsen, T. *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 90.

2.2 REACTIVIDAD DE CLUSTERS TRINUCLEARES DE Au(I) CON LIGANDOS IMIDAZOLATO

Los complejos trinucleares de oro(I) que contienen grupos imidazolato, carbeniato o pirazolato puente han atraído, desde hace muchos años, el interés de la comunidad química. Estos metalaciclos de nueve miembros presentan una notable aurofilia intramolecular, lo que frecuentemente se extiende a agregados intermoleculares dando lugar a una rica química estructural.¹⁴³

Cálculos teóricos muestran una deslocalización electrónica similar a la aromatización en el anillo de nueve miembros, que también exhibe cierta π -basicidad.¹⁴⁴ De hecho, estos clusters trinucleares se comportan como bases de Lewis con respecto a cationes metálicos formando estructuras metálicas tipo sándwich,¹⁴⁵ aunque también reaccionan con clusters trinucleares de Ag(I) y Hg(II) dando lugar respectivamente a complejos mixtos oro-plata¹⁴⁶ o cadenas supramoleculares.¹⁴⁷ La reacción de ácidos de Lewis orgánicos con estos complejos nucleófilos trinucleares de Au(I) también dan lugar a aductos sándwich.¹⁴⁸

Además, los complejos trinucleares de Au(I), por si solos o en combinación con cationes metálicos o moléculas orgánicas, normalmente muestran interesantes propiedades fotofísicas, prometiendo así un gran potencial para su utilización en gran variedad de aplicaciones optoelectrónicas.^{145b,145c,147a,148a,149}

En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado recientemente un nuevo procedimiento experimental para sintetizar clústers trinucleares de Au(I) con ligandos N-

¹⁴³(a) Burini, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, Jr., J. P. *Comments Inorg. Chem.* **2003**, *24*, 253; (b) Ai, P.; Danopoulos A. A.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3722.

¹⁴⁴ Sansores, L. E.; Salcedo, R.; Martínez, A.; Mireles, N. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*. **2006**, *763*, 7.

¹⁴⁵ (a) Burini, A.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *Chem. Commun.* **1998**, 95; (b) Burini, A.; Bravi, R.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3158; (c) Ni, W.; Qiu, Y.; Li, M.; Zheng, J.; Sun, R. W.; Zhan, S.; Ng, S. W.; Li, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9532.

¹⁴⁶ (a) Mohamed, A. A.; Burini, A.; Fackler, Jr., J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5012; (b) Mohamed, A. A.; Galassi, R.; Papa, F.; Burini, A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7770.

¹⁴⁷ (a) Burini, A.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11264; (b) Burini, A.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Macchioni, A.; Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Sabatini, S.; Zuccaccia, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4570.

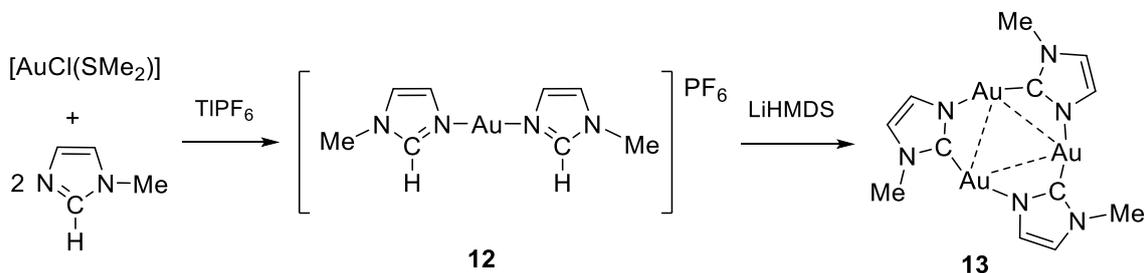
¹⁴⁸ (a) Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Pietroni, B. R.; Burini, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9689; (b) Hahn, R.; Bohle, F.; Fang, W.; Walther, A.; Grimme, S.; Esser, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17932.

¹⁴⁹ (a) Vickery, J. C.; Olmstead, M. M.; Fung, E. Y.; Balch, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1179; (b) Omary, M. A.; Mohamed, A. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Fackler, Jr., J. P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1372; (c) Olmstead, M. M.; Jiang, F.; Attar, S.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3260; (d) Hayashi, A.; Olmstead, M. M.; Attar, S.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5791; (e) Rabaã, H.; Omary, M. A.; Taubert, S.; Sundholm, D. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 718.

arilimidazolato.¹⁵⁰ En el contexto de la presente tesis hemos desarrollado adicionalmente una nueva vía de síntesis para derivados trinucleares de Au(I) con ligandos N-alquilimidazolato, y se han estudiado ambos tipos de especies en dos vertientes: Propiedades luminiscentes y formación de aductos con el catión Ag⁺, y generación de complejos con ligandos carbeno N-heterocíclicos próticos, como se discutirá seguidamente.

2.2.1 Síntesis del clúster trinuclear [Au₃(μ-1-metilimidazolato)₃]

Dentro de este apartado se llevó a cabo la síntesis del complejo trinuclear de oro(I) con ligandos N-metilimidazolato ([Au₃(μ-1-metilimidazolato)₃]) mediante un nuevo procedimiento experimental, que consiste en el tratamiento del complejo catiónico bis(1-metilimidazol)oro(I) (**12**) con LiHMDS, el cual actúa como agente desprotonante de un ligando imidazol coordinado, mientras que la molécula de imidazol restante es liberada del centro metálico. Este procedimiento evita el uso de una base más fuerte como es el *n*-BuLi empleado en los métodos clásicos de desprotonación de 1-metilimidazol libre,¹⁵¹ ya que en el caso de **12** el átomo de hidrógeno N₂C-H tiene un mayor carácter ácido debido a la coordinación de la molécula de imidazol a oro(I), no requiriendo así una base más fuerte para ser extraído (Esquema 61).



Esquema 61. Formación del complejo trinuclear de oro(I) N-metilimidazolato (**13**).

La estructura del complejo N-metilimidazolato de oro(I) (**13**), el cual es uno de los clusters trinucleares de oro(I) más simples y menos estéricamente impedidos, era desconocida. Por ello, con el fin de llevar a cabo una comparación con la estructura del derivado [Au₃(N-xililimidazolato)₃] (**14**), descrita por nuestro grupo,¹⁵⁰ se llevó a cabo un estudio de difracción de rayos X de monocristal (Figura 21). Los datos más relevantes de distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla 19. Conviene hacer notar que hasta ahora eran conocidas dos estructuras

¹⁵⁰ (a) Sol Sánchez, Daniel. *Complejos de Mn(I) y Au(I) con ligandos carbeno N-heterocíclico y diaminocarbeno próticos: Síntesis, reactividad y aplicaciones*. Tesis doctoral, 2018. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo.; (b) Ruiz, J.; Sol, D.; Mateo, M. A.; Vivanco, M.; Badía-Laiño, R.; *Dalton Trans.* **2020**, 49, 6561.

¹⁵¹ (a) Bonati, F.; Burini, A.; Pietroni, B. R.; Bovio, B. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 375, 147. (b) Ghimire, M. M.; Nesterov, V. N.; Omary, M. A. *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 12086.

crystalinas de clústers trinucleares de Au(I) con ligandos puente N-alkylimidazolato, y corresponden a los derivados con sustituyente etilo¹⁵² y bencilo.¹⁵³

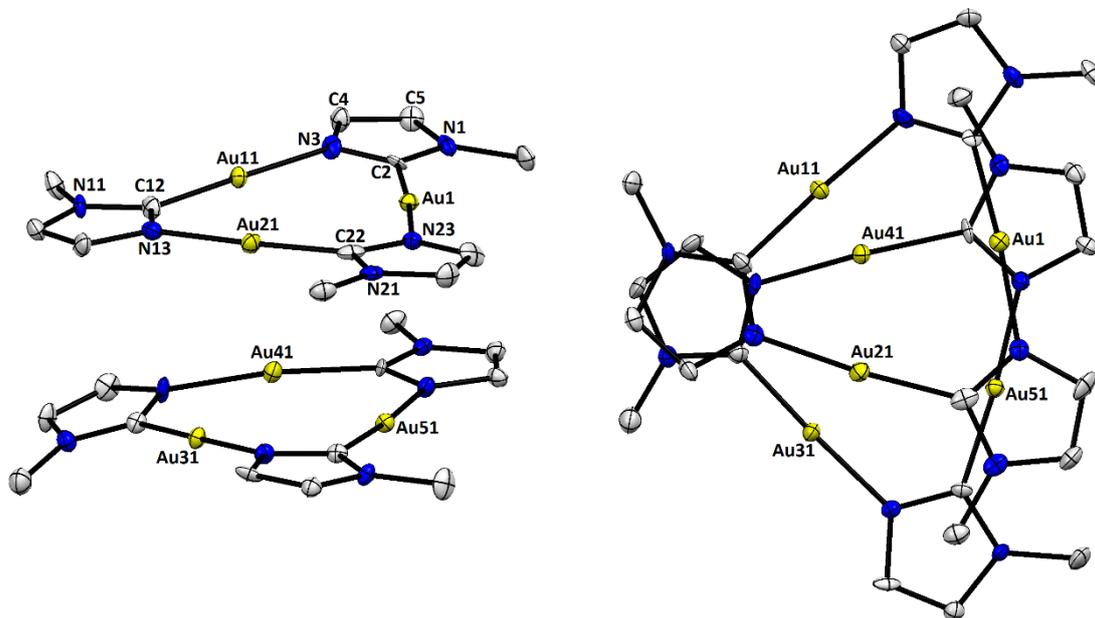


Figura 21. Dos vistas de la estructura del complejo **13** con elipsoides térmicos al 30%. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos por claridad.

Tabla 19. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **13**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Au1-C2	1.987(6)	C2-Au1-N23	175.2(2)
Au1-N23	2.037(5)	C22-Au21-N13	175.2(3)
C2-N1	1.362(8)	C12-Au11-N3	177.3(3)
C2-N3	1.324(8)	N3-C2-N1	107.2(5)
N3-C4	1.383(8)	N23-C22-N21	107.2(6)
C4-C5	1.338(9)	N11-C12-N13	106.8(6)
N1-C5	1.369(8)	N3-C2-Au1	121.6(5)

¹⁵² Ghimire, M. M.; Nesterov, V. N.; Omary, M. A. *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 12086.

¹⁵³ Elbjerrami, O.; Rashdan, M. D.; Nesterov, V.; Rawashdeh-Omary, M. A. *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9465.

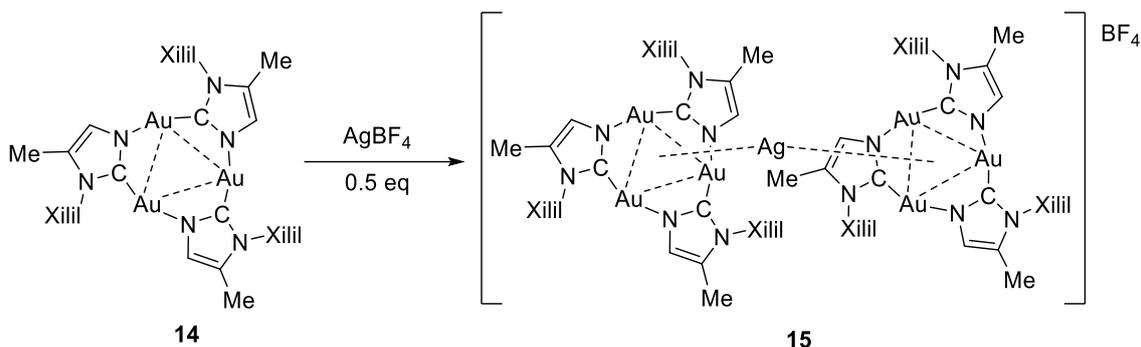
N1-C6	1.458(8)	C2-N3-C4	108.7(6)
N3-Au11	2.041(6)	C4-C5-N1	106.6(6)
Au1-Au21	3.5222(5)	N3-C4-C5	108.3(6)
Au1-Au11	3.4355(6)	C5-N1-C6	124.5(6)
Au11-Au21	3.4535(5)	C2-N1-C5	109.2(5)
Au21-Au31	3.7296(5)	N1-C2-Au1	131.2(5)
Au21-Au41	3.7526(3)	C2-N1-C6	126.1(6)
		C2-N3-Au11	121.3(4)

Al contrario que en el complejo **14**, cuya estructura en estado sólido no muestra interacción Au-Au entre unidades trinucleares, debido al fuerte impedimento estérico de los grupos xililo, el complejo **13** se encuentra en una disposición de dímeros de trímeros (Figura 21), con una conformación desplazada entre los planos de ambas unidades metalacíclicas (es decir que no son coincidentes en la proyección). Las distancias y ángulos de enlace de cada trímero son prácticamente idénticas a los que se encuentran en el complejo **14**. Las distancias intramoleculares Au-Au, que van desde 3.43 a 3.52 Å, también son muy similares a las de **14**. Teniendo en cuenta los impedimentos estéricos de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno de los derivados imidazolato-oro(I), que impiden la existencia de interacciones intermoleculares Au-Au entre los trímeros en **14**, se esperaba una distancia intermolecular Au-Au más corta en **13**, con un metilo como sustituyente, que en los dímeros de trímeros con N-etil y N-bencil imidazolatos. Sorprendentemente, por el contrario, las distancias intermoleculares Au-Au en **13** (3.6660(5), 3.7296(5) y 3.7526(3) Å) son mucho más largas que las distancias correspondientes en el compuesto equivalente con N-etilimidazolato (de 3.0662(3) a 3.1868(4) Å)¹⁵² e incluso más largas que las existentes en el derivado N-bencilimidazolato (de 3.3465(4) a 3.558 Å).¹⁵³

En vista a las observaciones anteriores, parece evidente que otras fuerzas de empaquetado de Van der Waals en los cristales pueden tener una influencia considerable en la disposición del apilamiento de los trímeros y en la intensidad de las interacciones intermoleculares oro-oro para los derivados imidazolato-oro(I).

2.2.2 Formación de aductos con el ion Ag^+ y comportamiento luminiscente

Dada la capacidad de los clusters trinucleares de Au(I) para coordinarse a iones metálicos, se llevó a cabo la reacción del complejo trinuclear de oro(I) N-xililimidazolato (**14**) con medio equivalente de AgBF_4 obteniéndose, a pesar del alto impedimento estérico de los grupos xililo, el complejo tipo sándwich heptametálico **15** (Esquema 62).



Esquema 62. Formación del aducto tipo sándwich **15** por reacción del clúster trinuclear **14** con Ag^+ .

En el espectro de masas se aprecia el pico molecular para la especie **15** lo que apoya la formulación propuesta. Los datos de RMN de ^1H y ^{13}C más relevantes aparecen recogidos en la Tabla 20 (Figura 22). Nótese que las variaciones de los desplazamientos químicos tanto en el espectro de RMN de ^1H como de ^{13}C respecto al complejo de partida **14**,¹⁵⁰ son muy pequeñas. En el espectro de protón cabe destacar la bajada de aproximadamente 0.3 ppm que experimenta el hidrógeno vinílico, mientras que lo destacable en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN es la variación de 4 ppm en el desplazamiento químico del carbono imidazolilo. En este último espectro se aprecian dos señales diferenciadas para los dos grupos metilo del sustituyente xililo, lo que puede ser debido a la existencia de giro restringido alrededor de los enlaces N-Xililo. Sin embargo, el espectro de protón presenta una única señal para estos metilos, quizás por coincidencia, a pesar de ser inequivalentes.

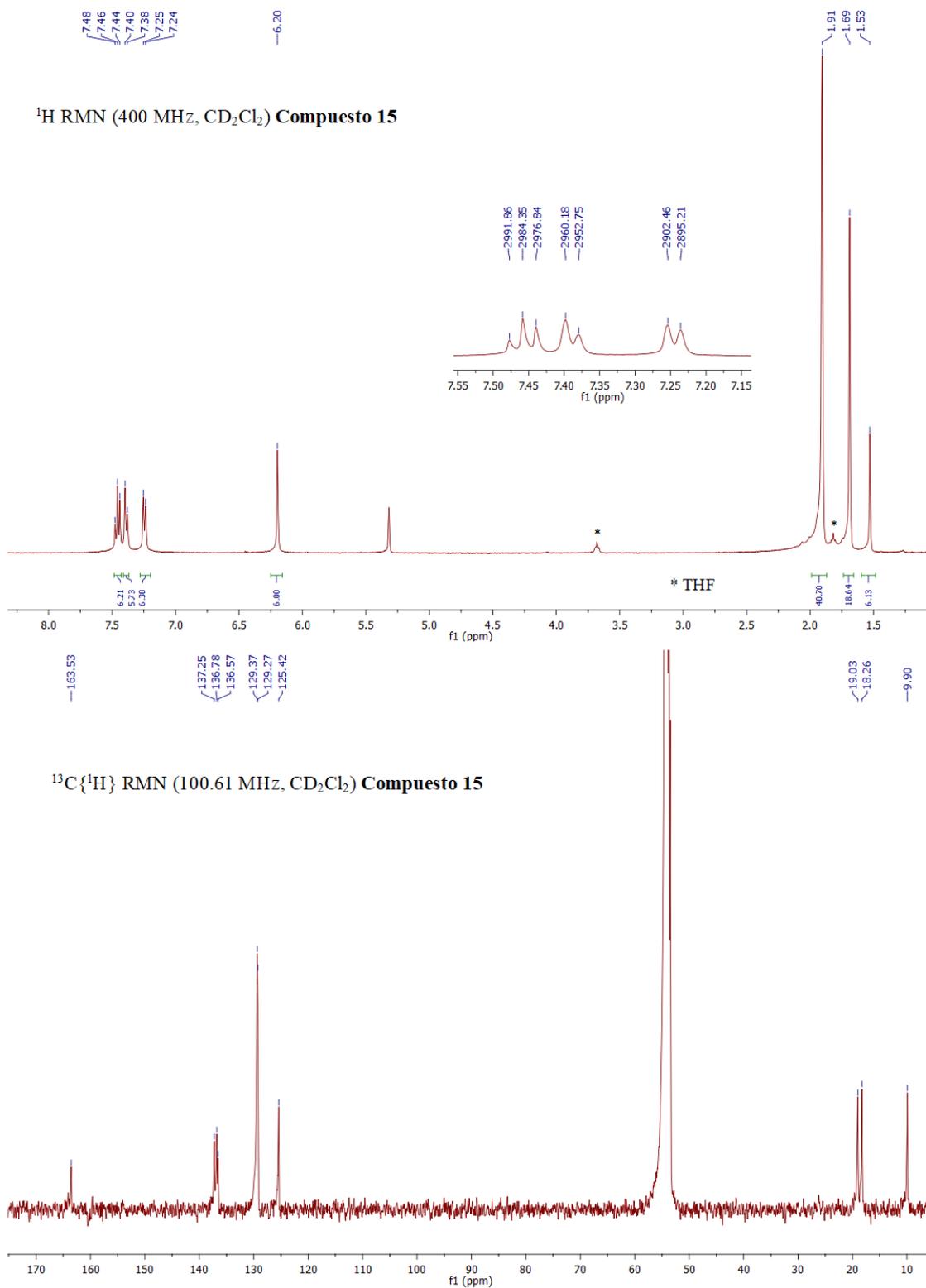


Figura 22. Espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **15** en CD_2Cl_2 .

Tabla 20. Datos de RMN para el complejo **15**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
15	7.46 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 6H, <i>p</i> -Xilil), 7.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 6H, <i>m</i> -Xilil), 7.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 6H, <i>m</i> -Xilil), 6.20 (s, 6H, =CH), 1.91 (s, 36H, CH ₃ Xilil), 1.69 (s, 18H, =C-CH ₃)	163.5 (s, N ₂ C), 137.3, 136.8, 136.6 (s, C _{ipso} Xilil <i>o</i> -Xilil), 129.4, 129.3 (s, <i>p</i> -Xilil, <i>m</i> -Xilil, =C-Me), 128.6 (s, <i>m</i> -Xilil), 125.4 (s, =CH), 19.0 (s, CH ₃ Xilil), 18.3 (s, CH ₃ Xilil), 9.9 (s, =C-CH ₃)

^[a] CD₂Cl₂, ppm.

La obtención de cristales blancos por difusión de hexano sobre una disolución del compuesto **15** en dicloroetano permitió determinar su estructura (Figura 23) mediante el estudio de difracción de rayos X. La Tabla 21 recoge los valores más significativos de distancias y ángulos de enlace.

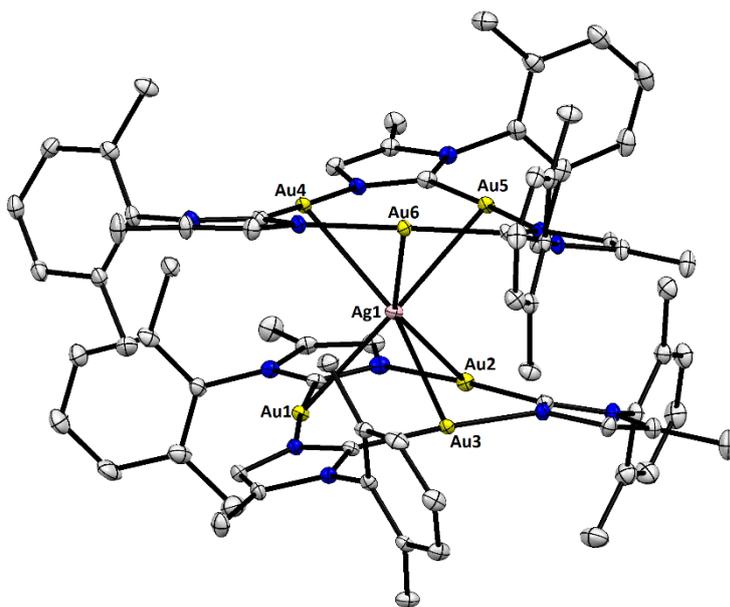


Figura 23. Estructura del compuesto **15** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno y el anión BF₄⁻ han sido omitidos por claridad.

Tabla 21. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **15**.

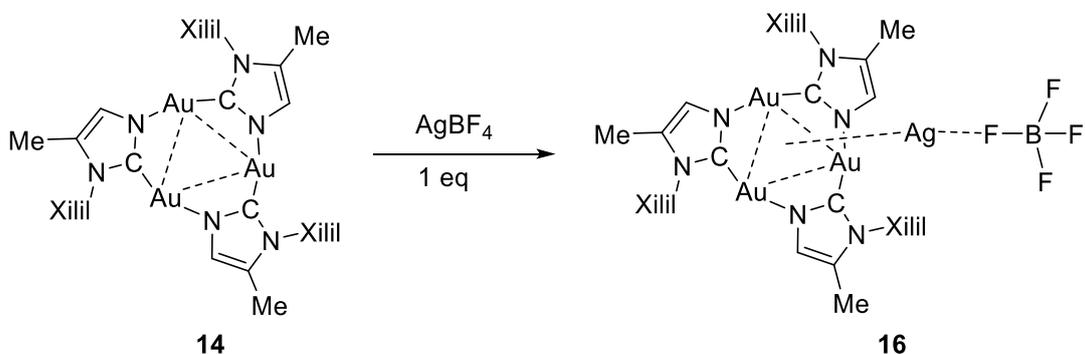
Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Ag1-Au4	2.7803(4)	C49-Au6-N11	174.16(15)
Ag1-Au5	2.8113(4)	C37-Au5-N9	175.83(15)
Ag1-Au6	2.8010(4)	C61-Au4-N7	171.67(14)
Au4-Au5	3.4967(5)	C49-Au6-Ag1	88.19(11)
Au5-Au6	3.4416(6)	C37-Au5-Ag1	92.29(12)
Au4-Au6	3.5698(6)	C61-Au4-Ag1	88.40(10)
Au2-Au5	3.6719(5)	Au5-Ag1-Au2	81.103(11)
N9-Au5	2.032(3)	Au3-Ag1-Au5	119.428(11)
N7-Au4	2.044(3)	Au5-Ag1-Au1	146.736(13)
N11-Au6	2.053(3)	Au6-Ag1-Au5	75.643(11)
C37-Au5	1.978(4)	Au4-Ag1-Au6	79.522(10)
C61-Au4	1.981(4)	Au4-Ag1-Au5	77.413(11)
C49-Au6	1.991(4)		
C49-N9	1.341(5)		
C37-N7	1.343(5)		
C61-N11	1.354(5)		

La resolución estructural del compuesto **15** confirma la formación de un complejo clúster tipo sándwich heptametalico, constituido por dos moléculas del complejo trinuclear de oro(I) **14** coordinadas a un catión Ag^+ a través de los átomos de oro.

Los átomos de oro(I), al igual que en el compuesto trinuclear de partida **14**, forman un triángulo casi equilátero entre ellos y presentan unas distancias medias de enlace Au-C y Au-N de 1.983 y 2.039 Å, y una coordinación casi lineal con los átomos de carbono y nitrógeno, al tener los ángulos de enlace valores de 174.16(15), 175.83(15) y 171.67(14) ° para C49-Au6-N11, C37-Au5-N9 y C61-Au4-N7 respectivamente. El ión Ag^+ se coordina a los 6 átomos de oro en un entorno de prisma trigonal ligeramente distorsionado.

Los tres átomos de Au de cada uno de los clusters trinucleares que forman el complejo **15** presentan interacciones aurofilicas, pues el valor medio de las distancias de enlace entre ellos es de 3.5037 Å y por tanto inferior a la suma de los radios de Van der Waals (3.60 Å). Además, existe cierta interacción Au-Au intramolecular entre las dos especies trinucleares, como queda reflejado en la distancia de 3.6719(5) Å encontrada para Au2-Au5, próxima a la suma de los radios de Van der Waals. Además, como era de esperar, no presenta interacciones Au-Au entre diferentes unidades sándwich. La disposición de los grupos xililo, con el plano del anillo aromático casi perpendicular al plano Au₃, hace inequivalentes a los dos sustituyentes *orto*-metilo, situación que parece mantenerse en disolución a la vista del espectro de RMN de ¹³C.

Por otro lado, cuando el complejo trinuclear **14** se hace reaccionar con un equivalente de AgBF₄ se obtiene el aducto de Ag⁺ **16** (Esquema 63), aislado como un sólido ligeramente amarillento.



Esquema 63. Formación del aducto **16** por reacción del clúster trinuclear **14** con Ag⁺.

La caracterización del aducto **16** se llevó a cabo por RMN de ¹H y ¹³C. Como se puede observar (Tabla 22), los valores recogidos en los espectros de sendos experimentos apenas difieren con los del aducto tipo sándwich **15**, a excepción de la inequivalencia que ahora si presentan los protones CH₃ del grupo xililo (1.87 y 1.73 ppm). La presencia de una única unidad trinuclear formando aducto con el ion Ag⁺ fue confirmada en el correspondiente análisis de masas.

El espectro de ¹⁹F RMN del compuesto **16** permite apreciar la presencia del anión BF₄⁻ con dos señales a -152.80 y -152.85 ppm, siendo claramente más intensa la segunda. Estos valores son cercanos a los observados en la bibliografía¹⁵⁴ para el anión BF₄⁻ (en torno a -147 ppm) y se corresponde a los isótopos de ¹⁰B (20%) y ¹¹B (80%). Desafortunadamente no pudimos obtener cristales de **16** para su estudio de difracción de rayos X, dada la tendencia a descomponer lentamente en disolución. Tentativamente pensamos que el compuesto **16** debe

¹⁵⁴ Plakhotnik, V. N.; Ernst, L.; Sakhaei, P.; Tovmash, N. F.; Schmutzler, R. *J. Fluorine. Chem.* **1999**, *98*, 133.

poseer una estructura similar a la representada en el Esquema 63, es decir tipo semi-sándwich con un anión BF_4^- coordinado a la plata a través de un átomo de flúor, que probablemente en disolución presente un equilibrio de disociación, dando un espectro de ^{19}F característico de este anión.

Tabla 22. Datos de RMN para el complejo **16**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
16	7.49 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 3H, <i>p</i> -Xilil), 7.41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 3H, <i>m</i> -Xilil), 7.29 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 3H, <i>m</i> -Xilil), 6.28 (s, 3H, =CH), 1.94 (s, 9H, CH_3 Xilil), 1.87 (s, 9H, CH_3 Xilil), 1.73 (s, 9H, =C- CH_3).	161.8 (s, N_2C), 137.3, 136.3, 135.9 (s, C_{ipso} Xilil, <i>o</i> -Xilil), 130.9 (s, =C- CH_3), 129.8 (s, <i>m</i> -Xilil), 129.7 (s, <i>m</i> -Xilil), 129.4 (s, <i>p</i> -Xilil), 125.6 (s, =CH), 19.0 (s, CH_3 Xilil), 18.3 (s, CH_3 Xilil), 9.9 (s, =C- CH_3).

^[a] CD_2Cl_2 , ppm.

Las características estructurales descritas para los complejos trinucleares **13** y **14**, ausencia o presencia de interacciones aurofílicas intermoleculares respectivamente, tienen una influencia directa en sus propiedades fotofísicas. De hecho, el complejo **14** no presenta fotoluminiscencia mientras que el derivado 1-metilimidazolato **13** es fuertemente luminiscente. El espectro de excitación y emisión de fotoluminiscencia se puede ver en la Figura 24. El sólido presenta una fotoluminiscencia roja brillante con un rendimiento cuántico del 28.5%, la cual puede apreciarse a simple vista cuando es irradiado con luz UV (Figura 24).

El espectro de emisión muestra cuatro bandas bien definidas. La intensidad de emisión es baja cuando es excitado a 365 nm, viéndose dos bandas solapadas con máximos a 403 y 420 nm. El tiempo de vida media (τ) para estas emisiones es de 0.194 ± 0.002 ns. Sin embargo, cuando el compuesto es excitado con una radiación más energética, en torno a 300 nm, se ve una fotoluminiscencia roja, así como una banda de emisión a 722 nm con un tiempo de vida del rango de nanosegundos. También hay una emisión mas lenta a 810 nm con un tiempo de vida media de 10.86 ± 0.02 μs . Esta emisión lenta y con una longitud de onda larga formalmente corresponde a un proceso de emisión fotofosforescente desde un estado triplete. La emisión típica de ligandos o moléculas monoméricas orgánicas suele estar bien estructurada con bandas bien definidas. En este caso, la ausencia de ese tipo de luminiscencia sugiere que la emisión probablemente proviene de unidades díméricas, en consonancia con la estructura cristalina en **13** consistente en dímeros del clúster trinuclear. De hecho, una solución diluida de 1 ppm de **13** en diclorometano no presenta luminiscencia, ya que el compuesto disuelto pierde la disposición molecular responsable del fenómeno fotoemisivo generándose clústers trinucleares aislados.

Además, el desplazamiento de Stokes (más de 400 nm) implica energías demasiado bajas para ser atribuidas a una especie monómera.

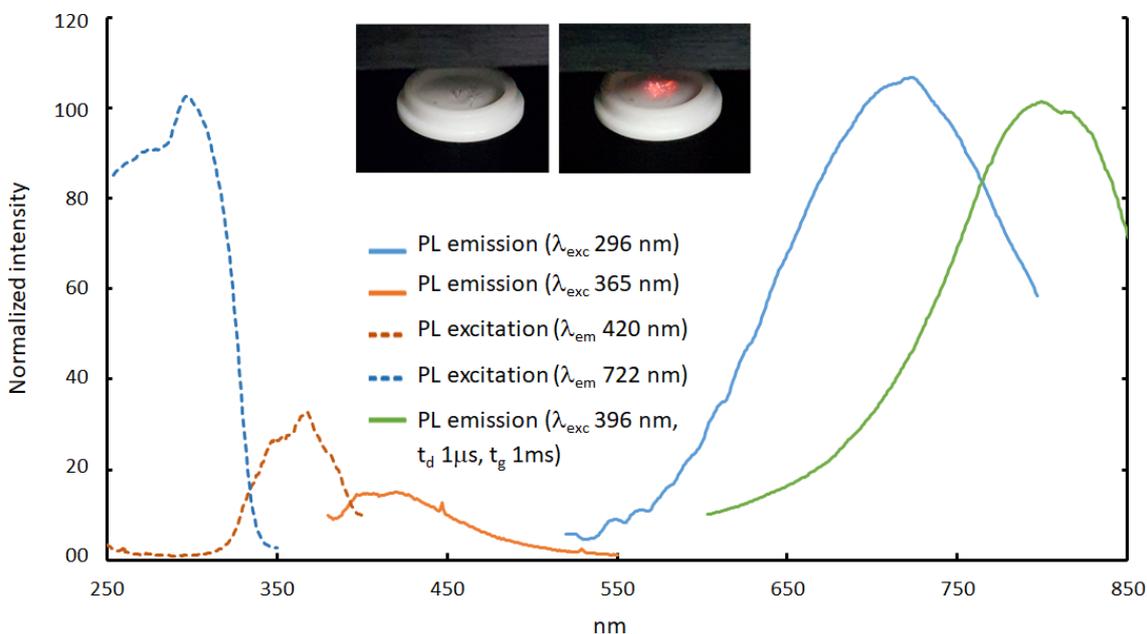


Figura 24. Espectro de excitación y emisión de fotoluminiscencia del complejo **13** sólido a 20°C. Las fotografías insertadas muestran al sólido **13** antes (izquierda) y después (derecha) de ser irradiado con una lámpara UV.

A pesar de la ausencia de luminiscencia en el complejo trinuclear **14**, el complejo clúster tipo sándwich heptametalico **15** resulta ser fuertemente luminiscente (Figura 25). Como ya se describió en la discusión de su estructura, no existen interacciones Au-Au entre diferentes unidades sándwich, quedando demostrado que la presencia de interacciones Au-Au extendidas no es un prerequisite para la existencia de fotoluminiscencia en este tipo de complejos. En la estructura de este compuesto es destacable una interacción Au-Au entre los dos clusters trinucleares (Au₂-Au₅ 3.6719(5) Å) (Figura 23), que podría ser el origen de la fotoluminiscencia. Los cristales de **15** exhiben una intensa luminiscencia blanca con un rendimiento cuántico del 41.3% cuando es irradiado con una luz de 370 nm. (Figura 25). La fotoemisión consiste en dos procesos energéticamente degenerados de tiempo de vida corto, apareciendo a 492 nm con τ 3.95 ± 0.05 ns (27%) y 49 ± 2 ns (60%). Además, la fotoemisión observada también presenta tres bandas con tiempos de vida largos solapadas a 429 nm, 626 nm y 711 nm. Debido al solapamiento de las bandas, es difícil realizar un ajuste adecuado para estimar los tiempos de vida. De todos modos, con la emisión a 626 nm, el 97% de la curva de decaimiento es descrito con un tiempo de vida de 1.28 ± 0.01 μ s. La emisión a 711 nm da lugar a dos tiempos de vida (0.89 ± 0.03 (41 %) y 1.80 ± 0.04 μ s (45 %)) que describen el 86% de la curva de decaimiento. La presencia de estas tres bandas cubriendo prácticamente todo el

espectro visible junto con las bandas de nanosegundos de duración da lugar a una luminiscencia blanca con un halo azul observable a simple vista.

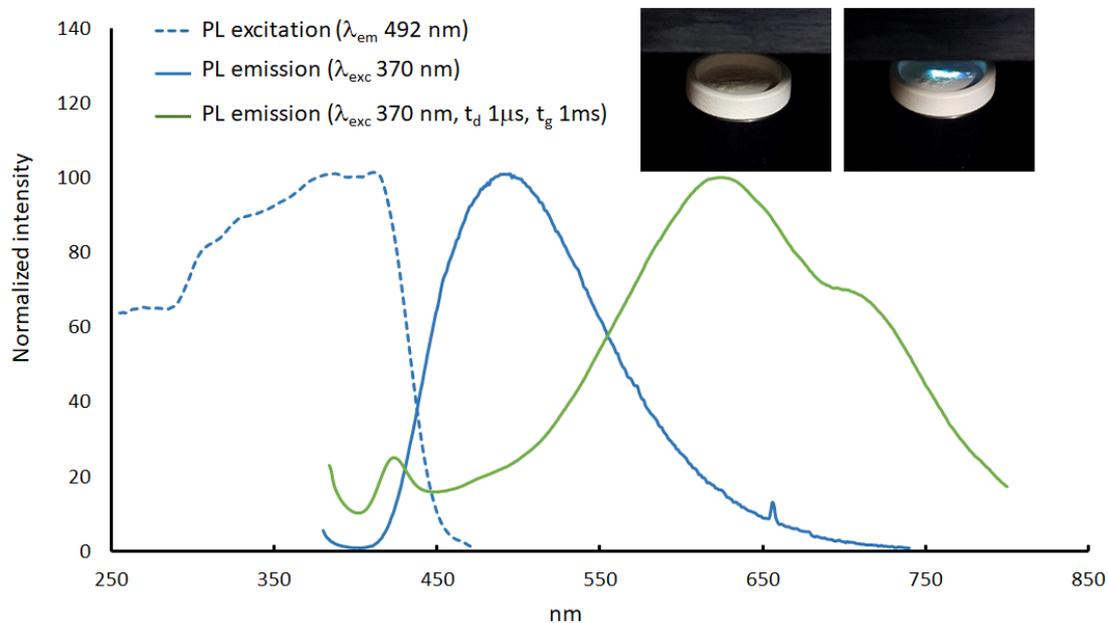


Figura 25. Espectro de excitación y emisión de fotoluminiscencia del complejo **15** sólido a 20°C. Las fotografías insertadas muestran a **15** antes (izquierda) y después (derecha) de que el sólido fuera irradiado con una lámpara UV.

A diferencia del complejo **13**, el estudio de una disolución de **15** en diclorometano demuestra que es luminiscente (fotoemisión azul) con una banda a 475 nm, un hombro a 430 nm y un rendimiento cuántico del 2.4 % (Figura 26). El espectro de excitación posee tres bandas a 260 nm, 296 nm y 360 nm. Este hecho sugiere que la presencia de disolvente no modifica la estructura del complejo **15**, es decir que el ion Ag^+ continúa siendo el nexo de unión entre las dos estructuras monoméricas de **14**.

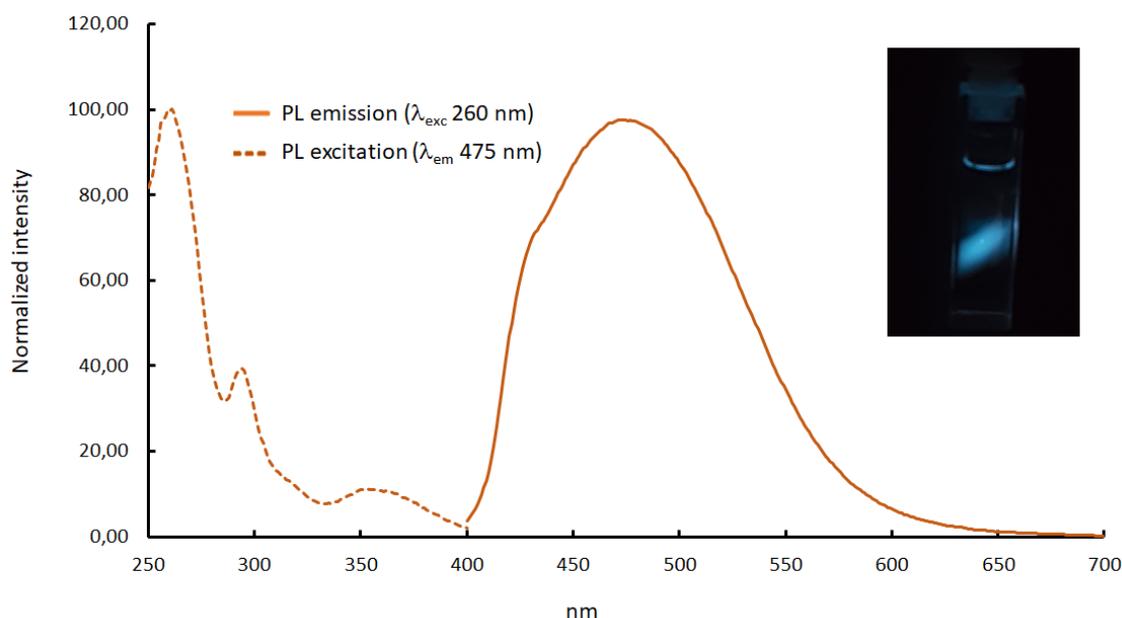


Figura 26. Espectros de excitación y emisión de fotoluminiscencia de una disolución de **15** en diclorometano a 20°C (concentración 10 ppm). La fotografía insertada muestra la luminiscencia de la disolución cuando es irradiada con una lámpara UV.

2.2.3 Generación de complejos mononucleares de oro(I) con ligandos carbeno N-heterocíclicos próticos

A pesar del gran desarrollo que la química de los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) y sus complejos metálicos ha experimentado en las últimas décadas, la química correspondiente a los carbenos N-heterocíclicos próticos (pNHCs) permanece relativamente inexplorada.¹⁵⁵ Sin embargo, esta subclase de NHCs es muy relevante pues ofrece patrones de reactividad adicionales tales como una fácil postfuncionalización, formación de enlaces de hidrógeno para ensamblajes supramoleculares, y reconocimiento del sustrato en catálisis cooperativa.¹⁵⁵

Como ya se ha desarrollado en la introducción de esta memoria, las metodologías sintéticas para la obtención de complejos pNHC-metal difieren a las de los NHC clásicos. En el caso específico del oro(I), un amplio número de complejos pNHC han sido obtenidos por reacción del precursor de Au(I) apropiado con azoles litiados, seguido de la protonación de los derivados azolil intermedios.¹⁵⁶ Ejemplos únicos preparados por protocolos de desprotección⁸⁶ y por reacciones de ciclación de complejos isocianuro con propargilamina también han sido descritos.⁹⁰

¹⁵⁵ (a) Kuwata, S.; Hahn, F. E. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9642. (b) Jahnke, M. C.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 95

¹⁵⁶ (a) Raubenheimer, H. G.; Lindeque, L.; Cronje, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 177. (b) Raubenheimer, H. G.; Cronje, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 170. (c) Raubenheimer, H. G.; Scott, F.; Kruger, G. J.; Toerien, J. G.; Otte, R.; van Zyl, W.; Taljaard, I.; Olivier, P.; Linford, L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2091-2097.

En este contexto, en el presente trabajo se describe el desarrollo de una nueva vía sintética de complejos pNHC-oro(I) a partir de clusters trinucleares imidazolato de oro(I). El carácter básico que todavía retienen los átomos de nitrógeno de los grupos imidazolato puente unidos directamente al oro, nos permitió obtener derivados pNHC-Au(I) por reacción con dadores de protones de naturaleza variable.

Síntesis de complejos mononucleares pNHC-Au(I) a partir de clusters trinucleares de Au(I)

El complejo trinuclear N-xilimidazolato de oro(I) **14** fue el empleado en primera instancia para la preparación de los derivados mononucleares pNHC-Au(I) de fórmula general $[\text{AuL}(\text{pNHC})]^+$ y $[\text{AuX}(\text{pNHC})]$ que se describirán a continuación.

La reacción de una disolución en diclorometano del compuesto **14** con la sal de fosfonio $[\text{HPPH}_3]\text{BF}_4$ da lugar al complejo catiónico **17** (Esquema 64), cuya formación implica la protonación del grupo imidazolato puente y la ruptura de las interacciones Au-Au, seguido por la coordinación de la fosfina generada PPh_3 a oro. Este resultado indica que el catión trifenilfosfonio, con un valor de $\text{p}K_a$ de 2.7,¹⁵⁷ es suficientemente ácido para promover la apertura del anillo Au_3 en el cluster **14**.

Para evaluar el alcance de este nuevo método sintético se emplearon otros reactivos próticos que gradualmente incrementaban su $\text{p}K_a$ (Esquema 64). Este es el caso de la sal de metildifenilfosfonio $[\text{HPMePPh}_2]\text{BF}_4$ con un $\text{p}K_a$ de 4.6,¹⁵⁷ la cual también permite la formación del correspondiente complejo pNHC-fosfina **18**, a pesar de su menor carácter ácido. El tratamiento de **14** con 4-metoxitiofenol, el cual implica un incremento adicional del $\text{p}K_a$ a 6.7,¹⁵⁸ en condiciones de reacción similares, da lugar a la formación del complejo neutro tiolato **19** tras la protonación del grupo imidazolato puente. Cabe apuntar que se conocen complejos tiolato de Au(I) con ligandos NHC convencionales, y algunos de ellos presentan actividad anticancerosa.¹⁵⁹

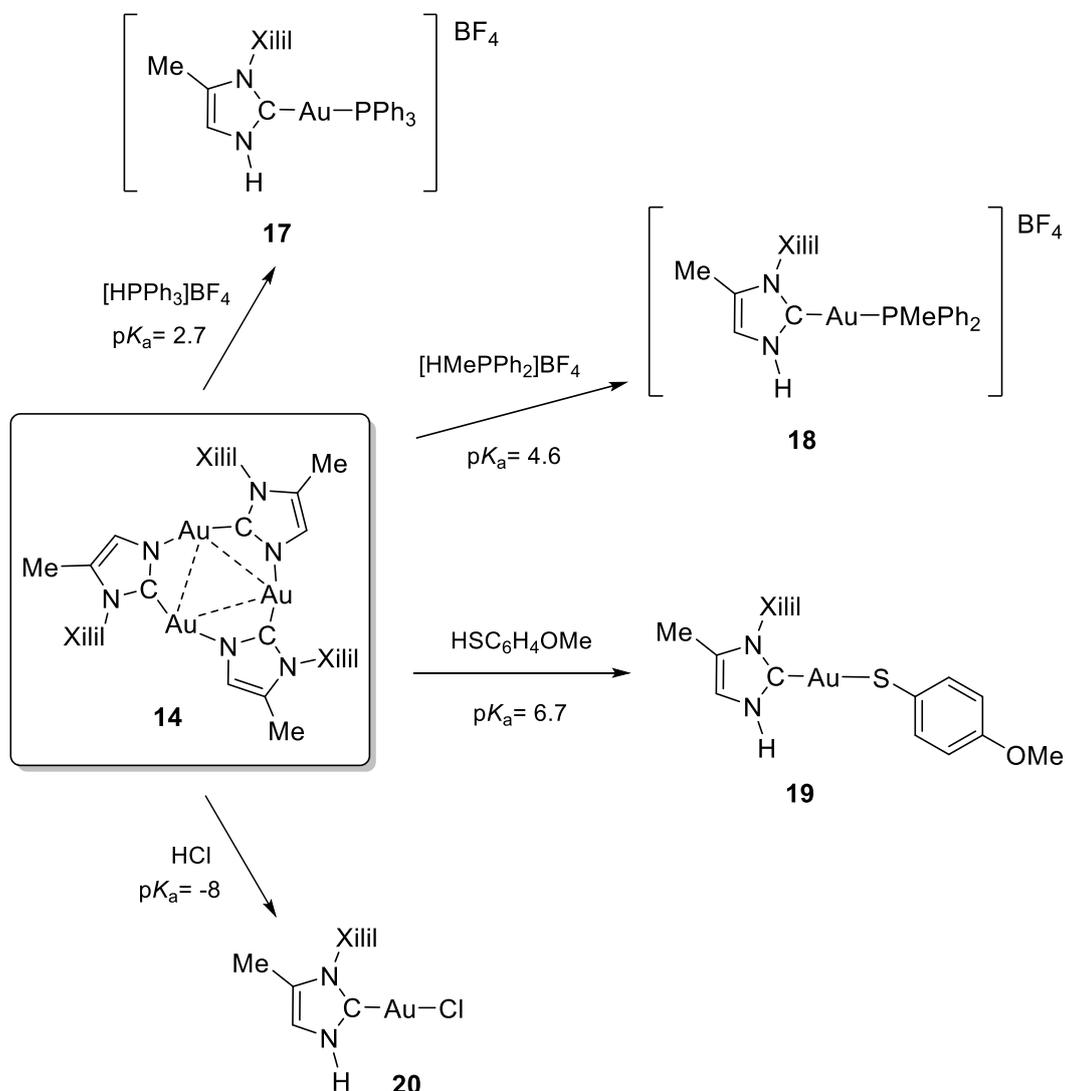
Sin embargo, cuando intentamos realizar la reacción de protonación de **14** con NH_4PF_6 ($\text{p}K_a = 9.2$) el complejo trinuclear fue recuperado sin ninguna variación, incluso después de un tiempo de reacción prolongado y con un exceso de sal de amonio. Este hecho parece indicar que el $\text{p}K_a$ máximo que un sustrato debe tener para producir la protonación de **14**, y por tanto para la formación del derivado pNHC-Au(I), debe de encontrarse entre 6.7 y 9.2. Naturalmente, como

¹⁵⁷ Li, T.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3796.

¹⁵⁸ Johnson, E. C. B.; Kent, S. B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6640.

¹⁵⁹ (a) Dada, O.; Curran, D.; O'Beirne, C.; Müller-Bunz, H.; Zhu, X.; Tacke, M. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *840*, 30. (b) Mui, Y. F.; Fernández-Gallardo, J.; Elie, B. T.; Gubran, A.; Maluenda, I.; Sanaú, M.; Navarro, O.; Contel, M. *Organometallics* **2016**, *35*, 1218. (c) Cisnetti, F.; Gautier, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11976. (d) Halter, O.; Vasiuta, R.; Fernández, I.; Plenio, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18066. (e) Schuh, E.; Pflüger, C.; Citta, A.; Folda, A.; Rigobello, M. P.; Bindoli, A.; Casini, A.; Mohr, F. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 5518.

ya se describió dentro de nuestro grupo,¹⁵⁰ la reacción con un ácido fuerte que contiene un anión coordinante como es el HCl da lugar de manera inmediata a la esperada especie mononuclear neutra pNHC-Au-Cl (**20**).



Esquema 64. Formación de los complejos mononucleares pNHC-Au(I) **17**, **18**, **19** y **20**.

La evolución de dichas reacciones se sigue mediante resonancia magnética nuclear de fósforo, en el caso de la síntesis de los compuestos **17** y **18**, y de protón para el compuesto **19**, observándose la desaparición total de las señales correspondientes a sales de fosfonio y del complejo trinuclear de partida **14**, respectivamente, y la consiguiente aparición de las señales de las nuevas especies. Aunque los complejos **17-19** son estables a temperatura ambiente y en estado sólido, cuando se encuentran disueltos en diclorometano evolucionan hacia una mezcla de complejos entre los que se puede identificar el catión bis-carbeno $[\text{Au}(\text{pNHC})_2]^+$ correspondiente.⁹⁰ Por esta razón, algunas de las medidas de caracterización espectroscópica

fueron realizadas a bajas temperaturas. Los datos de RMN aparecen recogidos en Tabla 23 y Tabla 24.

Tabla 23. Datos de RMN para los complejos **17** y **18**.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^{[a]*}
17	40.2 (PPh ₃)	11.44 (a, 1H, NH), 7.55-7.24 (m, 19H, Ph, Xilil y =CH), 2.04 (s, 6H, CH ₃ Xilil), 1.98 (s, 3H, =C-CH ₃)	183.3 (d, $^2J(\text{C,P}) = 128.5$ Hz, C _{carbano}), 136.1 (s, <i>o</i> -Xilil), 135.7 (s, C _{ipso} Xilil), 134.2 (d, $^2J(\text{C,P}) = 13.3$ Hz, <i>o</i> -Ph) 132.1 (s, <i>p</i> -Ph), 129.9 (s, <i>p</i> -Xilil), 129.7 (s, =C-CH ₃), 129.4 (d, $^3J(\text{C,P}) = 11.1$ Hz, <i>m</i> -Ph), 128.8 (s, <i>m</i> -Xilil), 128.3 (d, $^1J(\text{C,P}) = 57.8$ Hz, C _{ipso} Ph), 117.4 (s, =CH), 18.1 (s, CH ₃ Xyl), 9.7(s, =C-CH ₃).
18	25.5 (PPh ₂ Me)	11.39 (a, 1H, NH), 7.52-7.27 (m, 14H, Ph, Xilil y =CH), 2.05 (s, 6H, CH ₃ Xilil), 2.02 (s, 3H, PCH ₃), 1.98 (s, 3H, =C-CH ₃)	184.8 (a, C _{carbano}), 136.7 (s, <i>o</i> -Xilil), 136.3 (s, C _{ipso} Xilil), 133.2 (d, $^2J(\text{C,P}) = 14.1$ Hz, <i>o</i> -Ph), 132.3 (s, <i>p</i> -Ph), 131.0 (d, $^1J(\text{C,P}) = 57.4$ Hz, C _{ipso} Ph), 130.4 (s, <i>p</i> -Xilil), 130.3 (s, =C-CH ₃), 129.8 (d, $^3J(\text{C,P}) = 11.1$ Hz, <i>m</i> -Ph), 129.3 (s, <i>m</i> -Xilil), 117.7 (s, =CH), 18.2 (s, CH ₃ Xilil), 13.6 (d, $^1J(\text{C,P}) = 36.2$ Hz, PCH ₃), 9.8 (s, =C-CH ₃).

^[a] CD₂Cl₂, ppm. *Para el compuesto **17** el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a -40°C.

Tabla 24. Datos de RMN para el complejo **19**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^{[a]*}
19	12.10 (a, 1H, NH), 7.39 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1H, <i>p</i> -Xilil), 7.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2H, <i>m</i> -Xilil), 7.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, C ₆ H ₄), 6.87 (s, 1H, =CH), 6.54 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 2H, C ₆ H ₄), 3.72 (s, 3H, OCH ₃), 1.99 (s, 6H, CH ₃ Xilil), 1.88 (s, 3H, =C-CH ₃)	176.6 (s, C _{carbano}), 155.4 (s, C-OMe), 135.9 (s, C _{ipso} Xilil), 135.7 (s, <i>o</i> -Xilil), 132.1 (s, =CH C ₆ H ₄), 131.4 (s, C-S), 129.1 (s, <i>p</i> -Xilil), 128.2 (s, <i>m</i> -Xilil), 127.9 (s, =C-CH ₃), 114.9 (s, =CH), 112.9 (s, =CH C ₆ H ₄), 54.9 (s, OCH ₃), 17.7 (s, CH ₃ Xilil), 9.7 (s, =C-CH ₃).

^[a] CD₂Cl₂, ppm. * -80°C.

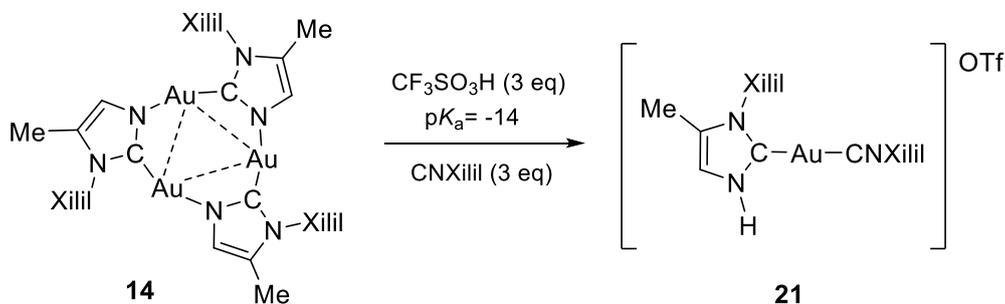
La resonancia magnética nuclear de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ realizada a los compuestos **17** y **18** muestra en sus espectros señales a 25.5 y 40.2 ppm respectivamente, lo que lleva a pensar que

se ha producido la coordinación de los ligandos fosfina al resto pNHC-Au(I) debido al desplazamiento de las señales a frecuencias más altas respecto a las sales de fosfonio de partida, $[\text{HPPH}_3]\text{BF}_4$ ($\delta = 4$ ppm en CD_2Cl_2) y $[\text{HPPH}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ ($\delta = 2$ ppm en CD_2Cl_2), y de las propias fosfinas libres ($\delta = -6$ y -27.7 ppm para PPh_3 y PPh_2Me respectivamente¹⁶⁰). Adicionalmente, los espectros de ^1H RMN corroboran la apertura del anillo con la aparición de una señal ancha a 11.39 (**17**), 11.44 (**18**) y 12.10 (**19**) ppm correspondiente al grupo N-H generado.

Como ya se comentó, algunos de los complejos mononucleares pNHC-Au(I) sintetizados presentan cierta inestabilidad en disolución y a temperatura ambiente. Este es el caso de los complejos **17** y **19**, cuyos espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN tuvieron que ser registrados a bajas temperaturas, tras observarse en los mismos experimentos a temperatura ambiente la formación con el tiempo del complejo biscarbeneo de Au(I) correspondiente. En cambio, el complejo **18** presenta una estabilidad mayor en disolución permitiendo así el registro del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a 25 °C. La señal más destacable en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN es la correspondiente al átomo de carbono carbeno que se encuentra a campos bajos, con desplazamientos a 183.3 (**17**), 184.8 (**18**) y 176.6 (**19**) ppm, zona esperada para un átomo de carbono carbeno enlazado a un átomo de oro(I). Esta señal aparece como doblete en el caso de **17** debido al acoplamiento que este carbono tiene con el átomo de fósforo.

Por otro lado, las estructuras propuestas para los complejos **17**, **18** y **19** se ven también apoyadas en los espectros de masas donde se aprecia el pico molecular para las tres especies.

Además del HCl ,¹⁵⁰ otros ácidos fuertes que contienen aniones débilmente coordinantes, como es el ácido trifluorometanosulfónico ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$), también promueven la inmediata protonación del complejo trinuclear **14**, pero para estabilizar el complejo pNHC-Au(I) resultante debe adicionarse un ligando de dos electrones. Así, el tratamiento de una disolución de **14** con 3 equivalentes de ácido triflico en presencia de otros 3 equivalentes de 2,6-dimetilfenilisocianuro (CNXilil) da lugar al complejo mononuclear catiónico **21** (Esquema 65).



Esquema 65. Formación del complejo mononuclear pNHC-Au(I) **21**.

¹⁶⁰ Mann, B. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1972**, 30.

Mediante espectroscopía infrarroja se llevó a cabo el seguimiento de la reacción observándose la desaparición, en apenas 15 minutos, de la banda de tensión CN correspondiente al CNXilil libre (2127 cm⁻¹). La banda resultante de la reacción correspondiente a **21**, a 2217 cm⁻¹, tiene un valor que concuerda con el paso de tener isocianuro libre a coordinado a Au, al aumentar 90 cm⁻¹ en frecuencia.

La reacción de apertura y protonación del complejo trinuclear se pone de manifiesto en el espectro de RMN de ¹H con la aparición de una señal ancha a 12.50 ppm correspondiente al nuevo grupo N-H. Por su parte, en el espectro de ¹³C{¹H} RMN, registrado a baja temperatura, las señales tanto del átomo de carbono carbeno, como del átomo de carbono CNXilil, con valores de 172.7 (C_{carbeno}) y 157.2 (CN) ppm, se encuentran en la zona esperada para este tipo de especies cuando están enlazadas a oro(I).

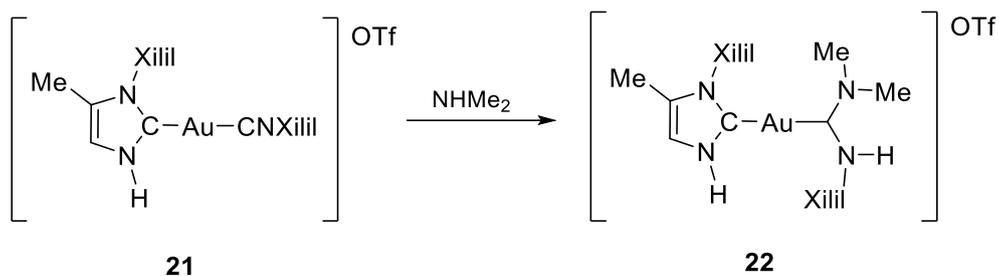
Tabla 25. Datos de RMN e infrarrojo para el complejo **21**.

Compuesto	$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	¹ H RMN ^[b]	¹³ C{ ¹ H} RMN ^{[b]*}
21	2217	12.48 (a, 1H, NH), 7.37 (t, ³ J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, <i>p</i> -Xilil), 7.34 (t, ³ J(H,H) = 7.7 Hz, 1H, <i>p</i> -Xilil), 7.27-7.25 (m, 3H, <i>m</i> -Xilil y =CH), 7.17 (d, ³ J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, <i>m</i> -Xilil), 2.39 (s, 6H, CH ₃ Xilil), 2.04 (s, 6H, CH ₃ Xilil), 1.94 (s, 3H, =C-CH ₃).	172.7 (s, C _{carbeno}), 157.2 (a, CN), 136.8, 135.9 (s, <i>o</i> -Xilil), 135.3, 123.6 (s, C _{ipso} Xilil), 131.4, 129.9 (s, <i>p</i> -Xilil), 130.1 (s, =C-CH ₃), 128.8, 128.4 (s, <i>m</i> -Xilil), 117.5 (s, =CH), 18.8, 18.0 (s, CH ₃ Xilil), 9.7(s, =C-CH ₃).

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^[b] CD₂Cl₂, ppm. * -40°C.

Parece evidente que algunos de estos complejos mononucleares pNHC-Au(I) sintetizados podrían ser usados para una reactividad posterior. Este es el caso de **21** que reacciona con dimetilamina para dar el complejo **22** (Esquema 66), en una típica adición nucleofila de una amina secundaria a un isocianuro coordinado generando el diaminocarbeno correspondiente. Nótese que **22** es el primer ejemplo de un complejo de oro(I) que contiene juntos un ligando carbeno prótico N-heterocíclico y un ligando prótico diaminocarbeno acíclico (pADC).¹⁶¹ Es mencionable la alta regioselectividad del ataque nucleófilo de la amina a **21**, no desprotonando el grupo N-H, al contrario de lo encontrado en el tratamiento de complejos pNHC-Au(I) con bases. Por ejemplo, la reacción de desprotonación de **20** con NH₃ da lugar a la regeneración del clúster trinuclear de partida **14**.

¹⁶¹ Para ejemplos con NHC no próticos ver: (a) Singh, C.; Kumar, A.; Huynh, H. V. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8451. (b) Canovese, L.; Visentin, F.; Levi, C.; Bertolasi, V. *Organometallics* **2011**, *30*, 875.



Esquema 66. Formación del complejo biscarbeno mixto **22**.

La monotorización de la reacción por espectroscopía infrarroja permitió determinar el final de esta tras la desaparición de la banda a 2217 cm^{-1} correspondiente a la tensión CN del isocianuro coordinado en el complejo **21**.

De entre los datos de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que se recogen en la Tabla 26 (Figura 27), hay que destacar las señales en el espectro de ^1H correspondientes al grupo N-H de cada uno de los ligandos carbeno a 11.36 (pNHC) y 7.21 (pADC) ppm. En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN los átomos de carbono carbeno aparecen a 205.9 (pADC) y 180.9 (pNHC) ppm, teniendo un desplazamiento químico típico para un átomo de carbono carbeno abierto y cerrado respectivamente.

Tabla 26. Datos de RMN para el complejo **22**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
22	11.36 (a, 1H, NH _{NHC}), 7.34 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, <i>p</i> -Xilil), 7.21 y 7.02 (a, 2H, NH _{ADC} y =CH), 7.16-7.10 (m, 3H, <i>m</i> -Xilil y <i>p</i> -Xilil), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, <i>m</i> -Xilil), 3.49 (s, 3H, NCH ₃), 3.06 (s, 3H, NCH ₃), 1.97 (s, 6H, CH ₃ Xilil), 1.78 (s, 3H, CH ₃), 1.72 (s, 6H, CH ₃ Xilil).	205.9 (s, C _{carbenoADC}), 180.9 (s, C _{carbenoNHC}), 137.5, 136.1 (s, C _{ipso Xilil}), 136.9, 136.2 (s, <i>o</i> -Xilil), 129.9, 128.6 (s, <i>p</i> -Xilil), 129.6 (s, =C-CH ₃), 129.1, 128.8 (s, <i>m</i> -Xilil), 116.8 (s, =CH), 47.3, 36.5 (s, NCH ₃) 18.8, 17.9 (s, CH ₃ Xilil), 9.7 (s, =C-CH ₃).

^[a] CD₂Cl₂, ppm.

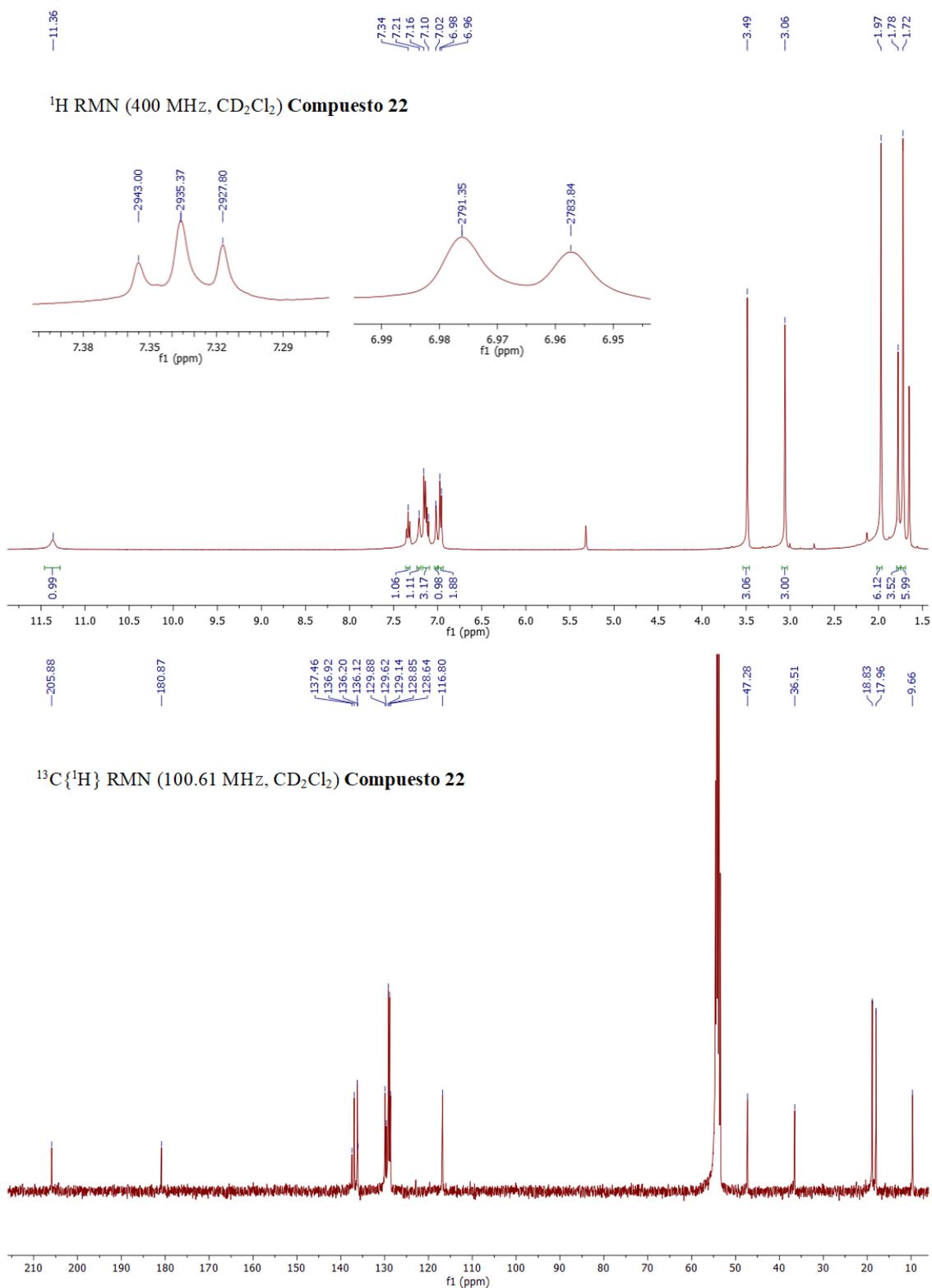


Figura 27. Espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **22** en CD_2Cl_2 .

La obtención de cristales incoloros del complejo **22**, aptos para su estudio de difracción de rayos X, por lenta difusión de éter y hexano sobre una disolución del compuesto en dicloroetano, permitió confirmar su estructura en estado sólido (Figura 28). En la Tabla 27 se encuentran recogidos los datos correspondientes a las distancias y ángulos de enlace más relevantes.

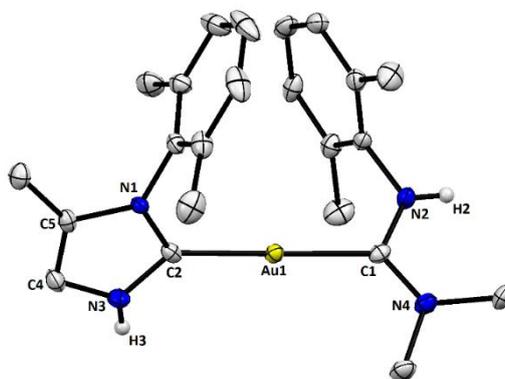


Figura 28. Estructura del compuesto **22** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno (excepto N2-H2 y N3-H3) han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 27. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **22**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Au1-C2	2.021(3)	C2-Au1-C1	117.94(13)
Au1-C1	2.048(3)	C2-N1-C5	111.5(3)
N1-C2	1.361(4)	N3-C2-N1	103.8(3)
N1-C5	1.400(4)	N3-C2-Au1	129.1(2)
C2-N3	1.342(4)	N1-C2-Au1	127.1(2)
N3-C4	1.376(4)	C2-N3-C4	112.2(3)
N3-H3	0.74(4)	C4-C5-N1	105.3(3)
C4-C5	1.350(5)	N4-C1-N2	117.0(3)
C1-N4	1.328(4)	N4-C1-Au1	123.6(2)
C1-N2	1.339(4)	N2-C1-Au1	119.3(2)
N2-H2	0.79(4)		

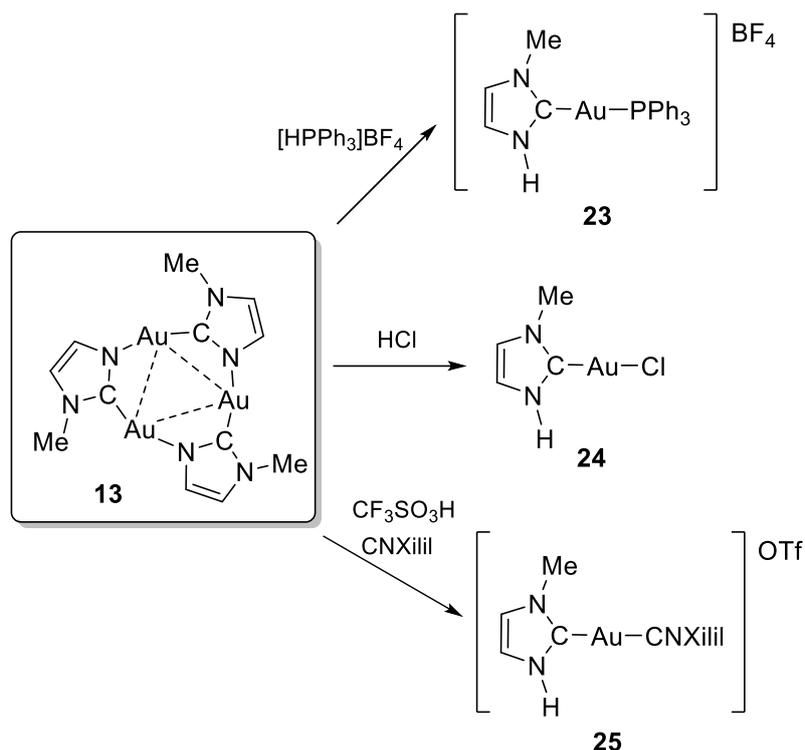
Como está bien establecido, no hay rotación libre en torno a los enlaces C-N de los ligandos ADC debido a su carácter de enlace múltiple.¹⁶² Consecuentemente, podrían formarse dos posibles conformeros del complejo **22** dependiente de la disposición relativa de los sustituyentes del átomo de nitrógeno N2. Esta estructura de rayos X confirma la presencia de un único conformero, lo cual está en concordancia con los resultados espectroscópicos obtenidos en su caracterización en disolución. En este conformero el voluminoso grupo xililo se encuentra en *sin* respecto al átomo de oro, presumiblemente para evitar la repulsión estérica del grupo NMe₂. La distancia de enlace entre el átomo de Au y el carbono carbeno pNHC es ligeramente más corta que la existente entre el Au y el carbono carbeno pADC, lo cual está en consonancia con lo observado en otros complejos NHC-Au(I),¹⁶¹ a pesar de que los ADCs son mejores dadores que los NHCs.¹⁶³ Una posible explicación para este comportamiento podría ser el mayor carácter π -aceptor del pNHC con respecto al pADC en este caso particular, lo cual podría tener una importante contribución al acortamiento de la distancia de enlace C2-Au1.¹⁶⁴

La metodología sintética empleada para la preparación de complejos pNHC-Au(I) mononucleares a partir del complejo trinuclear N-arilimidazolato de oro(I) (**14**) pudo ser extendida a clusters trinucleares N-alquilimidazolato de oro(I). Para ejemplificar esta ampliación del método hemos empleado el cluster trinuclear N-metilimidazolato (**13**) como precursor de diversos derivados pNHC-Au(I) (Esquema 67).

¹⁶² Ruiz, J.; Perandones, B. F. *Organometallics*. **2009**, *28*, 830.

¹⁶³ (a) Huynh, H. V. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457. (b) Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C. D.; Martin, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939. (c) Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717.

¹⁶⁴ Khramov, D. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Organometallics*. **2007**, *26*, 6042.



Esquema 67. Formación de los complejos mononucleares pNHC-Au(I) **23**, **24** y **25**.

La reacción del complejo trinuclear de Au(I) **13** con la sal de trifenilfosfonio $[\text{HPPH}_3]\text{BF}_4$ produjo el complejo mononuclear pNHC-Au(I) **23**, el cual es análogo a su homólogo *N*-arilo **17**. A pesar de su equivalencia, el complejo **23** presenta una mayor inestabilidad en disolución, teniéndose que llevar a cabo la reacción de síntesis a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, pues a temperatura ambiente se observa la formación de los cationes homolépticos $[\text{Au}(\text{pNHC})_2]^+$ y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)_2]^+$.

Como era de esperar, el tratamiento de **13** con los ácidos fuertes HCl y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, en este último caso en presencia de CNXilil, produce los complejos **24** y **25**. Este último complejo catiónico, al igual que ocurría en la síntesis de **21**, es el resultado de la estabilización con CNXilil del complejo pNHC-Au(I) resultante de la protonación con ácido triflico.

Los complejos **23-25** fueron debidamente caracterizados mediante técnicas espectroscópicas y sus datos más relevantes se recogen en la Tabla 28.

La reacción de obtención de **25** se monitorizó mediante espectroscopía infrarroja, determinándose el fin de la misma con la desaparición de la banda de tensión CN correspondiente al xililisocianuro libre (2127 cm^{-1}) y la presencia de una única banda a 2216 cm^{-1} correspondiente al isocianuro coordinado al átomo de Au.

En el espectro de RMN de ^1H , la señal más particular de este tipo de complejos correspondiente al hidrógeno del nuevo grupo N-H, se observa con forma ancha a un desplazamiento químico de entre 11.20 y 12.30 ppm (Tabla 28). Por otro lado, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN la señal más característica, el átomo de carbono carbeno, aparece en la esperada zona de campo bajo (183.8-167.3 ppm). Además, en el complejo **25** el átomo de carbono CN del isocianuro, con un desplazamiento químico de 158.6 (CN) ppm, presenta un valor similar al encontrado en el complejo análogo **21**, así como similar al esperado para estas especies cuando están enlazadas a oro(I). Finalmente, destacar el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del complejo **23**, que muestra una única señal a 39.9 ppm, prácticamente idéntica a la del complejo **17**.

Tabla 28. Datos de espectroscópicos para los complejos **23**, **24** y **25**.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^{[a],*}
23	39.9 (s, PPh ₃)	7.54-7.46 (m, 15H, Ph), 7.19 (s, 1H, =CH), 7.13 (s, 1H, =CH), 3.79 (s, 3H, NCH ₃).	183.8 (a, C _{carbeno}), 134.4 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) =$ 13.4 Hz, <i>o</i> -Ph), 132.3 (s, <i>p</i> -Ph), 129.6 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 10.8$ Hz, <i>m</i> -Ph), 128.6 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 57.3$ Hz, C _{ipso} Ph), 121.9 (s, =CH), 120.4 (s, =CH), 38.0 (s, NCH ₃).

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
24	11.20 (a, 1H, NH), 7.10 (s, 1H, =CH), 7.04 (s, 1H, =CH), 3.83 (s, 3H, NCH ₃).	167.3 (s, C _{carbeno}), 121.6 (s, =CH), 118.7 (s, =CH), 38.7 (s, NCH ₃).

Compuesto	ν_{CO} ^[b]	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
25	2216	12.30 (a, 1H, NH), 7.39 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) =$ 7.7 Hz, 1H, <i>p</i> -Xilil), 7.27 (a, 1H, =CH), 7.22 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.7$ Hz, 2H, <i>m</i> -Xilil), 7.15 (a, 1H, =CH), 3.92 (s, 3H, NCH ₃), 2.50 (s, 6H, CH ₃ Xilil).	174.7 (s, C _{carbeno}), 158.6 (a, CN), 137.3, (s, <i>o</i> -Xilil), 132.0 (s, <i>p</i> -Xilil), 129.1 (s, <i>m</i> -Xilil), 122.4, 120.7 (s, =CH), 38.6 (s, NCH ₃) 19.0 (s, CH ₃ Xilil).

^[a] CD₂Cl₂, ppm. ^[b] CH₂Cl₂, cm⁻¹. *-20°C.

Adicionalmente, se determinó la estructura del complejo **25** en estado sólido a partir del estudio de difracción de rayos X de cristales incoloros, obtenidos mediante difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano (Figura 29). En la Tabla 29 se encuentran recogidos los valores de distancias y ángulos de enlace de mayor interés.

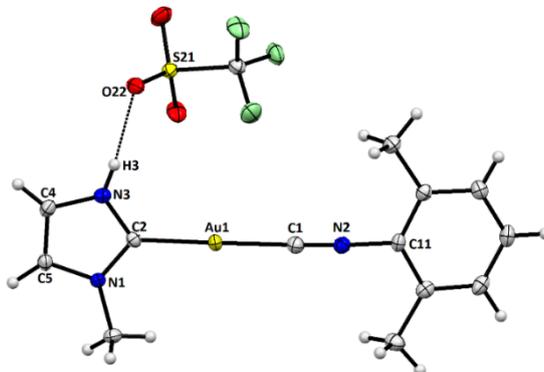


Figura 29. Estructura del compuesto **25** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

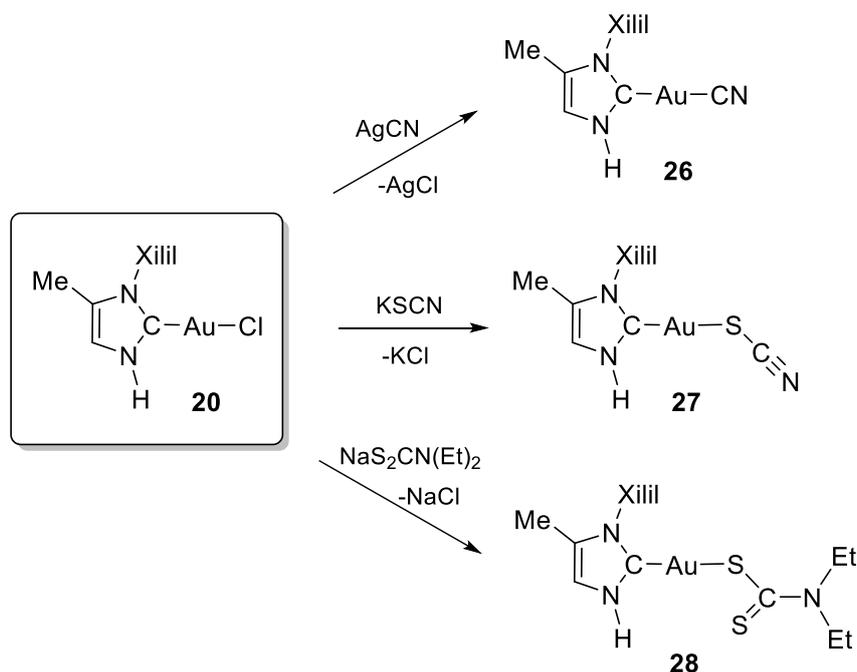
Tabla 29. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **25**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Au1-C1	1.972(2)	C1-Au1-C2	178.29(8)
Au1-C2	2.0059(19)	C2-N1-C5	110.82(16)
C1-N2	1.148(3)	C2-N1-C6	125.07(16)
N2-C11	1.402(2)	C5-N1-C6	124.06(16)
C2-N1	1.346(2)	N2-C1-Au1	176.59(18)
C2-N3	1.350(2)	C1-N2-C11	176.3(2)
N1-C5	1.378(2)	N1-C2-N3	105.04(16)
N1-C6	1.460(2)	N1-C2-Au1	127.98(14)
C5-C4	1.354(3)	N3-C2-Au1	126.97(14)
C4-N3	1.378(3)	C2-N3-C4	111.00(16)
N3-H3	0.82(3)	C5-C4-N3	106.32(17)
O22...H3	2.03(3)	C4-C5-N1	106.83(17)
		N3-H3...O22	165(2)

Los parámetros estructurales de **25** no presentan diferencias significativas respecto a los complejos no próticos NHC-Au(I) descritos en la literatura,¹⁶¹ excepto por la existencia de un enlace de hidrógeno N-H...O que involucra al grupo N-H del carbeno prótico y al anión triflato. Además, no presenta interacción intermetálica en el cristal, con la distancia Au-Au más corta entre complejos catiónicos de 5.1041(3) Å, a pesar de los bajos impedimentos estéricos de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno del ligando carbeno, que en principio pudieran haber permitido dicha posibilidad.

Síntesis de complejos mononucleares pNHC-Au(I) por sustitución de un ligando aniónico

De manera análoga a la vía descrita para derivados neutros [AuX(NHC)],¹⁶⁵ una fuente de complejos neutros pNHC-Au(I) tiene su origen en el complejo [AuCl(pNHC)] **20** que, como ya se indicó, se prepara fácilmente a partir del cluster trinuclear **14**. Así, mediante sustitución de ion cloruro en **20** por diferentes ligandos aniónicos se pueden obtener nuevos derivados pNHC-Au(I) neutros (Esquema 68). Estas reacciones de intercambio iónico están favorecidas por la precipitación del correspondiente halogenuro MCl.¹⁶⁵



Esquema 68. Formación de los complejos mononucleares neutros pNHC-Au(I) **26**, **27** y **28**.

¹⁶⁵ (a) Baker, M. V.; Barnard, P. J.; Brayshaw, S. K.; Hickey, J. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2005**, 37. (b) Gaillard, S.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2742. (c) Dada, O.; Curran, D.; O'Beirne, C.; Müller-Bunz, H.; Zhu, X.; Tacke, M. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 840, 30.

En un primer lugar se trató el complejo **20** con un equivalente de AgCN en diclorometano como disolvente llevando a la formación del complejo **26**, tras la precipitación de AgCl. El seguimiento de la reacción por espectroscopía IR permitió confirmar la coordinación de un ion cianuro al oro, al presentar el espectro una banda de tensión CN a 2145 cm⁻¹ característica de cianuro coordinado a oro.

Los datos espectroscópicos de RMN permitieron demostrar que el ligando pNHC sigue presente en el complejo (Tabla 30, Figura 30). De este modo, en el espectro de ¹H del complejo **26** cabe destacar la casi nula variación en del desplazamiento químico de todas sus señales respecto al compuesto de partida, siendo las correspondientes al grupo N-H y la del hidrógeno vinílico las únicas que presentan una ligera subida de 0.5 ppm y bajada de 0.2 ppm, respectivamente. Por otro lado, en el espectro de ¹³C{¹H} RMN la señal del átomo de carbono carbeno, a 179.7 ppm, experimenta una subida de 13 ppm respecto al mismo átomo en el compuesto de partida. Como ocurría en el espectro de RMN de ¹H, las señales del anillo imidazol experimentan solo ligeras variaciones, con subidas en torno a 0.5 ppm de los átomos de carbono vinílicos (130.1 y 116.2 ppm). En cambio, la señal del átomo de carbono del grupo CN no ha podido ser observada.

Tabla 30. Datos de RMN e infrarrojo para el complejo **26**.

Compuesto	$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	¹ H RMN ^[b]	¹³ C{ ¹ H} RMN ^[b]
26	2145	11.78 (a, 1H, NH), 7.36 (t, ³ J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, <i>p</i> -Xilil), 7.24 (d, ³ J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, <i>m</i> -Xilil), 7.00 (s, 1H, =CH), 1.99 (s, 6H, CH ₃ Xilil), 1.88 (s, 3H, =C-CH ₃).	179.7 (s, C _{carbeno}), 136.4 (s, C _{ipso} Xilil), 136.3, (s, <i>o</i> -Xilil), 130.2 (s, <i>p</i> -Xilil), 130.1 (s, =C-CH ₃), 129.2 (s, <i>m</i> -Xilil), 116.2 (s, =CH), 18.1 (s, CH ₃ Xilil), 9.8 (s, =C-CH ₃).

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^[b] CD₂Cl₂, ppm.

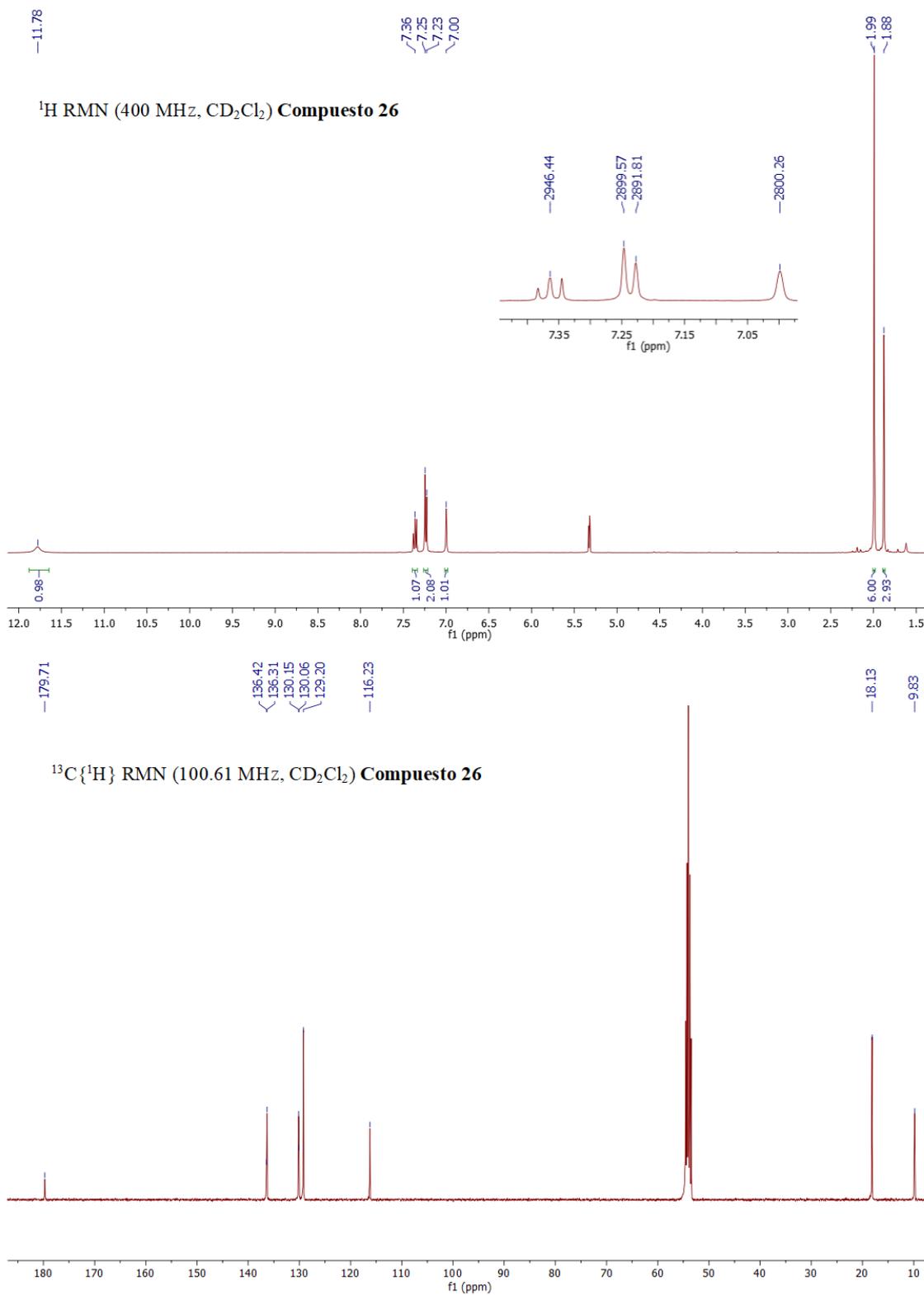


Figura 30. Espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **26** en CD_2Cl_2 .

Las dudas sobre la estructura propuesta que pudiera provocar a ausencia de la señal correspondiente al átomo de carbono CN en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, quedan resueltan al confirmarse la estructura molecular del compuesto **26** (Figura 31) mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristal. La Tabla 31 recoge las distancias y ángulos de enlace más significativos.

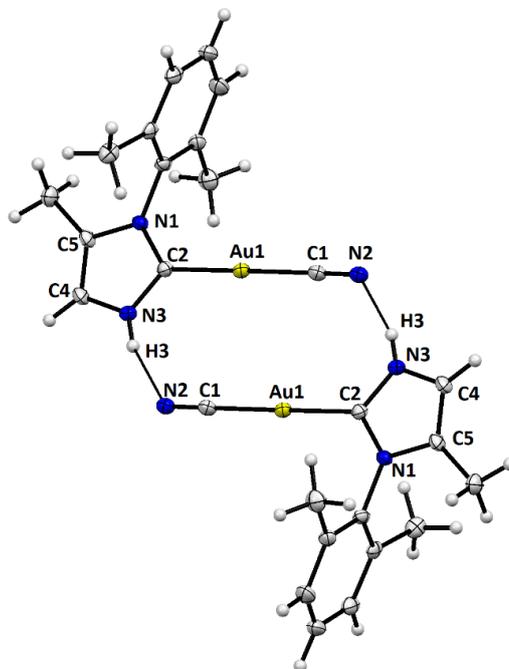


Figura 31. Estructura del compuesto **26** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 31. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **26**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Au1-C2	2.016(5)	C2-Au1-C1	179.57(18)
Au1-C1	2.005(5)	C2-N1-C5	111.5(4)
N1-C2	1.349(6)	N3-C2-N1	104.3(4)
N1-C5	1.391(5)	N3-C2-Au1	127.8(3)
C2-N3	1.336(6)	N1-C2-Au1	127.8(3)
N3-C4	1.372(6)	C2-N3-C4	111.5(4)
N3-H3	0.80(5)	C4-C5-N1	105.3(4)
C4-C5	1.345(7)	N1-C5-C6	123.4(4)

C1-N2	1.137(6)	C4-C5-C6	131.3(4)
C5-C6	1.495(7)	C5-C4-N3	107.4(4)
		N2-C1-Au1	117.2(4)

La estructura de rayos X de **26** muestra la asociación por parejas de esta molécula para permitir la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares N-H \cdots N, en los que están involucrados el grupo N-H del ligando pNHC y el átomo de nitrógeno del ligando cianuro. Sin embargo, la larga distancia intermolecular Au-Au (4.0126(4) Å) excluye cualquier interacción significativa entre átomos de oro. Las distancias y ángulos de enlace del heterociclo son las características de los ligandos NHC. Además, el átomo de Au presenta una coordinación lineal que queda reflejada en el valor del ángulo C2-Au1-C1 (179.57(18) °).

Otro complejo pseudohalógeno de oro(I) (**27**) se obtiene por reacción de **20** con KSCN en diclorometano, conteniendo así el nuevo derivado pNHC-Au(I) un ligando tiocianato (Esquema 68). La banda $\nu(\text{CN})$ a 2124 cm^{-1} en el espectro de IR de **27** en disolución de diclorometano sugiere la formación del isómero unido por el átomo de azufre, en lugar de por el átomo de nitrógeno, como era de esperar considerando el carácter de ácido blando de Lewis del oro(I), y en consonancia con lo encontrado en la literatura para complejos similares de NHCs no próticos.¹⁶⁵

A diferencia del complejo **26**, el complejo **27** presenta cierta inestabilidad en disolución con una tendencia a la formación del complejo biscarbena de oro(I) correspondiente. Por ello los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se llevaron a cabo a una temperatura de -20 °C, y en el caso del $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, debido a su escasa solubilidad en CD_2Cl_2 , el disolvente empleado tuvo que ser $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$. A pesar de estas diferencias de estabilidad y solubilidad, como era de esperar, los desplazamientos químicos de la mayoría de las señales en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C (Tabla 32) mantienen una variación parecida a la presentada en **26** respecto al compuesto de partida **20**. Así, son destacables las señales del grupo N-H (10.95 ppm) y el protón vinílico (7.03 ppm) en el espectro de ^1H , y del carbono carbena (173.0 ppm) y carbonos olefínicos (130.4 y 117.3 ppm) en el espectro de ^{13}C . En esta ocasión tampoco se observa la señal correspondiente al átomo de carbono del resto SCN.

Tabla 32. Datos de RMN e infrarrojo para el complejo **27**.

Compuesto	$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	$^1\text{H RMN}^{[b]*}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{RMN}^{[c]*}$
27	2124	10.95 (a, 1H, NH), 7.35 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1H, <i>p</i> -Xilil), 7.22 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, <i>m</i> -Xilil), 7.03 (a, 1H, =CH), 1.97 (s, 6H, CH ₃ Xilil), 1.87 (s, 3H, =C-CH ₃).	173.0 (s, C _{carbeno}), 136.4 (s, C _{ipso} Xilil), 136.2, (s, <i>o</i> -Xilil), 130.6 (s, <i>p</i> -Xilil), 130.4 (s, =C-CH ₃), 129.5 (s, <i>m</i> -Xilil), 117.3 (s, =CH), 17.8 (s, CH ₃ Xilil), 9.6 (s, =C-CH ₃).

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^[b] CD₂Cl₂, ppm. ^[c] (CD₃)₂CO, ppm *-20°C.

La reacción del complejo **20**, bajo condiciones similares a las anteriormente descritas, con N,N-dietilditiocarbamato de sodio da lugar al complejo **28**, cuyos datos espectroscópicos confirman la presencia tanto del ligando pNHC como del ditiocarbamato en una proporción 1:1 (Tabla 33).¹⁶⁶ Es destacable que la señal correspondiente al protón del grupo N-H del ligando pNHC no se observa en el espectro de RMN de ^1H a temperatura ambiente, mientras que a -80 °C aparece una señal a 12.71 ppm correspondiente a este átomo. Este comportamiento sugiere la existencia de un proceso dinámico en disolución, que tal vez afecte a posibles enlaces de hidrógeno N-H...S. En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, la señal del átomo de carbono carbeno presenta un desplazamiento químico esperado (173.8 ppm), al igual que el carbono del resto SC(S)N, con un desplazamiento químico de 203.4 ppm.

Tabla 33. Datos de RMN para el complejo **28**.

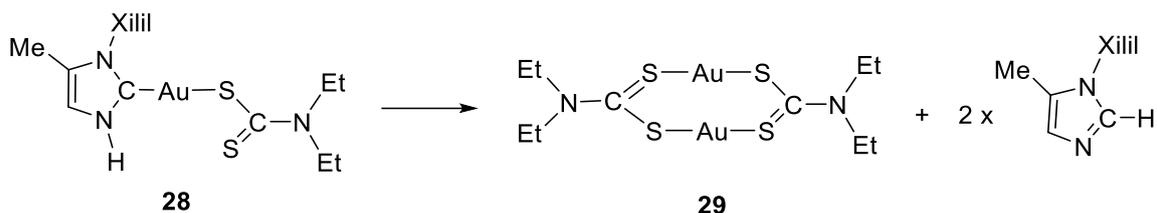
Compuesto	$^1\text{H RMN}^{[a]}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{RMN}^{[a]}$
28	12.71 (a, 1H, NH), 7.33 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 1H, <i>p</i> -Xilil), 7.20 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, <i>m</i> -Xilil), 6.99 (s, 1H, =CH), 3.72 (s, 4H, CH ₂ CH ₃) 1.88 (s, 6H, CH ₃ Xilil), 1.77 (s, 3H, =C-CH ₃), 1.11 (a, 6H, CH ₂ CH ₃).	203.4 (s, S-C), 173.8 (s, C _{carbeno}), 135.6 (s, C _{ipso} Xilil, <i>o</i> -Xilil), 128.9 (s, <i>p</i> -Xilil), 128.1 (s, <i>m</i> -Xilil), 128.0 (s, =C-CH ₃), 114.9 (s, =CH), 48.8 (s, CH ₂ Et), 17.6 (s, CH ₃ Xilil), 11.4 (s, CH ₃ Et), 9.7 (s, =C-CH ₃).

^[a] CD₂Cl₂, ppm, -80°C.

El complejo **28** resultó ser inestable en disolución de diclorometano u otros disolventes orgánicos como 1,2-dicloroetano o acetonitrilo, obteniéndose cristales rojo pálido del complejo dimérico ditiocarbamato de oro(I) [Au(S₂CN(C₂H₅)₂)]₂ **29**, con eliminación de 1-xililimidazol

¹⁶⁶ Altaf, M.; Monim-ul-Mehboob, M.; Seliman, A. A. A.; Isab, A. A.; Dhuna, V.; Bhatia, G.; Dhuna, K. J. *Organomet. Chem.* **2014**, 765, 68-79.

(Esquema 69). La métrica indexada en la difracción de rayos X indica que los cristales de **29** corresponden a la fase β ortorrómbica, ya descrita en la literatura.¹⁶⁷



Esquema 69. Reacción de evolución del complejo **28** en disolución.

Aparentemente, el complejo **28** carece de la estabilización cinética que los sustituyentes aportan en los complejos NHC de oro(I) *N,N'*-dialquil y diaril sustituidos, y esta es una característica a tener en cuenta para posibles futuras aplicaciones de los complejos pNHC-Au(I).

Como resumen de este apartado, podemos indicar que los clusters trinucleares de Au(I) permiten obtener complejos mononucleares de Au(I) con ligandos NHC próticos, a través del tratamiento con ácidos de Brønsted de fortaleza variable. En muchas ocasiones, como las sales de fosfonio, tioles o HCl, el agente protonante libera al ligando que completa la coordinación sobre el oro (fosfina, tiolato, cloruro). Cuando el ácido contiene un anión poco coordinante, como el ácido triflico, la adición de isocianuro estabiliza al correspondiente complejo. Adicionalmente, nuevos complejos neutros con ligandos NHC próticos se pueden obtener mediante sustitución del cloruro en el complejo pNHC-Au-Cl por otros aniones como cianuro, isotiocianato y dietilditiocarbamato. En general, la principal diferencia de los complejos pNHC-Au(I) aquí descritos con respecto a los complejos clásicos NHC-Au(I) es la participación del residuo N-H del ligando pNHC en enlaces de hidrógeno intermoleculares, así como su menor estabilidad cinética debido al bajo impedimento estérico del grupo N-H.

¹⁶⁷ (a) Paliwoda, D.; Wawrzyniak, P.; Katrusiak, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2182. (b) Heinrich, D. D.; Wang, J.; Fackler, Jr., J. P. *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 1444.

2.3 GENERACIÓN DE UN LIGANDO MIXTO CARBENO N-HETEROCÍCLICO/ISOCIANURO Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS

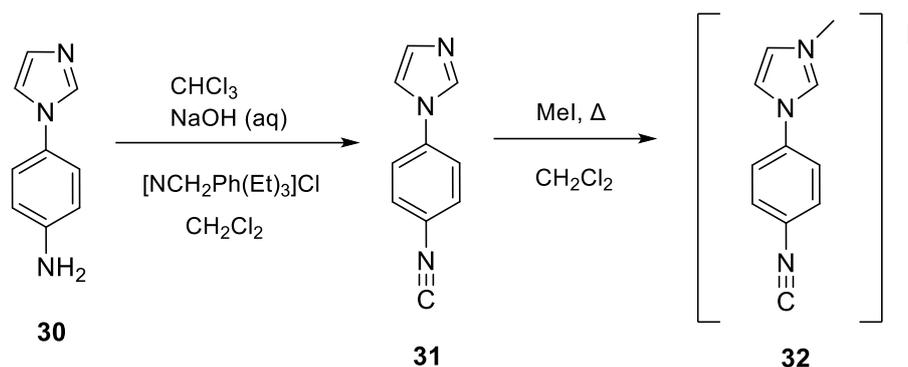
Vista la alta utilidad que presentan los carbenos N-heterocíclicos funcionalizados en la síntesis de estructuras bimetalicas, se planteó como último objetivo de la presente tesis doctoral la preparación de un ligando NHC funcionalizado con un grupo isocianuro y su uso potencial en la síntesis de complejos bimetalicos.

En primer lugar, se sintetizó el imidazol funcionalizado con un resto isocianuro, y posteriormente su sal de N-metilimidazolio. A continuación, se buscó generar, aislar y caracterizar el carbeneo NHC funcionalizado obtenido mediante desprotonación de la sal de imidazolio precursora, pero debido a la inestabilidad presentada solo fue posible su captación por reacción con ciclo-octaazufre, generándose como producto el correspondiente derivado imidazol-2-tiona. Finalmente se llevaron a cabo reacciones de coordinación del ligando isocianuro a metales de transición, y se analizaron diversas rutas sintéticas con objeto de preparar especies heterometalicas con el ligando mixto NHC/isocianuro, como se apreciará seguidamente con resultados hasta ahora discretos, debido principalmente a la insolubilidad de la sal de imidazolio, que llevó a emplear disolvente y condiciones poco habituales en este tipo de reacciones.

2.3.1 Síntesis de la sal de imidazolio funcionalizada con un resto isocianuro

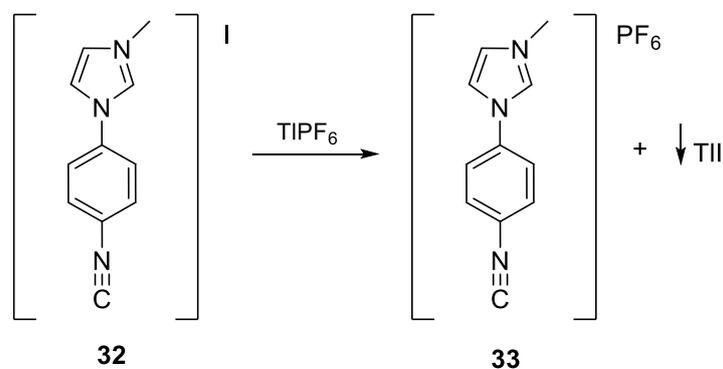
La generación de la sal de imidazolio precursora, como se indica en el Esquema 70, comienza con la preparación del imidazol funcionalizado con un grupo isocianuro **31**, siguiendo el método clásico de conversión de una amina primaria (**30**) en un isocianuro descrito en la bibliografía.¹⁶⁸ Este consiste en el tratamiento en diclorometano de la amina 4-(1H-imidazol-1-il)anilina con cloroformo y una disolución de hidróxido de sodio en agua, utilizando cloruro de benciltrietilamonio como agente de transferencia de fase. La posterior reacción con yoduro de metilo a reflujo de CH₂Cl₂, dio lugar a la metilación del átomo de nitrógeno imínico del heterociclo formándose así la sal de imidazolio **32**.

¹⁶⁸ Weber, W.P.; Gobel, G.W.; Ugi, I.K. *Ugi. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 530.



Esquema 70. Método de síntesis de la sal de imidazolio **32**.

El aislamiento y caracterización de la sal de imidazolio **32** no se realizó debido a la baja solubilidad que presenta. Además, la exclusiva solubilidad en acetonitrilo suponía una limitación importante a la hora de ser empleada como precursora de los complejos objeto de síntesis en este apartado, por ello se buscó una mejora de solubilidad con el cambio de contraión. Se llevó a cabo entonces la reacción de **32** con un equivalente de TIPF_6 dando lugar a la sal de imidazolio **33**, que tiene PF_6^- como contraión, y la precipitación del TII correspondiente (Esquema 71). A pesar de esta modificación, la sal de imidazolio **33** solo presenta solubilidad en acetonitrilo, como **32**, y acetona, lo cual siguió siendo una limitación importante para el desarrollo del presente trabajo.



Esquema 71. Reacción de cambio de contraión para obtenerse la sal de imidazolio **33**.

Los datos espectroscópicos del imidazol **31** y la sal de imidazolio **33** aparecen recogidos en la Tabla 34. La espectroscopía IR permitió determinar en un primer momento la presencia de un grupo isocianuro en ambos compuestos, observándose la aparición de una banda de tensión CN a 2127 cm^{-1} para **31** y 2117 cm^{-1} para **33**. La menor frecuencia ν_{CN} observada en **33** puede ser explicada por una mayor contribución de la forma canónica **B** (Figura 32) (que implica un doble enlace $\text{C}=\text{N}$) en esta sal de imidazolio, pues el sustituyente catiónico

estabilizaría la carga negativa sobre el anillo aromático, al contrario de lo que ocurre con el resto imidazol en **31**.

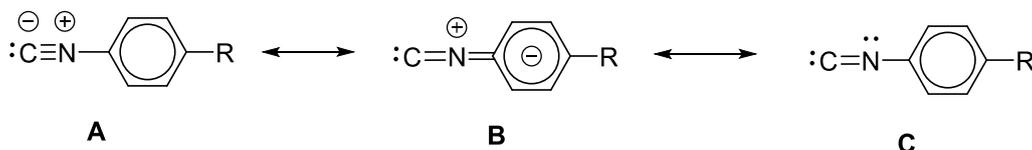


Figura 32. Posibles formas canónicas del compuesto **31** (R = fragmento imidazol) y la sal de imidazolio **33** (R = fragmento imidazolio).

En el espectro de RMN de ^1H la señal más destacable es la correspondiente al átomo de hidrógeno del grupo N_2CH , con un desplazamiento químico de 7.90 y 9.57 ppm para **31** y **33**, respectivamente. La señal de este protón en la sal de imidazolio (**33**) a campos más bajos refleja una acidez significativamente superior a la del imidazol de partida (**31**). Además, en el espectro correspondiente a **33** queda de manifiesto la presencia del grupo CH_3 resultado de la metilación sobre el átomo de nitrógeno con una señal a 4.19 ppm. Esta metilación queda también patente en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, con una señal a 37.2 ppm para el átomo de carbono del grupo NCH_3 . La señal del átomo de carbono del grupo CN del isocianuro presenta desplazamientos químicos de 166.0 (**31**) y 168.6 (**33**) ppm en sus espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN.

Tabla 34. Datos de RMN e infrarrojo para los compuestos **31** y **33**.

Compuesto	$\nu_{\text{CN}}^{[\text{a}]}$	^1H RMN $^{[\text{b}]}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN $^{[\text{b}]}$
31	2127	7.90 (s, 1H, N_2CH), 7.56 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2H, CH C_6H_4), 7.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2H, CH C_6H_4), 7.36 (a, 1H, CH imi), 7.22 (sa, 1H, CH imi).	166.0 (s, CN), 137.8 (s, C C_6H_4), 135.4 (s, N_2CH), 130.9 (s, CH imi), 128.1 (s, CH C_6H_4), 125.1 (a, C C_6H_4), 121.9 (CH C_6H_4), 117.9 (s, CH imi).
33	2117	9.57 (s, 1H, N_2CH), 8.23 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 1H, CH imi), 7.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.96 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.7$ Hz, 1H, CH imi), 7.86 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H, C_6H_4), 4.19 (s, 3H, NCH_3).	168.6 (s, CN), 137.2 (s, N_2CH), 136.4 (s, C C_6H_4), 129.4 (s, C_6H_4), 125.9 (s, CH imi), 124.9 (s, C_6H_4), 122.6 (s, CH imi), 37.2 (s, NCH_3).

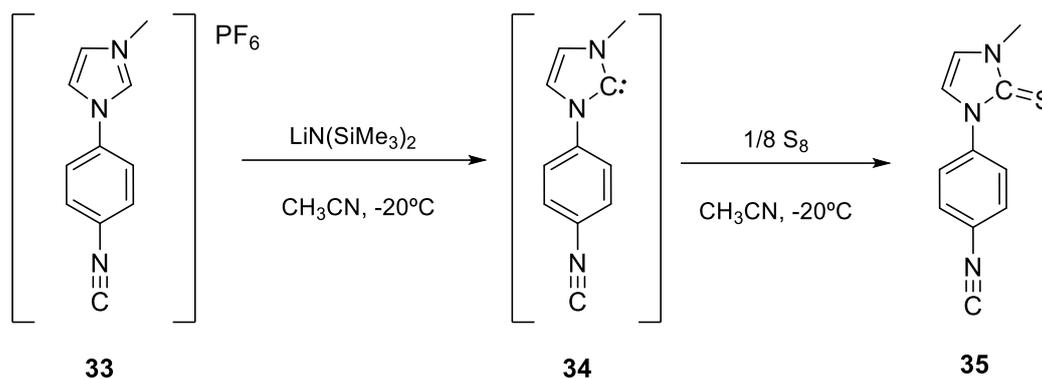
$^{[\text{a}]}$ acetona, cm^{-1} . $^{[\text{b}]}$ CD_2Cl_2 (**31**), acetona- d_6 (**33**), ppm.

La sal de imidazolio **33** presenta dos centros a través de los cuales se pueden coordinar compuestos de metales de transición, el fragmento isocianuro y el átomo de carbono N₂C una vez desprotonado (carbeno NHC). Con la sal de imidazolio ya sintetizada, en los siguientes apartados se describirán los estudios realizados sobre dicha capacidad coordinante. Cabe apuntar que, hasta donde nosotros sabemos, el compuesto **33** es el primer ejemplo de una sal de imidazolio funcionalizada con un grupo isocianuro, siendo al mismo tiempo un precursor idóneo para generar un carbeno N-heterocíclico funcionalizado con dicho resto isocianuro. Ambos ligandos por separado juegan un papel importantísimo en la química de coordinación y organometálica, por lo que sería de esperar que la combinación de los dos grupos en una misma molécula pudiera conducir a la síntesis modular de complejos heterometálicos o a la formación de estructuras polimetálicas inéditas.

2.3.2 Generación y captura del carbeno NHC funcionalizado con un resto isocianuro

Para la generación de ligandos carbeno N-heterocíclico uno de los métodos más comúnmente empleados es la desprotonación de sus sales de imidazolio precursoras (ver Introducción). Ante la imposibilidad de aislar o detectar el NHC resultante de la desprotonación de la sal de imidazolio **33**, dada su inestabilidad, se llevaron a cabo numerosos intentos para atrapar dicho carbeno libre con fragmentos metálicos tales como [AuCl(PPh₃)], [Pd(C₃H₅)Cl]₂, [RhCl(COD)]₂ y Ag₂O, obteniéndose en todos los casos productos de descomposición. Probablemente, la limitación de solubilidad que presenta la sal **33**, junto con la naturaleza del sustituyente arilisocianuro del imidazol, fueron motivo de los infructuosos intentos por formar aductos del carbeno NHC.

Afortunadamente, el empleo del proceso típicamente utilizado de captura de carbenos N-heterocíclicos con azufre elemental para formar tioimidazolonas,¹³⁶ permitió constatar la formación del carbeno en el heterociclo. El tratamiento de una disolución en CH₃CN de la sal de imidazolio **33** con Li(SiMe₃)₂ a -20°C en presencia de ciclo-octaazufre da lugar al compuesto imidazol-2-tiona **35** (Esquema 72). Es plausible que en primer lugar ocurra la desprotonación de **33** generándose así el carbeno libre **34** no detectado, que posteriormente es capturado por azufre obteniéndose el derivado **35**. Nótese la importancia de la temperatura en esta reacción, pues si se lleva a cabo a temperatura ambiente la reacción no es selectiva, oxidándose parcialmente el grupo funcional isocianuro, detectándose en el espectro de infrarrojo una banda a 2196 cm⁻¹ correspondiente a un posible isotioisocianato, y produciéndose mezclas de productos como resultado final.



Esquema 72. Generación de NHC **34** y captura por reacción con S_8 .

El valor de la frecuencia ν_{CN} del isocianuro del compuesto **35** en el espectro de IR, 2129 cm^{-1} , aumenta unos 10 cm^{-1} respecto al de la sal precursora **33** (2117 cm^{-1}), y tiene un valor prácticamente idéntico al del ligando neutro **31** (2128 cm^{-1}). Este hecho es consecuente con el paso de tener un compuesto catiónico a un compuesto neutro, de acuerdo con las formas canónicas representadas en la Figura 32.

Como es lógico, en el espectro de RMN de ^1H desaparece la señal correspondiente al hidrógeno $N_2\text{CH}$ presente en el compuesto precursor **33**, mientras que en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN es destacable la señal del carbono unido al átomo de azufre, el cual se observa como un singlete a 164.5 ppm (Figura 33). La similitud observada en el espectro de IR de los compuestos **31** y **35**, queda también de manifiesto en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, presentando este una señal a 166.4 ppm para el átomo de carbono CN del isocianuro, prácticamente idéntica a la encontrada en **31** (166.0 ppm) y ligeramente más apantallada que la correspondiente a **33** (168.6 ppm).

Tabla 35. Datos de RMN e infrarrojo para el compuesto **35**.

Compuesto	$\nu_{CN}^{[a]}$	$^1\text{H RMN}^{[b]}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{RMN}^{[b]}$
35	2129	7.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8\text{ Hz}$, 2H, C_6H_4), 7.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7\text{ Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.5\text{ Hz}$, 1H, CH imi), 6.86 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.5\text{ Hz}$, 1H, CH imi), 3.61 (s, 3H, NCH_3).	166.4 (s, CN), 164.5 (s, CS), 139.6 (s, C C_6H_4), 127.6 (s, C_6H_4), 127.5 (s, C_6H_4), 126.3 (a, C C_6H_4), 119.6 (s, CH imi), 117.4 (s, CH imi), 35.8 (s, NCH_3).

^[a] CH_2Cl_2 , cm^{-1} . ^[b] CD_2Cl_2 , ppm.

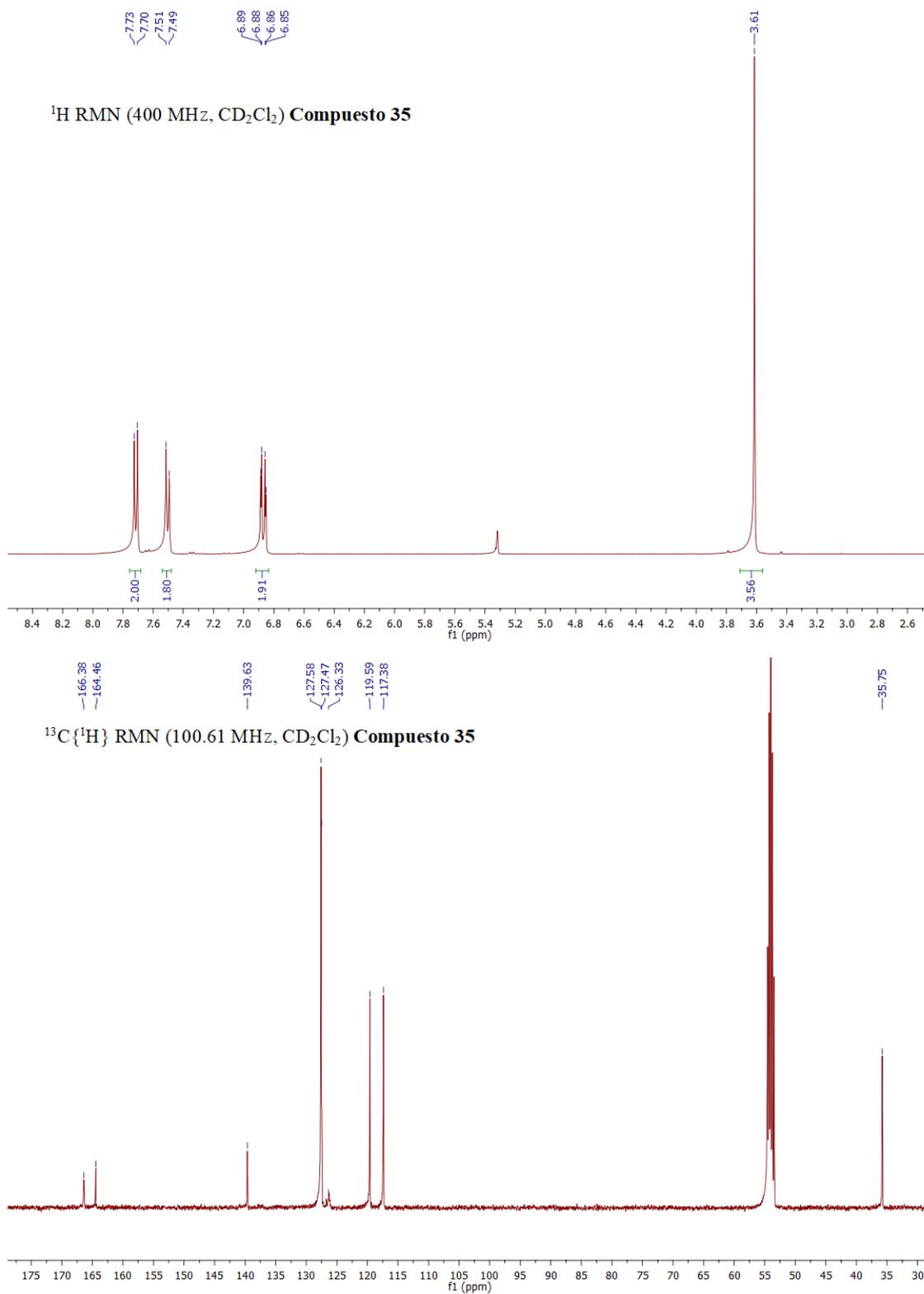


Figura 33. Espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **35** en CD_2Cl_2 .

La obtención de cristales del compuesto **35**, por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en dicloroetano, permitió realizar un estudio de difracción de rayos X que confirmó su estructura en estado sólido (Figura 34). Las distancias y ángulos de enlace de mayor interés se encuentran recogidos en la Tabla 36.

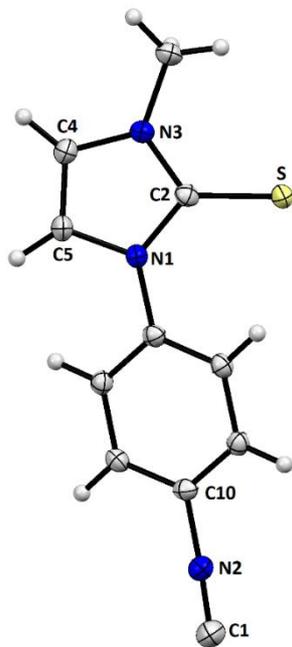


Figura 34. Estructura del compuesto **35** con elipsoides térmicos al 50% de probabilidad.

Tabla 36. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **35**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
C2-S	1.6809(16)	C5-N1-C2	109.63(13)
N1-C2	1.381(2)	N1-C2-N3	104.84(13)
C2-N3	1.358(2)	C2-N3-C4	110.93(13)
N3-C4	1.386(2)	N3-C4-C5	107.25(14)
C4-C5	1.343(2)	C4-C5-N1	107.35(14)
C1-N2	1.1157(2)	N1-C2-S	129.34(12)
N2-C10	1.700(2)	N3-C2-S	125.80(12)
		C1-N2-C10	177.49(17)

El compuesto **35** presenta un anillo imidazol plano, cuyas distancias interatómicas, con valores comprendidos entre 1.343(2) y 1.386(2) Å, son intermedias entre enlace doble y sencillo, lo cual refleja una deslocalización de densidad electrónica en el heterociclo. Destacar que el valor de la distancia C2-N3 (1.358(2) Å) es ligeramente inferior a la de N1-C2 (1.381(2) Å) indicando así la diferencia existente en la cesión de densidad electrónica vía π al C2 por parte de los átomos de N. El ángulo de enlace N1-C2-N3, de 104.84(13) °, presenta un valor típico para derivados imidazol 2-tiona.¹⁶⁹

La distancia de enlace C2-S, 1.6809(16) Å, también presenta el valor característico encontrado para este tipo de derivados imidazol 2-tiona,¹⁶⁹ y es más larga que la del enlace típico C=S de una tiocetona (1.63 Å aproximadamente)¹⁷⁰ debido al carácter intermedio entre enlace sencillo y doble que presenta, como resultado de la deslocalización electrónica de los pares de electrones no compartidos de los átomos de nitrógeno. Por otra parte, la distancia de enlace C1-N2 de 1.1157(2) Å, y el ángulo C1-N2-C10 de 177.49(17)°, con una geometría casi lineal en torno al átomo de nitrógeno, presentan los valores típicos de un grupo isocianuro.

2.3.3 Síntesis de complejos isocianuro

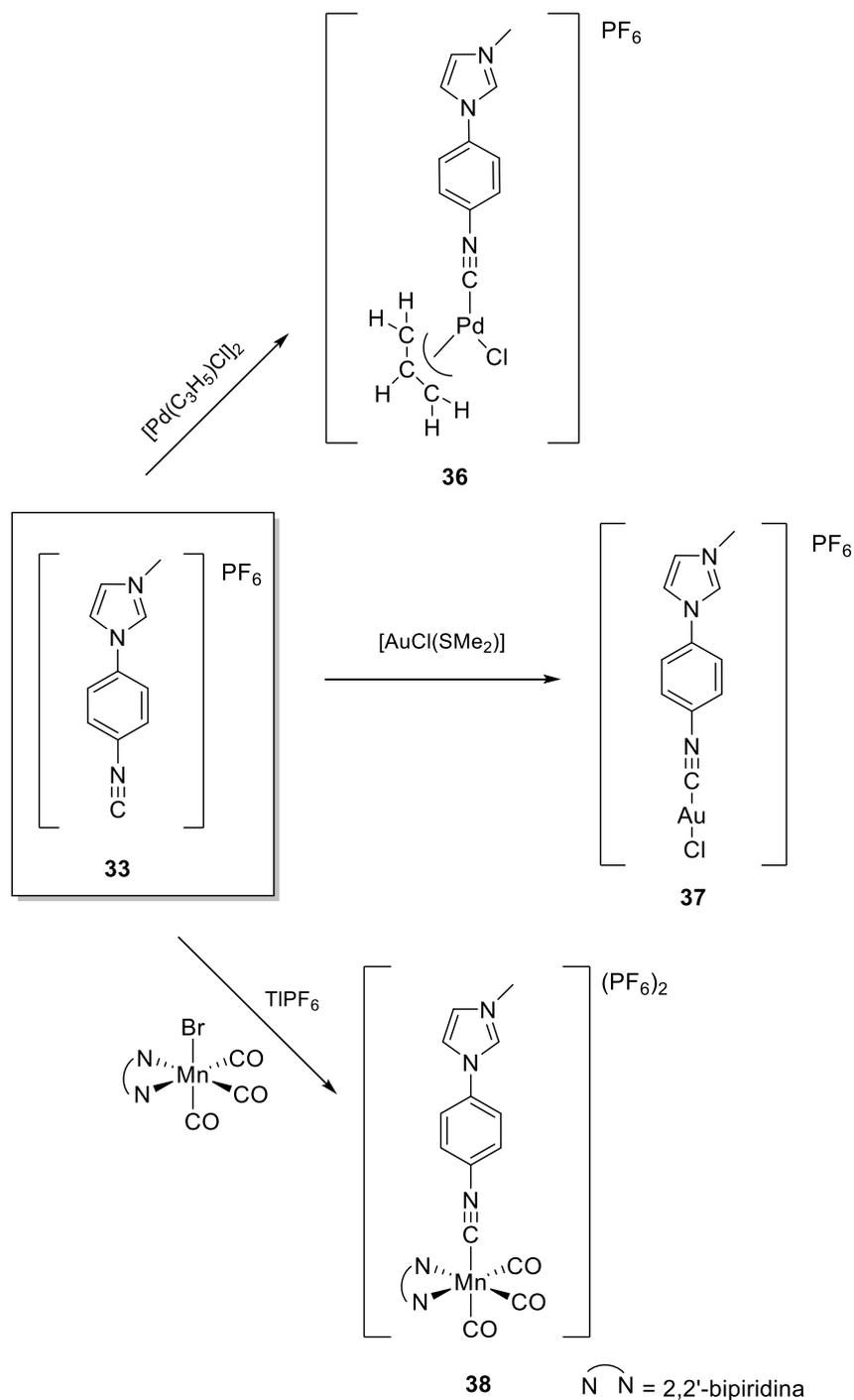
Una vez confirmada la formación del carbeno NHC derivado de la sal de imidazolio **33**, a la vista del aislamiento de su derivado tiona, ante la imposibilidad de ser atrapado por fragmentos metálicos, y persiguiendo el objetivo de sintetizar estructuras bimetalicas a partir de esta sal precursora (**33**), se decidió cambiar de estrategia y sintetizar en primer lugar complejos de metales de transición por coordinación de un fragmento metálico al grupo isocianuro de la sal de imidazolio. Con estos complejos aislados y caracterizados, se procedió posteriormente a estudiar su capacidad para generar y captar los correspondientes carbenos por desprotonación del grupo N₂CH y posterior reacción con compuestos de metales de transición.

Así, cuando una disolución en acetona de la sal de imidazolio **33** se hizo reaccionar a temperatura ambiente con compuestos de metales de transición tales como [Pd(C₃H₅)Cl]₂, [AuCl(SMe₂)] y *fac*-[MnBr(CO)₃(bipy)], se obtuvieron los correspondientes complejos catiónicos **36**, **37** y **38** (Esquema 73), por coordinación de los centros metálicos al isocianuro libre de **33**. Para la obtención de **38** fue también necesario un extractor de bromuro como es el TlPF₆.

¹⁶⁹ (a) Raper E, Creighton J, Oughtred R, Nowell I. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci.* **1983**, *39*, 355. (b) Sathyanarayana D, Raja SK, Shunmugam R. *Spectrochim Acta, Part A.* **1987**, *43*, 501. (c) Sauerbrey S, Majhi PK, Schnakenburg G, Arduengo III AJ, Streubel R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5368. (d) Koner, A.; Sauerbrey, S.; Schnakenburg, G.; Bauzá, A.; Frontera, A.; Sreubel, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 904.

¹⁷⁰ Rindorf, G.; Carlsen, L. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1179.

En estos procesos es destacable la diferencia en los tiempos de reacción, ya que mientras que la obtención de los complejos **36** y **37** tiene lugar en pocos minutos, la coordinación del ligando isocianuro al Mn(I) se alarga hasta 8 horas. También hay que hacer notar la solubilidad casi exclusiva de los complejos finales en acetona, siendo únicamente el complejo **38** también parcialmente soluble en diclorometano.



Esquema 73. Síntesis de los complejos de Pd(I), Au(I) y Mn(I) **36**, **37** y **38**.

Estas reacciones de formación de complejos catiónicos con ligando isocianuro (**36-38**) fueron monotorizadas por espectroscopía infrarroja, observándose valores de $\Delta\nu_{\text{CN}}$ ($\nu(\text{CN})_{\text{coordinado}} - \nu(\text{CN})_{\text{libre}}$) de 64, 111 y 50 cm^{-1} , respectivamente para **36**, **37** y **38**. Con estos datos de $\Delta\nu_{\text{CN}}$ se puede deducir que los ligando isocianuro están suficientemente activados frente a ataques nucleofílicos de aminas, hecho que se corroborará experimentalmente más adelante en un ejemplo representativo. Las frecuencias de las bandas de tensión CO de los ligandos carbonilo del complejo **38** son las esperadas para complejos *fac*-tricarbonilo de Mn(I) con arilsocianuros y bipyridina (Tabla 37).¹⁷¹

Tabla 37. Datos de IR de los complejos **36**, **37** y **38**.^[a]

Compuesto	ν_{CN}	ν_{CO}
36	2181	
37	2228	
38	2176 (m)	2050 (mf), 1990 (f), 1856 (f)

^[a] Acetona, cm^{-1} .

En los espectros de RMN de ^1H de los complejos **36-38**, la señal del átomo de hidrógeno N_2CH , entre 9.44 y 9.75 ppm (Tabla 38) (Figura 35) no presenta una variación notable respecto a la correspondiente para la sal precursora **33** (9.57 ppm), manteniéndose así la acidez de ese átomo de hidrógeno prácticamente invariable.

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN para los complejos **36** y **38** muestran la señal del átomo de carbono CN del isocianuro a desplazamientos químicos esperados para complejos de Mn(I), 148.4 (**36**)¹⁷² y 168.6 (**38**) ppm,¹⁷³ respectivamente. La correspondiente señal en el complejo **37** no fue detectada por esta técnica espectrocópica, a pesar de manifestarse la presencia del isocianuro en los espectros de IR.

Además, tanto en los experimentos de RMN de ^1H como de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ se identifican claramente en su caso las señales características del grupo alilo para el complejo **36** y de los grupos carbonilo y bipyridina en el complejo **38** (Tabla 38).

¹⁷¹ García Alonso, F. J.; Riera, V.; Villafañe, F.; Vivanco, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, 39.

¹⁷² Canovese, L.; Visentin, F.; Santo, C.; Levi, C. *Organometallics*. **2009**, 28, 6762.

¹⁷³ Fernández Perandones, Bernabé. *Generación y reactividad de ligandos carbeno N-heterocíclicos y diaminocarbenos en complejos de manganeso(I)*. Tesis doctoral, **2009**. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo.

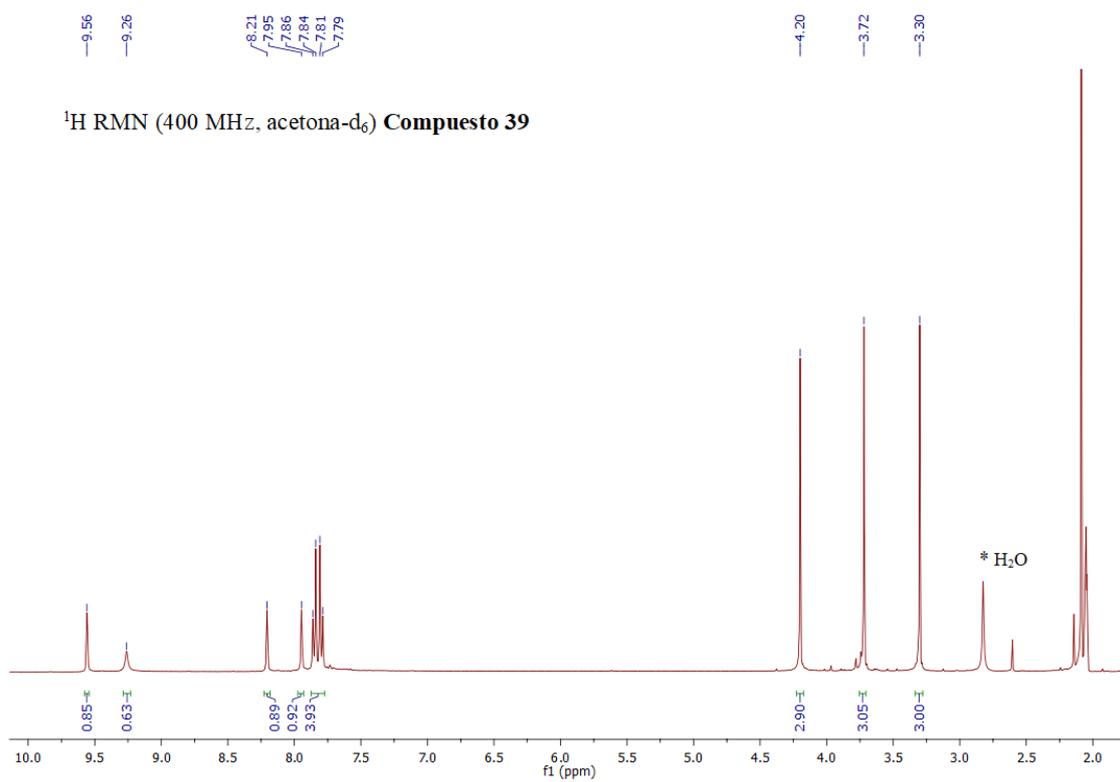
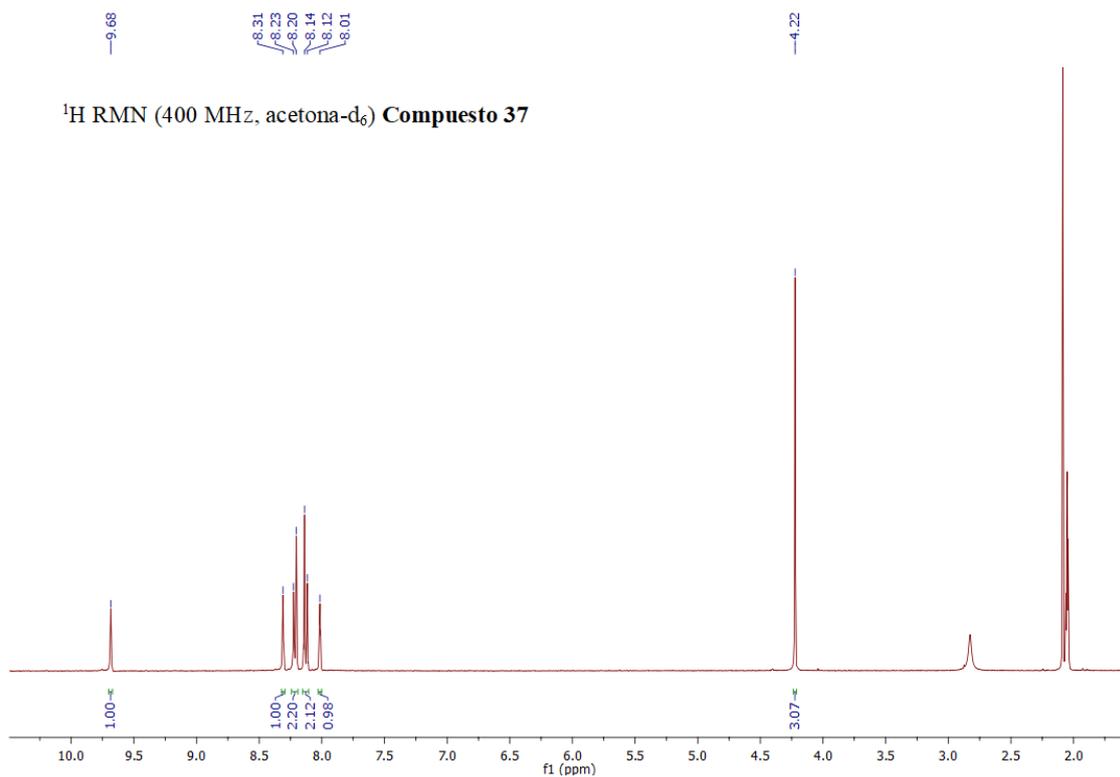


Figura 35. Espectros de ^1H RMN de los complejos **37** y **39** en acetona- d_6 .

Tabla 38. Datos de RMN para los complejos **36**, **37** y **38**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
36	9.75 (s, 1H, N ₂ CH), 8.35 (s, 1H, CH imi), 8.10-8.08 (m, 4H, C ₆ H ₄), 8.03 (s, 1H, CH imi), 5.72 (a, 1H, CH alilo), 4.43 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.6$ Hz, 1H, <i>sin, trans</i> -Cl), 4.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 1H, <i>sin, trans</i> -CN), 4.18 (s, 3H, NCH ₃). 3.43 (d, $^3J(\text{H,H}) = 13.3$ Hz, 1H, <i>anti, trans</i> -CN), 3.13 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.3$ Hz, 1H, <i>anti, trans</i> -Cl).	148.4 (s, CN), 137.0 (s, N ₂ CH), 136.9 (s, C C ₆ H ₄), 130.1 (s, C C ₆ H ₄), 129.6 (s, C ₆ H ₄), 127.5 (s, C C ₆ H ₄), 125.6 (s, CH imi), 124.5 (s, CH C ₆ H ₄), 122.1 (s, CH imi), 119.3 (s, CH alilo), 74.9 (s, CH ₂ alilo, <i>trans</i> -CN), 61.0 (s, CH ₂ alilo, <i>trans</i> -Cl), 36.9 (s, NCH ₃).
37	9.68 (a, 1H, N ₂ CH), 8.31 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 1H, CH imi), 8.22 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H, C ₆ H ₄), 8.13 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1$ Hz, 2H, C ₆ H ₄), 8.01 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 1H, CH imi), 4.22 (s, 3H, NCH ₃).	138.1 (s, C C ₆ H ₄), 137.5 (s, N ₂ CH), 130.7 (s, C ₆ H ₄), 126.1 (s, CH imi), 125.9 (s, C C ₆ H ₄), 125.2 (s, C ₆ H ₄), 122.7 (s, CH imi), 37.4 (s, NCH ₃).
38	9.44 (s, 1H, N ₂ CH), 9.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.1$ Hz, 2H, H _A bipy), 8.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, H _D bipy), 8.38 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2H, H _C bipy), 8.12 (s, 1H, CH imi), 7.89-7.88 (m, 5H, CH imi, H _B bipy, C ₆ H ₄), 7.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2H, C ₆ H ₄), 4.13 (s, 3H, NCH ₃)	217.8 (s, CO), 211.5 (s, CO), 167.6 (s, CN), 156.7 (s, C ₁ bipy), 155.6 (s, C ₅ bipy), 141.1 (s, C ₃ bipy), 137.0 (s, N ₂ CH), 136.8 (s, C C ₆ H ₄), 129.9 (s, C ₆ H ₄), 128.7 (s, C ₄ bipy), 125.8 (s, CH imi), 124.8 (s, C ₆ H ₄), 124.6 (s, C ₂ bipy), 122.3 (s, CH imi), 37.1 (s, NCH ₃).

^[a] acetona-d₆, ppm.

La obtención de cristales amarillos del complejo **37** por lenta difusión de hexano sobre una disolución del compuesto en acetona permitió llevar a cabo el estudio de difracción de rayos X de monocristal y la determinación de su estructura molecular en estado sólido (Figura 36). La Tabla 39 recoge las distancias y ángulos de enlace más significativos para dicho compuesto.

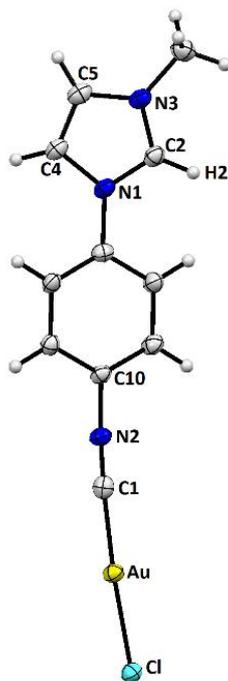


Figura 36. Estructura del compuesto **37** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad.

Tabla 39. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **37**.

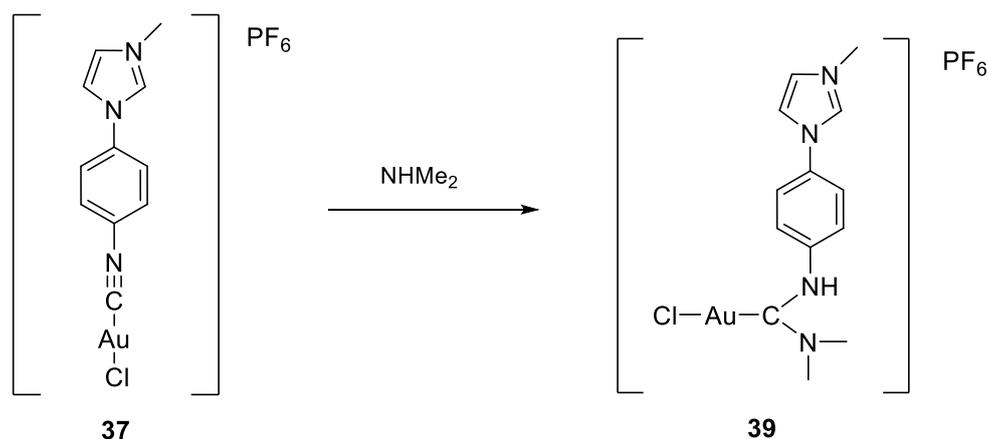
Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Cl-Au	2.2552(17)	C1-Au-Cl	177.0(2)
Au-C1	1.957(7)	N2-C1-Au	179.2(7)
C1-N2	1.111(9)	C1-N2-C10	177.9(8)
N2-C10	1.411(8)	C2-N1-C5	107.7(6)
N1-C2	1.327(9)	N1-C2-N3	109.8(7)
N1-C5	1.381(9)	N3-C4-C5	107.9(7)
C2-N3	1.313(9)	C4-C5-N1	106.8(7)
N3-C4	1.374(10)	C2-N3-C4	107.8(6)
C4-C5	1.339(10)		

Las distancias interatómicas dentro del anillo imadazol, comprendidas entre 1.327(9) y 1.381(9) Å, son intermedias entre enlaces simples y dobles, reflejando la deslocalización de

densidad electrónica en el anillo. Tanto las distancias de enlace N1-C2 y N3-C2 como el ángulo de enlace N1-C2-N3 tienen valores similares a otras sales de imidazolio ya descritas.¹⁷⁴ El átomo de oro presenta un entorno de coordinación esencialmente lineal (ángulo C1-Au-Cl de 177.0(2)°), con valores de 2.2552(17) y 1.957(7) Å para las distancias Cl-Au y Au-C1 respectivamente.

El ligando isocianuro coordinado en los complejos **36-38** permite estudiar su reactividad adicional en este punto de la molécula, comportamiento que hemos analizado en el caso de **37**.

Así, cuando se hizo reaccionar con dimetilamina el complejo **37** se obtuvo el complejo diamino carbeno acíclico **39** (Esquema 74) por adición nucleófila de la amina secundaria al isocianuro coordinado. Como ya se dedujo del análisis de los datos de espectroscopía IR del complejo **37**, el ligando isocianuro está suficientemente activado frente al ataque nucleófilo de la amina, siendo además esta reacción altamente regioselectiva pues se podría esperar alternativamente, por el carácter básico que presenta la metilamina, la desprotonación del grupo N₂CH.



Esquema 74. Reacción del complejo **37** con NHMe₂ para la formación del complejo diaminocarbeno acíclico **39**.

La reacción fue monitorizada por espectroscopía infrarroja determinándose el final de la misma con la desaparición de la banda a 2228 cm⁻¹ correspondiente a la tensión CN del isocianuro en el complejo **37**.

En los espectros de RMN de ¹H y ¹³C{¹H} se observa la formación exclusiva de solo uno de los dos posibles isómeros resultado de la disposición relativa de los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno (Figura 35). Previsiblemente este isómero corresponde al representado

¹⁷⁴ Arduengo, A.J., II; Davidson, F.; Dias, H. V. R.; Goerlich, J. R.; Khasnis, D.; Marshall, W. J.; Prakash, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *52*, 12742.

en el Esquema 74, es decir con el grupo fenilimidazolio alejado del fragmento NMe₂ por razones estéricas. De entre los datos de RMN que se recogen en la Tabla 40, hay que destacar las señales en el espectro de ¹H correspondientes a los grupos N-H del diaminocarbeno acíclico y N₂CH del fragmento imidazolio, cuyos desplazamientos químicos a campos bajos, 9.26 y 9.56 ppm, son un reflejo de la acidez de estos átomos de hidrógeno. En el espectro de ¹³C{¹H} RMN la señal a 192.2 ppm presenta un desplazamiento químico típico para un átomo de carbono carbeno abierto unido a oro. Así mismo, en ambos experimentos se pone de manifiesto la presencia del resto N(CH₃)₂ unido al átomo de carbono carbeno, con las señales correspondientes a 3.30 y 3.72 ppm en el espectro de ¹H, y 48.9 y 37.6 ppm en el de ¹³C{¹H}.

Tabla 40. Datos de RMN para el complejo **39**.

Compuesto	¹ H RMN ^[a]	¹³ C{ ¹ H} RMN ^[a]
39	9.56 (a, 1H, N ₂ CH), 9.26 (a, 1H, NH), 8.21 (a, 1H, CH imi), 7.95 (sa, 1H, CH imi), 7.85 (d, ³ J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, C ₆ H ₄), 7.80 (d, ³ J(H,H) = 8.9 Hz, 2H, C ₆ H ₄), 4.20 (s, 3H, NCH ₃), 3.72 (s, 3H, N(CH ₃) ₂), 3.30 (s, 3H, N(CH ₃) ₂).	192.2 (s, C _{carbeno}), 143.9 (s, C C ₆ H ₄), 136.9 (s, N ₂ CH), 133.6 (s, C C ₆ H ₄), 126.9 (s, C ₆ H ₄), 125.6 (s, CH imi), 123.7 (s, C ₆ H ₄), 122.7 (CH imi), 48.9 (s, N(CH ₃) ₂), 37.6 (s, N(CH ₃) ₂), 37.1 (s, NCH ₃).

^[a] acetona-d₆, ppm.

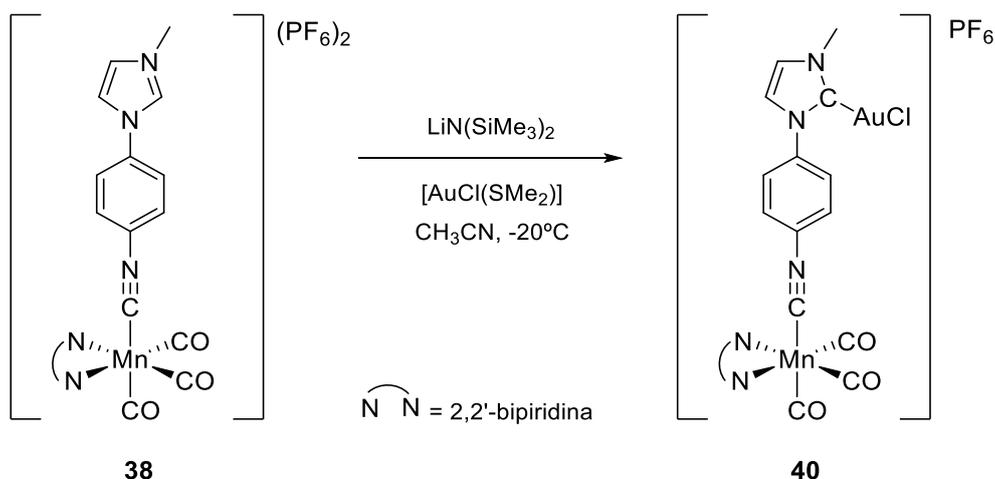
2.3.4 El ligando mixto NHC/isocianuro **34** en la generación de especies heterometálicas

Como ya se ha apuntado, el ligando **34**, generado a partir de la sal de imidazolio **33**, es el primer ejemplo conocido de ligando mixto carbeno N-hetrocíclico/isocianuro, y presenta unas características idóneas para la construcción de estructuras heterobimetálicas, e incluso de más alta nuclearidad. A pesar de ello, hasta el momento, con la excepción del complejo **40** que seguidamente comentaremos, no hemos podido obtener especies heterometálicas con la coordinación de ambos grupos funcionales. Sin duda la escasa solubilidad de la sal de imidazolio **33** es un impedimento importante para este desarrollo, que esperamos poder acometer de forma más sustanciosa en un futuro próximo.

En este sentido, los complejos **36-38** se emplearon como precursores en la síntesis de complejos bimetálicos a través de la generación y captura del NHC, por desprotonación del grupo N₂CH y posterior reacción con compuestos de metales de transición. Lamentablemente, debido una vez más a las condiciones de reacción que la baja solubilidad de estos complejos nos

impone, solo se consiguió el aislamiento y caracterización de un complejo bimetalico Mn(I)/Au(I) empleando como precursor el complejo **38**.

Así, cuando una disolución en CH₃CN del complejo **38** se trata con LiN(SiMe₃)₂ a -20 °C en presencia de [AuCl(SMe₂)], se obtiene el complejo bimetalico **40** (Esquema 75). Al pasar de un complejo dicatiónico a uno monocatiónico se esperaba que se produjese una mejoría en la solubilidad, como finalmente se pudo confirmar al comprobar la total solubilidad del complejo **40** en disolventes clorados, tales como dicloroetano y diclorometano. Este hecho supone una ventaja para un estudio futuro de su reactividad.



Esquema 75. Síntesis del complejo bimetalico Mn(I)/Au(I) **40** por generación y captura del NHC.

El final de dicha reacción se determinó por resonancia magnética nuclear de próton, observándose la desaparición total de la especie de partida al no detectarse, como consecuencia del proceso de desprotonación, la señal correspondiente al átomo de hidrógeno N₂CH (Tabla 41). Además, en el espectro de masas se aprecia el pico molecular para el complejo **40**, lo que apoya la generación y captura del NHC. En el espectro de IR, como era de esperar, los valores de frecuencia ν_{CN} y ν_{CO} no presentan apenas variación respecto a los del complejo **38** de partida (Tabla 41).

Tabla 41. Datos de espectroscopía IR y RMN de ^1H para el complejo **40**.

Compuesto	$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	$^1\text{H RMN}^{[b]}$
40	2173(m)	2051(mf), 1993(f), 1961(f)	9.05 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.2$ Hz, 2H, H_A bipy), 8.40 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2H, H_D bipy), 8.24 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 2H, H_C bipy), 7.75-7.71 (m, 4H, H_B bipy, C_6H_4), 7.41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.27 (s, 1H, CH imi), 7.17 (s, 1H, CH imi), 3.89 (s, 3H, NCH_3)

^[a] CH_2Cl_2 , cm^{-1} . ^[b] CD_2Cl_2 , ppm.

La determinación de la estructura del complejo **40** en estado sólido (Figura 37) se llevó a cabo por el estudio de difracción de rayos X realizado a cristales amarillos obtenidos por lenta difusión de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano. Las distancias y ángulos de enlace de mayor interés se encuentran recogidos en la Tabla 42.

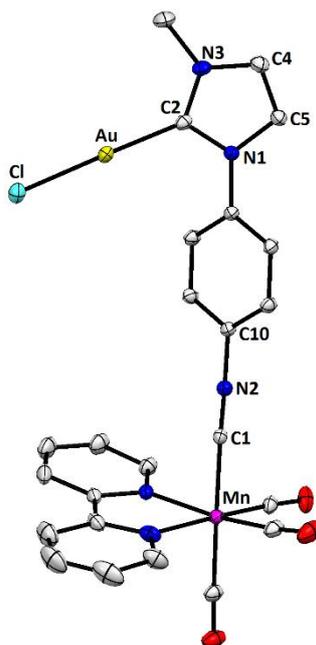
**Figura 37.** Estructura del compuesto **40** con elipsoides térmicos al 35% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 42. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **40**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Cl-Au	2.3602(8)	C2-Au-Cl	177.97(9)
Au-C2	1.9993(3)	C2-N1-C5	110.9(3)
N1-C2	1.362(4)	N3-C2-N1	104.8(3)
N1-C5	1.385(4)	N3-C2-Au	129.7(2)
C2-N3	1.339(4)	N1-C2-Au	125.5(2)
N3-C4	1.387(4)	C2-N3-C4	111.0(3)
C4-C5	1.346(5)	C4-C5-N1	106.2(3)
N2-C1	1.148(4)	C5-C4-N3	107.0(3)
C1-Mn1	1.935(3)	N2-C1-Mn1	173.8(3)
N2-C10	1.395(4)	C1-N2-C10	176.5(3)

Dentro del anillo imidazol las distancias de enlace intermedias entre enlace doble y sencillo, con valores entre 1.339(4) y 1.387(4) Å, reflejan la deslocalización de los pares de electrones no compartidos de los átomos de nitrógeno presentes en el esqueleto NHC. Además, como ya se observó en el complejo **35**, existe una ligera diferencia entre las distancias de enlace N-C2, siendo la distancia N1-C2 (1.362(4) Å) ligeramente más larga que C2-N3 (1.339(4) Å), lo que indica una diferencia en la cesión de densidad electrónica vía π de los átomos de nitrógeno al átomo de carbono C2, realizando así una aportación mayor el átomo N3. El ángulo de enlace N1-C2-N3, es similar al encontrado en **35** y presenta un valor típico (104.8(3) °C) para complejos carbeno de tipo imidazol-2-ilideno.¹⁷⁵

El ángulo de enlace C2-Au-Cl indica el entorno de coordinación prácticamente lineal que presenta el átomo de oro. Las distancias de enlace C2-Au (1.993(3) Å) y Au-Cl (2.3602(8) Å), están dentro del intervalo generalmente encontrado en complejos carbeno N-heterocíclicos de Au(I).¹⁷⁶

Como resumen de este apartado se puede indicar que se ha llevado a cabo la síntesis de un imidazol funcionalizado sobre el átomo de nitrógeno con un grupo fenilisocianuro, así como

¹⁷⁵ Herrmann, W. A; Köcher, C. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.

¹⁷⁶ De Frémont, P.; Scott, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics.* **2005**, *24*, 2411.

su correspondiente sal de N-metilimidazolio. Se ha capturado su derivado carbeno NHC tras desprotonación y adición de azufre, generando la tioimidazolona estable. Se han obtenido también diversos complejos metálicos coordinados a través del grupo isocianuro conteniendo el catión imidazolio en posición periférica, y se ha abordado un estudio preliminar de su reacción con aminas. A partir de estos se ha acometido la síntesis modular de especies heterometálicas que tienen como nexo de unión el ligando mixto NHC/isocianuro, que queda ejemplificada con la preparación del complejo Mn(I)/Au(I) **40** y que esperamos ampliar a una variedad de derivados heterometálicos en futuros estudios.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS

3.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

Para el registro de los espectros de infrarrojo se ha hecho uso de los espectrofotómetros PERKIN ELMER FT PARAGON 1000 Y PERKIN ELMER SPECTRUM 100, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Para el seguimiento de las reacciones en disolución se registraron los infrarrojos en la zona comprendida entre 2300 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , dónde se pueden observar las absorciones debidas a las vibraciones de tensión CO y CN de los ligandos carbonilos e isocianuro, respectivamente. Para ello, se han usado ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. El error en la determinación de la posición de las absorciones es de $\pm 2\text{ cm}^{-1}$. El número de onda (ν) correspondiente a las absorciones presentes en los espectros ha sido expresado en cm^{-1} .

3.1.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN fueron realizados en los siguientes modelos de espectrofotómetros Bruker: AV-300, AV-400 y DPX-300 de los Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal de deuterio del disolvente como ajuste interno. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) en los espectros de ^1H y ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los valores positivos indican desplazamientos químicos a frecuencias más altas o campos más bajos. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz. Para los registros de ^{31}P se ha tomado como referencia externa la señal del H_3PO_4 acuoso al 85% contenido en un capilar inmerso a su vez en el disolvente pertinente. El criterio de signos es el mismo que el empleado para los espectros de ^1H y ^{13}C . La elucidación de las estructuras se ha llevado a cabo con ayuda de experimentos DEPT135, ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HMBC y ^1H , ^{13}C -HSQC.

Todos los espectros de ^{31}P y ^{13}C se registraron con desacoplamiento total de protón, y se expresan como $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, respectivamente.

Los espectros contenidos en esta memoria han sido realizados a temperatura ambiente (salvo que se especifique otro valor) y en CD_2Cl_2 o acetona- d_6 , previamente desoxigenados.

El procesado y editado de los espectros registrados se realizó mediante el programa MestReNova.

3.1.3 Análisis elemental

Los análisis de C, H y N (%) se llevaron a cabo con un analizador elemental Perkin-Elmer 240B y Carlo Erba 1108 del Centro de Apoyo Científico y Tecnológico de la Universidad de Vigo. El criterio de concordancia seguido ha sido, en general, la admisión de un error relativo de un 2% en el tanto por ciento de carbono, respecto al teórico. Por otro lado, puesto que nuestras muestras poseen un tanto por ciento muy pequeño de nitrógeno e hidrógeno, este error relativo admitido es ligeramente superior.

3.1.4 Espectrometría de masas

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro de tiempo de vuelo ESI-q-TOF, modelo Bruker Impact II, con fuentes de ionización electrospray (ESI) y APCI, acoplado a UPLC (Dionex Ultimate 3000). Dichos análisis se llevaron a cabo por los Servicios Científico- Técnicos de la Universidad de Oviedo (SCTs).

Los datos mostrados se refieren al isotópomo más abundante del ión de mayor masa (generalmente, el ión molecular).

3.1.5 Difracción de Rayos X de monocristal

La toma de datos de difracción de rayos X y resolución estructural para los monocristales de todos los complejos presentes en la tesis doctoral fue realizada en la unidad de Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Santiago de Compostela empleando un difractor Bruker Kappa-APEX II. En algunas de las figuras de rayos X se han omitido los átomos de hidrógeno presentes en los mismos, como se indica en cada caso.

3.1.6 Cálculos teóricos

Todos los cálculos DFT (Teoría del Funcional de la Densidad) han sido llevados a cabo por el Dr. Juan Francisco Van der Maelen del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química (Universidad de Oviedo).

Dichos cálculos se realizaron utilizando el paquete de programas GAUSSIAN09,¹⁷⁷ usando el método funcional híbrido B3P86¹⁷⁸ en un HP OpteronDL580-G5, en el Centro de Cálculo Científico de la Universidad de Oviedo. La base 6-311++G(2df,2pd) fue empleada para todos los átomos en los cálculos de la estructura electrónica de un solo punto en geometrías optimizadas experimental y teóricamente, mientras que el potencial eficaz del núcleo LanL2DZ y la base 6-31G(d) fueron usados para los átomos de Mn y C, H, N y O respectivamente, en el proceso de optimización de la geometría.

Las funciones de onda electrónicas calculadas en estado fundamental, que se encontraron estables, fueron utilizadas para obtener la topología de la densidad electrónica dentro del marco de la aproximación QTAIM.¹³¹ Estos cálculos incluyeron las propiedades locales e integrales y fueron llevados a cabo con los programas AIM2000,¹⁷⁹ AIMA11,¹⁸⁰ y DGrid.¹⁸¹ La precisión de las propiedades integradas fue al menos de 1.0×10^{-4} (para el Laplaciano de la densidad de electrones integrada), mientras que para las propiedades locales fue de 1.0×10^{-10} (en el gradiente de la densidad de electrones en los puntos críticos de enlace).

Se obtuvieron otras propiedades, como las que provienen de los análisis de los Orbitales Naturales de Enlace (NBO) y de los cálculos de la Función de Localización de Electrones (ELF), utilizando el programa ADF2012¹⁸² en las geometrías experimentales dentro del marco del modelo teórico B1PW91/QZ4P.¹⁸³

¹⁷⁷ Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *GAUSSIAN 09* (Revision B.01); Gaussian, Inc.: Wallingford, Connecticut, 2009.

¹⁷⁸ (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.

¹⁷⁹ Biegler-König, F.; Schönbohm, J. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1489-1494.

¹⁸⁰ Keith, T. A. *AIMAll* (version 15.09.27); TK Gristmill Software: Overland Park, Kansas, **2015**.

¹⁸¹ Kohout, M. *DGrid 4.6*; Max Planck Institute for Physical Chemistry of Solids: Dresden, Germany, **2011**.

¹⁸² Baerends, E. J.; Ziegler, T.; Autschbach, J.; Bashford, D.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; Boerrigter, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Ellis, D. E.; van Faassen, M.; Fan, L.; Fischer, T. H.; Fonseca-Guerra, C.; Ghysels, A.; Giammona, A.; van Gisbergen, S. J. A.; Götz, A. W.; Groeneveld, J. A.; Gritsenko, O. V.; Grüning, M.; Gusarov, S.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Jacob, C. R.; Jacobsen, H.; Jensen, L.; Kaminski, J. W.; van Kessel, G.; Kootstra, F.; Kovalenko, A.; Krykunov, M. V.; van Lenthe, E.; McCormack, D. A.; Michalak, A.; Mitoraj, M.; Neugebauer, J.; Nicu, V. P.; Noodleman, L.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Philipsen, P. H. T.;

3.1.7 Propiedades fotofísicas

Todas las medidas de luminiscencia han sido llevadas a cabo por la Dr. Rosana Badía-Laiño del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química (Universidad de Oviedo).

Los espectros de emisión y excitación fueron recogidos en un Espectrofluorómetro FS5 de Instruments Edinburgh empleando como detector el Fotomultiplicador R928P (cobertura espectral 200 nm-870 nm) después de dispersar la fotoluminiscencia con un monocromador Czerny-Turner. Espectros con un tiempo de apertura de 100 ns y sin retardo han sido denominados como espectros de fotoluminiscencia (PL). Espectros de emisión retardados PL_d, fueron medidos con un ancho de apertura de 1 ms y un retardo de 1 μs. Para las muestras sólidas, fue empleado un módulo especial SCA-1-Dolid Sample Holder.

Los rendimientos cuánticos de fotoluminiscencia absoluta fueron medidos usando el Espectrofluorómetro FS5 con un módulo de esfera integradora, formado por una esfera hueca de 150 mm de diámetro. Los cálculos fueron realizados empleando el software Fluoracle. La esfera integradora funciona midiendo toda la fotoluminiscencia emitida por la muestra tras un pulso de excitación de nanosegundos.

Las medidas de tiempos de vida de fotoluminiscencia desde Microsegundos hasta Segundos (>5μs a <10s) fueron hechas usando la técnica Multi-Channel Scaling. Un microsegundo de lámpara de flash de xenón fue empleado para la excitación y la luminiscencia fue entonces recogida. Los datos experimentales fueron tratados usando el software Fluoracle, obteniendo así la evaluación del tiempo de vida. Las medidas de tiempos de vida desde picosegundos a microsegundo (<10μs) fueron hechas por Recuento de Fotones Correlacionado en el Tiempo (TCSPC). Esta técnica requiere la excitación con un láser de diodo pulso-picosegundo con una longitud de onda adecuada (tan cercana como sea posible a la máxima de excitación). La reconvolución numérica y el ajuste de curva se llevó a cabo empleando el mismo software Fluoracle permitiendo la determinación de los tiempos de vida.

Post, D.; Pye, C. C.; Ravenek, W.; Rodríguez, J. I.; Ros, P.; Schipper, P. R. T.; Schreckenbach, G.; Seldenthuis, J. S.; Seth, M.; Snijders, J. G.; Solà, M.; Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visscher, L.; Visser, O.; Wang, F.; Wesolowski, T. A.; van Wezenbeek, E. M.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Woo, T. K.; Yakovlev, A. L. *ADF2012* (Revision 01d); SCM; Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2012.

¹⁸³ (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142-1156.

3.2 CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN

Todas las reacciones y la mayor parte de las manipulaciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de N₂ (99.995%) usando técnicas de Schlenk estándar. Se ha evitado el contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica, salvo en filtraciones con tierras de diatomeas que se han realizado al aire. Los disolventes se purificaron previamente de acuerdo con los procedimientos establecidos,¹⁸⁴ y se destilaron bajo atmósfera de nitrógeno previa utilización. El término hexano se refiere a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en el rango de 60-65°C.

Las reacciones fueron monitorizadas por espectroscopía IR en disolución (zona de vibración de tensión de los ligandos carbonilo e isocianuro).

Las reacciones que necesitan tratamiento térmico se llevaron a cabo en baños termostatados y con agitación magnética, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando la reacción se ha realizado a temperatura ambiente, no se especifica la temperatura en las condiciones experimentales.

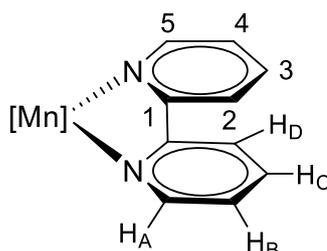
La preparación de las muestras para Resonancia Magnética Nuclear fue realizada bajo atmósfera de nitrógeno y el CD₂Cl₂ y la acetona-d₆ empleados como disolventes fueron desoxigenados antes de su uso.

Nota de seguridad: Las sales de perclorato de complejos metálicos con ligandos orgánicos son potencialmente explosivos. Por ello, se recomienda la preparación de pequeñas cantidades de estos compuestos y precaución en su manipulación.

¹⁸⁴ Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 8th Edition, Ed. Elsevier, Oxford. 2017.

3.3 MÉTODOS SINTÉTICOS Y DATOS ESPECTROSCÓPICOS Y ANALÍTICOS DE LOS COMPUESTOS SINTETIZADOS

Con la intención de indicar con mayor claridad las señales de Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono del ligando 2,2'-bipiridina (bipy), que está presente en algunos de los compuestos sintetizados en este trabajo, los distintos átomos de hidrógeno y carbono de este ligando se denotarán tal y como se detalla en la siguiente figura:



Los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin posterior purificación. Los compuestos de partida que a continuación se relacionan han sido preparados mediante métodos descritos en las referencias bibliográficas indicadas en cada caso:

- *fac*-[MnBr(bipy)(CO)₃]¹⁸⁵
- *N, N'*-bis(4-dimetilaminofenil)formamidina¹⁸⁶
- *N, N'*-diciclohexilformamidina¹⁸⁷
- *N, N'*-dibencilformamidina¹⁸⁸
- *fac*-[Mn{C(NHR)(NHMe)}(CO)₃(bipy)]X (**1a-d**)^{97e,162}
- *fac*-[Mn{N(R)=C(H)NHMe}(CO)₃(bipy)]X (**2a'-b'**)⁶²
- *fac*-[Mn{MeN=C(H)NHR}(CO)₃(bipy)]X (**2a-d**)⁶²
- *cis*-[Mn{C(O)N(Me)C(H)NMe}(CO)₂(bipy)] (**6d**)⁶²
- *cis*-[Mn{C(OMe)N(Me)C(H)NMe}(CO)₂(bipy)]OTf (**7d**)⁶²
- [Au{CN(C₆H₃(CH₃)₂)C(CH₃)=CHN}]₃ (**14**)¹⁵⁰
- [HPPPh₃]BF₄¹⁸⁹
- [HPPPh₂Me]BF₄¹⁸⁹

¹⁸⁵ Usón, R.; Riera, V.; Gimeno, J.; Laguna, M. *Transition Met. Chem.* **1977**, *2*, 123.

¹⁸⁶ Hirano, K.; Urban, S.; Wang, C.; Glorius, F. *Org.Lett.* **2009**, *11*, 1019.

¹⁸⁷ Lehmann, G.; Seefluth, H.; Hilgetag, G. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 299.

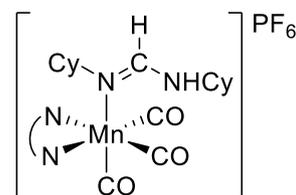
¹⁸⁸ Taylor, E. C.; Ehrhart, W. A. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 4,1108.

¹⁸⁹ Li, T.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Chem. Eur.J.* **2007**, *13*, 3796.

3.3.1 Síntesis de sales de metalimidazolio y generación de carbenos metala-N-heterocíclicos

fac-[Mn{N(Cy)=C(H)NHCy}(CO)₃(bipy)]PF₆ (2e):

A una disolución del complejo *fac*-[MnBr(bipy)(CO)₃] (0.10 g, 0.27 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se le añadió *N,N'*-diciclohexilformamidina (61 mg, 0.29 mmol) y TIPF₆ (93 mg, 0.27 mmol), y la mezcla resultante se agitó vigorosamente durante 1 h. Posteriormente se filtró sobre tierras de diatomeas y se evaporó el disolvente a vacío. El residuo se redisolvió en 2 ml de CH₂Cl₂ y por precipitación con éter (10 mL) se obtuvo un sólido amarillo, que fue lavado con dietil éter (2 x 8 mL) y secado a vacío. La lenta difusión de dietil éter y hexano sobre una disolución del compuesto en CH₂Cl₂ dio lugar a cristales amarillos.



Rendimiento: 163 mg (94 %).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 2036 (mf), 1949 (f), 1933(h).

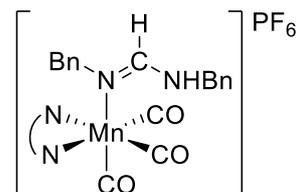
¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ , ppm): **Isómero mayoritario (80%):** 9.20 (d, ³*J*(H,H) = 5.4 Hz, 2H, H_A bipy), 8.40 (d, ³*J*(H,H) = 8.1 Hz, 2H, H_D bipy), 8.25 (td, ³*J*(H,H) = 7.9, ⁴*J*(H,H) = 1.3 Hz, 2H, H_C bipy), 7.70 (ddd, ³*J*(H,H) = 8.6, ⁴*J*(H,H) = 5.5, ⁴*J*(H,H) = 1.1 Hz, 2H, H_B bipy), 7.29 (d, ³*J*(H,H) = 13.0 Hz, 1H, N₂CH), 4.84-4.74 (m, 1H, NH), 3.02-2.90 (m, 1H, CH Cy), 2.44-2.37 (m, 1H, CH Cy), 1.94-0.77 (m, 20H, CH₂ Cy).

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ , ppm): **Isómero mayoritario (80%):** 220.2 (s, CO), 219.8 (s, CO), 159.8 (s, N₂CH), 156.8 (s, C₁ bipy), 154.2 (s, C₅ bipy), 141.2 (s, C₃ bipy), 127.8 (s, C₄ bipy), 124.5 (s, C₂ bipy), 65.2 (s, CH Cy), 55.7 (s, CH Cy), 35.4, 34.9, 26.7, 25.7, 25.4, 25.1 (s, CH₂ Cy).

MS (ESI): *m/z*: [M - PF₆]⁺: calcd. para C₂₆H₃₂MnN₄O₃: 503.1855, encontrada: 503.1859.

***fac*-[Mn{N(Bn)=C(H)NHBn}(CO)₃(bipy)]PF₆ (2f):**

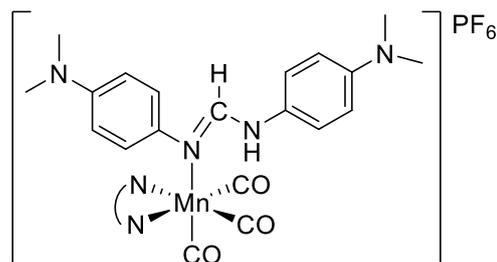
A una disolución del complejo *fac*-[MnBr(bipy)(CO)₃] (0.10 g, 0.27 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se le añadió N,N'-dibencilformamidina (60 mg, 0.27 mmol), TIPF₆ (93 mg, 0.27 mmol) y se agitó durante 1.30 h. Posteriormente se filtró sobre tierras de diatomeas y se evaporó el disolvente a vacío obteniéndose un aceite que, a pesar de numerosos intentos no pudo ser convertido en sólido ni purificado adecuadamente, por lo que se utilizó directamente en la síntesis del complejo **6f**, como se describirá más adelante.



IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 2037 (mf), 1949 (f), 1935(h).

***fac*-[Mn{N(C₆H₄NMe₂)=C(H)NH(C₆H₄NMe₂)}(CO)₃(bipy)]PF₆ (2g):**

A una disolución de *fac*-[MnBr(bipy)(CO)₃] (0.10 g, 0.27 mmol) y N,N'-bis(4-dimetilaminofenil)formamidina (90 mg, 0.32 mmol) se le añadió TIPF₆ (93 mg, 0.27 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 15 min. La disolución fue entonces filtrada sobre tierras de diatomeas y concentra hasta 2 mL. La adición de Et₂O (10 ml) da lugar a la formación de un sólido de color amarillo que fue lavado con Et₂O (2 x 5 mL) y secado a vacío.



Rendimiento: 147 mg (76%).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 2035 (mf), 1946 (f), 1935 (f).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 8.94 (d, ³J(H,H) = 5.2 Hz, 2H, H_A bipy), 8.21 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2H, H_D bipy), 8.14 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, H_C bipy), 7.57 (t, ³J(H,H) = 6.1 Hz, 2H, H_B bipy), 7.50 (s, 1H, N₂CH), 6.69 (a, 1H, NH), 6.64 (AB, 4H, C₆H₄), 6.33 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, C₆H₄), 5.91 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, C₆H₄), 2.88 (s, 6H, NCH₃), 2.84 (s, 6H, NCH₃).

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 220.3 (s, CO), 218.0 (s, CO), 156.1 (s, C₁ bipy), 155.4 (s, N₂HC), 153.8 (s, C₅ bipy), 149.6 (s, C C₆H₄), 140.6 (s, C₃ bipy), 132.4 (s, C

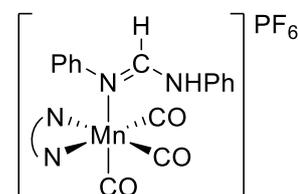
C₆H₄), 128.0 (s, C₄ bipy), 126.9 (s, C C₆H₄), 124.2 (s, CH C₆H₄), 123.8 (s, C₂ bipy), 121.0 (s, CH C₆H₄), 113.7 (s, CH C₆H₄), 113.5 (s, CH C₆H₄), 40.9 (s, NCH₃), 40.8 (s, NCH₃).

MS (ESI): m/z : [M - PF₆]⁺: calcd. para C₃₀H₃₀MnN₆O₃: 577.1760, encontrada: 577.1752.

Anal. Calcd. para C₃₀H₃₀F₆MnN₆O₃P: C, 49.87; H, 4.19; N, 11.63. **Encontrado:** C, 50.31; H, 4.28; N, 11.14.

***fac*-[Mn{N(Ph)=C(H)NH(Ph)}(CO)₃(bipy)]PF₆ (2h):**

A una disolución del complejo *fac*-[MnBr(bipy)(CO)₃] (0.10 g, 0.27 mmol) y *N,N'*-difenilformamidina (63 mg, 0.32 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se le añadió TlPF₆ (93 mg, 0.27 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 30 min. La disolución se filtró sobre tierras de diatomeas y se llevó a sequedad obteniéndose un sólido amarillo, que fue lavado con Et₂O (2 x 5mL) y secado a vacío. La lenta difusión de dietil éter y hexano sobre una disolución del compuesto en THF dió lugar a cristales amarillos.



Rendimiento: 150 mg (88%).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν (CO) 2039 (mf), 1955 (f), 1932 (f).

¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, δ , ppm): 8.95 (d, ³J(H,H) = 5.3 Hz, 2H, H_A bipy), 8.24 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2H, H_D bipy), 8.17 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, H_C bipy), 7.75 (d, ³J(H,H) = 11.3 Hz, 1H, N₂CH), 7.60 (t, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 2H, H_B bipy), 7.33 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.18 (t, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.13-7.11 (m, 3H, *p*-Ph y *m*-Ph), 6.80 (d, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 2H, *o*-Ph), 6.50 (d, ³J(H,H) = 11.3 Hz, 1H, NH), 6.16 (d, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 2H, *o*-Ph).

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, CD₂Cl₂, δ , ppm): 219.9 (s, CO), 218.0 (s, CO), 156.0 (s, C₁ bipy), 154.0 (s, C₅ bipy), 153.8 (s, N₂CH), 143.7 (s, C_{ipso} Ph), 140.8 (s, C₃ bipy), 137.3 (s, C_{ipso} Ph), 130.9, 130.5, 128.3 (s, *o*-Ph y *m*-Ph), 127.6, 126.3 (s, *p*-Ph), 124.0 (s, C₄ bipy), 123.4 (s, C₂ bipy), 118.6 (s, Ph).

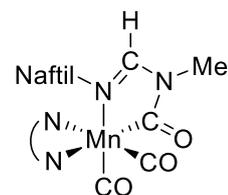
MS (ESI): m/z : [M - PF₆]⁺: calcd. para C₂₆H₂₀MnN₄O₃: 491.0916, encontrada: 491.0907.

Anal. Calcd. para C₂₆H₂₀F₆MnN₄O₃P: C, 49.07; H, 3.17; N, 8.80. **Encontrado:** C, 49.35; H, 2.99; N, 8.33.

Parte experimental

cis-[Mn{C(O)N(Me)C(H)N(Naftil)}(CO)₂(bipy)] (6a):

A una disolución del complejo **2a** (70 mg, 0.12 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añadió un exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol) y la mezcla se agitó durante 3h. Se obtuvo una disolución de color negro que fue filtrada con tierras de diatomeas y concentrada hasta 2 mL. La lenta difusión de una mezcla de dietil éter y hexano dio lugar a cristales negros.



Rendimiento: 40 mg (69%).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 1913 (mf), 1837 (f).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ , ppm, 25°C): 9.01 (d, ³J(H,H) = 5.2 Hz, 2H, H_A bipy), 8.00 (s, 1H, N₂CHN), 7.60-7.51 (5H, H_D bipy, H_C bipy y Naftil), 7.40-7.26 (4H, Naftil), 7.21 (a, 2H, H_B bipy), 6.47 (dd, ³J(H,H) = 8.6 Hz, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, Naftil), 6.32 (d, ⁴J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, Naftil), 3.17 (s, 3H, NCH₃).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ , ppm, -80°C): 9.19 (a, 1H, H_A bipy), 8.66 (a, 1H, H_A bipy), 7.95-7.08 (m, 12H, N₂CH, H_D bipy, H_C bipy, Naftil y H_B bipy), 6.50 (a, 1H, Naftil), 6.24 (a, 1H, Naftil), 3.12 (s, 3H, NCH₃).

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ , ppm, 25°C): 226.7 (s, CO), 159.0 (s, N₂CH), 156.0 (s, C₁ bipy), 153.4 (s, C₅ bipy), 145.3 (s, C Naftil), 136.3 (s, C₃ bipy), 133.7, 131.1 (s, C Naftil), 128.2-125.5 (s, CH Naftil), 125.3 (C₄ bipy), 124.1 (s, CH Naftil), 121.1 (s, C₂ bipy), 120.5 (s, CH Naftil), 28.8 (s, NCH₃).

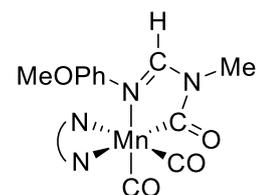
¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ , ppm, -80°C): 247.6 (s, NCO), 226.4 (s, CO), 225.4 (s, CO), 158.4 (s, N₂CH), 154.5, 154.2 (s, C₁ bipy), 153.5, 151.3 (s, C₅ bipy), 143.8 (s, C Naftil), 136.9, 135.2 (s, C₃ bipy), 132.3, 129.6 (s, C Naftil), 127.1-123.3 (s, CH Naftil y C₄ bipy), 120.3 (s, C₂ bipy), 119.1 (s, CH Naftil), 29.0 (s, NCH₃).

MS (ESI): m/z : [M + H]⁺: calcd. para C₂₅H₂₀MnN₄O₃: 479.0916, encontrada: 479.0907.

Anal. Calcd. para C₂₅H₁₉MnN₄O₃·CH₂Cl₂: C, 55.44; H, 3.76; N, 9.95. **Encontrado:** C, 57.37; H, 3.83; N, 9.86.

***cis*-[Mn{C(O)N(Me)C(H)N(p-MeOC₆H₄)}(CO)₂(bipy)] (6b):**

A una disolución del complejo **2b** (0.10 g, 0.18 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añadió un exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol) y la mezcla se agitó durante 3 h. La disolución de color negro se filtró sobre tierras de diatomeas y se concentró hasta un volumen de 2 mL. La lenta difusión de hexano sobre esta disolución condujo a la formación de cristales negros.



Rendimiento: 58 mg (71%).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 1911 (mf), 1835 (f).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, 25°C): 8.96 (a, 2H, H_A bipy), 7.86 (s, 1H, N₂CH), 7.70 (m, 4H, H_D bipy y H_C bipy), 7.24 (a, 2H, H_B bipy), 6.35 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, C₆H₄), 6.03 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H, C₆H₄), 3.61 (s, 3H, OCH₃), 3.12 (s, 3H, NCH₃).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, -80°C): 9.10 (a, 1H, H_A bipy), 8.62 (a, 1H, H_A bipy), 7.81-7.11 (m, 7H, N₂CH, H_D bipy, H_C bipy y H_B bipy), 6.27 (a, 2H, C₆H₄), 5.94 (a, 2H, C₆H₄), 3.53 (s, 3H, OCH₃), 3.06 (s, 3H, NCH₃).

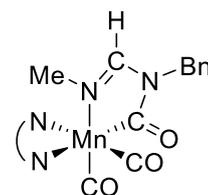
¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, -80°C): 247.4 (s, NCO), 226.6 (s, CO), 225.5 (s, CO), 157.9 (s, N₂CH), 155.4, 154.2 (s, C₁ bipy), 153.1, 151.1 (s, C₅ bipy), 138.1 (C C₆H₄), 136.7, 135.1 (s, C₃ bipy), 135.1 (s, C C₆H₄), 125.2-123.8 (s, C₄ bipy y CH C₆H₄), 120.5 (s, C₂ bipy), 112.3 (s, CH C₆H₄), 55.7 (s, OCH₃), 28.9 (s, NCH₃).

MS (ESI): *m/z*: [M + H]⁺: calcd. para C₂₂H₁₉MnN₄O₄: 459.0865, encontrada: 459.0859.

Anal. Calcd. para C₂₂H₁₉MnN₄O₄·CH₂Cl₂: C, 50.85; H, 3.90; N, 10.31. **Encontrado:** C, 50.63; H, 3.76; N, 9.94.

***cis*-[Mn{C(O)N(Bn)C(H)NMe}(CO)₂(bipy)] (6c):**

A una disolución del complejo **2c** (0.10 g, 0.18 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añadió un exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol) y la mezclas agitó durante 3 h. La disolución de color negro se filtró y se concentró hasta un volumen de 2 mL. La lenta difusión de dietil éter y hexano a -20 °C dio lugar a cristales negros.



Parte experimental

Rendimiento: 45 mg (55%).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): v(CO) 1909 (mf), 1833 (f).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, 25°C): 8.02 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, H_D bipy), 7.84-7.79 (m, 3H, N₂CHN y H_C bipy), 7.30-7.23 (m, 7H, H_B bipy y Ph), 4.70 (a, 2H, CH₂), 2.25 (s, 3H, NCH₃).

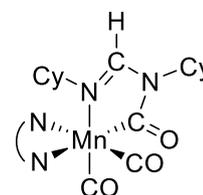
¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, -80°C): 9.28 (a, 1H, H_A bipy), 8.46 (a, 1H, H_A bipy), 8.02 (a, 2H, H_D bipy), 7.80 (a, 3H, N₂CHN y H_C bipy), 7.25 (a, 7H, H_B bipy y Ph), 4.78 (a, 1H, CH₂), 4.56 (a, 1H, CH₂), 2.19 (s, 3H, NCH₃).

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, -80°C): 245.9 (s, NCO), 226.0 (s, CO), 225.5 (s, CO), 157.6 (s, N₂CHN), 154.7, 154.5 (s, C₁ bipy), 153.4, 151.8 (s, C₅ bipy), 139.4 (s, C Ph), 136.7, 135.8 (s, C₃ bipy), 128.3, 127.4 (s, *o*-Ph y *m*-Ph), 126.7 (s, *p*-Ph), 125.2, 124.8 (s, C₄ bipy), 121.3, 120.9 (s, C₂ bipy), 43.1 (s, CH₂), 40.2 (s, NCH₃).

MS (ESI): *m/z*: [M + H]⁺: calcd. para C₂₂H₂₀MnN₄O₃: 443.0916, encontrada: 443.0913.

cis-[Mn{C(O)N(Cy)C(H)NCy}(CO)₂(bipy)] (6e):

Una disolución del compuesto **2e** (0.10 g, 0.15 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se trató con KOH (0.20 g, 3.56 mmol) mediante agitación vigorosa durante 3 h. A continuación se filtró la disolución y concentró hasta unos 5 mL. La difusión lenta de hexano (15 mL) dio lugar a la obtención de cristales negros.



Rendimiento: 67 mg (86 %).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): v(CO) 1907 (mf), 1831 cm⁻¹ (f).

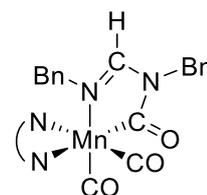
¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 9.37 (a, 1H, H_A bipy), 8.71 (a, 1H, H_A bipy), 8.03 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, H_D bipy), 7.83-7.78 (m, 3H, H_C bipy y N₂CH), 7.29 (a, 2H, H_B bipy), 4.30 (m, 1H, CH Cy), 1.79-0.66 (m, 21H, CH Cy y CH₂ Cy).

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 245.4 (s, NCO), 228.1 (s, CO), 225.2 (s, CO), 156.5, 156.2 (s, C₁ bipy), 154.1, 152.7 (s, C₅ bipy), 153.8 (s, N₂CH), 136.9, 135.5 (s, C₃ bipy), 125.7, 125.1 (s, C₄ bipy), 121.9, 121.3 (s, C₂ bipy), 60.9, 48.1 (s, CH Cy), 35.9, 34.9, 34.4, 26.8, 26.3, 26.1 (s, CH₂ Cy).

MS (ESI): *m/z*: [M + H]⁺: calcd. para C₂₆H₃₂MnN₄O₃: 503.1855, encontrada: 503.1844.

$$\overbrace{cis-[Mn\{C(O)N(Bn)C(H)NBn\}(CO)_2(bipy)]} (6f):$$

Una disolución en CH₂Cl₂ (15 mL) del compuesto **2f**, obtenido a partir del complejo *fac*-[MnBr(bipy)(CO)₃] (0.10 g, 0.27 mmol) y *N,N'*-dibencilformamidina (60 mg, 0.27 mmol), como se describió anteriormente, se trató con KOH (0.20 g, 3.56 mmol) mediante agitación vigorosa durante 2 h. A continuación, la disolución fue filtrada y el disolvente se evaporó a vacío. La lenta difusión de hexano (15 mL) sobre una disolución del complejo en THF (5 mL) dio lugar a la formación de cristales negros.



Rendimiento: 83 mg (62 %).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 1912 (mf), 1836 cm⁻¹ (f).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, 25°C): 8.75 (a, 2H, H_A bipy), 8.07 (a, 1H, N₂CH), 7.65 (s, 4H, H_C y H_D bipy), 7.36-7.29 (m, 5H, Ph), 7.11-7.03 (m, 3H, H_B bipy y *p*-Ph), 6.88 (s, 2H, Ph), 6.30 (s, 2H, Ph), 4.82 (s, 2H, CH₂), 3.93 (s, 2H, CH₂).

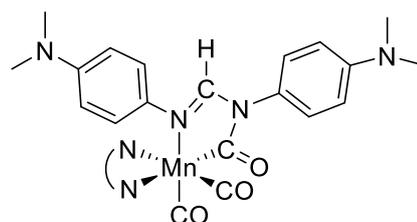
¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, -40°C): 8.78 (a, 1H, H_A bipy), 8.43 (a, 1H, H_A bipy), 8.09 (a, 1H, N₂CH), 7.71-6.84 (m, 14H, H_C, H_D bipy, Ph, H_B bipy), 6.24 (s, 2H, Ph), 4.84 (a, 1H, CH₂), 4.78 (a, 1H, CH₂), 4.02 (a, 1H, CH₂), 3.80 (a, 1H, CH₂).

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, -40°C): 245.3 (s, NCO), 225.8 (s, CO), 159.7 (s, N₂CH), 155.2 (s, C₁ bipy), 153.4, 152.0 (s, C₅ bipy), 139.8, 138.1 (s, C_{ipso}), 136.6, 135.4 (s, C₃ bipy), 128.7, 127.9, 127.8, 127.1, 126.6, 125.9 (s, Ph), 125.4, 124.6 (s, C₄ bipy), 121.0 (s, C₂ bipy), 58.3, 43.7 (s, CH₂Bn).

MS (ESI): *m/z*: [M + H]⁺: calcd. para C₂₈H₂₄MnN₄O₃: 519.1229, encontrada: 519.1257.

$$\overbrace{cis-[Mn\{C(O)N(C_6H_4NMe_2)C(H)N(C_6H_4NMe_2)\}(CO)_2(bipy)]} (6g):$$

A una disolución del complejo **2g** (70 mg, 0.10 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añadió un exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol) y la mezcla se agitó 3 h. La disolución fue entonces filtrada sobre tierras de diatomeas y concentrada hasta un volumen de 2 mL. La lenta difusión de hexano dio lugar a la obtención de cristales negros.



Parte experimental

Rendimiento: 38 mg (68%).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): v(CO) 1912 (mf), 1836 (f).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, 25°C): 9.09 (d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, 2H, H_A bipy), 7.91 (s, 1H, N₂CHN), 7.75-7.68 (m, 4H, H_D bipy y H_C bipy), 7.24 (t, ³J(H,H) = 6.1 Hz, 2H, H_B bipy), 7.01 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, C₆H₄), 6.72 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, C₆H₄), 6.18 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, C₆H₄), 6.03 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H, C₆H₄), 2.92 (s, 6H, NCH₃), 2.72 (s, 6H, NCH₃).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, -80°C): 8.92(a, 2H, H_A bipy), 7.88- 6.68 (m, 11H, N₂CH, H_D bipy, H_C bipy, H_B bipy y C₆H₄), 6.05 (a, 2H, C₆H₄), 5.84 (a, 2H, C₆H₄), 2.87 (s, 6H, NCH₃), 2.63 (s, 6H, NCH₃).

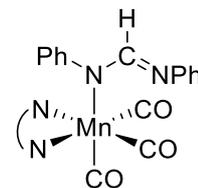
¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm, -80°C): 226.3 (s, CO), 157.0 (s, N₂CHN), 154.4 (s, C₁ bipy), 152.1 (s, C₅ bipy), 148.5 (s, C C₆H₄), 147.2 (s, C C₆H₄), 136.0 (s, C₃ bipy), 134.7 (s, C C₆H₄), 126.5 (s, C₄ bipy), 125.6 (s, C C₆H₄), 124.7, 123.3, 120.5 (s, CH C₆H₄ y C₂ bipy), 111.7 (s, CH C₆H₄), 40.5 (s, NCH₃).

MS (ESI): m/z:[M + H]⁺: calcd. para C₃₀H₃₀MnN₆O₃: 577.1760, encontrada: 577.175294.

Anal. Calcd. Para C₃₀H₂₉MnN₆O₃·2CH₂Cl₂: C, 51.49; H, 4.46; N, 11.26. Encontrado: C, 52.91; H, 4.07; N, 11.26.

***fac*-[Mn{N(Ph)=C(H)N(Ph)}(CO)₃(bipy)]PF₆ (**5h**):**

Una disolución del complejo **2h** (0.20 g, 0.32 mmol) en CH₂Cl₂ (25 mL) se trató con un exceso de KOH (0.40 g, 7.12 mmol) durante 1h con agitación vigorosa y a temperatura ambiente. La disolución se filtró y concentró hasta 4 mL. La lenta difusión de dietil éter y hexano sobre esta disolución dio lugar a cristales rojos adecuados para su análisis difractométrico.



IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): v(CO) 2017 (mf), 1928 (mf), 1906 (mf).

IR (THF, cm⁻¹): v(CO) 2016 (mf), 1930 (mf), 1903 (mf).

¹H RMN (400 MHz, CH₂Cl₂, δ, ppm): 9.17 (d, ³J(H,H) = 4.3 Hz, 2H, H_A bipy), 7.88 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 2H, H_D bipy), 7.78 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2H, H_C bipy), 7.72 (s, 1H, N₂CH),

7.19 (t, $^3J(\text{H,H}) = 5.9$ Hz, 2H, H_B bipy), 7.12 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, *m*-Ph), 6.84–6.68 (m, 6H, *o*-Ph, *m*-Ph y *p*-Ph), 6.35 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8$ Hz, 2H, *o*-Ph).

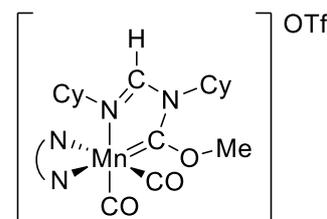
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CH₂Cl₂, δ, ppm): 223.7 (s, CO), 219.7 (s, CO), 161.1 (s, N₂CH), 155.7 (s, C₁ bipy), 155.4 (s, C₅ bipy), 154.8 (s, C_{ipso}Ph), 153.2 (s, C_{ipso}Ph), 138.2 (s, C₃ bipy), 129.2, 128.6, 120.9 (s,Ph), 126.8, 125.1, 122.6, 121.6, 120.3 (s, Ph, C₄ bipy y C₂ bipy).

MS (ESI): m/z : [M + H]⁺: calcd. para C₂₆H₂₀MnN₄O₃: 491.0916, encontrada: 491.0915.

Anal. Calcd. para C₂₆H₁₉MnN₄O₃: C, 63.68; H, 3.91; N, 11.42. Encontrado: C, 62.44; H, 3.49; N, 11.08.

cis-[Mn{C(OMe)N(Cy)C(H)NCy}(CO)₂(bipy)]OTf (7e):

A una disolución del compuesto **6e** (50 mg, 0.10 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL) se le añadió CF₃SO₃CH₃ (11 μL, d = 1.50 g/mL, 0.10 mmol). La mezcla se agitó durante 10 min a temperatura ambiente produciéndose un cambio de color en la disolución de negro a rojo. El disolvente se evaporó a vacío y el residuo resultante se lavó con dietil éter (3 x 5 mL). La difusión lenta de una mezcla Et₂O/Hexano en una disolución del residuo en CH₂Cl₂ permitió la obtención de cristales rojos.



Rendimiento: 48 mg (73 %).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 1959 (mf), 1889 (f).

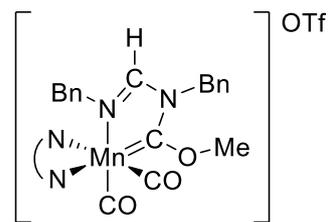
^1H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 9.26 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.1$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.36 (t, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, H_C bipy), 8.14–8.10 (m, 3H, H_A y H_D bipy), 8.00 (s, 1H, N₂CH) 7.62 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$ Hz, 1H, H_B bipy), 7.51 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.1$ Hz, 1H, H_B bipy), 4.56 (s, 3H, OCH₃), 4.47 (m, 1H, CH Cy), 1.93–0.62 (m, 21H, CH Cy y CH₂ Cy).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 279.5 (s, NCOCH₃), 225.4 (s, CO), 219.0 (s, CO), 155.9, 155.7 (s, C₁ bipy), 154.1, 152.8 (s, C₅ bipy), 153.7 (s, N₂CH), 140.0, 139.3 (s, C₂ bipy), 128.1, 127.2 (s, C₄ bipy), 123.5, 123.3 (s, C₃ bipy), 64.6 (s, OCH₃), 60.9, 56.7 (s, CH Cy), 35.9, 33.7, 33.5, 26.5, 26.2, 25.6 (s, CH₂ Cy).

MS (ESI): m/z : [M-CF₃SO₃]⁺: calcd. para C₂₇H₃₄MnN₄O₃: 517.2011, encontrada: 517.2005.

***cis*-[Mn{C(OMe)N(Bn)C(H)NBn}(CO)₂(bipy)]OTf (7f):**

A una disolución del compuesto **6f** (30 mg, 0.057 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añadió CF₃SO₃CH₃ (6.3 μL, d = 1.50 g/mL, 0.057 mmol). La mezcla se agitó durante 15 min a temperatura ambiente produciéndose un cambio de color en la disolución de negro a rojo. El disolvente se evaporó a vacío y el residuo resultante se lavó con dietil éter (3 x 5 mL). La difusión lenta de una mezcla Et₂O/Hexano en una disolución del residuo en CH₂Cl₂ a -20°C permitió la obtención de cristales rojos.



Rendimiento: 29 mg (74 %).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 1962 (mf), 1893 cm⁻¹ (f).

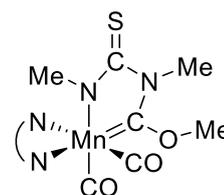
¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 8.62 (d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 1H, H_A bipy), 8.47 (s, 1H, N₂CH), 8.03-7.93 (m, 4H, H_C y H_D bipy), 7.86 (d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, 1H, H_A bipy), 7.49-7.40 (m, 3H, H_B bipy y *p*-Ph), 7.36 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2H, *o*-Ph), 7.29-7.23 (m, 2H, *m*-Ph), 7.17 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.03 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, *m*-Ph), 6.40 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, *o*-Ph), 5.20 (AB, 2H, CH₂), 4.53 (s, 3H, OCH₃), 4.26 (d, ³J(H,H) = 14.7 Hz, 1H, CH₂ Bn), 3.80 (d, ³J(H,H) = 14.6 Hz, 1H, CH₂ Bn).

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 279.3 (s, NCOCH₃), 225.2 (s, CO), 218.4 (s, CO), 160.7 (s, N₂CH), 155.5 (s, C₁ bipy), 154.2, 153.2 (s, C₅ bipy), 139.6, 138.6 (s, C₃ bipy), 136.7, 136.1 (s, C_{ipso}), 129.7, 129.0, 128.9, 128.5, 126.9, 126.7 (s, Ph) 128.2, 127.8 (s, C₄ bipy), 123.0 (s, C₂ bipy), 64.6 (s, OCH₃), 58.4, 50.4 (s, CH₂ Bn).

MS (ESI): *m/z*: [M-CF₃SO₃]⁺: calcd. para C₂₉H₂₆MnN₄O₃: 533.1385, encontrada: 533.1387.

***cis*-[Mn{C(OMe)N(Me)C(=S)NMe}(CO)₂(bipy)] (9d):**

A una disolución del compuesto **7d** (0.10 g, 0.19 mmol) en THF (10 mL) se le añadió S₈ (6 mg, 0.024 mmol) y LiN(SiMe₃)₂ (0.189 mL, 1M en hexano, 0.19 mmol). La disolución resultante se llevó a sequedad y el residuo obtenido se lavó con hexano (2 x 5 mL). A continuación se redisolvió el sólido generado en 2 mL de tolueno y se filtró. La difusión lenta de hexano sobre la disolución de



tolueno dio lugar a la obtención de cristales rojos aptos para su estudio mediante difracción de rayos X.

Rendimiento: 60 mg (78 %).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 1933 (mf), 1856 (f);

IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) 1930 (mf), 1856 (f).

¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 9.31 (d, ³J(H,H) = 5.0 Hz, 1H, H_A bipy), 8.18-8.05 (m, 3H, H_A y H_D bipy), 7.95 (m, 2H, H_C bipy), 7.49 (t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 1H, H_B bipy), 7.38 (t, ³J(H,H) = 6.1 Hz, 1H, H_B bipy), 4.42 (s, 3H, OCH₃), 3.73 (a, 3H, NCH₃), 2.38 (a, 3H, Mn-NCH₃).

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 272.1 (s, NCOCH₃), 224.9 (s, CO), 222.9 (s, CO), 181.2 (s, C=S), 155.6, 154.9 (s, C₁ bipy), 153.5, 151.8 (s, C₅ bipy), 137.7, 137.0 (s, C₃ bipy), 126.4, 125.9 (s, C₄ bipy), 122.0, 121.5 (s, C₂ bipy), 62.6 (s, OCH₃), 38.9 (s, NCH₃), 34.4 (s, NCH₃).

cis-[Mn{C(OMe)N(Cy)C(=S)NCy}(CO)₂(bipy)] (9e):

A una disolución del complejo **7e** (0.10 g, 0.15 mmol) en THF (15 mL) se le añadió S₈ (5 mg, 0.019 mmol) y LiN(SiMe₃)₂ (0.15 mL, 1M en hexano, 0.15 mmol). La disolución resultante se llevó a sequedad y el residuo obtenido se lavó con hexano (2 x 5 mL).

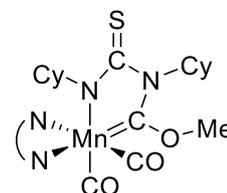
El sólido generado se redisolvió en 5 mL de tolueno y la disolución obtenida se filtró sobre tierras de diatomeas. La difusión lenta de hexano sobre dicha disolución dio lugar a la formación de cristales rojos aptos para su estudio mediante cristalografía de rayos X.

Rendimiento: 67 mg (82 %).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 1932 (mf), 1855 (f);

IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) 1929 (mf), 1855 (f).

¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, δ, ppm): 9.44 (a, 1H, H_A bipy), 8.39 (a, 1H, H_A bipy), 8.10 (d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 2H, H_D bipy), 7.94 (a, 2H, H_C bipy) 7.51-7.40 (m, 2H, H_B bipy), 6.16-6.11 (m, 1H, CH Cy), 4.33 (s, 3H, OCH₃), 4.21 (a, 1H, CH Cy), 2.28-0.36 (m, 21H, CH₂ Cy).



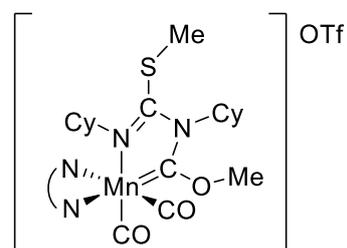
Parte experimental

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 275.8 (s, NCOCH_3), 224.9 (s, CO), 181.2 (s, $\text{C}=\text{S}$), 156.5, 156.0 (s, C_1 bipy), 154.6, 152.2 (s, C_5 bipy), 138.0, 137.0 (s, C_3 bipy), 126.6, 126.1 (s, C_4 bipy), 122.2, 121.7 (s, C_2 bipy), 66.7 (s, OCH_3), 62.2, 61.8 (s, CH Cy), 32.4, 31.3, 30.9, 30.0, 27.6, 27.3, 26.9, 26.5 (s, CH_2 Cy).

MS (ESI): m/z : $[M+H]^+$: calcd. para $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{MnN}_4\text{O}_3\text{S}$: 549.1732, encontrada: 549.1717

$\text{cis-}[\text{Mn}\{\text{C}(\text{OMe})\text{N}(\text{Cy})\text{C}(\text{SMe})\text{NCy}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]\text{OTf}$ (10):

A una disolución del compuesto **9e** (40mg, 0.073 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL) se le añadió $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ (8 μL , $d = 1.50$ g/mL, 0.073 mmol). La disolución resultante se agitó durante 5 min y a continuación se llevó a sequedad. El residuo obtenido se lavó con éter (2 x 5 mL), y posteriormente se redisolvió en 2 mL de THF y se filtró. La difusión lenta de hexano sobre esta disolución condujo a la formación de cristales rojos del compuesto.



Rendimiento: 40 mg (77%).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 1962 (mf), 1894 (f).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 9.31 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.9$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.44-8.40 (m, 2H, H_D bipy), 8.18-8.14 (m, 3H, H_A y H_C bipy) 7.68 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.9$ Hz, 1H, H_B bipy), 7.56 (a, 1H, H_B bipy), 4.82 (a, 1H, CH Cy), 4.52 (s, 3H, OCH_3), 2.25 (s, 3H, S- CH_3), 2.00-0.64 (m, 21H, CH Cy y CH_2 Cy).

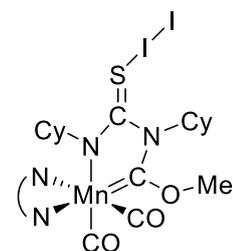
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 284.0 (s, NCOCH_3), 224.9 (s, CO), 219.0 (S, CO), 162.6 (s, C-S), 156.2, 155.8 (s, C_1 bipy), 154.0, 152.3 (s, C_5 bipy), 140.3, 139.4 (s, C_3 bipy), 128.1, 127.6 (s, C_4 bipy), 123.8, 123.5 (s, C_2 bipy), 67.6 (s, OCH_3), 64.4, 63.9 (s, CH Cy), 32.1 (s, S- CH_3), 32.5, 31.7, 27.5, 27.3, 26.5, 26.3, 25.8, 25.6 (s, CH_2 Cy).

***cis*-[Mn{C(OMe)N(Cy)C(SI₂)NCy}(CO)₂(bipy)] (11):**

A una disolución del compuesto **9e** (40mg, 0.073 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añadió I₂ (19 mg, 0.073 mmol). Tras 20 minutos de agitación la disolución se filtró y concentró hasta 2 ml. La difusión lenta de hexano sobre dicha disolución generó cristales rojos aptos para su estudio mediante difracción de rayos X.

Rendimiento: 45 mg (76%).

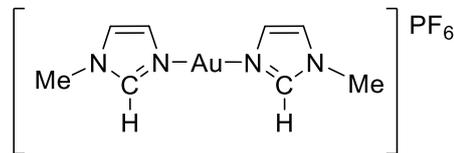
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 1948 (mf), 1877 (f).



3.3.2 Reactividad de clústers trinucleares de Au(I) con ligandos imidazolato



A una disolución en CH_2Cl_2 (10 mL) de $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ (0.1 g, 0.339 mmol) se le adicionaron dos equivalentes de 1-metilimidazol (53 μL , 0.678 mmol) y TIPF_6 (0.118 g, 0.339 mmol). La suspensión resultante se agitó vigorosamente durante 1h. Seguidamente la disolución se filtró sobre tierra de diatomeas para eliminar la sal TiCl_4 . La evaporación del disolvente a vacío dió lugar a la formación de un sólido blanco.



Rendimiento: 155 mg (90%).

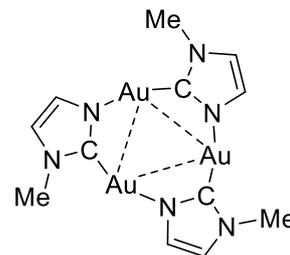
^1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 7.89 (s, 2H, N_2CH), 7.19 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, 2H, =CH), 7.13 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.4$ Hz, 2H, =CH), 3.82 (s, 6H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.46 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 140.4 (s, N_2CH), 129.9 (s, =CH), 122.5 (s, =CH), 35.6 (s, NCH_3).

MS (ESI): m/z : $[M - \text{PF}_6]^+$: calcd. para $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Au}_2\text{N}_4$: 361.0727, encontrada: 361.0718.



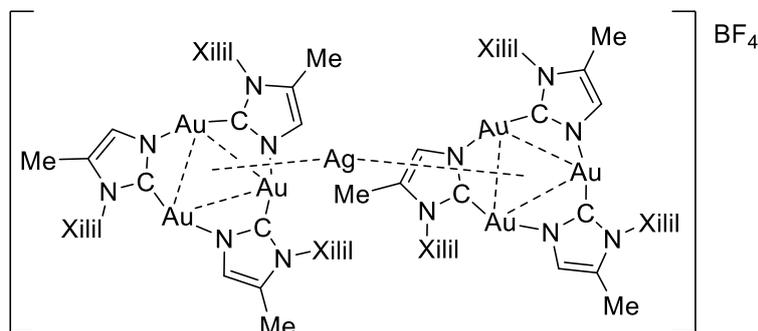
Sobre una disolución de **12** (0.1 g, 0.198 mmol) en THF (10 mL) se añadió $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.217 mL, 0.217 mmol, 1 M en hexano). La mezcla se agitó durante 30 min y luego se trató con MeOH (1 mL). A continuación, los disolventes fueron evaporados a vacío. El residuo generado se disolvió en CH_2Cl_2 (10 mL) y la disolución se filtró sobre tierra de diatomeas. La lenta difusión de hexano (4 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 (2 mL) dió lugar a la formación de cristales incoloros. Los datos espectroscópicos son coincidentes con los descritos en la bibliografía para este compuesto.^{151a}



Rendimiento: 120 mg (73%).



Sobre una disolución del clúster trinuclear **14** (32 mg, 0.028 mmol) en THF (0.5 mL) se añadió lentamente una disolución de AgBF_4 (2.7 mg, 0.014 mmol) en THF (1 mL). Tras una noche sin agitación



se formaron cristales incoloros del producto. La recristalización, por lenta difusión de hexano sobre una disolución del complejo en dicloroetano, permitió la obtención de cristales adecuados para su estudio difractométrico .

Rendimiento: 28 mg (81%).

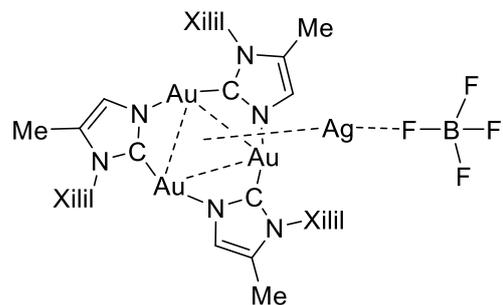
^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 7.46 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 6H, *p*-Xilil), 7.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 6H, *m*-Xilil), 7.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.3$ Hz, 6H, *m*-Xilil), 6.20 (s, 6H, =CH), 1.91 (s, 36H, CH_3 Xilil), 1.69 (s, 18H, =C- CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 163.5 (s, N_2C), 137.3, 136.8, 136.6 (s, C_{ipso} Xilil, *o*-Xilil), 129.4, 129.3 (s, *p*-Xilil, *m*-Xilil, =C- CH_3), 128.6 (s, *m*-Xilil), 125.4 (s, =CH), 19.0 (s, CH_3 Xilil), 18.3 (s, CH_3 Xilil), 9.9 (s, =C- CH_3) .

MS (ESI): m/z : $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$: calcd. para $\text{C}_{72}\text{H}_{78}\text{AgAu}_6\text{N}_{12}$: 2399.3510, encontrada: 2399.3422.



A una disolución que contiene el clúster trinuclear **14** (0.013 mmol, 0.015 g) en CH_2Cl_2 (2 mL) se le añadió un equivalente de AgBF_4 (0.013 mmol, 2.7 mg) y la mezcla se agitó durante 15 minutos. A continuación, el disolvente se evaporó a vacío dando lugar a un sólido ligeramente amarillo.



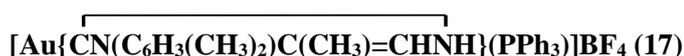
Rendimiento: 15 mg (83%).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 7.49 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 3H, *p*-Xilil), 7.41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 3H, *m*-Xilil), 7.29 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 3H, *m*-Xilil), 6.28 (s, 3H, =CH), 1.94 (s, 9H, CH_3 Xilil), 1.87 (s, 9H, CH_3 Xilil), 1.73 (s, 9H, =C- CH_3).

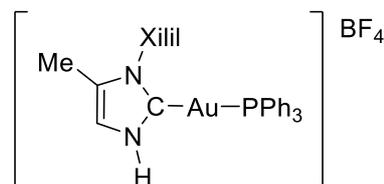
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 161.8 (s, N_2C), 137.3, 136.3, 135.9 (s, C_{ipso} Xilil, *o*-Xilil), 130.9 (s, =C- CH_3), 129.8 (s, *m*-Xilil), 129.7 (s, *m*-Xilil), 129.4 (s, *p*-Xilil), 125.6 (s, =CH), 19.0 (s, CH_3 Xilil), 18.3 (s, CH_3 Xilil), 9.9 (s, =C- CH_3).

^{19}F RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): -152.80, -152.85.

MS (ESI): m/z : $[\text{M}-\text{BF}_4]^+$: calcd. para $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{AgAu}_3\text{N}_6$: 1253.1284, encontrada: 1253.1276



A una disolución que contiene el cluster trinuclear **14** (15 mg, 0.013 mmol) en CH_2Cl_2 (4 mL) se le añadieron tres equivalentes de $[\text{HPPH}_3]\text{BF}_4$ (14 mg, 0.04 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 2 h. A continuación, se concentró la disolución hasta 1 mL. La lenta difusión de dietiléter (1 ml) y hexano (3 ml) sobre dicha disolución del compuesto en CH_2Cl_2 dio lugar a cristales incoloros.



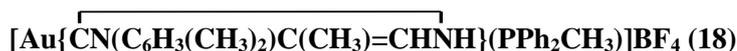
Rendimiento: 20 mg (71%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , ppm): 40.2 (s, PPh_3)

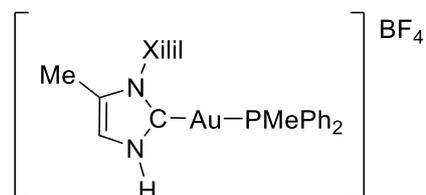
^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , ppm): 11.44 (a, 1H, NH), 7.55-7.24 (19H, Ph, Xilil y =CH), 2.04 (s, 6H, CH_3 Xilil), 1.98 (s, 3H, =C- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C , δ , ppm): 183.3 (d, $^2J(\text{C,P}) = 128.5$ Hz, $\text{C}_{\text{carbena}}$), 136.1 (s, *o*-Xilil), 135.7 (s, C_{ipso} Xilil), 134.2 (d, $^2J(\text{C,P}) = 13.3$ Hz, *o*-Ph), 132.1 (s, *p*-Ph), 129.9 (s, *p*-Xilil), 129.7 (s, =C-CH₃), 129.4 (d, $^3J(\text{C,P}) = 11.1$ Hz, *m*-Ph), 128.8 (s, *m*-Xilil), 128.3 (d, $^1J(\text{C,P}) = 57.8$ Hz, C_{ipso} Ph), 117.4 (s, =CH), 18.1 (s, CH₃ Xilil), 9.7 (s, =C-CH₃).

MS (ESI): m/z : $[M - \text{BF}_4]^+$: calcd. para $\text{C}_{30}\text{H}_{29}\text{AuN}_2\text{P}$: 645.1734, encontrada: 645.1725.



Este compuesto fue preparado de manera similar a **17** por reacción de **14** (15 mg, 0.013 mmol) con $[\text{HPPH}_2\text{Me}]\text{BF}_4$ (11 mg, 0.039 mmol). La lenta difusión de dietiléter (1 ml) y hexano (3 ml) sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 (1 mL) dio lugar a cristales incoloros.



Rendimiento: 21 mg (81%).

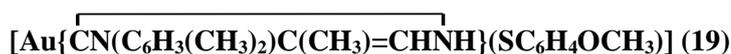
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 25.5 (s, PPh_2Me)

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 11.39 (a, 1H, NH), 7.52-7.27 (14H, Ph, Xilil y =CH), 2.05 (s, 6H, CH₃ Xilil), 2.02 (s, 3H, PCH₃), 1.98 (s, 3H, =C-CH₃).

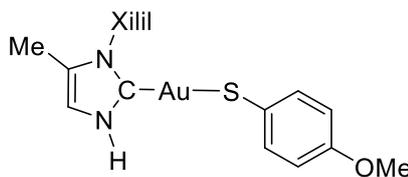
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 184.8 (a, $\text{C}_{\text{carbena}}$), 136.7 (s, *o*-Xilil), 136.3 (s, C_{ipso} Xilil), 133.2 (d, $^2J(\text{C,P}) = 14.1$ Hz, *o*-Ph), 132.3 (s, *p*-Ph), 131.0 (d, $^1J(\text{C,P}) = 57.4$ Hz, C_{ipso} Ph), 130.4 (s, *p*-Xilil), 130.3 (s, =C-CH₃), 129.8 (d, $^3J(\text{C,P}) = 11.1$ Hz, *m*-Ph), 129.3 (s, *m*-Xilil), 117.7 (s, =CH), 18.2 (s, CH₃ Xilil), 13.6 (d, $^1J(\text{C,P}) = 36.2$ Hz, PCH₃), 9.8 (s, =C-CH₃).

MS (ESI): m/z : $[M - \text{BF}_4]^+$: calcd. para $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{AuN}_2\text{P}$: 583.1577, encontrada: 583.1563.

Parte experimental



A una disolución del complejo **14** (15 mg, 0.013 mmol) en CH_2Cl_2 (4 mL) se le añadieron tres equivalentes de 4-metoxitiofenol (4.8 μl , $d = 1.14 \text{ g/mL}$, 0.039 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 2 h. El disolvente fue entonces evaporado a vacío, y el residuo resultante lavado con hexano (2 x 3 mL). La lenta difusión de dietiléter (1 mL) y hexano (3 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 (1 mL) dio lugar a cristales ligeramente amarillos.



Rendimiento: 17 mg (81%).

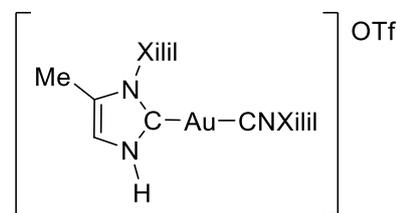
^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , ppm): 12.10 (a, 1H, NH), 7.39 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, *p*-Xilil), 7.25 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, *m*-Xilil), 7.06 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, C_6H_4), 6.87 (s, 1H, =CH), 6.54 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.6 \text{ Hz}$, 2H, C_6H_4), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 1.99 (s, 6H, CH_3 Xilil), 1.88 (s, 3H, =C- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C, δ , ppm): 176.6 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 155.4 (s, C-OMe), 135.9 (s, C_{ipso} Xilil), 135.7 (s, *o*-Xilil), 132.1 (s, =CH C_6H_4), 131.4 (s, C-S), 129.1 (s, *p*-Xilil), 128.2 (s, *m*-Xilil), 127.9 (s, =C- CH_3), 114.9 (s, =CH), 112.9 (s, =CH C_6H_4), 54.9 (s, OCH_3), 17.7 (s, CH_3 Xilil), 9.7 (s, =C- CH_3).

MS (ESI): m/z : [$M+H$]: calcd. para $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{AuN}_2\text{OS}$: 523.1118, encontrada: 523.1113.



A una disolución de **14** (15 mg, 0.013 mmol) y 2,6-xililisocianuro (5 mg, 0.039 mmol) en CH_2Cl_2 (6 mL) se le añadieron tres equivalentes de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (3.4 μl , 0.039 mmol) y la mezcla se agitó durante 15 min. A continuación, el disolvente fue eliminado a vacío y el sólido resultante lavado con hexano (2 x 3 mL). Se obtuvieron cristales amarillos por lenta difusión de dietiléter (1 mL) y hexano (3 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 (1 mL).



Rendimiento: 29 mg (73%).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2217.

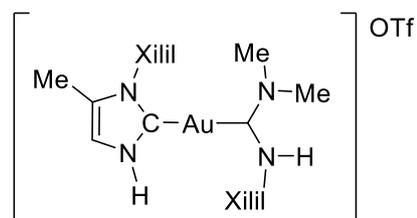
^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , ppm): 12.48 (a, 1H, NH), 7.37 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 7.34 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 7.27-7.25 (m, 3H, *m*-Xilil y =CH), 7.17 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2H, *m*-Xilil), 2.39 (s, 6H, CH_3 Xilil), 2.04 (s, 6H, CH_3 Xilil), 1.94 (s, 3H, =C- CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , -40°C, δ , ppm): 172.7 (s, $\text{C}_{\text{carbano}}$), 157.2 (a, CN), 136.8, 135.9 (s, *o*-Xilil), 135.3, 123.6 (s, C_{ipso} Xilil), 131.4, 129.9 (s, *p*-Xilil), 130.1 (s, =C- CH_3), 128.8, 128.4 (s, *m*-Xilil), 117.5 (s, =CH), 18.8, 18.0 (s, CH_3 Xilil), 9.7 (s, =C- CH_3).

MS (ESI): m/z : $[M - \text{OTf}]^+$: calcd. para $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{AuN}_3$: 514.1557, encontrada: 514.1550.



A una disolución que contiene el complejo **21** (26 mg, 0.039 mmol) en CH_2Cl_2 (8 mL) se le añadió un equivalente de una disolución de NHMe_2 en THF (2M, 19.5 μl , 0.039 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 15 min. A continuación, el disolvente fue eliminado a vacío y el sólido



obtenido se lavó con dietiléter (2 x 3 mL). La lenta difusión de dietiléter (1 mL) y hexano (3 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto en $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ dio lugar a cristales incoloros aptos para su estudio por difracción de rayos X.

Rendimiento: 23 mg (85%).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 11.36 (a, 1H, NH_{NHC}), 7.34 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 7.21 (1H) y 7.02 (1H) (a, NH_{ADC} y =CH), 7.16-7.10 (m, 3H, *m*-Xilil y *p*-Xilil), 6.97 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, *m*-Xilil), 3.49 (s, 3H, NCH_3), 3.06 (s, 3H, NCH_3), 1.97 (s, 6H, CH_3 Xilil), 1.78 (s, 3H, =C- CH_3), 1.72 (s, 6H, CH_3 Xilil).

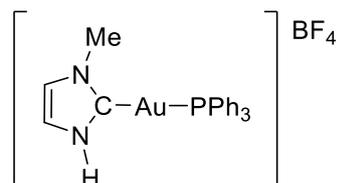
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 205.9 (s, $\text{C}_{\text{carbano ADC}}$), 180.9 (s, $\text{C}_{\text{carbano NHC}}$), 137.5, 136.1 (s, C_{ipso} Xilil), 136.9, 136.2 (s, *o*-Xilil), 129.9, 128.6 (s, *p*-Xilil), 129.6 (s, =C- CH_3), 129.1, 128.8 (s, *m*-Xilil), 116.8 (s, =CH), 47.3, 36.5 (s, NCH_3) 18.8, 17.9 (s, CH_3 Xilil), 9.7(s, =C- CH_3).

MS (ESI): m/z : $[M - \text{OTf}]^+$: calcd. para $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{AuN}_4$: 559.2136, encontrada: 559.2126.

Parte experimental

$[\text{Au}\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHNH}}\}(\text{PPh}_3)]\text{BF}_4$ (23)

Sobre una disolución del clúster trinuclear **13** (15 mg, 0.018 mmol) en CH_2Cl_2 (5 mL) a -20°C se adicionó lentamente una disolución de $[\text{HPPH}_3]\text{BF}_4$ (19 mg, 0.054 mmol) en CH_2Cl_2 (1 mL). La mezcla fue agitada durante 1 h a -20°C . El disolvente fue entonces evaporado a vacío obteniéndose un sólido blanco, que se lavó con hexano (2 x 5 mL) y se secó a vacío.



Rendimiento: 23 mg (68%).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, CD_2Cl_2 , -20°C , δ , ppm): 39.9 (s, PPh_3)

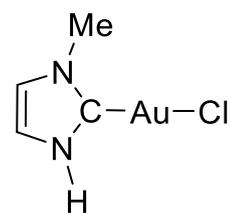
^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , -20°C , δ , ppm): 7.54-7.46 (m, 15H, Ph.), 7.19 (s, 1H, =CH), 7.13 (s, 1H, =CH), 3.79 (s, 3H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , -20°C , δ , ppm): 183.8 (a, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 134.4 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 13.4$ Hz, *o*-Ph), 132.3 (s, *p*-Ph), 129.6 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 10.8$ Hz, *m*-Ph), 128.6 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 57.3$ Hz, $\text{C}_{\text{ipso Ph}}$), 121.9 (s, =CH), 120.4 (s, =CH), 38.0 (s, NCH_3).

MS (ESI): m/z : $[\text{M} - \text{BF}_4]^+$: calcd. para $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{AuN}_2\text{P}$: 541.1108, encontrada: 541.1005.

$[\text{Au}\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CHNH}}\}]\text{Cl}$ (24)

A una disolución que contiene el clúster trinuclear **13** (50 mg, 0.06 mmol) en CH_2Cl_2 (5 mL) se le añadió un exceso de HCl (ac) (20 μL , $d = 1.18$ g/mL, 37%, 0.24 mmol). La mezcla resultante se agitó durante 10 minutos. A continuación, la disolución se filtró sobre tierra de diatomeas, y se evaporó el disolvente a vacío obteniéndose un sólido blanco.



Rendimiento: 46 mg (83%).

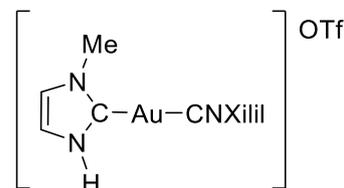
^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 11.20 (a, 1H, NH), 7.10 (s, 1H, =CH), 7.04 (s, 1H, =CH), 3.83 (s, 3H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 167.3 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 121.6 (s, =CH), 118.7 (s, =CH), 38.7 (s, NCH_3).

MS (ESI): m/z : $[M + H]^+$: calcd. para $C_4H_7AuClN_2$: 314.9963, encontrada: 314.9961.



A una disolución de **13** (15 mg, 0.018 mmol) en CH_2Cl_2 (6 mL) se le añadió 2,6-xililisocianuro (7 mg, 0.054 mmol) y $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ (4.8 μL , 0.054 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 15 min. El disolvente fue evaporado a vacío y el residuo se lavó con dietiléter (2 x 3 mL). La lenta difusión de dietiléter (1 mL) y hexano (3 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto en CH_2Cl_2 (1 mL) dio lugar a cristales incoloros aptos para su estudio por difracción de rayos X.



Rendimiento: 25 mg (83%).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2216.

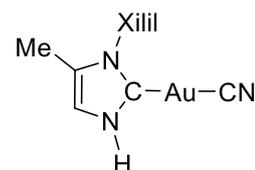
^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , ppm): 12.30 (a, 1H, NH), 7.39 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 7.27 (a, 1H, =CH), 7.22 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.7$ Hz, 2H, *m*-Xilil), 7.15 (a, 1H, =CH), 3.92 (s, 3H, NCH_3), 2.50 (s, 6H, CH_3 Xilil).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C, δ , ppm): 174.7 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 158.6 (a, CN), 137.3, (s, *o*-Xilil), 132.0 (s, *p*-Xilil), 129.1 (s, *m*-Xilil), 122.4, 120.7 (s, =CH), 38.6 (s, NCH_3) 19.0 (s, CH_3 Xilil).

MS (ESI): m/z : $[M - \text{OTf}]^+$: calcd. para $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{AuN}_3$: 410.0931, encontrada: 410.0927.



A una disolución del complejo **20** (40 mg, 0.095 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL) se le añadió un equivalente de AgCN (13 mg, 0.095 mmol) y la suspensión resultante se agitó vigorosamente durante 30 min. A continuación, la disolución fue filtrada sobre tierras de diatomeas y llevada a sequedad obteniéndose un sólido



Parte experimental

blanco. La lenta difusión de hexano (7 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂ (2 mL) dio lugar a cristales incoloros, aptos para su caracterización estructural mediante difracción de Rayos X.

Rendimiento: 32 mg (82%).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): v(CN) 2145.

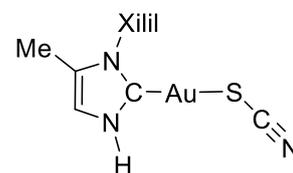
¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C, δ, ppm): 11.78 (a, 1H, NH), 7.36 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, *p*-Xilil), 7.24 (d, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 2H, *m*-Xilil), 7.00 (s, 1H, =CH), 1.99 (s, 6H, CH₃ Xilil), 1.88 (s, 3H, =C-CH₃).

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, CD₂Cl₂, 25°C, δ, ppm): 179.7 (s, C_{carbeno}), 136.4 (s, C_{ipso} Xilil), 136.3, (s, *o*-Xilil), 130.2 (s, *p*-Xilil), 130.1 (s, =C-CH₃), 129.2 (s, *m*-Xilil), 116.2 (s, =CH), 18.1 (s, CH₃ Xilil), 9.8 (s, =C-CH₃).

MS (ESI): *m/z*: [*M* + *H*]: calcd. para C₁₃H₁₅AuN₃: 410.0931, encontrada: 410.0923



A una disolución que contiene el complejo **20** (40 mg, 0.095 mmol) en acetona (10 mL) se le añadió KSCN (9.3 mg, 0.095 mmol) y la suspensión resultante se agitó durante 15 min. Posteriormente el disolvente fue evaporado a vacío. A continuación, se redisolvió el residuo en CH₂Cl₂ (5 mL) y se filtró sobre tierras de diatomeas. La lenta difusión de hexano (7 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto en CH₂Cl₂ (1 mL) dio lugar a la formación de cristales incoloros.



Rendimiento: 28 mg (67%).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): v(CN) 2124.

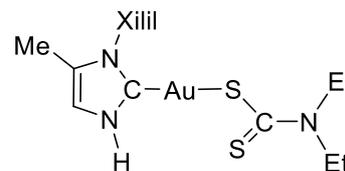
¹H RMN (400 MHz, CD₂Cl₂, -20°C, δ, ppm): 10.95 (a, 1H, NH), 7.35 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 1H, *p*-Xilil), 7.22 (d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, *m*-Xilil), 7.03 (a, 1H, =CH), 1.97 (s, 6H, CH₃ Xilil), 1.87 (s, 3H, =C-CH₃).

¹³C{¹H} RMN (100.61 MHz, (CD₃)₂CO, -20°C, δ, ppm): 173.0 (s, C_{carbeno}), 136.4 (s, C_{ipso} Xilil), 136.2, (s, *o*-Xilil), 130.6 (s, *p*-Xilil), 130.4 (s, =C-CH₃), 129.5 (s, *m*-Xilil), 117.3 (s, =CH), 17.8 (s, CH₃ Xilil), 9.6 (s, =C-CH₃).

MS (ESI): *m/z*: [*M* + *H*]⁺: calcd. para C₁₃H₁₅AuN₃S: 442.0652, encontrada: 442.0648.



A una disolución que contiene el complejo **20** (35 mg, 0.084 mmol) en acetona (10 mL) se le adicionó $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2$ (19 mg, 0.084 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 15 min. El disolvente fue evaporado a vacío. A continuación, se añadió CH_2Cl_2 y se filtró sobre tierras de diatomeas. La evaporación del disolvente dio lugar a un sólido marrón.



Rendimiento: 32 mg (73%).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 7.33 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 7.21 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, 2H, *m*-Xilil), 7.08 (s, 1H, =CH), 3.87 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 4H, CH_2CH_3) 2.00 (s, 6H, CH_3 Xilil), 1.87 (s, 3H, =C- CH_3), 1.22 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 6H, CH_2CH_3).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C , δ , ppm): 12.71 (a, 1H, NH), 7.33 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.4$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 7.20 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, *m*-Xilil), 6.99 (s, 1H, =CH), 3.72 (a, 4H, CH_2CH_3) 1.88 (s, 6H, CH_3 Xilil), 1.77 (s, 3H, =C- CH_3), 1.11 (a, 6H, CH_2CH_3).

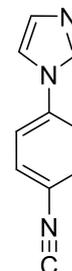
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C , δ , ppm): 203.4 (s, S-C), 173.8 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 135.6 (s, C_{ipso} Xilil, *o*-Xilil), 128.9 (s, *p*-Xilil), 128.1 (s, *m*-Xilil), 128.0 (s, =C- CH_3), 114.9 (s, =CH), 48.8 (s, CH_2 Et), 17.6 (s, CH_3 Xilil), 11.4 (s, CH_3 Et), 9.7 (s, =C- CH_3).

MS (ESI): m/z : $[M + H]^+$: calcd. para $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{AuN}_3\text{S}_2$: 532.1155, encontrado: 532.1156.

3.3.3 Generación de un ligando mixto carbeno N-heterocíclico/isocianuro y formación de complejos metálicos.



A una disolución que contiene 4-(1H-imidazol-1-il)anilina (318 mg, 2 mmol) en CH_2Cl_2 (15 mL) se le añadió un equivalente de cloroformo (161 μl , 2 mmol), el catalizador de transferencia de fase cloruro de benciltrietilamonio (5 mg, 0.022 mmol) y 0.6 mL de una disolución de NaOH acuoso al 50%. La mezcla se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente y posteriormente se lavó con agua (3 x 20 mL). Tras decantar la fase orgánica, se trató con Na_2CO_3 para eliminar restos de humedad. Finalmente se filtró y se evaporó el disolvente a vacío, formándose un sólido amarillo.



Rendimiento: 260 mg (77%).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2128.

IR (acetona, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2127.

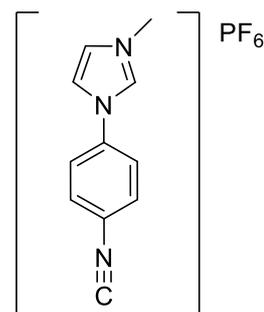
^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 7.90 (s, 1H, N_2CH), 7.56 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.7$ Hz, 2H, CH C_6H_4), 7.50 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.7$ Hz, 2H, CH C_6H_4), 7.36 (sa, 1H, CH imi), 7.22 (sa, 1H, CH imi).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CD_2Cl_2 , δ , ppm): 166.0 (s, CN), 137.8 (s, C C_6H_4), 135.4 (s, N_2CH), 130.9 (s, CH imi), 128.1 (s, CH C_6H_4), 125.1 (a, C C_6H_4), 121.9 (CH C_6H_4), 117.9 (s, CH imi).

MS (ESI): m/z : $[M + H]^+$: calcd. para $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_3$: 170.0718, encontrado: 170.0714.



A una disolución que contiene el compuesto **32** (130 mg, 0.418 mmol) en CH_3N (10 mL) se le añadió un equivalente de TIPF_6 (146 mg, 0.418 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 2 horas. A continuación, se filtró la disolución sobre tierras de diatomeas. La evaporación del disolvente a vacío dio lugar a un aceite marrón.



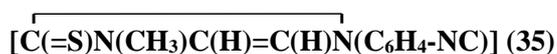
Rendimiento: 120 mg (87%).

IR (acetona, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2117.

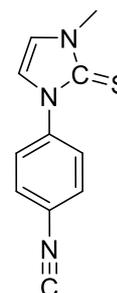
^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , δ , ppm): 9.57 (s, 1H, N_2CH), 8.23 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 1H, CH imi), 7.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.96 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.7$ Hz, 1H, CH imi), 7.86 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.9$ Hz, 2H, C_6H_4), 4.19 (s, 3H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, acetona- d_6 , δ , ppm): 168.6 (s, CN), 137.2 (s, N_2CH), 136.4 (s, C C_6H_4), 129.4 (s, CH C_6H_4), 125.9 (s, CH imi), 124.9 (s, CH C_6H_4), 122.6 (s, CH imi), 37.2 (s, NCH_3).

MS (ESI): m/z : $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$: calcd. para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3$:184.0875, encontrado: 184.0874.



A una disolución del compuesto **33** (20 mg, 0.061 mmol) en acetonitrilo (6 mL) a -20°C , se le añadió S_8 (2 mg, 0.008 mmol) y $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (1M en hexano, 67 μL , 0.067 mmol). Tras 1h de agitación de la mezcla de reacción a -20°C , y 30 min a temperatura ambiente, se evaporó el disolvente a vacío. Al residuo obtenido se le añadieron 8 mL de diclorometano. La disolución resultante fue filtrada sobre tierras de diatomeas y llevada a sequedad por evaporación del disolvente a vacío, obteniéndose finalmente un sólido amarillo. La lenta difusión de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en dicloroetano dio lugar a la formación de cristales amarillos óptimos para la realización del estudio de difracción de rayos X.



Rendimiento: 10 mg (77%).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2129.

^1H RMN (400 MHz, CH_2Cl_2 , δ , ppm): 7.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.8$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.7$ Hz, 2H, C_6H_4), 6.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, CH imi), 6.86 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.5$ Hz, 1H, CH imi), 3.61 (s, 3H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, CH_2Cl_2 , δ , ppm): 166.4 (s, CN), 164.5 (s, CS), 139.6 (s, C C_6H_4), 127.6 (s, CH C_6H_4), 127.5 (s, CH C_6H_4), 126.3 (a, C C_6H_4), 119.6 (s, CH imi), 117.4 (s, CH imi), 35.8 (s, NCH_3).

MS (ESI): m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$: calcd. para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{S}$: 216.0595, encontrado:216.0589.

Parte experimental



Sobre una disolución de $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ (17 mg, 0.046 mmol) en acetona (7 mL) se adicionó el compuesto **33** (30 mg, 0.091 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos. A continuación, el disolvente fue evaporado a vacío obteniéndose un aceite marrón-anaranjado.

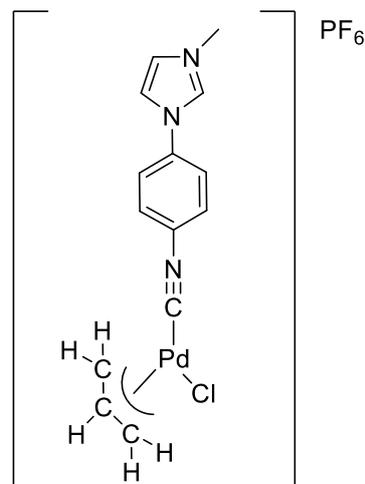
Rendimiento: 32 mg (68%).

IR (acetona, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2181.

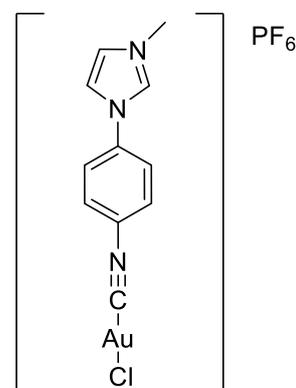
^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , -40°C δ , ppm): 9.75 (s, 1H, N_2CH), 8.35 (s, 1H, CH imi), 8.10-8.08 (m, 4H, C_6H_4), 8.03 (s, 1H, CH imi), 5.72 (a, 1H, CH alilo), 4.43 (d, $^3J(\text{H},\text{H})=5.6$ Hz, 1H, *sin, trans*-Cl), 4.33 (d, $^3J(\text{H},\text{H})=6.6$ Hz, 1H, *sin, trans*-CN), 4.18 (s, 3H, NCH_3). 3.43 (d, $^3J(\text{H},\text{H})=13.3$ Hz, 1H, *anti, trans*-CN), 3.13 (d, $^3J(\text{H},\text{H})=12.3$ Hz, 1H, *anti, trans*-Cl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, acetona- d_6 , -40°C δ , ppm): 148.4 (s, CN), 137.0 (s, N_2CH), 136.9 (s, C C_6H_4), 130.1 (s, C C_6H_4), 129.6 (s, CH C_6H_4), 127.5 (s, C C_6H_4), 125.6 (s, CH imi), 124.5 (s, CH C_6H_4), 122.1 (s, CH imi), 119.3 (s, CH alilo), 74.9 (s, CH_2 alilo, *trans*-CN), 61.0 (s, CH_2 alilo, *trans*-Cl), 36.9 (s, NCH_3).

MS (ESI): m/z : $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$: calcd. para $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{ClN}_3\text{Pd}$: 365.9989, encontrado: 365.9984.



Sobre una suspensión de $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$ (22 mg, 0.075 mmol) en acetona (5 mL) se adicionó un equivalente del compuesto **33** (25 mg, 0.075 mmol) y la mezcla resultante se agitó durante 15 minutos. La disolución se filtró posteriormente sobre tierras de diatomeas y se llevó a sequedad por evaporación del disolvente a vacío, obteniéndose un sólido anaranjado. La lenta difusión de hexano (1 mL) sobre una disolución del compuesto en acetona (0.5 mL) dio lugar a cristales naranjas aptos para su estudio de difracción de rayos X.



Rendimiento: 37 mg (86%).

IR (acetona, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2228.

^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , δ , ppm): 9.68 (a, 1H, N_2CH), 8.31 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 1H, CH imi), 8.22 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.0$ Hz, 2H, C_6H_4), 8.13 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9.1$ Hz, 2H, C_6H_4), 8.01 (t, $^3J(\text{H,H}) = 1.8$ Hz, 1H, CH imi), 4.22 (s, 3H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, acetona- d_6 , δ , ppm): 138.1 (s, C C_6H_4), 137.5 (s, N_2CH), 130.7 (s, CH C_6H_4), 126.1 (s, CH imi), 125.9 (s, C C_6H_4), 125.2 (s, CH C_6H_4), 122.7 (CH imi), 37.4 (s, NCH_3).

MS (ESI): m/z : $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$: calcd. para $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{AuClN}_3$:416.0229, encontrado: 416.0226.



A una disolución de *fac*- $[\text{MnBr}(\text{bipy})(\text{CO})_3]$ (30 mg, 0.08 mmol) y **33** (26 mg, 0.08 mmol) en acetona (5 mL) se le añadió TIPF_6 (28 mg, 0.08 mmol). La mezcla resultante se agitó vigorosamente durante 8 h. A continuación, la disolución se filtró a través de tierras de diatomeas, y el disolvente se evaporó a vacío, obteniéndose un sólido de color anaranjado.

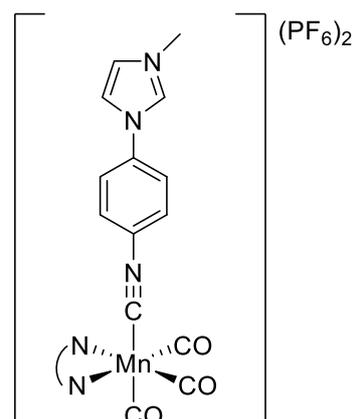
Rendimiento: 52 mg (85%).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$:2172; $\nu(\text{CO})$ 2051 (mf), 1994 (f), 1961(f).

IR (acetona, cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$:2176; $\nu(\text{CO})$ 2050 (mf), 1990 (f), 1956(f).

^1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , δ , ppm): 9.44 (s, 1H, N_2CH), 9.28 (d, $^3J(\text{H,H}) = 4.1$ Hz, 2H, H_A bipy), 8.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, 2H, H_D bipy), 8.38 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 2H, H_C bipy), 8.12 (s, 1H, CH imi), 7.89-7.88 (m, 5H, CH imi, H_B bipy, C_6H_4), 7.73 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2H, C_6H_4), 4.13 (s, 3H, NCH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.61 MHz, acetona- d_6 , δ , ppm): 217.8 (s, CO), 211.5 (s, CO), 167.6 (s, CN), 156.7 (s, C_1 bipy), 155.6 (s, C_5 bipy), 141.1 (s, C_3 bipy), 137.0 (s, N_2CH), 136.8 (s, C C_6H_4), 129.9 (s, CH C_6H_4), 128.7 (s, C_4 bipy), 125.8 (s, CH imi), 124.8 (s, CH C_6H_4), 124.6 (s, C_2 bipy), 122.3 (s, CH imi), 37.1 (s, NCH_3).

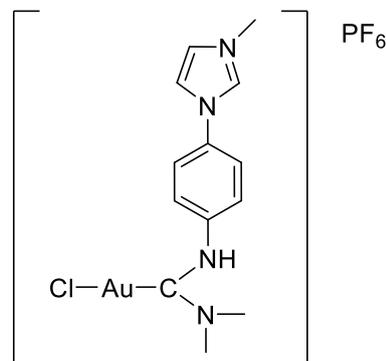


MS (ESI): m/z : $[M - H - 2 PF_6]^+$: calcd. para $C_{24}H_{17}MnN_5O_3$: 478.0712, encontrado: 478.0714



Sobre una disolución del complejo **37** (20mg, 0.036 mmol) en acetona (5 mL) se adicionó un equivalente de dimetilamina (2M en THF, 18 μ L, 0.036 mmol), y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos. Seguidamente se eliminó el disolvente a vacío, obteniéndose un sólido anaranjado.

Rendimiento: 18 mg (82%).



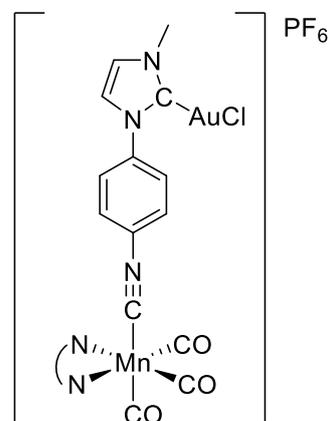
1H RMN (400 MHz, acetona- d_6 , δ , ppm): 9.56 (s, 1H, N_2CH), 9.26 (a, 1H, NH), 8.21 (a, 1H, CH imi), 7.95 (a, 1H, CH imi), 7.85 (d, $^3J(H,H) = 8.8$ Hz, 2H, C_6H_4), 7.80 (d, $^3J(H,H) = 8.9$ Hz, 2H, C_6H_4), 4.20 (s, 3H, NCH_3), 3.72 (s, 3H, $N(CH_3)_2$), 3.30 (s, 3H, $N(CH_3)_2$).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (100.61 MHz, acetona- d_6 , δ , ppm): 192.2 (s, $C_{carbeno}$), 143.9 (s, $C_{C_6H_4}$), 136.9 (s, N_2CH), 133.6 (s, $C_{C_6H_4}$), 126.9 (s, $CH_{C_6H_4}$), 125.6 (s, CH_{imi}), 123.7 (s, $CH_{C_6H_4}$), 122.7 (s, CH_{imi}), 48.9 (s, $N(CH_3)_2$), 37.6 (s, $N(CH_3)_2$), 37.1 (s, NCH_3).

MS (ESI): m/z : $[M - PF_6]^+$: calcd. para $C_{13}H_{17}AuClN_4$: 461.0807, encontrado: 461.0808



A una disolución del complejo **38** (20 mg, 0.026 mmol) y $[AuCl(SMe_2)]$ (8 mg, 0.026 mmol) en acetonitrilo (6 mL) a $-20^\circ C$, se le adicionó $LiN(SiMe_3)_2$ (1M en hexano, 0.029 mL, 0.029 mmol). Tras 30 min de agitación a $-20^\circ C$ y 1 hora a temperatura ambiente, se llevó a sequedad. El residuo resultante se redisolvió en CH_2Cl_2 y filtró sobre tierras de diatomeas. La lenta difusión de hexano (5 mL) sobre una disolución del compuesto en CH_2Cl_2 (1 mL) generó cristales amarillos aptos para el



estudio de difracción de rayos X.

Rendimiento: 15 mg (68%).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CN})$:2173; $\nu(\text{CO})$ 2051 (mf), 1993 (f), 1961(f).

¹H RMN (400 MHz, CH₂Cl₂, δ , ppm): 9.05 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.2$ Hz, 2H, H_A bipy), 8.40 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, 2H, H_D bipy), 8.24 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.2$ Hz, 2H, H_C bipy), 7.75-7.71 (m, 4H, H_B bipy, C₆H₄), 7.41 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 2H, C₆H₄), 7.27 (s, 1H, CH imi), 7.17 (s, 1H, CH imi), 3.89 (s, 3H, NCH₃)

MS (ESI): m/z : $[M - \text{PF}_6]^+$: calcd. para C₂₄H₁₇AuMnClN₅O₃:710.0066, encontrado: 710.0056

4. CONCLUSIONES

En la presente tesis doctoral se han desarrollado, principalmente, nuevos aspectos de la síntesis y reactividad de tres tipos particulares de carbenos N-heterocíclicos: carbenos metala-N-heterocíclicos, carbenos N-heterocíclicos próticos y carbenos N-heterocíclicos funcionalizados. Del análisis de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. La tendencia a la ciclación del ligando formamidinato en los complejos tipo **5** *fac*-[Mn(RN=C(H)NR)(bipy)(CO)₃], mediante ataque nucleofílico a un ligando carbonilo adyacente, aumenta en el orden *N,N'*-diaril < *N*-alquil/*N'*-aril < *N,N'*-dialquil, al aumentar en este mismo sentido el carácter básico del grupo imino terminal. Los cálculos teóricos DFT apoyan la existencia de una interacción electrostática no covalente entre el átomo de nitrógeno libre del ligando formamidinato y un ligando carbonilo, que anticipa la formación del enlace covalente N-C en los complejos metalacíclicos tipo **6**.
2. De un modo comparable a lo que ocurre con los carbenos N-heterocíclicos convencionales, la captura de carbenos mangana-N-heterocíclicos se puede llevar a cabo mediante reacción con ciclo-octazufre. A su vez, el átomo de azufre de las metalatioimidazolonas generadas tiene un carácter básico similar al de las tioimidazolonas convencionales, presentando también una capacidad para formar aductos con I₂ o ser alquilado por reacción con CF₃SO₃Me.
3. Las interacciones aurofílicas intermoleculares en clusters trinucleares de Au(I) con ligandos puente imidazolato [Au₃(μ-Im)₃] tienen una influencia directa en sus propiedades fotofísicas. Así, cuando Im = 1-metilimidazolato el compuesto es fotoluminiscente, al presentar una estructura cristalina en forma de dímeros de trímeros con interacciones intermoleculares Au-Au. Por el contrario, cuando Im = 1-xilil-5-metil-imidazolato, el compuesto no presenta fotoluminiscencia, pues el elevado impedimento estérico del sustituyente xililo impide dichas interacciones Au-Au. En este último caso, la formación de un compuesto heptametalico tipo sándwich con el catión Ag⁺, conteniendo dos unidades clúster [Au₃(μ-Im)₃] con cierta interacción entre ellas, permite recuperar la fotoluminiscencia.
4. Se ha establecido un nuevo protocolo experimental para la obtención de complejos mononucleares de Au(I) con ligandos carbeno N-heterocíclico próticos (pNHC), basado en la apertura de clusters imidazolato trinucleares de Au(I) por tratamiento con ácidos de Brønsted de fortaleza variable. A la vista de los casos estudiados hasta ahora, el valor máximo de p*K*_a del ácido empleado debe de estar comprendido entre 6.7 y 9.2. Así, la

Conclusiones

reacción de $[\text{Au}_3(\mu\text{-Im})_3]$ con sales de fosfonio o 4-metoxitiofenol (HSR), genera complejos de fórmula $[\text{Au}(\text{pNHC})\text{PR}_3]^+$ o $[\text{Au}(\text{pNHC})\text{SR}]$, respectivamente, mientras que con HCl se obtienen derivados de fórmula $[\text{Au}(\text{pNHC})\text{Cl}]$. En estos últimos, el ligando cloruro puede ser sustituido por otros aniones, como cianuro, tiocianato o dietilditiocarbamato. La reacción de los clusters trinucleares con $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, que contiene un anión con poco poder coordinante, requiere la presencia de isocianuro (CNR) para formar la especie estable $[\text{Au}(\text{pNHC})\text{CNR}]^+$.

5. La presencia del grupo N-H en los complejos pNHC-Au(I) obtenidos, marca claramente las diferencias en la reactividad y propiedades de estas especies respecto a los complejos NHC-Au(I) clásicos con sustituyentes alquílicos o arílicos. Así, el grupo N-H puede ser desprotonado para regenerar los complejos trinucleares de partida, participa en enlaces de hidrógeno intermoleculares, y confiere una menor estabilidad a los complejos como consecuencia de su bajo impedimento estérico.
6. La preparación de un imidazol funcionalizado sobre un átomo de nitrógeno, a través de un grupo espaciador 1,4-diil-benceno, con un resto isocianuro, ha permitido generar la correspondiente sal de imidazolio tras la metilación del átomo de nitrógeno imínico. La desprotonación de esta sal genera por primera vez un carbeno de tipo NHC/isocianuro, que es atrapado por reacción con S_8 en forma de tioimidazolona. Es posible coordinar fácilmente el grupo isocianuro de la sal de imidazolio a diferentes iones metálicos, como Pd(II), Au(I) o Mn(I), produciendo complejos que contienen cationes imidazolio periféricos.
7. El nuevo ligando mixto NHC/isocianuro puede permitir la síntesis modular de especies heterometálicas, como se ha ejemplificado con la preparación de un primer complejo del tipo Au(I)-NHC/isocianuro-Mn(I).

5. BIBLIOGRAFÍA

1. (a) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature*. **2014**, *510*, 485. (b) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew.Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810. (c) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem.Rev.* **2009**, *109*, 3445. (d) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122.
2. (a) Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755. (b) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445. (c) Aldeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadiou, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science*. **2009**, *326*, 556. (d) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759. (e) Mathew, P.; Neels, A.; Albrecht, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534. (f) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473. (g) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274.
3. (a) Ruiz, J.; Perandones, B. F. *Chem. Commun.* **2009**, 2741. (b) Hahn, F. E.; Imhof, L. *Organometallics*. **1997**, *16*, 763. (c) Tubaro, C.; Biffis, A.; Basato, M.; Benetollo, F.; Cavell, K. J.; Ooi, L.-L. *Organometallics*. **2005**, *24*, 4153. (d) Kernbach, U.; Lügger, T.; Hahn, F. E.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 51. (e) Barluenga, J.; Aznar, F.; Weyershausen, B.; García-Granda, S.; Martín, E. *Chem. Commun.* **1996**, 2455. (f) Matthias, T.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 175. (g) Langenhahn, G.; Beck, G.; Zinner, D.; Lentz, D.; Herrschaft, B.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2936.
4. (a) Raubenheimer, H. G.; Stander, Y.; Marais, E. K.; Thompson, C.; Kruger, G. J.; Cronje, S.; Deetlefs, M. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *590*, 158. (b) Raubenheimer, H. G.; Neveling, A.; Cronje, S.; Billing, D. G. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1089. (c) Raubenheimer, H. G.; Cronje, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 170. (d) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2234.
5. (a) Merceron, N.; Miqueu, K.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6806. (b) Merceron-Saffon, N.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Bertrand, G. *Science*. **2003**, *301*, 1223. (c) Frey, G. D.; Song, M.; Bourg, J.-B.; Donnadiou, B.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Commun.* **2008**, 4711.
6. (a) Martin, D.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1700. (b) Masuda, J. D.; Martin, D.; Lyon-Saunier, C.; Baceiredo, A.; Gornitzka, H.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 178.
7. (a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Präsang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705. (b) Lavallo, V.; Canac, Y.; DeHope, A.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236. (c) Jazzar, R.; Dewhurst, R. D.; Bourg, J.-B.; Donnadiou, B.; Canac, Y.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2899. (d) Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 256.

Bibliografía

8. (a) Nakafuji, S. Y.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1141. (b) Fürstner, S.; Alcarazo, M.; Radkowski, K.; Lehmann, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8302. (c) Asay, M.; Donnadiou, B.; Baceiredo, A.; Soleilhawoup, M.; Bertrand, G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3949.
9. (a) Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J. P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021. (b) Enders, D.; Kallfass, U. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743. (c) Enders, D.; Niemeier, O.; Balensiefer, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1463.
10. Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142.
11. (a) Ruiz, J.; García, L.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3010. (b) Khramov, D. M.; Rosen, E. L.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267. (c) Siemeling, U.; Färber, C.; Bruhn, C. *Chem. Commun.* **2009**, *98*. (d) Brunner, H.; Meier, W.; Wachter, J.; Bernal, I.; Raabe, E. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *95*, 362.
12. (a) Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Stasch, A.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Coles, S. J.; Cavell, K. J.; Dervisi, A.; Fallis, I. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 4800. (b) Scarborough, C. C.; Guzei, I. A.; Stabl, S. S. *Dalton Trans.* **2009**, 2284.
13. Jahnke, M. C.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *95*, 293.
14. (a) Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151. (b) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247. (c) Peris, E.; Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2239. (d) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature*. **2014**, *510*, 485. (e) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 91.
15. (a) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445. (b) César, V.; Bellemin-Laponnaz, S.; Gade, L. H. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 619. (c) Melaimi, M.; Soleilhawoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810. (d) Peris, E. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988.
16. Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
17. Arduengo, A. *J. Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
18. (a) Arduengo III, A. J.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027; (b) Arduengo III, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron*, 1999, *55*, 14523.
19. (a) Wanzlick, H. W.; Schoenherr, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141. (b) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.
20. Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F.; Mnojlović-Muir, Lj.; Muir, K. W. *Chem. Comm.* **1971**, 400.

21. (a) Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Lappert, M. F. *Chem. Rev.* **1972**, 72, 545. (b) Cardin, D. J.; Cetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1973**, 514. (c) Doyle, M. J.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 679. (d) Doyle, M. J.; Lappert, M. F.; McLaughlin, M.; McMeeking, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1494. (e) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2160. (f) Doyle, M. J.; Lappert, M. F.; Pye, P. L.; Terreros, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2355. (g) Coleman, A. W.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maskell, R. K.; Muller, J. H. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 296, 173. (h) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185. (i) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Saw, D. B.; Spyropoulos, K.; Warhurst, N. J. W. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 311. (j) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Kucukbay, H.; Lappert, M. F.; Al-Juaid, S. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 89. (k) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Kucuekbay, H.; Lappert, M. F.; Al-Juaid, S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 41, C7. (l) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5467.
22. (a) Elschenbroich, C. *Organometallics*, 3rd Edition, Wiley-VCH, **2006**, 338. (b) Hegedus, L. S.; Söderberg, B. C. G. *Transition Metals in Synthesis of Complex Organic Molecules*, 3rd Edition, University Science Books, **2009**.
23. Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 145.
24. (a) Hu, X.; Tang, Y.; Gantzel, P.; Meyer, K. *Organometallics*. **2003**, 22, 612. (b) Hu, X.; Castro-Rodriguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics*. **2004**, 23, 755. (c) Cavallo, L.; Correa, A.; Costabile, C.; Jacobsen, H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5407. (d) Khramov, D. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Organometallics*. **2007**, 26, 6042. (e) Arnold, P. L.; Zlatogorsky, S.; Jones, N. A.; Carmichael, C. D.; Liddle, S. T.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9042. (f) Huynh, H. V. *Chem. Rev.* **2018**, 118, 9457.
25. (a) Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 109, 3859. (b) Budagumpi, S.; Haque, R. A.; Endud, S.; Rehman, G. U.; Salman, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4367.
26. Haque, R. A.; Ghdayeb, M. Z.; Budagumpi, S.; Salman, A. W.; Ahamed, M. B. K.; Abdul Majid, A. M. S. *Inorg. Chim. Acta.* **2013**, 394, 519.
27. Smith, C. A.; Narouz, M. R.; Lummis, P. A.; Singh, I.; Nazemi, A.; Li, C.; Crudden, C. M. *Chem. Rev.* **2019**, 119, 8, 4986.
28. Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2371.
29. (a) Enders, D.; Gielen, H.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H. *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1483. (b) Teles, J. H.; Melder, J-P.; Ebel, K.; Schneider, R.; Gehrler, E.; Harder, W.; Brode, S.; Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G. *Helv. Chim. Acta.* **1996**, 79, 61.
30. Hamad, F. B.; Sun, T.; Xiao, S.; Verpoort, F. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2274.

Bibliografía

31. (a) Ibañez, S.; Poyatos, M.; Peris, E. *Chem Cat Chem.* **2016**, *8*, 3790. (b) Yiğit, B.; Işik, Y.; Celepci, D. B.; Evren, E.; Yiğit, M.; Gürbüz, N.; Özdemir, I. *Inor Chim Act.* **2020**, *499*, 119199. (c) Adubarak, S.; Bala, M. D. *ACS Omega.* **2020**, *5*, 6, 2670.
32. (a) Zhang, D-P.; Huang, S.; Jiang, Y-J.; Liu, X-Y.; Ding, C-H.; Wei, Y.; Hou, X-L. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 6449. (b) Shinde, K. S.; Michael, P.; Rossle, M.; Thiele, S.; Binder, W. H. *J. Polym. Sci.* **2020**, *58*, 2864.
33. (a) Silbestri, G. F.; Flores, J. C.; de Jesús, E. *Organometallics.* **2012**, *31*, 8, 3355. (b) Puerta-Otero, R.; Munarriz, J.; Polo, V.; Jiménez, M. V.; Pérez-Torrente, J. J. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 13, 7367. (c) Maliszewski, B. P.; Tzouras, N. V.; Guillet, S. G.; Saab, M.; Belis, M.; Van Hecke, K.; Nahra, F.; Nolan, S. P. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 14673.
34. (a) Lázaro, G.; Fernández-Álvarez, F. J.; Munárriz, J.; Polo, V.; Iglesias, M.; Pérez-Torrente, J.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1878. (b) Trose, M.; Lazreg, F.; Chang, T.; Nahra, F.; Corde, D. B.; Slawin, A. M.; Cazin, S. J. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 238.
35. (a) Yuan, D.; Teng, Q.; Huynh, H. V. *Organometallics.* **2014**, *33*, 7, 1794. (b) Borah, D.; Saha, B.; Sarma, B.; Das, P. *J. Chem. Sci.* **2020**, *132*, 51.
36. (a) Asensio, J. M.; Andrés, R.; Gómez-Sal, P.; de Jesús, E.; *Organometallics.* **2017**, *36*, 21, 4191. (b) Schroeter F.; Soellner, J.; Strassner, T. *Organometallics.* **2018**, *37*, 22, 4267.
37. Scarborough, C. C.; Guzei, I. A.; Stabl, S. S. *Dalton Trans.* **2009**, 2284.
38. Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 158.
39. (a) Peris, E.; Loch, J. A.; Mata, J.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 201. (b) Marion, N.; Ecarnot, E. C.; Navarro, O.; Amoroso, D.; Bell, A.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3816.
40. (a) Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics.* **1998**, *17*, 972. (b) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
41. (a) Kremzow, D.; Seidel, G.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833. (b) Jin, C. -M.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Organometallics.* **2005**, *24*, 3020. (c) Moret, M. -E.; Chaplin, A. B.; Lawrence, A. K.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics.* **2005**, *24*, 4039. (d) Fei, Z.; Zhao, D.; Pieraccini, D.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics.* **2007**, *26*, 1588. (e) Das, R.; Danilinc, C. G.; Hahn, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1163.
42. Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961.
43. Shi, Z.; Thummel, R. P. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2741.

44. Baker, M. V.; Brown, D. H.; Hesler, V. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics*. **2007**, *26*, 250.
45. Cabeza, J. A.; del Río, I.; Sánchez-Vega, G.; Suárez, M. *Organometallics*. **2006**, *25*, 1831.
46. (a) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978. (b) Hameury, S.; de Fremont, P.; Breuil, P.-A. R.; Oliver-Bourbigou, H.; Braunstein, P. *Daton Trans.* **2014**, *43*, 4700.
47. (a) Liu, S.-T.; Hsieh, T.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Organometallics*. **1998**, *17*, 993. (b) Ku, R.-Z.; Hung, J.-C.; Cho, J.-Y.; Kiang, F.-M.; Reddy, K. R.; Chen, Y.-C.; Lee, K.-J.; Lee, J.-H.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics*. **1999**, *18*, 2145. (c) Liu, S.-T.; Lee, C.-I.; Fu, C.-F.; Chen, C.-H.; Liu, Y.-H.; Elsevier, C. J.; Peng, S.-M.; Chen, J.-T. *Organometallics*. **2009**, *28*, 6957.
48. Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J. *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 6924.
49. (a) O., W. W. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics*. **2009**, *28*, 6755. (b) O., W. W. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Organometallics*. **2011**, *30*, 1236. (c) Liu, B.; Liu, X.; Chen, C.; Chen, C.; Chen, W. *Organometallics*. **2012**, *31*, 282.
50. (a) Zhang, X.; Wright, A. M.; DeYonker, N. J.; Hollis, T. K.; Hammer, N. I.; Webster, C. E.; Valente, E. J. *Organometallics*. **2012**, *31*, 1664. (b) Armstrong, D. R.; Baillie, S. E.; Blair, V. L.; Chabloz, N. G.; Diez, J.; García-Alvarez, J.; Kennedy, A. R.; Robertson, S. D.; Hevia, E. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4259.
51. (a) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 91. (b) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 746. (c) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862. (d) Díaz-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. (f) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (g) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. (h) Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
52. (a) Forster, T. D.; Krahulic, K. E.; Tuononen, H. M.; McDonald, R.; Parvez, M.; Roesler, R. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356. (b) Kausamo, A.; Tuononen, H. M.; Krahulic, K. E.; Roesler, R. *Inorg. Chem.* **2008**, *7*, 1145. (c) Krahulic, K. E.; Tuononen, H. M.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5858. (d) Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142. (e) Prasang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182. (f) Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198. (g) Ishida, Y.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2006**, *103*, 13585.
53. (a) Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J.-P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1021. (b) Enders, D.; Kallfass, U.

Bibliografía

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1743. (c) Enders, D.; Niemeier, O.; Balensiefer, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1463. (e) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759.
54. Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198.
55. (a) Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142. (b) Präsang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182. (c) Forster, T. D.; Krahulic, K. E.; Tuononen, H. M.; McDonald, R.; Parvez, M.; Roesler, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356. (d) Ishida, Y.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 13585. (e) Roth, T.; Vasilenko, V.; Benson, C. G. M.; Wadepohl, H.; Wright, D. S.; Gade, L. H. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2506.
56. (a) Erker, G.; Lecht, R. *Organometallics.* **1987**, *6*, 1962. (b) Erker, G.; Dorf, U.; Lecht, R.; Ashby, M. T.; Aulbach, M.; Schlund, R.; Krüger, C.; Mynott, R. *Organometallics.* **1989**, *8*, 2037. (c) Tajima, T.; Sasaki, T.; Sasamori, T.; Takeda, N.; Tokitoh, N. *Chem. Commun.* **2004**, 402.
57. (a) Khramov, D. M.; Rosen, E. L.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2267. (b) Siemeling, U.; Fäber, C.; Bruhn, C. *Chem. Commun.* **2009**, 98.
58. (a) Tskhovrebor, A. G.; Luzyanin, K. V.; Dolgushin, F. M.; Fátima, M.; da Silva, C. G.; Pombeiro, A. J. L.; Kukushkin, V. Y. *Organometallics.* **2011**, *30*, 3362. (b) Mikherdov, A. S.; Kinzhalov, M. A.; Novikov, A. S.; Boyarskiy, V. P.; Boyarskaya, I. A.; Dar'in, D. V.; Starova, G. L.; Kukushkin, V. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 14129.
59. (a) Brunner, H.; Meier, W.; Wachter, J. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *362*, 95. (b) Theilmann, O.; Ruhmann, M.; Villinger, A.; Schulz, A.; Seidel, W. W.; Kaleta, K.; Beveries, T.; Arndt, P.; Rosenthal, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9282.
60. (a) Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; Vivanco, M.; Díaz, M. R.; García-Granda, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2129. (b) Ruiz, J.; García, L.; Vivanco, M.; Sol, D.; García-Granda, S. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10387.
61. (a) Takemoto, S.; Morita, H.; Karitani, K.; Fujiwara, H.; Matsuzaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18026. (b) Takemoto, S.; Ohata, J.; Umetani, K.; Yamaguchi, M.; Matsuzaka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15889. (c) Takemoto, S.; Tsujita, M.; Matsuzaka, H. *Organometallics.* **2017**, *36*, 3686.
62. Ruiz, J.; García, L.; Vivanco, M.; Berros, A.; Van der Maelen, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4212.
63. Takahashi, S.; Bellan, E.; Baccaredo, A.; Saffon-Merceron, N.; Massou, S.; Nakata, N.; Hashizume, D.; Branchadell, V.; Kato, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10310.

64. (a) Karmakar, S.; Datta, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 9587. (b) McGibbon, G. A.; Heinemann, C.; Lavorato, D. J.; Schwarz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1478.
65. (a) Herrmann, W.A.; Köcher, . *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162. (b) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. J. *Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044.
66. Sini, G.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602.
67. (a) Sundberg, R. J.; Shepherd, R. E.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6558. (b) Sundberg, R. J.; Bryan, R. F.; Taylor, I. F.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381.
68. (a) Ruiz, J.; Perandones, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298. (b) Ruiz, J.; Perandones, B. F.; Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S. *Organometallics.* **2010**, *29*, 4639.
69. Ruiz, J.; Berros, A.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Dalton Trans.* **2009**, 6999.
70. Brill, B.; Díaz, J.; Huertos, M. A.; López, R.; Pérez, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584.
71. (a) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Menéndez-Velázquez, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530. (b) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Díaz, J.; López, R. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495. (c) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Díaz, J.; López, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6409.
72. (a) Alvarez, E.; Conejero, S.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Serrano, O.; Carmona, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13060. (b) Alvarez, 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. (c) Buil, M. L.; Esteruelas, M. A.; Garcés, K.; Oliván, M.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10998. (d) Alvarez, E.; Hernández, Y. A.; López-Serrano, J.; Maya, C.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Vattier, F.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3496. (e) Conejero, S.; Maya, C.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Carmona, E.; Laguna, A.; Crespo, O. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14126. (f) Conejero, S.; López-Serrano, J.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4644. (g) Cristóbal, C.; Hernández, Y. A.; López-Serrano, J.; Paneque, M.; Petronilho, A.; Poveda, M. L.; Salazar, V.; Vattier, F.; Álvarez, E.; Maya, C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4003. (h) Vattier, F.; Salazar, V.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Álvarez, E. *Organometallics.* **2014**, *33*, 498.
73. (a) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13044. (b) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; Oñate, E. *Organometallics.* **2007**, *26*, 5239. (c) Esteruelas, M. A.; Fernández-Álvarez, F. J.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics.* **2009**, *28*, 2276.

Bibliografía

74. (a) 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. (b) Paneque, M.; Poveda, M. L.; Vattier, F.; Alvarez, E.; Carmona, E. *Chem. Commun.* **2009**, *37*, 5561.
75. (a) He, F.; Braunstein, P.; Wesoleck, M.; Danopoulos, A. A. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2814. (b) He, F.; Wesoleck, M.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2658. (c) He, F.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Organometallics.* **2016**, *35*, 198.
76. (a) Fraser, P. J.; Roper, W. R.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C54. (b) Fraser, P. J.; Roper, W. R.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 102.
77. (a) Kösterke, T.; Pape, T.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2112. (b) Kösterke, T.; Kösters, J.; Würthwein, E. –U.; Mück-Lichtenfeld, C.; Schulte to Brinke, C.; Lahoz, F.; Hahn, F. E. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14594. (c) Hervé, A.; Jahnke, M. C.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2450.
78. (a) Kösterke, T.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10773. (b) Das, R.; Daniliuc, C. G.; Hahn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1163. (c) Das, R.; Hepp, A.; Daniliuc, C. G.; Hahn, F. E. *Organometallics.* **2014**, *33*, 6975. (d) Jin, H.; Kluth, P.; Hahn, F. E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2774. (e) Brackemeyer, D.; Hervé, A.; Schulte to Brinke, C.; Jahnke, M. C.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7841.
79. Bonati, F.; Burini, A.; Pietroni, B. R.; Bovio, B. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 147.
80. (a) Raubenheimer, H. G.; Scott, F.; Kruger, G. J.; Toerien, J. G.; Otte, R.; van Zyl, W.; Taljaard, I.; Olivier, P.; Linford, L. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2091. (b) Raubenheimer, H. G.; Lindeque, L.; Cronje, S. J. *Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 177. (c) Raubenheimer, H. G.; Cronje, S. J. *Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 170.
81. (a) Fehlhammer, W. P.; Bliß, T.; Fuchs, J.; Holzmann, G.Z. *Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1992**, *47*, 79. (b) Raubenheimer, H. G.; Scott, F.; Cronje, S.; van Rooyen, P. H.; Psotta, K.J. *Chem.Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1009. (c) Raubenheimer, H. G.; Stander, Y.; Marais, E. K.; Thompson, C.; Kruger, G. J.; Cronje, S.; Deetlefs, M. J. *Organomet. Chem.* **1999**, *590*, 158. (d) Meier, N.; Hahn, F. E.; Pape, T.; Siering, C.; Waldvogel, S. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1210.
82. Burling, S.; Mahon, M. F.; Powell, R. E.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702.
83. Wang, X.; Chen, H.; Li, X. *Organometallics.* **2007**, *26*, 4684.
84. Brendler, E.; Hill, A. F.; Wagler, J. A. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 11300.
85. Dobereiner, G. E.; Chamberlin, C. A.; Schley, N. D.; Crabtree, R.H. *Organometallics.* **2010**, *29*, 5728.

86. Kunz, P. C.; Wetzels, C.; Kögel, S.; Kassack, M. U.; Spingler, B. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 35.
87. (a) McCormick, F. B.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1231. (b) Roper, W. R.; Wright, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 233, C59. (c) Clark, G. R.; Roper, W. R.; Wright, A. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, C7. (d) Brothers, P. J.; Roper, W. R. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1293. (e) Beck, G.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1344. (f) Fehlhammer, W. P.; Beck, G. *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 105. (g) Fehlhammer, W. P.; Ahn, S.; Beck, G. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 411, 181.
88. (a) Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M. E. G.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8584; (b) Ruiz, J.; Perandones, B. F.; García, G.; Mosquera, M. E. G. *Organometallics.* **2007**, 26, 5687.
89. Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; Vivanco, M.; Díaz, M. R.; García-Granda, S. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 2129.
90. Ruiz, J.; García, L.; Sol, D.; Vivanco, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 8386.
91. (a) Michelin, R. A.; Zanotto, L.; Braga, D.; Sabatino, P.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 85. (b) Hahn, F. E.; Imhof, L. *Organometallics.* **1997**, 16, 763. (c) Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Meier, N.; Lügger, T.; Fehlhammer, W. P. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 704. (d) Tubaro, C.; Biffis, A.; Basato, M.; Benetollo, F.; Cavell, K. J.; Ooi, L. –L. *Organometallics.* **2005**, 24, 4153. (e) Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Lügger, T.; Pape, T.; Le Van, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3759. (f) Flores-Figueroa, A.; Kaufhold, O.; Feldmann, K. –O.; Hahn, F. E. *Dalton Trans.* **2009**, 9334.
92. Staudinger, H.; Meyer, J. *Helv. Chim. Acta.* **1919**, 2, 635.
93. (a) Tamm, M.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 175. (b) Tamm, M.; Hahn, F. E. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 288, 47. (c) Hahn, F. E.; Hein, P.; Lügger, T. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1316. (d) Hahn, F. E.; Klusmann, D.; Pape, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4420. (e) Conrady, F. M.; Fröhlich, R.; Schulte to Brinke, C.; Pape, T.; Hahn, F. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 11496. (f) Schmidtendorf, M.; Pape, T.; Hahn, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2195. (g) Ko, C. –C.; Ng, C. –O.; Yiu, S. –M. *Organometallics.* **2012**, 31, 7074. (h) Ng, C. –O.; Yiu, S. –M.; Ko, C. –C. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 3022.
94. Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Pape, T. *Chem. Commun.* **2005**, 5390.
95. Blase, V.; Flores-Figueroa, A.; Schulte to Brinke, C.; Hahn, F. E. *Organometallics.* **2014**, 33, 4471.
96. (a) Bartel, K.; Fehlhammer, W. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 599. (b) Fehlhammer, W. P.; Bartel, K.; Weinberger, B.; Plaia, U. *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2220. (c) Fehlhammer, W. P.; Bartel, K.; Plaia, U.; Völkl, A.; Liu, A. T. *Chem. Ber.* **1985**,

- 118, 2235. (d) Plaia, U.; Stolzenberg, H.; Fehlhammer, W. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2171. (e) Kernbach, U.; Fehlhammer, W. P. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *235*, 299.
97. (a) Michelin, R. A.; Zanotto, L.; Braga, D.; Sabatino, P.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 93. (b) Zanotto, L.; Bertani, R.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1989**, *29*, 3265. (c) Belluco, U.; Michelin, R. A.; Ros, R.; Bertani, R.; Facchin, G.; Mozzon, M.; Zanotto, L. *Inorg. Chim. Acta.* **1992**, *198-200*, 883. (d) Yu, I.; Wallis, C. J.; Patrick, B. O.; Diaconescu, P. L.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2010**, *29*, 6065. (e) Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Organometallics*. **2012**, *31*, 6420.
98. (a) Fehlhammer, W. P.; Fritz, M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243. (b) Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2809. (c) Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A.; Benetollo, F.; Bombieri, G.; Castilho, T. J.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta.* **1991**, *189*, 175.
99. (a) Beck, W.; Weigand, W.; Nagel, U.; Schaal, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 377. (b) Bär, E.; Völkl, A.; Beck, F.; Fehlhammer, W. P.; Robert, A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 863. (c) Kunz, R.; Le Grel, P.; Fehlhammer, W. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3231.
100. (a) Downing, S. P.; Danopoulos, A. A. *Organometallics*. **2006**, *25*, 1337. (b) Downing, S. P.; Guadaço, S. C.; Pugh, D.; Danopoulos, A. A.; Bellabarba, R. M.; Hanton, M.; Smith, D.; Tooze, R. P. *Organometallics*. **2007**, *26*, 3762. (c) Sun, H.-M.; Hu, D.-M.; Wang, Y.-S.; Shen, Q.; Zhang, Y. *J. Organomet.Chem.* **2007**, *692*, 903. (d) Wang, B.; Wang, D.; Cui, D.; Gao, W.; Tang, T.; Chen, X.; Jing, X. *Organometallics*. **2007**, *26*, 3167. (e) Royo, B.; Peris, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1309.
101. Takaki, D.; Okayama, T.; Shuto, H.; Matsumoto, S.; Yamaguchi, Y.; Matsumoto, S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1445.
102. Okayama, T.; Watanabe, T.; Hatayama, Y.; Ishihara, S.; Yamaguchi, Y. *Inorg. Chim. Acta.* **2016**, *448*, 1.
103. Guérin, V.; Ménard, A.; Guernon, H.; Moutounet, O.; Legault, C. Y. *Organometallics*. **2019**, *38*, 409.
104. (a) Catalano, V. J.; Malwitz, M. A.; Etogo, A. O. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5714. (b) Lake, B. R. M.; Willans, C. E. *Organometallics*. **2014**, *33*, 2027. (c) Catalano, V. J.; Etogo, A. O. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6041. (d) Domyati, D.; Hope, S. L.; Latifi, R.; Hearn, M. D.; Tahsini, L. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11685. (e) Wagner, T.; Pçthig, A.; Augenstein, H. M. S.; Schmidt, T. D.; Kaposi, M.; Herdtweck, E.; Bretting, W.; Herrmann, W. A.; Kehn, F. E. *Organometallics*. **2015**, *34*, 1522. (f) Chen, K.; Nenzel, M. M.; Brown, T. M.; Catalano, V. J. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6900. (g) Strasser, C. E.; Catalano, V. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10009. (h) Catalano, V. J.; Munro, L. B.; Strasser, C. E.; Samin, A. F. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8465. (i) Liu, B.; Chen, W.; Jin, S. *Organometallics*. **2007**, *26*, 3660. (j) Munro, L. B.; Catalano, V. J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4994.

105. Kaub, C.; Lebedkin, S.; Bestgen, S.; Koppe, R.; Kappes, M. M.; Roesky, P. W. *Chem. Commun.* **2017**, 53, 9578.
106. (a) Liu, B.; Chen, C.; Zhang, Y.; Liu, X.; Chen, W. *Organometallics*. **2013**, 32, 5451. (b) Liu, B.; Liu, M.; Wu, H.; Chen, W. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 772–773, 113–121.
107. Kureja, K.; Zinke, J.; Bruhn, C.; Siemeling, U. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 9705.
108. (a) Ai, P.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P.; Monakhov, K. Y. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 103. (b) Ai, P.; Mauro, M.; Gourlaouen, C.; Carrara, S.; De Cola, L.; Tobon, Y.; Giovanella, U.; Botta, C.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8527. (c) Marchenko, A. P.; Koidan, H. N.; Hurieva, A. N.; Gutov, O. V.; Kostyuk, A. N.; Tubaro, C.; Lollo, S.; Lanza, A.; Nestola, F.; Biffis, A. *Organometallics*. **2013**, 32, 718. (d) Ai, P.; Mauro, M.; De Cola, L.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 3338; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 3399. (e) Kuhnel, E.; Shishkov, I. V.; Rominger, F.; Oeser, T.; Hofmann, P. *Organometallics*. **2012**, 31, 8000. (f) Marchenko, A.; Koidan, H.; Hurieva, A.; Kurpiieva, O.; Vlasenko, Y.; Kostyuk, A.; Tubaro, C.; Lenarda, A.; Biffis, A.; Graiff, C. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 771, 14. (g) Marchenko, A.; Koidan, G.; Hurieva, A.; Vlasenko Y.; Kostyuk A.; Lenarda, A.; Biffis, A.; Tubaro, C.; Baron, M.; Graiff, C.; Nestola, F. *J. Organomet. Chem.* **2017**, 829, 71.
109. Ai P.; Gourlaouen, C.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 1219.
110. Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P. *Organometallics*. **2005**, 24, 4241.
111. (a) Salem, H.; Schmitt, M.; Herrlich, U.; Kuhnel, E.; Brill, M.; N-gele, P.; Bogado, A. L.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Organometallics*. **2013**, 32, 29. (b) Brill, M.; Kehnel, E.; Scriban, C.; Rominger, F.; Hofmann, P. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 12861. (c) Chiu, P. L.; Lee, H. M. *Organometallics*. **2005**, 24, 1692. (d) Bestgen, S.; Gamer, M. T.; Lebedkin, S.; Kappes, M. M.; Roesky, P. W. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 601.
112. Cabeza, J. A.; Damonte, M.; García Álvarez, P.; Kennedy, A. R.; Pérez-Carreño, E. *Organometallics*. **2011**, 30, 826.
113. Srivastava, R.; Moneuse, R.; Petit, J.; Pavard, P.-A.; Dardun, V.; Rivat, M.; Schiltz, P.; Solari, M.; Jeanneau, E.; Veyre, L.; Thieuleux, C.; Quadrelli, E. A.; Camp, C. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 4361.
114. (a) Dubey, P.; Gupta, S.; Singh, A. K. *Dalton Trans.* **2017**, 46, 13065. (b) Fliedel, C.; Braunstein, P. *Organometallics*. **2010**, 29, 5614. (c) Bernhammer, J. C.; Huynh, H. V. *Organometallics*. **2014**, 33, 1266. (d) Cabeza, J. A.; Damonte, M.; García-Álvarez, P.; Hernández-Cruz, M.; Kennedy, A. R. *Organometallics*. **2012**, 31, 327.

Bibliografía

115. (a) Hildebrandt, B.; Frank, W.; Ganter, C. *Organometallics*. **2011**, *30*, 3483. (b) Hildebrandt, B.; Raub, S.; Frank, W.; Ganter, C. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6670.
116. Valdés, H.; Poyatos, M.; Peris, E. *Organometallics*. **2014**, *33*, 394.
117. Grineva, A. A.; Valyaev, D. A.; César, V.; Filippov, O. A.; Khrustalev, V. N.; Nefedov, S. E.; Lugan, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7986.
118. (a) Huber, S. M.; Heinemann, F. W.; Audebert, P.; Weiss, R. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13078. (b) Zhang, Y.; César, V.; Storch, G.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6482.
119. (a) Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3055. (b) Danopoulos, A. A.; Braunstein, P.; Rezabal, E.; Frison, G. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3049.
120. Mendoza-Espinosa, D.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264.
121. (a) Bates, J. I.; Gates, D. P. *Organometallics*. **2012**, *31*, 4529. (b) Mendoza-Espinosa, D.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Chem. -Asian J.* **2011**, *6*, 1099.
122. Bates, J. I.; Kennepohl, P.; Gates, D. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844.
123. Majhi, P. K.; Chow, K. C. F.; Hsieh, T. H. H.; Bowes, E. G.; Schnakenburg, G.; Kennepohl, P.; Streubel R.; Gates, D. P. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 998.
124. Han, Z.; Bates, J. I.; Strehl, D.; Patrick, B. O.; Gates, D. P. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5071.
125. Ruiz, J.; Mesa, A. F. *Chem. - Eur. J.* **2012**, *18*, 4485.
126. Moerdyk, J. P.; Bielawski, C.W. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4551.
127. Liberman-Martin, A. L.; Ziegler, M. S.; DiPasquale, A. G.; Bergman, R. G.; Tilley, T. D. *Polyhedron*. **2016**, *116*, 111.
128. (a) César, V.; Mallardo, V.; Nano, A.; Dahm, G.; Lugan, N.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S. *Chem. Comm.* **2015**, *51*, 5271. (b) César, V.; Mallardo, V.; Nano, A.; DePeter, S. F.; Bastin, S.; Sournia-Saquet, A.; Maisse-Francois, A.; Lugan, N.; Bellemin-Laponnaz, S. *ACS Omega* **2018**, *3*, 15582.
129. Ruiz, J.; Sol, D.; Mateo, M. A.; Vivanco, M. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 6279.
130. García Rodríguez, Lucía. *Carbenos metala-N-heterocíclicos: Aportaciones a un nuevo concepto en Química Organometálica*. Tesis doctoral, 2015. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo.

131. (a) Bader, R. F. W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*; Clarendon Press: Oxford, UK, 1990. (b) Popelier, P. L. A. *Atoms in Molecules: An Introduction*; Prentice Hall, Upple Saddle River, New Jersey, 2000. (c) Matta, C. F.; Boyd, R. J., Eds. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007. (d) Gatti, C.; Macchi, P., Eds. *Modern Charge Density Analysis*; Springer: Heidelberg, Germany, 2012. (e) Frenking, G., Shaik, S., Eds. *The Chemical Bond*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2014.
132. (a) Bader, R. F. W. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7314. (b) Cortés-Guzmán, F.; Bader, R. F. W. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 633. (c) Koritsanszky, T. S.; Coppens, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583. (d) Gatti, C. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 399. (e) Coppens, P.; Iversen, B. B.; Larsen, F. K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 179. (f) Ling, Y.; Zhang, Y. *Ann. Rep. Comput. Chem.* **2010**, *6*, 65. (g) Macchi, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5793. (h) Gatti, C.; Lasi, D. *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 55. (i) Llusar, R.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Fuster, F.; Silvi, B. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9460. (j) Farrugia, L. J.; Senn, H. M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 13418. (k) Farrugia, L. J.; Macchi, P. *Struct. Bond.* **2012**, *146*, 127. (l) Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238*, 383. (m) Macchi, P.; Gillet, J.M.; Taulelle, F.; Campo, J.; Claisere, N.; Lecomte, C. *IUCr J.* **2015**, *2*, 441.
133. (a) Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S.; Cabeza, J. A. *Comput. Theor. Chem.* **2011**, *968*, 55. (b) Van der Maelen, J. F.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; García-Granda, S.; Resa, I.; Carmona, E.; Fernández-Díaz, M. T.; McIntyre, G. J.; Pattison, P.; Weber, H.-P. *Acta Crystallogr. B* **2007**, *63*, 862. (c) Macchi, P.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13429. (d) Overgaard, J.; Clausen, H. F.; Platts, J. A.; Iversen, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3834. (e) Macchi, P.; Garlaschelli, L.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14173. (f) Bo, C.; Sarasa, J. P.; Poblet, J. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6362. (g) Low, A. A.; Kunze, K.L.; MacDougall, P. J.; Hall, M. B. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1079. (h) Bianchi, R.; Gervasio, G.; Marabello, D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2360. (i) Van der Maelen, J. F.; Ruiz, J.; García-Granda, S. *J. Theor. Comput. Chem.* **2005**, *4*, 823. (j) Wolstenholme, D. J.; Traboulsee, K. T.; Decken, A.; McGrady G. S. *Organometallics* **2010**, *29*, 5769. (k) Popov, A. A.; Dunsch, L. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9707. (l) Cabeza, J. A.; Van der Maelen, J. F.; García-Granda, S. *Organometallics* **2009**, *28*, 3666. (m) Van der Maelen, J. F.; Cabeza, J. A. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7384. (n) Cabeza, J. A.; Fernández-Colinas, J. M.; García-Álvarez, P.; Pérez-Carreño, E.; Pruneda, V.; Van der Maelen, J. F. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9251. (o) Brugos, J.; Cabeza, J. A.; García-Álvarez, P.; Kennedy, A. R.; Pérez-Carreño, E.; Van der Maelen, J. F. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8905. (p) Brugos, J.; Cabeza, J. A.; García-Álvarez, P.; Pérez-Carreño, E.; Van der Maelen, J. F. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4009. (q) Van der Maelen, J. F.; Cabeza, J. A. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135*, 6401.
134. Gatti, C. *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 399.
135. (a) Echeverría, J. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3061. (b) Echeverría, J. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5429. (c) Doppert, M. T.; van Overeem, H.; Mooibroek, T. J. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12049. (d) Mikherdov, A. S.; Kinzhalov, M. A.; Novikov, A. S.;

Bibliografía

- Boyarskiy, V. P.; Boyarskaya, I. A.; Avdontceva, M. S.; Kukushkin, V. Y. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6722.
136. (a) Ansell, G. B.; Forkey, D. M.; Moore, D. W. *J. Chem. Soc. D.* **1970**, 56b-57. (b) Karkhanis, D. W.; Field, L. *Phosphorus and sulfur. Relat. Elem.* **1985**, *22*, 49. (c) Williams, D. J.; Tata, S. K.; Koether, M. C.; Bevilacqua, V. L.; Huck, B. E.; Hart, R.E. *Chem Educat.* **2002**, *7*, 167. (d) Sauerbrey, S.; Majhi, P. K.; Schnakenburg, G.; Arduengo, III AJ.; Streubel, R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5368. (e) Mageed, A. H.; Skelton, B. W.; Sobolev, A. N.; Baker, M. V. *Tetrahedron.* **2018**, *74*, 2956.
137. (a) Semmelhack, M. F.; Lindenschmidt, A.; Ho, D. *Organometallics.* **2001**, *20*, 4114. (b) Lee, Y.; Kim, S.; Kang, C.; Ko, J.; Kang, S. O.; Carroll, P. J. *Organometallics.* **1998**, *17*, 1109. (c) Rabier, A.; Lugan, N.; Mathieu, R.; Geoffroy, G. L. *Organometallics.* **1994**, *13*, 4676. (d) Schubert, U. *Organometallics* **1982**, *1*, 1085.
138. (a) Alvarado, E.; Badaj, A. C.; Larocque, T.G.; Lavoie, G. G. *Chem.Eur.J.* **2012**, *18*, 12112. (b) Mageed, A. H.; Skelton, B. W.; Sacolev, A. S.; Baker, M. V. *Tetrahedron* **2018**, *74*, 2956. (c) Koner, A.; Sauerbrey, S.; Schnakenburg, G.; Bauzá, A.; Frontera, A.; Streubel, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 904.
139. (a) Williams, D. J.; Ly, T. A.; Mudge, J. W. *Inorg. Chim. Acta.* **1994**, *218*, 133. (b) Guterman, R.; Miao, H.; Antonietti, M. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 684.
140. Boyle, P. D.; Godfrey, S. M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 265.
141. (a) Freeman, F.; Ziller, J.W.; Po, H. N.; Keindl, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2586. (b) Corban, G. J.; Hadjikakou, S. K.; Hadjiliadis, N.; Kubicki, M.; Tiekink, E. R. T.; Butler, I. S.; Drougras, E.; Kosmas, A. M. *Inorganic Chemistry.* **2005**, *44*, 8617. (c) Tretiakov, M.; Shermolovich, Y. G.; Singh, A. P.; Samuel, P. P.; Roesky, H. W.; Niepötter, B.; Visschera, A.; Stalke, D. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12940. (d) Horibe, T.; Tsuji, Y.; Ishihara, K. *Org.Lett.* **2020**, *22*, 4888.
142. Van Bolhuis, F.; Kister, P. B.; Migchelsen, T. *Acta Cryst.* **1967**, *23*, 90.
143. (a) Burini, A.; Mohamed, A. A.; Fackler, Jr., J. P. *Comments Inorg. Chem.* **2003**, *24*, 253; (b) Ai, P.; Danopoulos A. A.; Braunstein, P. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 3722.
144. Sansores, L. E.; Salcedo, R.; Martínez, A.; Mireles, N. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM).* **2006**, *763*, 7.
145. (a) Burini, A.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *Chem. Commun.* **1998**, 95; (b) Burini, A.; Bravi, R.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3158; (c) Ni, W.; Qiu, Y.; Li, M.; Zheng, J.; Sun, R. W.; Zhan, S.; Ng, S. W.; Li, D. J. *Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9532.

146. (a) Mohamed, A. A.; Burini, A.; Fackler, Jr., J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5012; (b) Mohamed, A. A.; Galassi, R.; Papa, F.; Burini, A.; Fackler, Jr., J. P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7770.
147. (a) Burini, A.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Grant, T. A.; Omary, A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Staples, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11264; (b) Burini, A.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Macchioni, A.; Omary, M. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Pietroni, B. R.; Sabatini, S.; Zuccaccia, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4570.
148. (a) Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Fackler, Jr., J. P.; Galassi, R.; Pietroni, B. R.; Burini, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9689; (b) Hahn, R.; Bohle, F.; Fang, W.; Walther, A.; Grimme, S.; Esser, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17932.
149. (a) Vickery, J. C.; Olmstead, M. M.; Fung, E. Y.; Balch, A. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1179; (b) Omary, M. A.; Mohamed, A. A.; Rawashdeh-Omary, M. A.; Fackler, Jr., J. P. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1372; (c) Olmstead, M. M.; Jiang, F.; Attar, S.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3260; (d) Hayashi, A.; Olmstead, M. M.; Attar, S.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5791; (e) Rabaã, H.; Omary, M. A.; Taubert, S.; Sundholm, D. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 718.
150. (a) Sol Sánchez, Daniel. *Complejos de Mn(I) y Au(I) con ligandos carbeno N-heterocíclico y diaminocarbeno próticos: Síntesis, reactividad y aplicaciones*. Tesis doctoral, 2018. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo.; (b) Ruiz, J.; Sol, D.; Mateo, M. A.; Vivanco, M.; Badía-Laiño, R.; *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 6561.
151. (a) Bonati, F.; Burini, A.; Pietroni, B. R.; Bovio, B. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *375*, 147. (b) Ghimire, M. M.; Nesterov, V. N.; Omary, M. A. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 12086.
152. Ghimire, M. M.; Nesterov, V. N.; Omary, M. A. *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 12086.
153. Elbjeirami, O.; Rashdan, M. D.; Nesterov, V.; Rawashdeh-Omary, M. A. *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 9465.
154. Plakhotnik, V. N.; Ernst, L.; Sakhaii, P.; Tovmash, N. F.; Schmutzler, R. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *98*, 133.
155. (a) Kuwata, S.; Hahn, F. E. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9642. (b) Jahnke, M. C.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 95
156. (a) Raubenheimer, H. G.; Lindeque, L.; Cronje, S. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *511*, 177. (b) Raubenheimer, H. G.; Cronje, S. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 170. (c) Raubenheimer, H. G.; Scott, F.; Kruger, G. J.; Toe-rien J. G.; Otte, R.; van Zyl, W.; Taljaard, I.; Olivier, P.; Lin-ford, L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2091-2097.
157. Li, T.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3796.

Bibliografía

158. Johnson, E. C. B.; Kent, S. B. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6640.
159. (a) Dada, O.; Curran, D.; O'Beirne, C.; Müller-Bunz, H.; Zhu, X.; Tacke, M. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *840*, 30. (b) Mui, Y. F.; Fernández-Gallardo, J.; Elie, B. T.; Gubran, A.; Maluenda, I.; Sanaú, M.; Navarro, O.; Contel, M. *Organometallics* **2016**, *35*, 1218. (c) Cisnetti, F.; Gautier, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11976. (d) Halter, O.; Vasiuta, R.; Fernández, I.; Plenio, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 18066. (e) Schuh, E.; Pflüger, C.; Citta, A.; Folda, A.; Rigobello, M. P.; Bindoli, A.; Casini, A.; Mohr, F. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 5518.
160. Mann, B. E. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1972**, 30.
161. Para ejemplos con HNC no próticos ver: (a) Singh, C.; Kumar, A.; Huynh, H. V. *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 8451. (b) Canovese, L.; Visentin, F.; Levi, C.; Bertolasi, V. *Organometallics* **2011**, *30*, 875.
162. Ruiz, J.; Perandones, B. F. *Organometallics.* **2009**, *28*, 830.
163. (a) Huynh, H. V. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457. (b) Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C. D.; Martin, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939. (c) Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717.
164. Khramov, D. M.; Lynch, V. M.; Bielawski, C. W. *Organometallics.* **2007**, *26*, 6042.
165. (a) Baker, M. V.; Barnard, P. J.; Brayshaw, S. K.; Hickey, J. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Dalton Trans.* **2005**, 37. (b) Gaillard, S.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2742. (c) Dada, O.; Curran, D.; O'Beirne, C.; Müller-Bunz, H.; Zhu, X.; Tacke, M. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *840*, 30.
166. Altaf, M.; Monim-ul-Mehboob, M.; Seliman, A. A. A.; Isab, A. A.; Dhuna, V.; Bhatia, G.; Dhuna, K. *J. Organomet. Chem.* **2014**, *765*, 68-79.
167. (a) Paliwoda, D.; Wawrzyniak, P.; Katrusiak, A. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2182. (b) Heinrich, D. D.; Wang, J.; Fackler, Jr., J. P. *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 1444.
168. Weber, W.P.; Gobel, G.W.; Ugi, I.K. *Ugi. Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 530.
169. (a) Raper E, Creighton J, Oughtred R, Nowell I. *Acta Crystallogr Sect B Struct Sci.* **1983**, *39*, 355. (b) Sathyanarayana D, Raja SK, Shunmugam R. *Spectrochim Acta, Part A.* **1987**, *43*, 501. (c) Sauerbrey S, Majhi PK, Schnakenburg G, Arduengo III AJ, Streubel R. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5368. (d) Koner, A.; Sauerbrey, S.; Schnakenburg, G.; Bauzá, A.; Frontera, A.; Sreubel, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 904.
170. Rindorf, G.; Carlsen, L. *Acta Cryst.* **1979**, *B35*, 1179.

171. García Alonso, F. J.; Riera, V.; Villafañe, F.; Vivanco, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 39.
172. Canovese, L.; Visentin, F.; Santo, C.; Levi, C. *Organometallics*. **2009**, *28*, 6762.
173. Fernández Perandones, Bernabé. *Generación y reactividad de ligandos carbeno N-heterocíclicos y diaminocarbenos en complejos de manganeso(I)*. Tesis doctoral, **2009**. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo.
174. Arduengo, A.J., II; Davidson, F.; Dias, H. V. R.; Goerlich, J. R.; Khasnis, D.; Marshall, W. J.; Prakash, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *52*, 12742.
175. Herrmann, W. A; Köcher, C. *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
176. De Frémont, P.; Scott, E. D.; Nolan, S. P. *Organometallics*. **2005**, *24*, 2411.
177. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *GAUSSIAN 09* (Revision B.01); Gaussian, Inc.: Wallingford, Connecticut, 2009.
178. (a) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785-789. (b) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824.
179. Biegler-König, F.; Schönbohm, J. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1489-1494.
180. Keith, T. A. *AIMAll* (version 15.09.27); TK Gristmill Software: Overland Park, Kansas, **2015**.
181. Kohout, M. *DGrid 4.6*; Max Planck Institute for Physical Chemistry of Solids: Dresden, Germany, **2011**.
182. Baerends, E. J.; Ziegler, T.; Autschbach, J.; Bashford, D.; Bérces, A.; Bickelhaupt, F. M.; Bo, C.; Boerrigter, P. M.; Cavallo, L.; Chong, D. P.; Deng, L.; Dickson, R. M.; Ellis, D. E.; van Faassen, M.; Fan, L.; Fischer, T. H.; Fonseca-Guerra, C.; Ghysels, A.; Giammona, A.; van Gisbergen, S. J. A.; Götz, A. W.; Groeneveld, J. A.; Gritsenko, O. V.; Grüning, M.; Gusarov, S.; Harris, F. E.; van den Hoek, P.; Jacob, C. R.; Jacobsen, H.; Jensen, L.; Kaminski, J. W.; van Kessel, G.; Kootstra, F.; Kovalenko, A.

Bibliografía

- Krykunov, M. V.; van Lenthe, E.; McCormack, D. A.; Michalak, A.; Mitoraj, M.; Neugebauer, J.; Nicu, V. P.; Noodleman, L.; Osinga, V. P.; Patchkovskii, S.; Philipsen, P. H. T.; Post, D.; Pye, C. C.; Ravenek, W.; Rodríguez, J. I.; Ros, P.; Schipper, P. R. T.; Schreckenbach, G.; Seldenthuis, J. S.; Seth, M.; Snijders, J. G.; Solà, M.; Swart, M.; Swerhone, D.; te Velde, G.; Vernooijs, P.; Versluis, L.; Visscher, L.; Visser, O.; Wang, F.; Wesolowski, T. A.; van Wezenbeek, E. M.; Wiesenekker, G.; Wolff, S. K.; Woo, T. K.; Yakovlev, A. L. *ADF2012* (Revision 01d); SCM; Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2012.
183. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652. (b) van Lenthe, E.; Baerends, E. *J. J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142.
184. Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. *Purification of Laboratory Chemicals*, 8th Edition, Ed. Elsevier, Oxford. **2017**.
185. Usón, R.; Riera, V.; Gimeno, J.; Laguna, M. *Transition Met. Chem.* **1977**, *2*, 123.
186. Hirano, K.; Urban, S.; Wang, C.; Glorius, F. *Org.Lett.* **2009**, *11*, 1019.
187. Lehmann, G.; Seefluth, H.; Hilgetag, G. *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 299.
188. Taylor, E. C.; Ehrhart, W. A. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 4,1108.
189. Li, T.; Lough, A. J.; Morris, R. H. *Chem. Eur.J.* **2007**, *13*, 3796.

6. APÉNDICE

6.1 DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla 43. Datos cristalográficos del complejo **6c**.

Fórmula empírica	$C_{22}H_{19}MnN_4O_3 \cdot CH_2Cl_2$
Masa molar	527.28
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 9.3224(12)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.3886(18)$ Å $\beta = 102.675(5)^\circ$ $c = 20.732(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2336.0(6)$ Å ³
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.499 mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	0.827 mm ⁻¹
F(000)	1080
θ (°)	$1.93 < \theta < 25.25$
Reflexiones medidas	4210
R final	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1603
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1495, wR2 = 0.1986
GOF	1.019

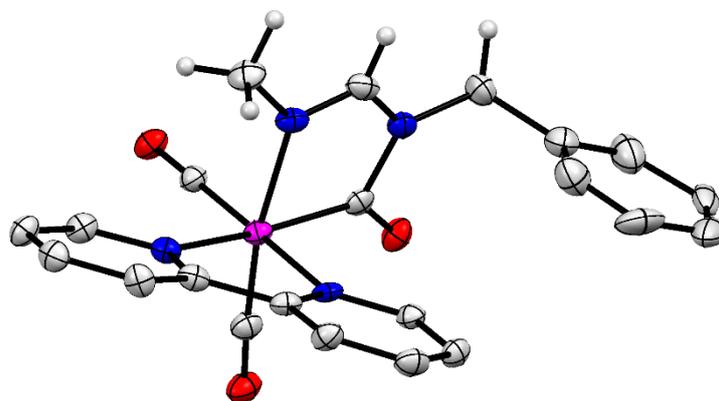


Tabla 44. Datos cristalográficos del complejo **6g**.

Fórmula empírica	$C_{30}H_{29}MnN_6O_3 \cdot CH_2Cl_2$
Masa molar	661.46
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 22.8968(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.7646(5)$ Å $\beta = 107.791(2)^\circ$ $c = 17.7788(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$6110.5(3)$ Å ³
Z	8
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.438 mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	0.65 mm ⁻¹
F(000)	2736
θ (°)	$1.59 < \theta < 26.46$
Reflexiones medidas	40318
R final	R1 = 0.0898, wR2 = 0.2205
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1890, wR2 = 0.2698
GOF	1.025

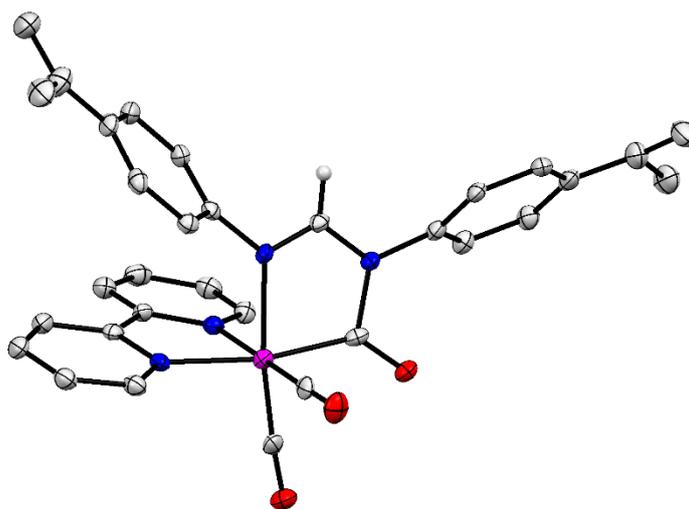


Tabla 45. Datos cristalográficos del complejo **5h**.

Fórmula empírica	$C_{26}H_{19}MnN_4O_3$
Masa molar	490.39
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	Cc
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 10.0483(3)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 26.9690(6)$ Å $\beta = 90.9930(10)^\circ$ $c = 8.4332(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2284.99(10) Å ³
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.425 mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	0.614 mm ⁻¹
F(000)	1008
θ (°)	2.163 < θ < 36.319
Reflexiones medidas	10870
R final	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0722
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.6874, wR2 = 0.0835
GOF	1.039

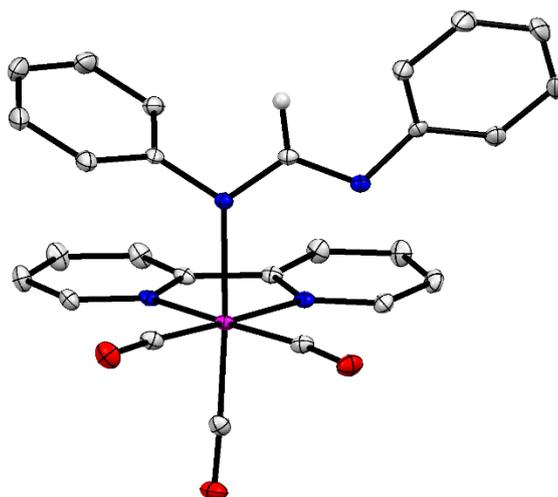


Tabla 46. Datos cristalográficos del complejo **9d**.

Fórmula empírica	$C_{17}H_{17}MnN_4O_3S$
Masa molar	412.34
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 16.4341(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.8433(5)$ Å $\beta = 114.321(3)^\circ$ $c = 15.6718(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1840.78(18) Å ³
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.488 mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	0.855 mm ⁻¹
F(000)	848
θ (°)	2.606 < θ < 30.621
Reflexiones medidas	5650
R final	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0792
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0684, wR2 = 0.0898
GOF	1.017

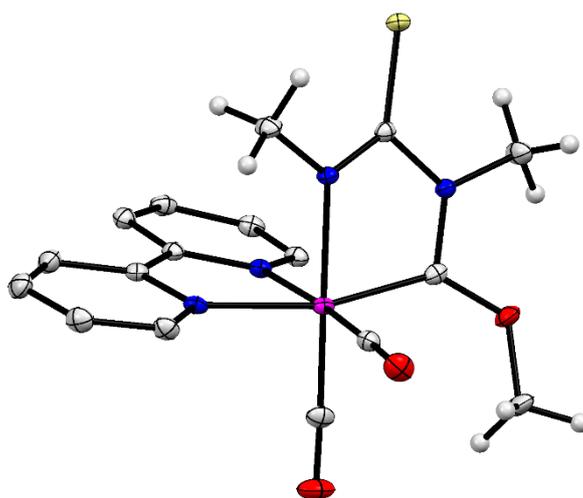


Tabla 47. Datos cristalográficos del complejo **9e**.

Fórmula empírica	$C_{27}H_{33}MnN_4O_3S \cdot 0.678(C_7H_8) \cdot 0.161(C_6H_{14})$	
Masa molar	624.92	
Temperatura	100 K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$C2/c$	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 32.128(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.0741(9)$ Å	$\beta = 100.202(4)^\circ$
	$c = 18.1299(17)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$6348.4(10)$ Å ³	
Z	8	
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.308 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	0.52 mm ⁻¹	
F(000)	2640	
θ (°)	2.20 < θ < 30.75	
Reflexiones medidas	9809	
R final	R1 = 0.0712, wR2 = 0.1860	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0894, wR2 = 0.1957	
GOF	1.085	

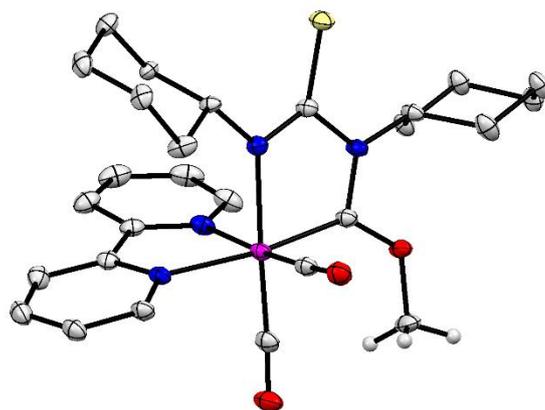


Tabla 48. Datos cristalográficos del complejo **11**.

Fórmula empírica	$C_{27}H_{33}I_2MnN_4O_3S$
Masa molar	802.37
Temperatura	100 K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 8.7151(7)$ Å $\alpha = 101.667(3)^\circ$ $b = 13.4678(10)$ Å $\beta = 100.826(3)^\circ$ $c = 13.7972(10)$ Å $\gamma = 102.433(3)^\circ$
Volumen	1502.8(2) Å ³
Z	2
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.773 mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	2.598 mm ⁻¹
F(000)	788
θ (°)	2.47 < θ < 28.28
Reflexiones medidas	7455
R final	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0970
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1064
GOF	1.174

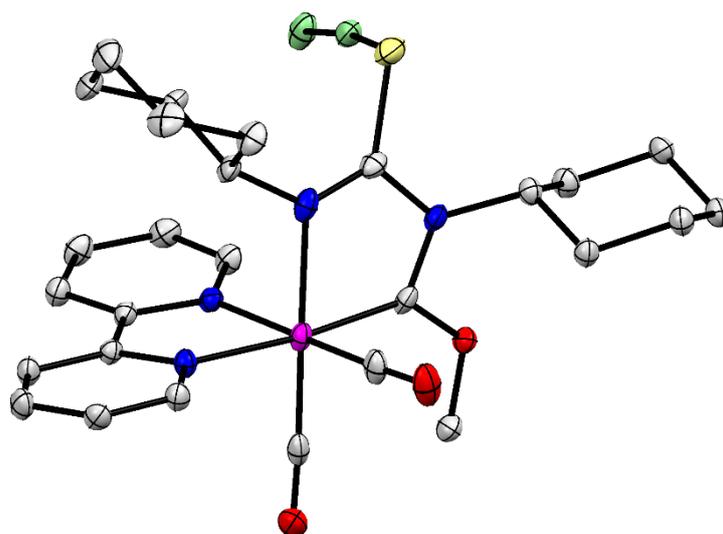


Tabla 49. Datos cristalográficos del complejo **13**.

Fórmula empírica	$C_{12}H_{15}Au_3N_6$
Masa molar	834.20
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/C$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 19.8780(5)\text{Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.8195(2)\text{Å}$ $\beta = 94.1130(10)^\circ$ $c = 20.0027(5)\text{Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3101.13Å^3
Z	8
Densidad calculada (ρ_{calcd})	3.573 mg/m^3
Coefficiente de absorción (μ)	28.316 mm^{-1}
F(000)	2928
θ (°)	$2.042 < \theta < 32.639$
Reflexiones medidas	77069
R final	$R1 = 0.0357, wR2 = 0.0595$
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0654, wR2 = 0.0670$
GOF	1.002

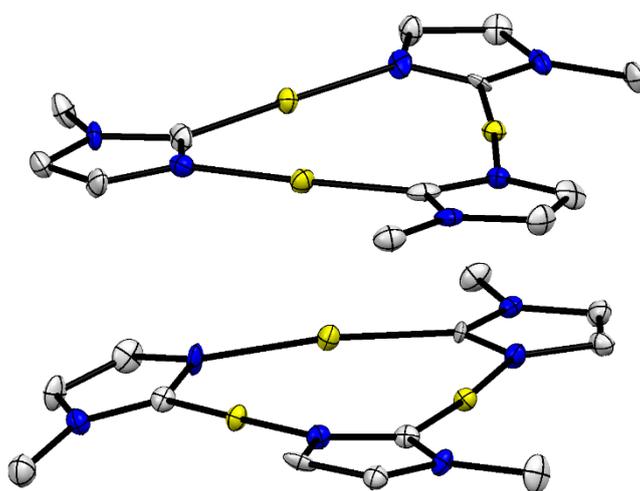


Tabla 50. Datos cristalográficos del complejo **15**.

Fórmula empírica	$C_{72}H_{78}AgAu_6N_{12} \cdot BF_4 \cdot 3(C_2H_4Cl_2)$
Masa molar	2784.82
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	$P\bar{1}$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 11.5440(11)$ Å $\alpha = 81.069(3)^\circ$ $b = 18.4996(18)$ Å $\beta = 87.896(3)^\circ$ $c = 20.653(2)$ Å $\gamma = 76.262(3)^\circ$
Volumen	4232.5(7) Å ³
Z	2
Densidad calculada (ρ_{calcd})	2.185 mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	10.83 mm ⁻¹
F(000)	2612
θ (°)	1.0 < θ < 30.0
Reflexiones medidas	264323
R final	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0505
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0544
GOF	1.023

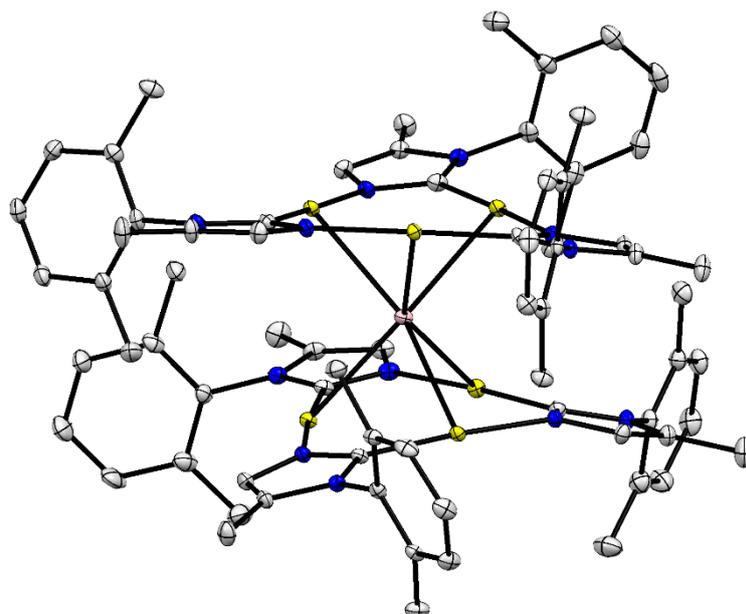


Tabla 51. Datos cristalográficos del complejo **22**.

Fórmula empírica	$C_{23}H_{30}AuN_4 \cdot CF_3O_3S$
Masa molar	708.54
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Ortorómbico
Grupo espacial	$Pna2_1$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 14.8049(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.2633(5)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 13.7669(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	2703.29(18) Å ³
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.741 mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	5.57 mm ⁻¹
F(000)	1392
θ (°)	2.1 < θ < 33.2
Reflexiones medidas	181691
R final	R1 = 0.0216, wR2 = 0.0339
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0361
GOF	1.026

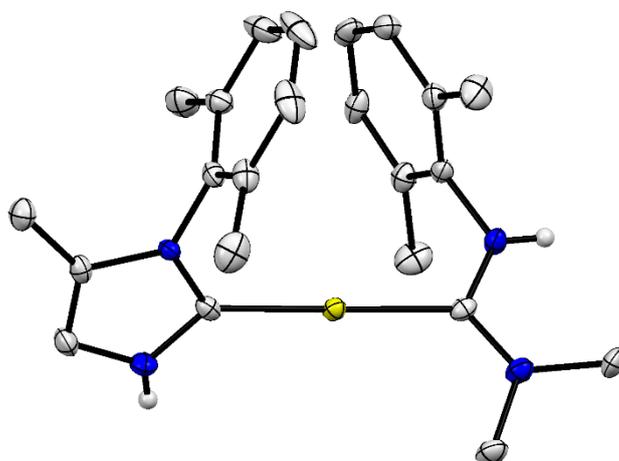


Tabla 52. Datos cristalográficos del complejo **25**.

Fórmula empírica	$C_{13}H_{15}AuN_3 \cdot CF_3O_3S$	
Masa molar	559.32	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P\bar{1}$	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 8.6085(3)$ Å	$\alpha = 71.2134(13)^\circ$
	$b = 8.9213(3)$ Å	$\beta = 75.7438(14)^\circ$
	$c = 13.4049(5)$ Å	$\gamma = 62.0815(12)^\circ$
Volumen	$855.58(5)$ Å ³	
Z	2	
Densidad calculada (ρ_{calcd})	2.171 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	8.77 mm ⁻¹	
F(000)	532	
θ (°)	2.7 < θ < 32.03	
Reflexiones medidas	73811	
R final	R1 = 0.0169, wR2 = 0.0338	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0345	
GOF	1.049	

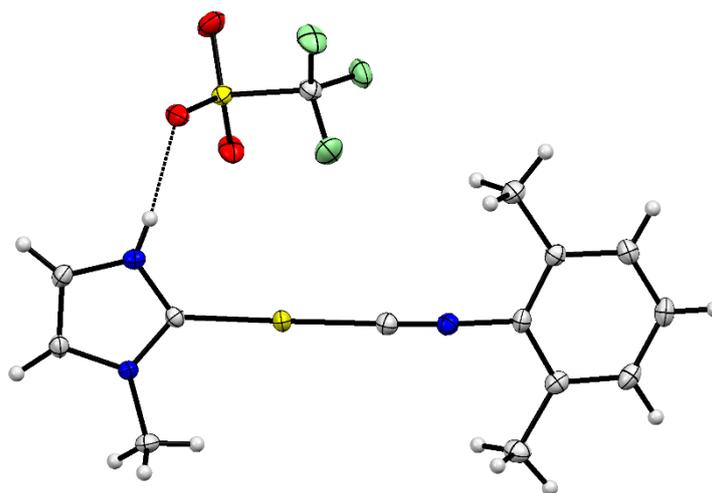


Tabla 53. Datos cristalográficos del complejo **26**.

Fórmula empírica	$C_{13}H_{14}AuN_3$
Masa molar	409.24
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
Dimensiones de la celda unidad	$a = 8.4657(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.1916(7)$ Å $\beta = 104.684(3)^\circ$ $c = 14.2800(9)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1308.77(15) Å ³
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calcd})	2.077 mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	11.22 mm ⁻¹
F(000)	768
θ (°)	2.34 < θ < 30.06
Reflexiones medidas	26420
R final	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0481
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0538, wR2 = 0.0551
GOF	1.031

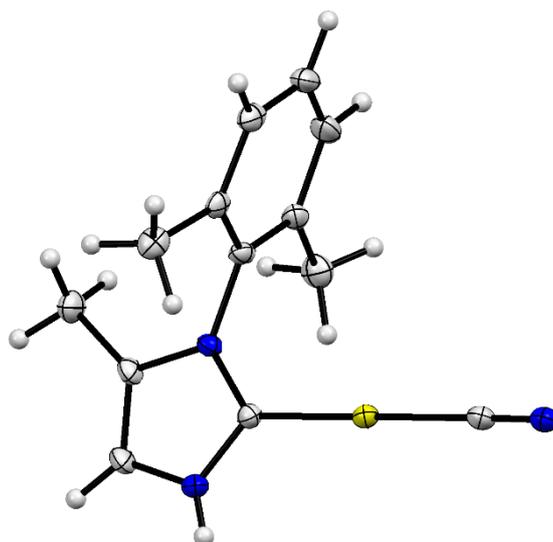


Tabla 54. Datos cristalográficos del compuesto **35**.

Fórmula empírica	C ₁₁ H ₉ N ₃ S	
Masa molar	215.27	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	1.54178 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P2 ₁ /n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 12.3905(2) Å	α = 90°
	b = 11.4798(2) Å	β = 93.8350(9)°
	c = 14.2875(3) Å	γ = 90°
Volumen	2027.71 (6) Å ³	
Z	8	
Densidad calculada (ρ _{calcd})	1.410 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	2.56 mm ⁻¹	
F(000)	896	
θ (°)	3.6 < θ < 79.1	
Reflexiones medidas	9786	
R final	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0826	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0551	
GOF	1.043	

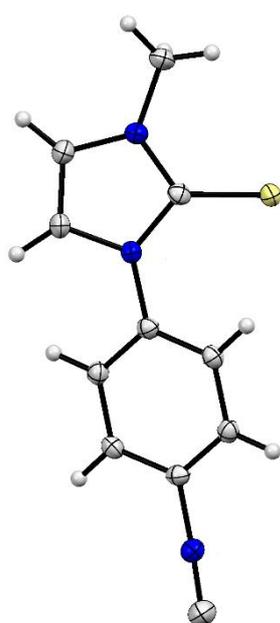


Tabla 55. Datos cristalográficos del compuesto **37**.

Fórmula empírica	2(C ₁₁ H ₁₀ AuClN ₃)·2(PF ₆)·C ₃ H ₆ O	
Masa molar	1181.29	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	<i>P</i> $\bar{1}$	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 7.7732(5) Å	$\alpha = 105.187(2)^\circ$
	b = 13.7109(9) Å	$\beta = 94.022(2)^\circ$
	c = 17.3515(11) Å	$\gamma = 102.576(2)^\circ$
Volumen	1725.93(19) Å ³	
Z	2	
Densidad calculada (ρ_{calcd})	2.273 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	8.836 mm ⁻¹	
F(000)	1112	
θ (°)	2.27 < θ < 28.28	
Reflexiones medidas	8568	
R final	R1 = 0.0419, wR2 = 0.0917	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1032	
GOF	1.087	

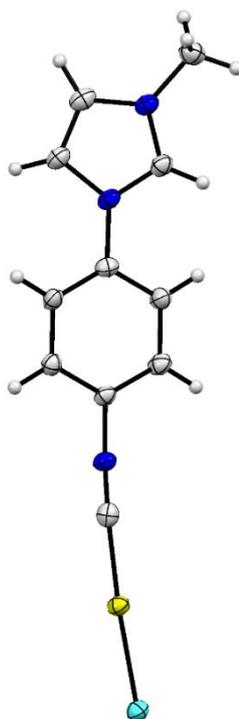


Tabla 56. Datos cristalográficos del compuesto **40**.

Fórmula empírica	$C_{24}H_{17}AuClMnN_5O_3 \cdot PF_6 \cdot CH_2Cl_2$
Masa molar	940.68
Temperatura	100(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 9.4325(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 17.6857(7)$ Å $\beta = 95.545(2)^\circ$ $c = 18.8379(7)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3127.8(2)$ Å ³
Z	4
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.998 mg/m ³
Coefficiente de absorción (μ)	5469 mm ⁻¹
F(000)	1808
θ (°)	$2.17 < \theta < 33.27$
Reflexiones medidas	12026
R final	$R1 = 0.0344$, $wR2 = 0.0861$
Índices R (todos los datos)	$R1 = 0.0444$, $wR2 = 0.0909$
GOF	1.095

