



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

**SALES DE IMIDAZOLIO
FUNCIONALIZADAS: SÍNTESIS Y
FORMACIÓN DE COMPLEJOS
METÁLICOS**

TRABAJO FIN DE MÁSTER

DANIEL SOL SÁNCHEZ

Oviedo, Julio 2014

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2013-2014

D. **Daniel Sol Sánchez**, Graduado en Química, ha realizado la Memoria titulada **“SALES DE IMIDAZOLIO FUNCIONALIZADAS: SÍNTESIS Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS”** bajo la dirección del tutor D. Francisco Javier Ruiz Pastor, Catedrático de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

El tutor certifica que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del *Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible* correspondiente al Curso 2013-2014.

Oviedo, 8 de Julio de 2014

Fdo.: Daniel Sol Sánchez

El tutor

Vº Bº del cotutor

Fdo.: Dr. Francisco Javier Ruiz Pastor

Fdo.: Dra. M. Esther García Díaz

ÍNDICE

1. Introducción	8
1.1. Carbenos N-heterocíclicos	9
1.2. Carbenos N-heterocíclicos funcionalizados	12
1.3. Carbenos N-heterocíclicos con sustituyentes fosfino en posiciones 4 y 5.....	13
1.3.1. Síntesis	13
1.3.2. Reactividad.....	15
1.3.3. Formación de complejos metálicos	16
1.4. Objetivos	18
2. Discusión de resultados	19
2.1. Síntesis de una sal de imidazolio con un sustituyente fosfino	20
2.2. Síntesis de complejos metálicos a partir del ligando 4-fosfinoimidazolio 4	27
2.2.1. Reacción de [Mo(CO) ₆] con el catión 4-fosfinoimidazolio 4	28
2.2.2. Reacción de [Mo(CO) ₆] con el NHC 5	32
2.3. Síntesis de complejos dimetálicos conteniendo el NHC 5	37
3. Parte experimental	42
3.1. Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos	43
3.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo	43
3.1.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	43
3.2. Condiciones generales de reacción	44

3.3. Métodos preparativos y datos espectroscópicos de los compuestos sintetizados.....	45
- $\overline{[\text{CHN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{CHN}(\text{CH}_3)]}\text{CF}_3\text{SO}_3$ ([4] (CF_3SO_3)).....	45
- $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\overline{(\text{PPh}_2)\text{C}=\text{CHN}(\text{CH}_3)\text{CHN}(\text{CH}_3)}\}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ([6] (CF_3SO_3))......	47
- $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{CHN}(\text{CH}_3)}\}]$ ((7)).....	48
- $[\text{Mo}(\text{CO})_4\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{PPh}_2)=\text{CHN}(\text{CH}_3)}\}_2]$ ((8)).....	49
- $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\overline{\text{CN}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{Ph}_2\text{PMo}(\text{CO})_5)=\text{CHN}(\text{CH}_3)}\}]$ ((9)).....	50
4. Conclusiones.....	51
5. Bibliografía.....	52

Lista de abreviaturas

NHC	Carbeno N-heterocíclico.
Ph	Fenil, C ₆ H ₅ .
R	Sustituyente alquilo o arilo.
BuLi	Butil-litio.
Me	Metil, CH ₃ .
^t Bu	Terbutil, C ₄ H ₉ .
Mes	Mesitil, C ₉ H ₁₁ .
Np	Neopentil, C ₅ H ₁₂ .
Ar	Grupo aromático.
Dipp	2,6-diisopropilfenil.
KHMDS	Bis(trimetilsilil)amiduro de potasio.
THF	Tetrahidrofurano.
IR	Espectroscopia Infrarroja.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
MS	Espectrometría de Masas.
FAB	Fast Atom Bombardment (Bombardeo con átomos rápidos).

- *En los espectros de RMN:*

J	Constante de acoplamiento.
δ	Desplazamiento químico. Se mide en ppm.
{ ¹ H}	Desacoplado de protón.
s	Singulete.
d	Doblete.
m	Multiplete.
Hz	Hertzios.

- ***En los espectros de IR:***

v	Frecuencia de tensión.
m	Intensidad media.
f	Intensidad fuerte.
mf	Intensidad muy fuerte.
h	Hombro.

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo describe la síntesis de una sal de imidazolio funcionalizada con un grupo difenilfosfino situado sobre el carbono en posición 4 del anillo heterocíclico (Figura 1) y el estudio de su reactividad orientada a la formación de complejos metálicos, singularmente aquellos que contienen el carbeno N-heterocíclico derivado de la desprotonación del catión imidazolio.

Por ello, en esta introducción se resumirán algunos de los aspectos más relevantes de la química de los carbenos N-heterocíclicos (NHCs), principalmente de los funcionalizados, y muy especialmente de los antecedentes de NHCs que contienen grupos fosfino.

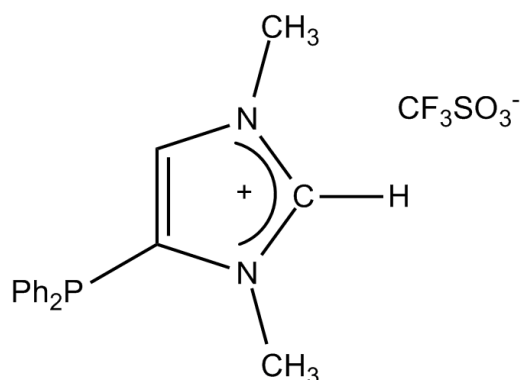


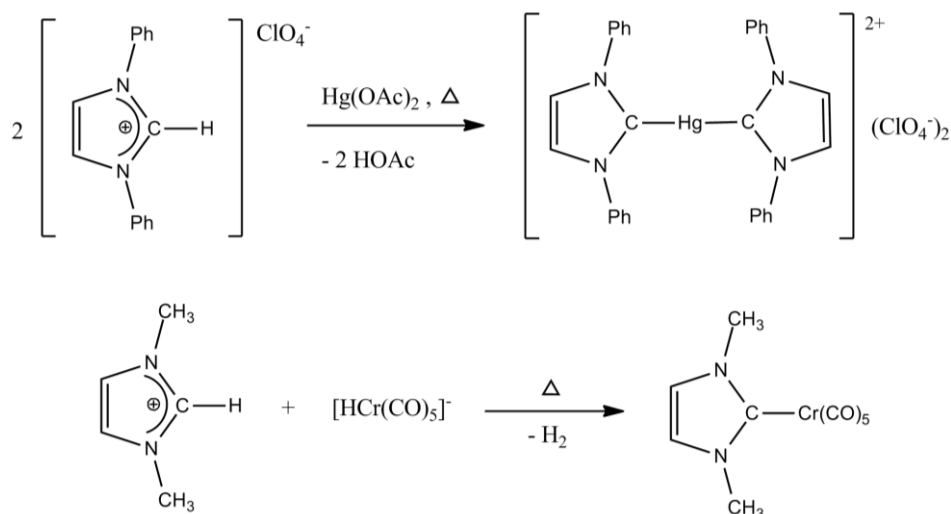
Figura 1. Sal de imidazolio funcionalizada con un grupo difenilfosfino.

1.1. Carbenos N-heterocíclicos

Los carbenos N-heterocíclicos son moléculas neutras cíclicas que contienen al menos un átomo de nitrógeno unido a un átomo de carbono carbeno. Los primeros ejemplos conocidos de NHCs fueron como ligandos en complejos metálicos (Esquema 1) en trabajos pioneros de Wanzlick^[1] y Öfele^[2] en el año 1968.

^[1] Wanzlick, H. W.; Schönherr, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141.

^[2] Öfele, K. J. *Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42.



Esquema 1. Síntesis de complejos carbeno de Wanzlick (mercurio) y Öfele (cromo).

Poco después, Lappert^[3] desarrolló una amplia química de este tipo de complejos, aunque no fue hasta el año 1991 cuando Arduengo^[4] y colaboradores consiguieron aislar y cristalizar el primer carbeno N-heterocíclico libre, el 1,3-di(1-adamantil)-2,3-dihidro-1*H*-imidazol-2-ilideno (Figura 2), por desprotonación de la correspondiente sal de imidazolio.

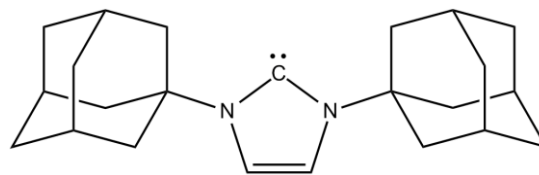


Figura 2. NHC de Arduengo.

En las últimas dos décadas, este tipo de carbenos han experimentado un gran auge dentro de la Química Organometálica,^[5] debido a la posibilidad de aislarlos como especies libres y a las excelentes prestaciones que poseen muchos de sus complejos metálicos en procesos de catálisis homogénea.^[6] Los ligandos NHCs son fuertes σ -dadores y muy pobres π -aceptores,^[7] lo que sin duda condiciona gran parte de sus propiedades y aplicaciones.

^[3] Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185.

^[4] Arduengo, A. J. III; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.

^[5] Revisiones seleccionadas: (a) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122. (b) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162. (c) Kühnl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2481. (d) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.

^[6] Revisiones seleccionadas: (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342. (b) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8992. (c) Díaz-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612. (d) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3445.

^[7] (a) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810. (b) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940. (c) Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717. (d) Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C. D.; Martin, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2939.

Dentro de los carbenos N-heterocíclicos, los ligandos más utilizados (Figura 3) son los que contienen anillos de cinco miembros del tipo imidazolin-2-ilideno (A) e imidazolidin-2-ilideno (B), aunque existen una gran variedad de este tipo de carbenos estables en forma libre, como son el resto de ejemplos representados en la Figura 3: triazolil-2-ilideno (C),^[8] tiazolin-2-ilideno (D),^[9] alquilaminocarbenos cíclicos (CAAC) (E),^[10] diaminocarbenos cíclicos de seis eslabones (F)^[11] o carbenos mesoiónicos (“anormales”) (G).^[12] Estos carbenos libres, dadas las propiedades electrónicas comentadas anteriormente, son capaces de coordinarse a numerosos centros metálicos.

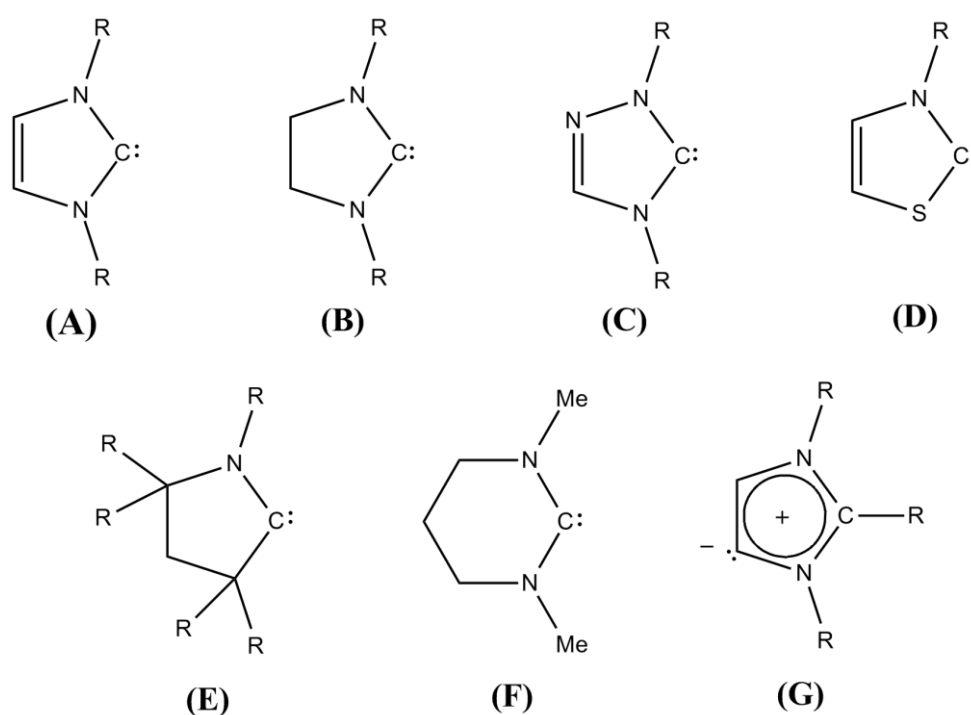


Figura 3. Ejemplos representativos de carbenos N-heterocíclicos.

^[8] Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J. P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.

^[9] Maier, G.; Endres, J.; Reisenauer, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1709.

^[10] Lavallo, V.; Canac, Y.; Präsang, C.; Donnadiu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851.

^[11] Bazinet, P.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13314.

^[12] Aldeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadiu, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science* **2009**, *326*, 556.

1.2. Carbenos N-heterocíclicos funcionalizados

Existe una gran diversidad de ligandos carbeno N-heterocíclicos funcionalizados sobre los átomos de nitrógeno con grupos dadores como los que podemos observar en la Figura 4. Se han descrito NHCs funcionalizados con grupos alcoxi (A),^[13] fosfino (B),^[14] amino (C)^[15] y grupos piridilo (D),^[16] entre otros muchos.

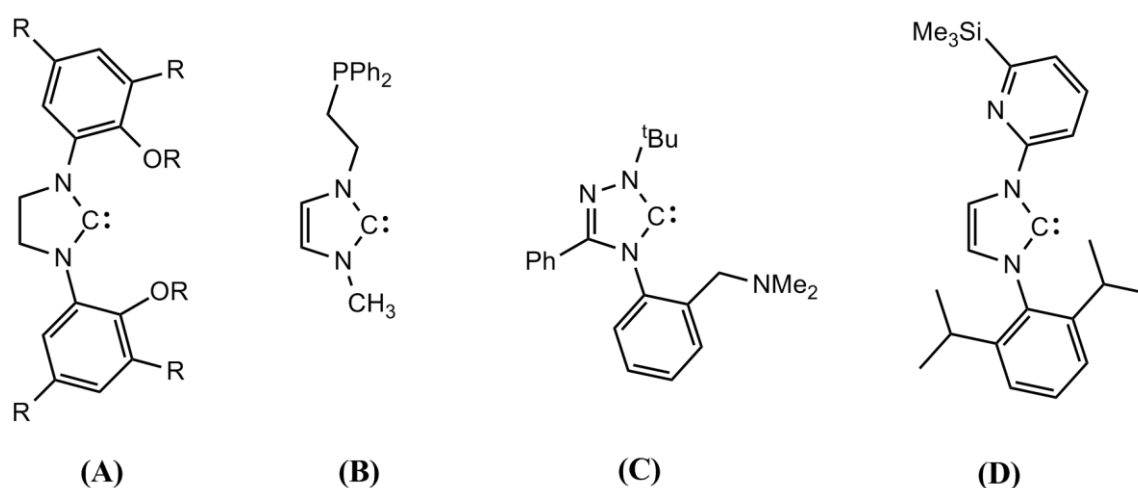


Figura 4. Algunos ejemplos de ligandos NHCs funcionalizados en los átomos de nitrógeno.

Por el contrario, NHCs de tipo imidazolin-2-ilideno funcionalizados sobre el doble enlace (posiciones 4 y 5 del heterociclo) son más escasos, aunque en la Figura 5 aparecen algunos ejemplos destacados, como los derivados quinona (A),^[17] piridina (B),^[18] con sustituyentes halógeno (C)^[19] o diamida (D).^[20]

^[13] Romain, C.; Fliedel, C.; Bellemin-Laponnaz, S.; Dagonne, S. *Organometallics* **2014**, 10.1021/om5004557.

^[14] Herrmann, W. A.; Köcher, C.; Gooben, L. J.; Artus, G. R. *J. Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1627.

^[15] Turek, J.; Panov, I.; Semler, M.; Stepnicka, P.; De Proft, F.; Padelkova, Z.; Ruzicka, Al. *Organometallics* **2014**, 33, 3108.

^[16] Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B.; Tooze, R. P. *Chem. Commun.* **2002**, 482.

^[17] Sanderson, M. D.; Kamplain, J. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16514.

^[18] Ullah, F.; Bajor, G.; Veszpremi, T.; Jones, P. G.; Heinicke, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 2697.

^[19] (a) Urban, S.; Tursky, M.; Frohlich, R.; Glorius, F. *Dalton Trans.* **2009**, 6934. (b) Cole, M. L.; Jones, C.; Junk, P. C. *New J. Chem.* **2002**, 262, 1296.

^[20] Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4551.

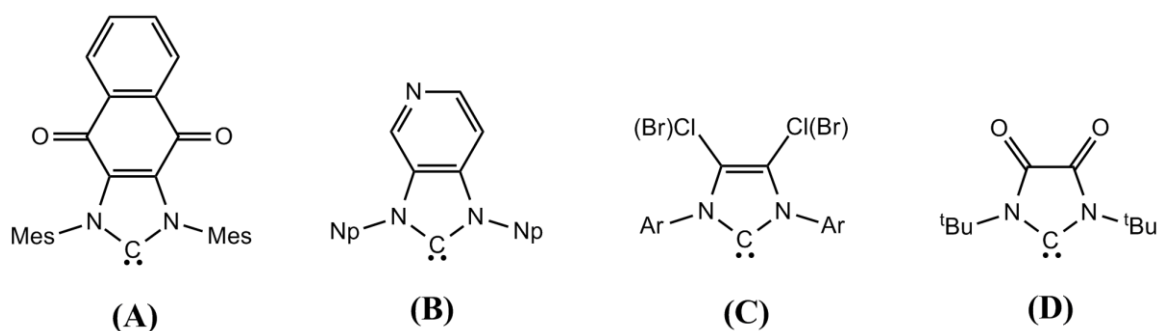


Figura 5. Algunos ejemplos de ligandos NHCs funcionalizados sobre las posiciones 4 y 5 del anillo.

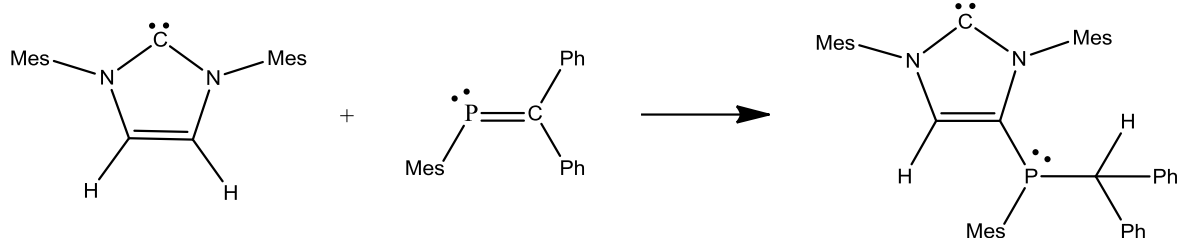
Se ha demostrado que los sustituyentes en el doble enlace carbono-carbono tienen una gran influencia en las propiedades electrónicas del centro carbeno. Esta circunstancia justifica los esfuerzos que actualmente se están dirigiendo hacia el diseño de estrategias sintéticas para la obtención de NHCs sustituidos en las posiciones 4 y 5, siendo así mismo el eje central del presente trabajo.

1.3. Carbenos N-heterocíclicos con sustituyentes fosfino en posiciones 4 y 5

1.3.1. Síntesis

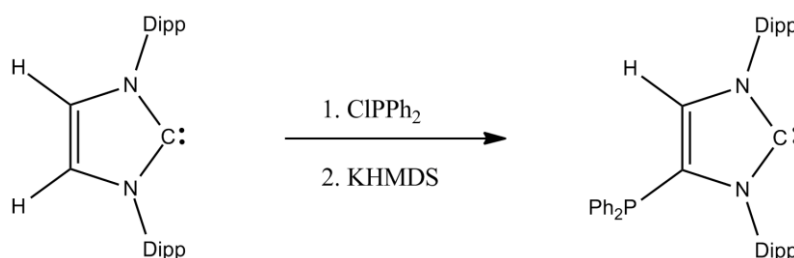
De especial interés por su relación con los resultados obtenidos en el presente trabajo son los carbenos que contienen un sustituyente de tipo fosfino en el carbono 4 del heterociclo. Hasta el comienzo del trabajo de nuestro grupo de investigación en esta línea sólo eran conocidos dos ejemplos en la bibliografía. El primero de ellos, se obtiene por reacción directa del carbeno precursor con un fosfaalqueno (Esquema 2),^[21] siendo el resultado de la inserción formal del mismo en un enlace C-H.

^[21] Bates, J. I.; Kennepohl, P.; Gates D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844.



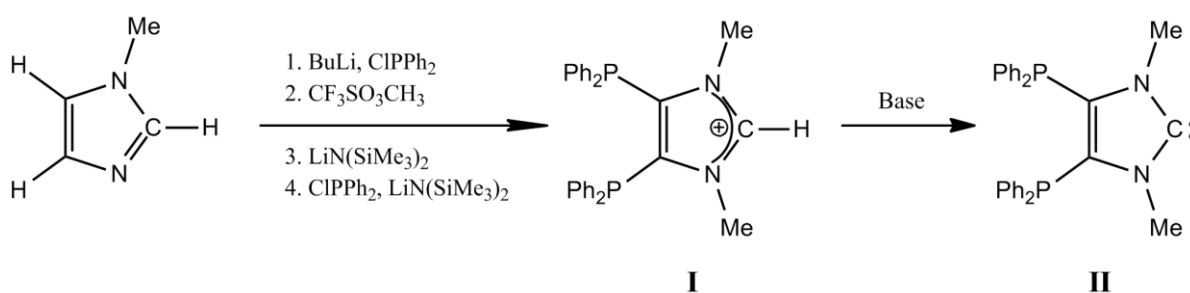
Esquema 2. Síntesis del primer ejemplo de NHC con un grupo fosfino en posición 4.

El segundo de ellos, fue preparado recientemente por el grupo de Bertrand^[22] e implica la reacción del carbeno con la clorofosfina y el posterior tratamiento con una base (Esquema 3).



Esquema 3. Síntesis del segundo ejemplo de NHC con un grupo fosfino en posición 4.

Muy recientemente, en nuestro grupo de investigación se han preparado sales de imidazolio doblemente funcionalizadas con grupos fosfino en las posiciones 4 y 5 del anillo heterocíclico, partiendo simplemente del 1-metilimidazol, mediante un proceso en varios pasos (Esquema 4).^[23]



Esquema 4. Formación del catión 4,5-difosfinoimidazolio **I** y su correspondiente NHC **II**.

^[22] Mendoza-Espinosa, D.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264.

^[23] Ruiz, J.; Mesa, A. F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4485.

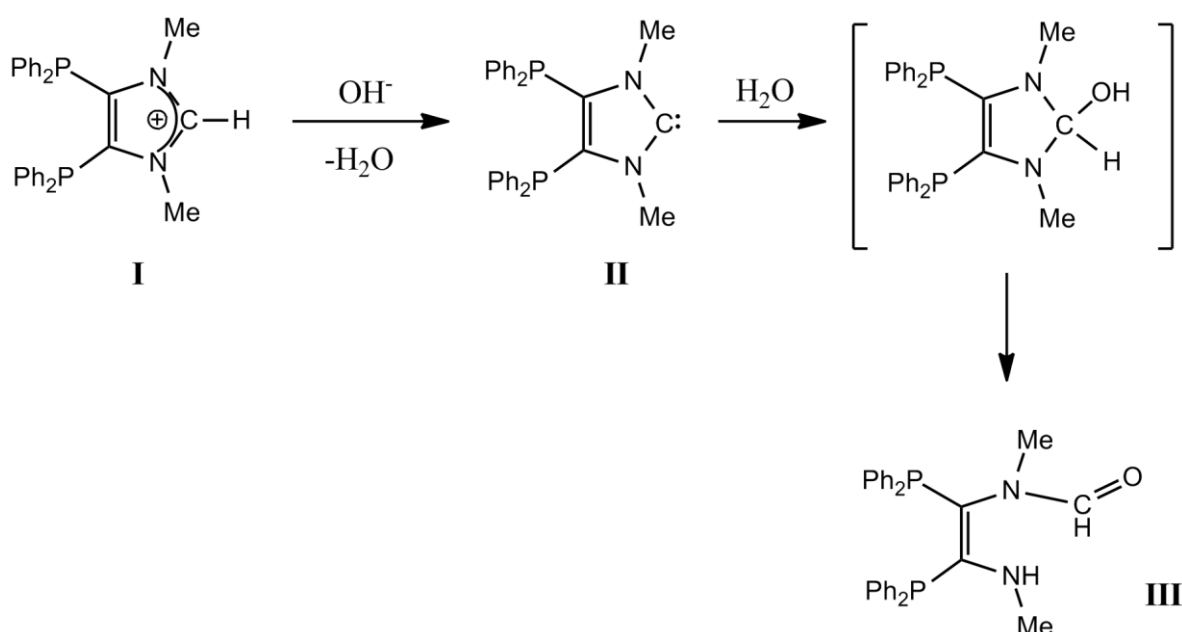
Naturalmente, la desprotonación con distintas bases lleva a la formación de los correspondientes carbenos N-heterocíclicos.

Este resultado ha dado pie al trabajo realizado en la presente Memoria, centrado en aislar la especie intermedia que contiene un grupo difenilfosfino y en estudiar su capacidad coordinativa.

A continuación, se resumen ciertos aspectos de la reactividad de la sal de imidazolio **I**(CF₃SO₃) y de la formación de complejos dimetálicos, por su estrecha relación con algunos de los resultados obtenidos en el presente trabajo.

1.3.2. Reactividad

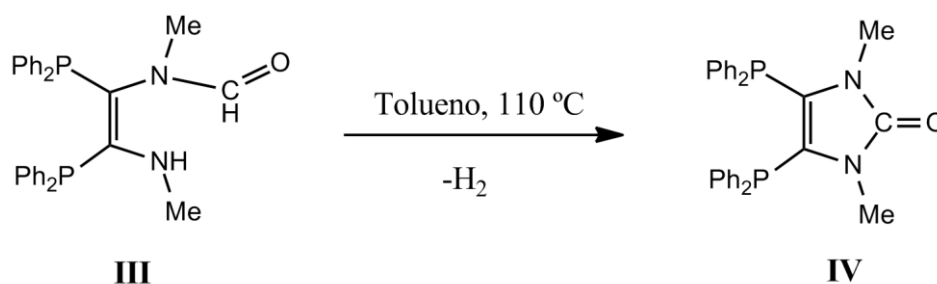
Como se ha comentado, el catión imidazolio **I** genera fácilmente el carbeno por desprotonación. Este es altamente inestable en presencia de humedad, pues con trazas de agua se produce la ruptura del ciclo imidazol obteniéndose el derivado amino/formamida **III** (Esquema 5).^[24]



Esquema 5. Desprotonación del catión imidazolio **I** e hidrólisis del NHC **II** para formar el derivado amino/formamida **III**.

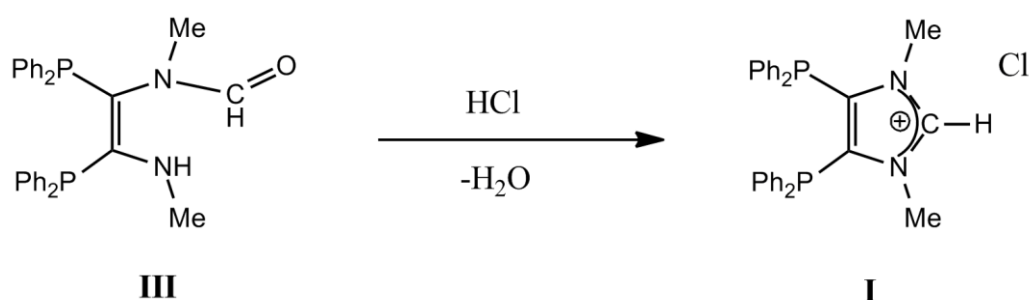
^[24] Ruiz, J.; Mesa, A. F. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 102.

Mediante calentamiento en tolueno a reflujo de esta última especie **III**, se produce un acoplamiento C-N deshidrogenativo que regenera el heterociclo, formándose la correspondiente 2-imidazolona **IV** (Esquema 6).^[24]



Esquema 6. Deshidrogenación de **III** para dar lugar a la 2-imidazolona **IV**.

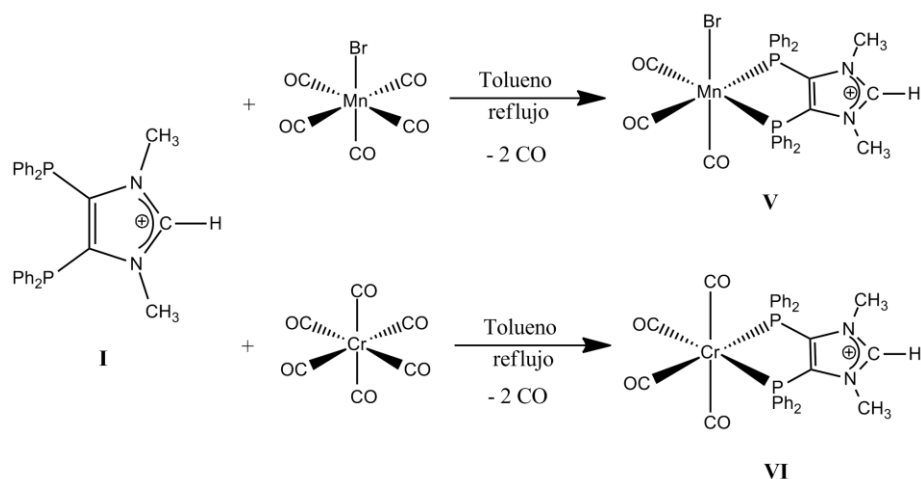
A partir del derivado amino/formamida **III** es posible también recuperar el catión imidazolio **I** de forma cuantitativa por tratamiento con diversos ácidos, lo que a su vez se convierte en un procedimiento de intercambio de anión de la sal de imidazolio (Esquema 7).^[24]



Esquema 7. Regeneración del catión imidazolio **I** a partir de la especie **III**.

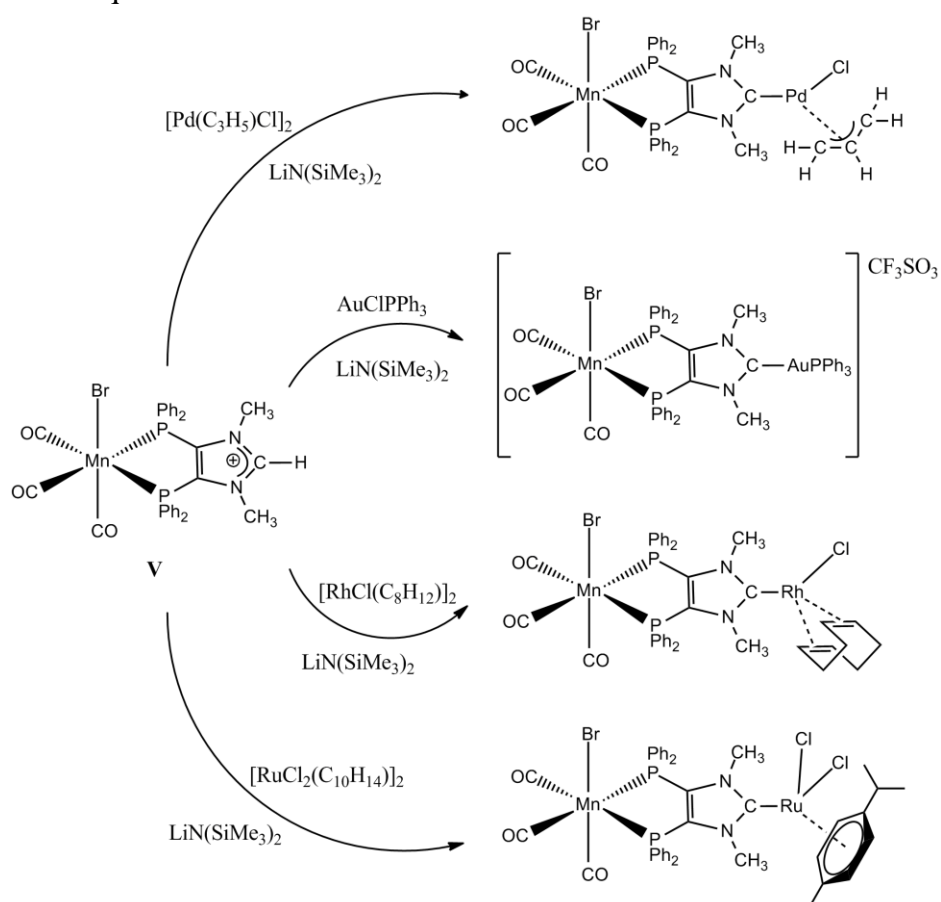
1.3.3. Formación de complejos metálicos

El catión imidazolio **I** es esencialmente una difosfina catiónica, y como tal puede coordinarse a distintos centros metálicos en forma quelato, como se aprecia en los ejemplos recogidos en el Esquema 8.^[23]



Esquema 8. Formación de complejos metálicos a partir del catión imidazolio I.

Un aspecto más sofisticado y que proporciona una gran importancia a estos ligandos mixtos es la formación de complejos heterodimetálicos, utilizando conjuntamente y de forma secuencial la capacidad coordinativa de la difosfina y del NHC generado tras la desprotonación de la correspondiente sal del catión imidazolio, tal y como se puede observar en el Esquema 9.^[23]



Esquema 9. Formación de complejos dimetálicos a partir del compuesto V.

1.4. Objetivos

En concordancia con la introducción bibliográfica resumida en los epígrafes precedentes, el presente trabajo de investigación se centra esencialmente en la consecución de dos objetivos:

1. Síntesis y caracterización de una sal de imidazolio que contiene un grupo difenilfosfino en posición 4, así como de su correspondiente carbeno.
2. Preparación de complejos metálicos con el nuevo ligando fosfina/imidazolio y con el ligando mixto fosfina/carbeno N-heterocíclico.

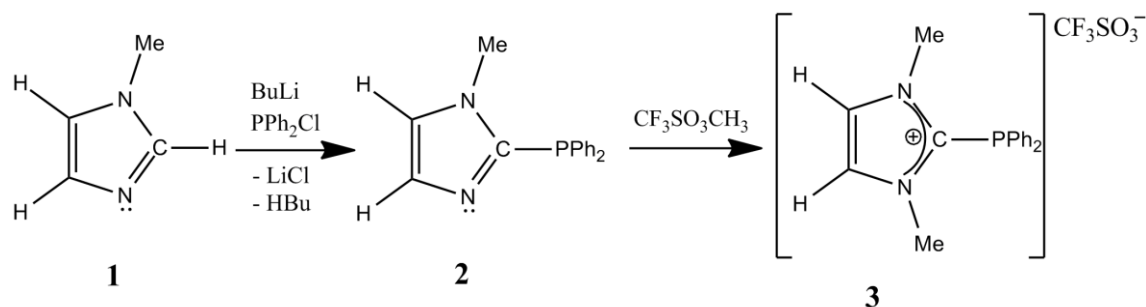
Los resultados obtenidos se resumen en los apartados que se describen a continuación.

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. Síntesis de una sal de imidazolio con un sustituyente fosfino

En este apartado, se describe la preparación de una sal de imidazolio funcionalizada con un grupo fosfino en la posición 4 del anillo heterocíclico, así como la generación de la especie desprotonada, el carbeno N-heterocíclico. Para la síntesis de este compuesto se utilizó como especie de partida el 1-metilimidazol.

Como se indica en el Esquema 10, en primer lugar se procede a funcionalizar la posición 2 del imidazol, siguiendo un procedimiento experimental descrito en la bibliografía.^[23,25] Para ello, se añade un equivalente de BuLi a una disolución del imidazol **1** en THF a baja temperatura (193 K) y se deja agitando durante una hora. De esta manera, se genera el correspondiente derivado litiado, que posteriormente, tras adicionar un equivalente de la clorodifenilfosfina, PPh₂Cl, a temperatura ambiente, se transforma en el imidazol **2** con un grupo difenilfosfino en la posición 2 del anillo. Esta especie obtenida muestra una señal en el espectro de ³¹P{¹H} RMN a -34.0 ppm (A en la Figura 6).



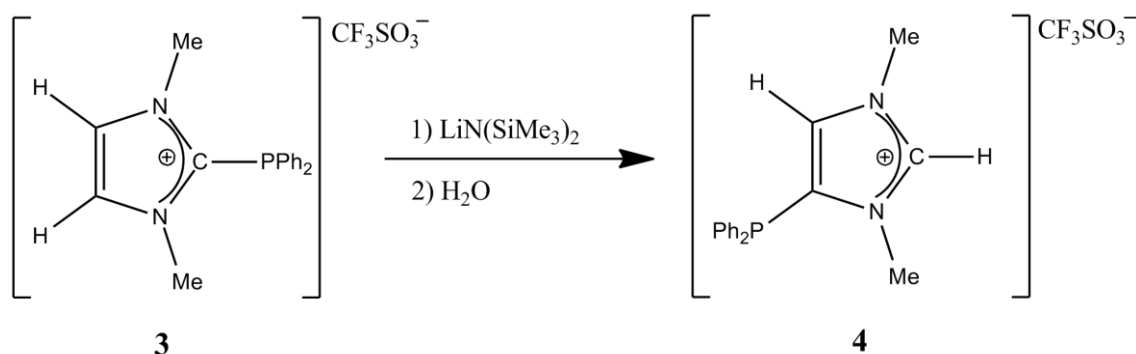
Esquema 10. Formación del catión 2-fosfinoimidazolio **3**.

A continuación, se adiciona un equivalente de CF₃SO₃CH₃ en CH₂Cl₂, lo que conduce a la metilación inmediata del átomo de nitrógeno N3 del heterociclo, generándose la especie **3**, el catión 2-fosfinoimidazolio.

^[25] Jalil, M. A.; Yamada, T.; Fujinami, S.; Honjo, T.; Nishikawa, H. *Polyhedron* **2001**, *20*, 627.

La señal de la especie **3** en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN aparece a -26.1 ppm (**B** en la Figura 6). Es decir, la metilación del nitrógeno N3 afecta considerablemente al entorno químico del átomo de fósforo, de ahí la subida del desplazamiento químico. Esta reacción es muy selectiva y únicamente se observan pequeñas trazas de la sal de fosfonio derivada de la metilación sobre el átomo de fósforo.

A partir del catión 2-fosfinoimidazolio **3**, se puede generar la especie **4**, el catión 4-fosfinoimidazolio (Esquema 11), de forma rápida, mediante la adición de un equivalente de $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF, donde la disolución inicialmente incolora adquiere una tonalidad anaranjada. El amiduro es capaz de eliminar el hidrógeno de la posición 4, que posee cierta acidez, produciéndose la migración del grupo fosfino situado en la posición 2. Después de eliminar el disolvente a sequedad y lavar el residuo con hexano y tratar con una mezcla de CH_2Cl_2 y agua, se obtiene un sólido de color amarillo pálido, correspondiente a la sal **[4](CF₃SO₃)**.



Esquema 11. Formación del catión 4-fosfinoimidazolio **4**.

Esta especie **4** presenta en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN un singulete a -34.2 ppm (**C** en la Figura 6). Además se puede observar la presencia de una pequeña impureza a -30.4 ppm correspondiente a la especie disustituida con un grupo difenilfosfino en las posiciones 4 y 5 del anillo heterocíclico, tal y como aparece descrito en trabajos precedentes de nuestro grupo de investigación.^[23]

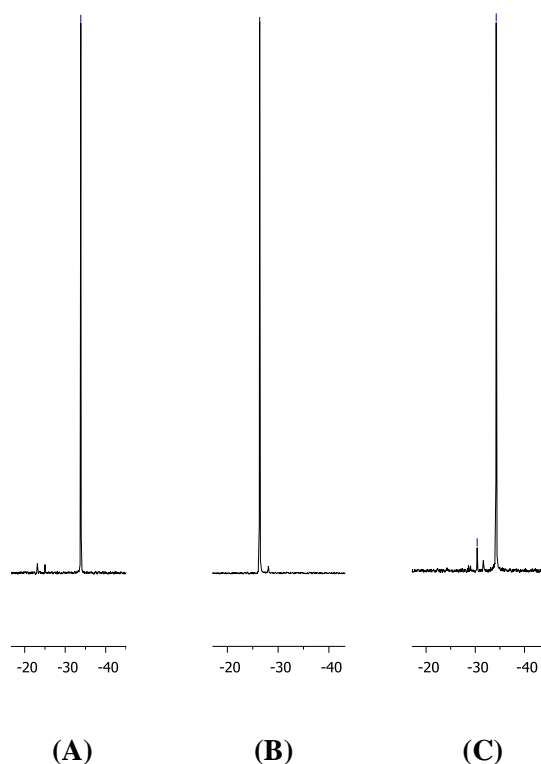


Figura 6. Evolución del $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (tolueno con capilar D_2O) en cada paso de la reacción de formación de **4**.

Los datos espectroscópicos de **4**, junto con los de sus precursores ya descritos aparecen recogidos en la Tabla 1.

En la Figura 7 aparece representado el espectro de ^1H RMN donde se observa la desaparición de uno de los hidrógenos vinílicos (posición 4), que mostraba una señal a 7.78 ppm en la especie **3** y que ahora muestra una señal mucho más apantallada, a 6.58 ppm (posición 5). Por otra parte, hay que destacar el alto desapantallamiento que sufre el hidrógeno en posición 2 (9.24 ppm) con respecto al que presenta dicho átomo en el imidazol de partida **1** (7.31 ppm), lo que refleja su destacada acidez. La no equivalencia de los dos grupos metilos se confirma con la aparición de dos señales singuletes a 3.86 y 3.74 ppm.

Tabla 1. Datos espectroscópicos de los compuestos **1**, **2**, **3** y **4**.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ , ppm) ^a	^1H RMN (δ , ppm) ^b	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ , ppm) ^b
1		7.31 (s, 1H, NCHN), 6.91 (s, 1H, =CH), 6.83 (s, 1H, =CH), 3.54 (s, 3H, NCH ₃)	138.8 (s, NCN), 129.2 (s, =CH), 120.2 (s, =CH), 33.1 (s, NCH ₃)
2	-34.0		
3	-26.1	7.78 (s, 2H, =CH), 7.52 (m, 10H, C ₆ H ₅), 3.71 (s, 6H, NCH ₃)	143.2 (d, $^1J_{\text{C-P}} = 52.8$ Hz, NCN), 133.1-130.0 (s, C ₆ H ₅), 127.0 (s, 2C, =CH), 37.6 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 6.7$ Hz, NCH ₃)
4	-34.2	9.24 (s, 1H, NCHN), 7.52 (m, 10H, C ₆ H ₅), 6.58 (s, 1H, =CH), 3.86 (s, 3H, NCH ₃), 3.74 (s, 3H, NCH ₃).	140.7 (s, NCN), 135.7 (s, =C{PPh ₂ }), 133.7-123.7 (s, C ₆ H ₅), 129.5 (s, =CH), 36.3 (s, NCH ₃), 35.0 (d, $^3J_{\text{C-P}} = 9.6$ Hz, NCH ₃).

^aCH₂Cl₂ con capilar de D₂O. ^bCD₂Cl₂.

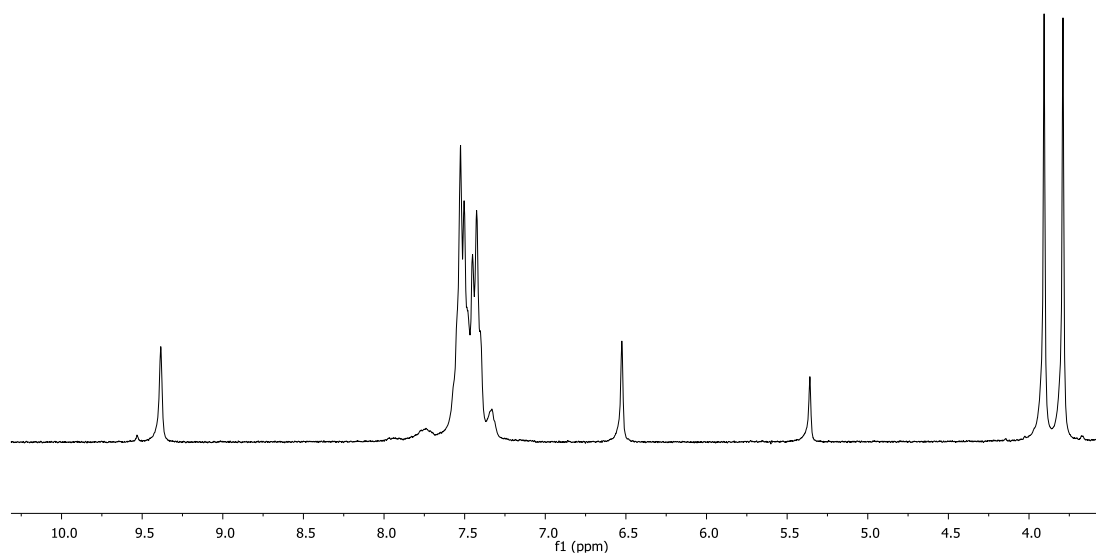


Figura 7. Espectro de ^1H RMN en CD₂Cl₂ de **4**.

En la Figura 8 aparece representado el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN donde se observa una ligera variación en el desplazamiento químico del carbono 2 al pasar del derivado 2-fosfinoimidazolio, especie **3** (143.2 ppm) a la especie final, el 4-fosfinoimidazolio **4** (140.7 ppm) es decir, el sustituyente en las posiciones 4 y 5 (H o PPh_2) afecta muy poco al entorno químico del carbono 2. Las señales de los carbonos C4 y C5 muestran dos tónicas muy distintas: cuando los sustituyentes son hidrógenos (compuesto **3**) la señal aparece a 127.0 ppm y cuando tenemos la situación mixta (compuesto **4**) la señal del átomo de carbono 4 que presenta un grupo fosfino aparece a 135.7 ppm y en cambio, el átomo de carbono 5 que tiene un hidrógeno enlazado a él, presenta una menor variación en el desplazamiento químico, apreciándose un singlete a 129.5 ppm. Se puede destacar también que el grupo metilo unido al N3 aparece como un doblete a 35.0 ppm por acoplamiento con el fósforo, mientras que el unido al N1, más alejado del grupo difenilfosfino, aparece como un singlete a 36.3 ppm.

Finalmente, mediante un experimento HSQC (Correlación C-H) se puede determinar que la señal doblete del metilo unido al N3 en el ^{13}C RMN se corresponde con la señal más apantallada de los metilos en el ^1H RMN.

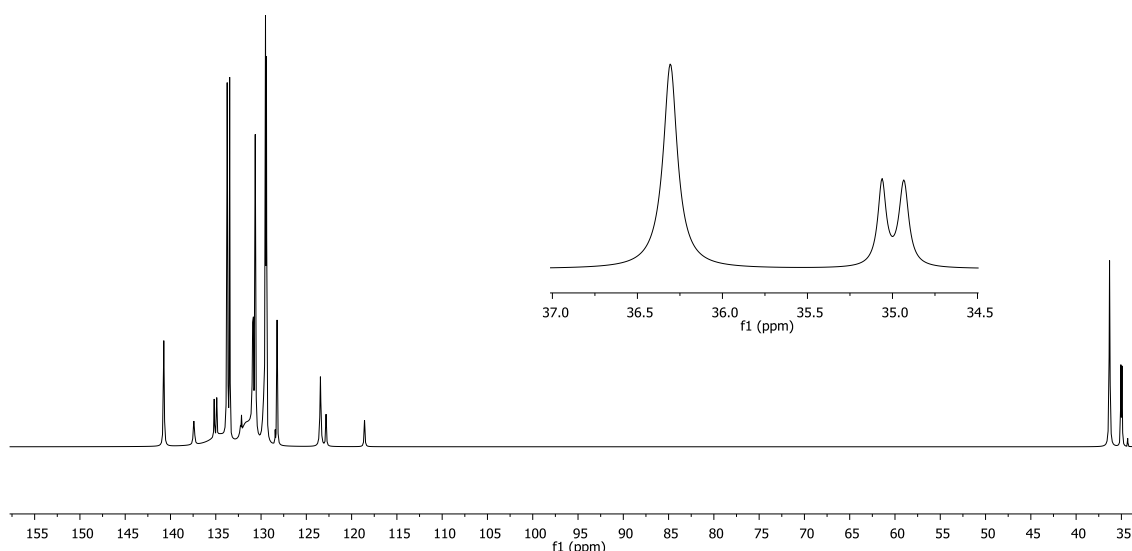
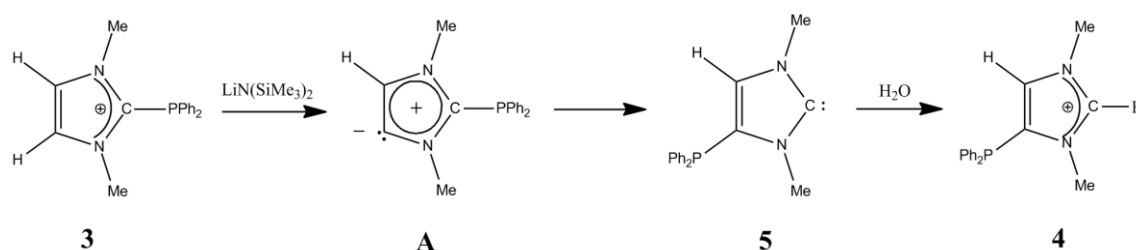


Figura 8. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 de **4**.

En el Esquema 12, se muestra el mecanismo propuesto para la formación del catión 4-fosfinoimidazolio **4**, que está en consonancia con los resultados descritos por nuestro grupo de investigación relativo a la funcionalización de carbenos N-heterocíclicos sobre el doble enlace del heterociclo.^[23] En primer lugar, la desprotonación de la especie **3** genera un carbeno mesoiónico (carbeno “anormal”) **A**, que se transforma por migración del grupo fosfino en la forma “normal” del carbeno **5**, el cual es termodinámicamente más estable. Finalmente, en presencia de agua se produce la protonación para dar lugar al catión 4-fosfinoimidazolio **4**.



Esquema 12. Mecanismo propuesto para la formación del catión 4-fosfinoimidazolio **4**.

Debido a su elevada facilidad de protonación, el carbeno **5** no se observa en el medio de reacción. Sin embargo, como era de esperar, la reacción de desprotonación del producto aislado [**4**](CF₃SO₃) con LiN(SiMe₃)₂ genera dicho carbeno, que ha sido completamente caracterizado en disolución, mediante preparación *in situ* en el propio tubo de RMN. En la Tabla 2 se indican los datos espectroscópicos de este compuesto.

Tabla 2. Datos espectroscópicos del carbeno libre **5**.

Compuesto	³¹ P{ ¹ H} RMN (δ, ppm) ^a	¹ H RMN (δ, ppm) ^a	¹³ C{ ¹ H} RMN (δ, ppm) ^a
5	-34.4	7.30 (m, 10H, C ₆ H ₅), 6.00 (s, 1H, =CH), 3.70 (s, 3H, NCH ₃), 3.37 (s, 3H, NCH ₃)	203.7 (s, NCN), 135.5 (s, =C{PPh ₂ }), 133.3-124.7 (s, C ₆ H ₅), 128.00 (s, =CH), 36.5 (s, NCH ₃), 35.7 (d, ³ J _{C-P} = 8.7 Hz, NCH ₃)

^aC₆D₆.

De estos datos espectroscópicos, hay que destacar la pequeña variación que sufre el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN donde la señal de PPh_2 del carbeno N-heterocíclico **5** baja solamente 0.4 ppm con respecto a su forma protonada **4**.

En la Figura 9 aparece representado el espectro de ^1H RMN donde se aprecia la desaparición de la señal a 9.24 ppm, correspondiente al hidrógeno en la posición 2. Los hidrógenos aromáticos varían ligeramente (0.2 ppm) y el hidrógeno vinílico de la posición 5 desciende 0.6 ppm. En cuanto a los grupos NCH_3 , los desplazamientos químicos también experimentan un descenso, siendo más notable en el caso del metilo próximo al grupo fosfino, aproximadamente 0.4 ppm.

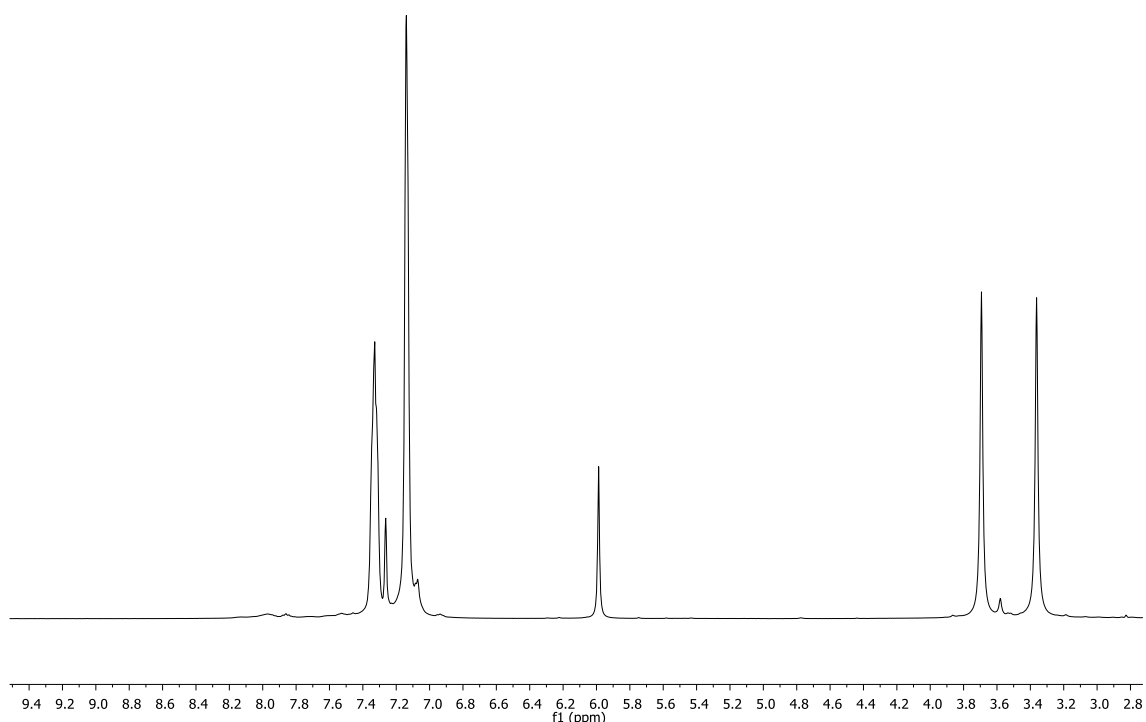
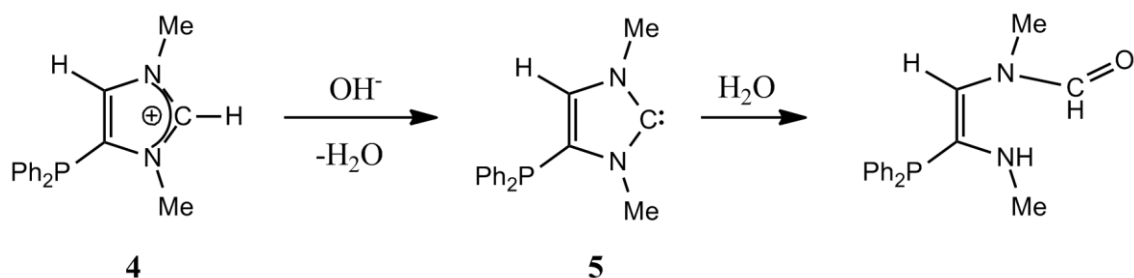


Figura 9. Espectro de ^1H RMN en C_6D_6 de la especie **5**.

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, se observa como señal más destacada el átomo del carbono carbeno, que aparece a 203.7 ppm, en la zona de campos bajos característica de NHCs de tipo imidazolin-2-ilideno. Al igual que en el compuesto **4**, se observa que el metilo unido al N3 aparece como un doblete a 35.7 ppm, mientras que el unido al N1 aparece como un singulete a 36.5 ppm.

Resulta interesante hacer notar que cuando se intenta generar el NHC **5** por tratamiento de **[4](CF₃SO₃)** con KOH que contiene restos de humedad se produce el derivado amino/formamida, producto de la hidrólisis del carbeno (Esquema 13), de forma similar a lo comentado en el apartado 1.3.2 para el catión 4,5-difosfinoimidazolio.



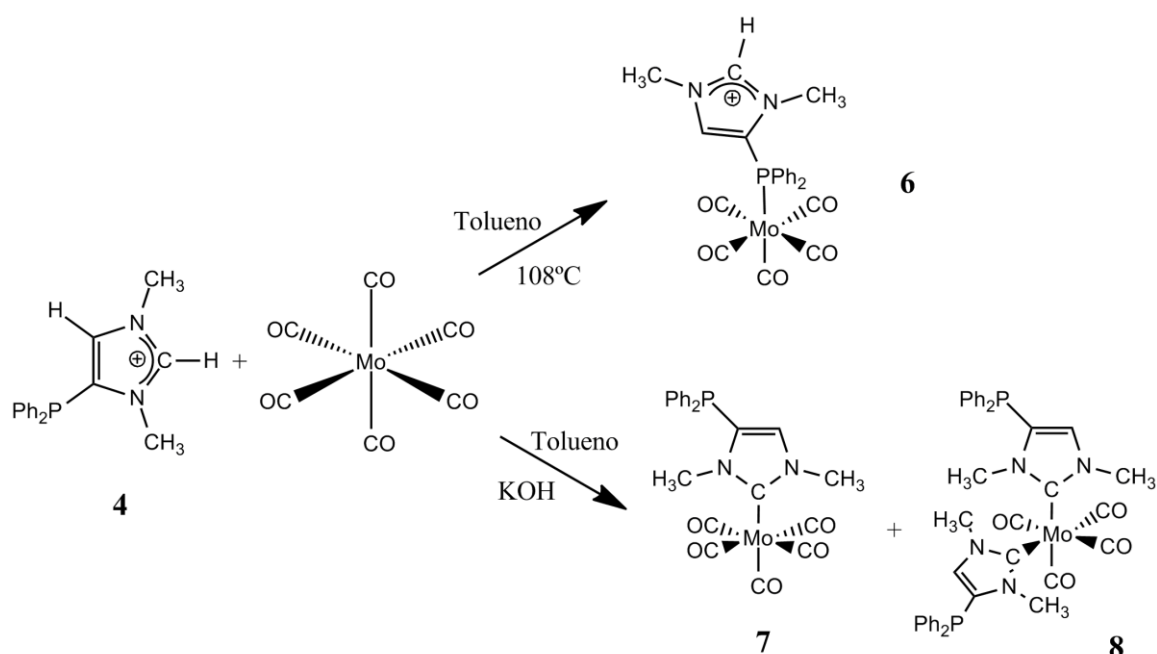
Esquema 13. Desprotonación del catión imidazolio **4** e hidrólisis del NHC **5** para formar el derivado amino/formamida.

La reacción no es selectiva con lo que el derivado amino/formamida no ha podido ser aislado como especie pura. Sin embargo, la generación de este compuesto resulta muy probable a la vista del espectro IR (tolueno) donde aparece una banda $\nu(\text{CO})$ correspondiente al grupo formamida a 1674 cm^{-1} . Por otra parte, en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN aparece una señal singulete a 0.36 ppm . Ambos valores son muy próximos a los descritos anteriormente por nuestro grupo de investigación para el caso del compuesto disustituido en **4** y **5** con grupos difenilfosfino (Compuesto **III** en Esquema 5),^[24] en cuyo espectro de IR (tolueno) aparece una banda a 1673 cm^{-1} , mientras que en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa una señal centrada en -4.0 ppm (sistema AB).

2.2. Síntesis de complejos metálicos a partir del ligando 4-fosfinoimidazolio 4

La sal de imidazolio **[4](CF₃SO₃)** contiene un claro ejemplo de fosfina catiónica, por lo tanto se puede evaluar su capacidad coordinativa frente a distintos complejos metálicos.

Este ligando posee dos puntos capaces de coordinarse, tal y como aparece representado en el Esquema 14, por el grupo fosfino y, una vez desprotonado, por el carbono del carbeno. Se escogió como punto de partida el complejo carbonílico $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ cuya reactividad de forma independiente con fosfinas^[26] y NHCs^[27] está bien establecida, además de permitir un fácil seguimiento de las reacciones de sustitución mediante espectroscopia infrarroja en disolución.



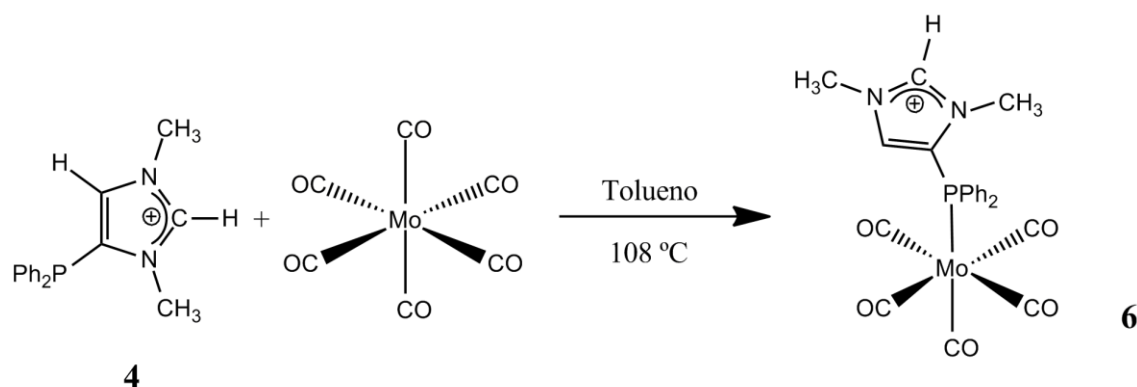
Esquema 14. Reacciones de sustitución de CO en $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ con el ligando **4** y su derivado NHC **5**.

2.2.1. Reacción de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ con el catión 4-fosfinoimidazolio **4**

La reacción del catión 4-fosfinoimidazolio **4** con un equivalente del $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ en tolueno se realiza casi a reflujo, 108°C . La reacción suele tardar entre 6 y 8 h y se genera selectivamente el complejo pentacarbonyl cationico **6** (Esquema 15), observándose de forma muy minoritaria la presencia de pequeñas impurezas.

^[26] (a) Ghao, Y.-C.; Shi, Q.-Z.; Kershner, D. L.; Basolo, F. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 188. (b) Cotton, F. A.; Darensbourg, D. J.; Ilsley, W. H. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 578.

^[27] (a) Majhi, P. K.; Sauerbrey, S.; Schnakenburg, G.; Arduengo, A. J.; Streubel, R. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 10408. (b) Karthik, V.; Bhat, I. A.; Anantharaman, G. *Organometallics* **2013**, 32, 7006. (c) Öfele, K. et al. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177.



Esquema 15. Formación de **6** por coordinación de **4** a través del grupo fosfino.

Esta reacción se sigue mediante espectroscopia infrarroja, analizando la zona donde aparecen las absorciones debidas a los modos de vibración de tensión activos en IR de los ligandos carbonilo $\nu(\text{CO})$, permitiéndonos observar si la reacción ha concluido.

Los datos espectroscópicos del compuesto **6** aparecen reflejados en la Tabla siguiente.

Tabla 3. Datos espectroscópicos seleccionados para el compuesto **6**

Compuesto	IR ^a / $\nu(\text{CO})$ en cm^{-1}	³¹ P{ ¹ H} RMN (δ , ppm) ^b	¹ H RMN (δ , ppm) ^b	¹³ C{ ¹ H} RMN (δ , ppm) ^b
6	2076 (m), 1951 (mf)	21.88	9.37 (s, 1H, NCHN), 7.60 (s, 10H, C ₆ H ₅), 7.32 (s, 1H, =CH), 4.03 (s, 3H, NCH ₃), 3.54 (s, 3H, NCH ₃).	208.4 (d, ² J _{C-P} = 25.5 Hz, CO, <i>trans</i>), 204.8 (d, ² J _{C-P} = 8.6 Hz, CO, <i>cis</i>), 143.2 (s, NCN), 134.2-128.5 (s, C ₆ H ₅), 130.9 (s, =CH), 36.8 (s, NCH ₃), 36.7 (s, NCH ₃).

^atolueno. ^bCD₂Cl₂.

El espectro de infrarrojo del complejo catiónico **6** consta de dos bandas $\nu(\text{CO})$ (2076 (m) y 1951 (mf) en tolueno, Figura 10, y 2078 (m) y 1952 (mf) en CH_2Cl_2), con un formato típico de complejos pentacarbonílicos de $\text{Mo}(0)$ con ligandos fosfina.^[26] Las frecuencias observadas son relativamente altas comparadas con las bandas correspondientes en derivados con fosfinas arílicas neutras (por ejemplo, el complejo $[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)]$ presenta dos bandas $\nu(\text{CO})$ en CH_2Cl_2 a 2073 y 1945 cm^{-1}), lo que parece indicar un carácter sólo moderadamente dador de esta fosfina debido a su naturaleza catiónica.

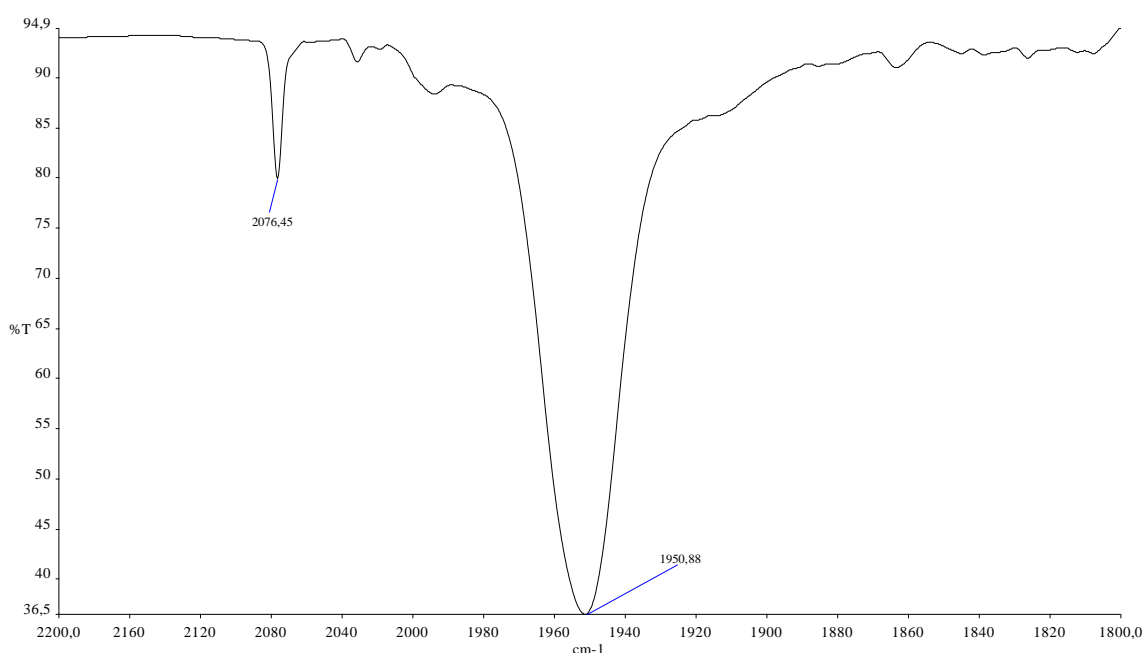


Figura 10. Espectro de IR en tolueno de **6**.

El desplazamiento químico del átomo de fósforo en el espectro $^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN varía notablemente con respecto al ligando inicial. La señal aparece ahora a campos mucho más bajos, un singulete a 21.88 ppm. Esta subida tan considerable en el desplazamiento químico se debe a una modificación del entorno químico del átomo de fósforo por la interacción con el centro metálico.

En la Figura 11 aparece representado el espectro de ^1H RMN donde se observa la señal del hidrógeno unido al carbono 2 del heterociclo a desplazamientos químicos muy altos, 9.37 ppm. Además, el hidrógeno vinílico (7.32 ppm) aparece a campos más

bajos con respecto al ligando de partida (6.58 ppm). La coordinación al centro metálico hace que esta señal aparezca más desapantallada. De nuevo aparecen dos señales de metilos (4.03 y 3.54 ppm) mostrando su inequivalencia química.

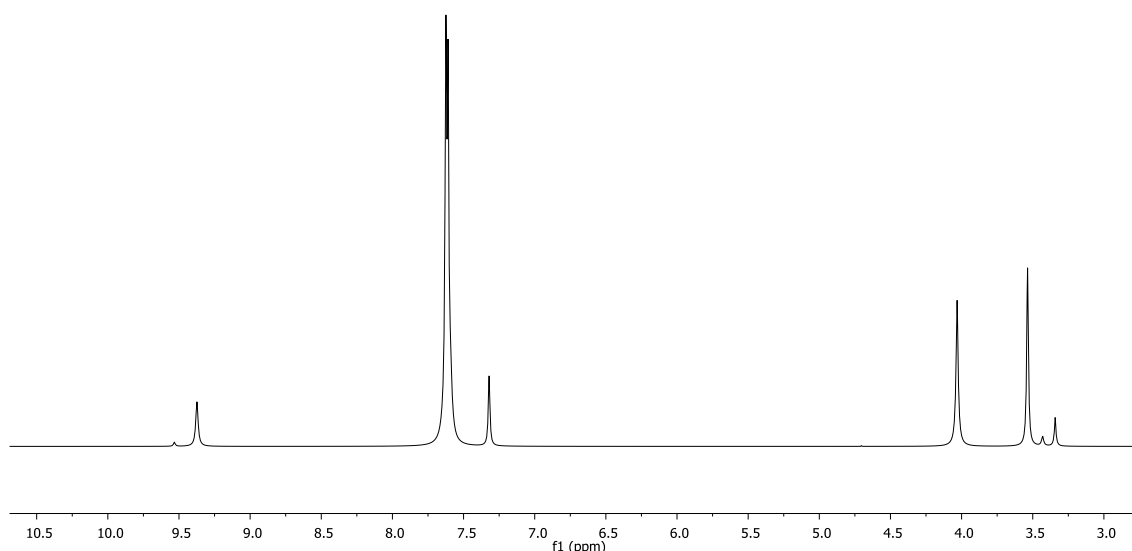


Figura 11. Espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 de la especie **6**.

Por último, en el $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figura 12) se observan a campos muy bajos las señales de los carbonilos fácilmente diferenciables por su intensidad. A 208.4 ppm aparece el carbonilo que se encuentra en *trans* con respecto al ligando 4-fosfinoimidazolio y a 204.8 la señal correspondiente a los cuatro carbonilos en *cis*. Además, la constante de acoplamiento $^2\text{J}_{\text{C-P}}(\textit{trans}) = 25.5$ Hz es mayor que la $^2\text{J}_{\text{C-P}}(\textit{cis}) = 8.6$ Hz. Estos valores están en concordancia con los antecedentes bibliográficos^[28] para compuestos similares. Sirva de ejemplo el compuesto $[\text{Mo}(\text{CO})_5\{\text{PPh}_2\text{CS}_2\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_3\}]$ que presenta una $^2\text{J}_{\text{C-P}}(\textit{trans}) = 25.5$ Hz y una $^2\text{J}_{\text{C-P}}(\textit{cis}) = 8.4$ Hz. Además, hay que destacar la señal que aparece a 143.2 ppm correspondiente al átomo de carbono 2. Por último, los dos singletes correspondientes a los carbonos de los metilos aparecen a 36.8 y 36.7 ppm, sin observarse en este caso acoplamiento con fósforo en ninguno de ellos.

^[28] Geagea, R.; Ladeira, S.; Mazières, S.; Destarac, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3718.

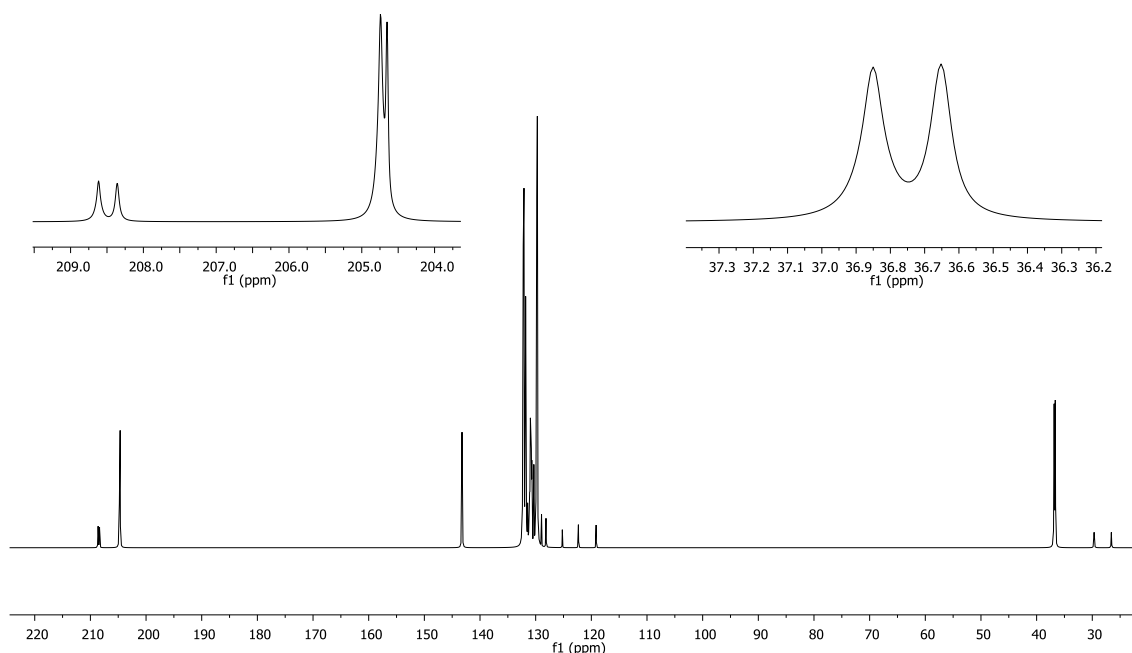


Figura 12. Espectro de ^{13}C RMN en CD_2Cl_2 de la especie **6**.

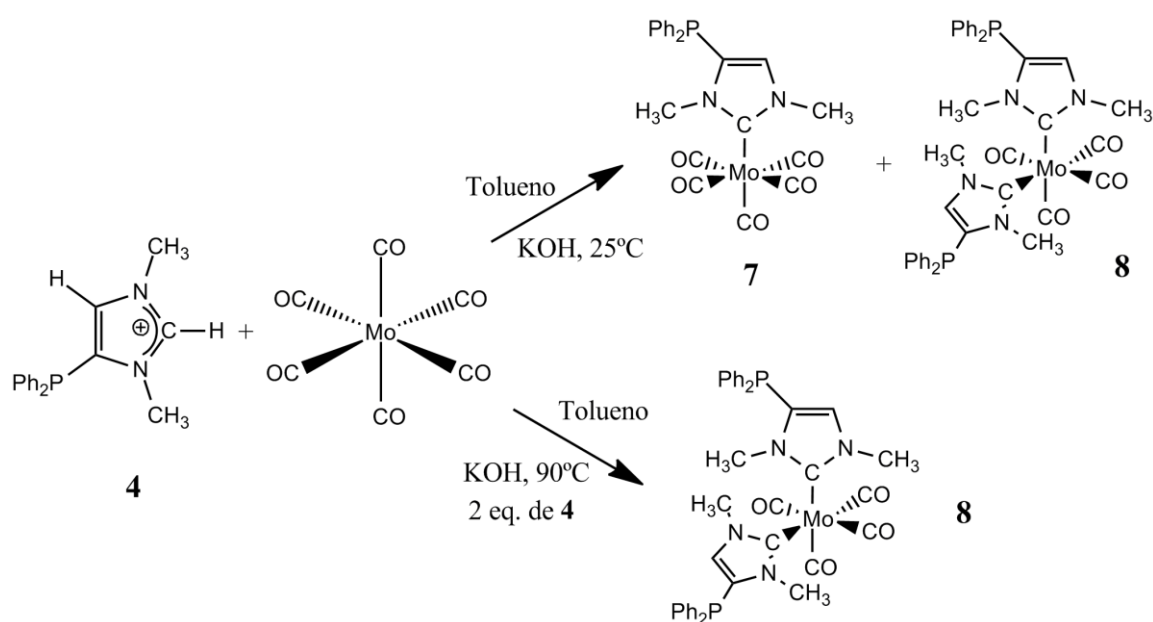
2.2.2. Reacción de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ con el NHC **5**

La reacción en tolueno de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ con un equivalente del ligando 4-fosfinoimidazolio **4** en presencia de KOH en exceso da lugar a la formación del compuesto pentacarbonílico de molibdeno **7**, obtenido por la sustitución de un ligando CO por el carbeno NHC **5** generado *in situ* (Esquema 16).

Esta reacción no es selectiva, ya que con el paso del tiempo, antes de consumirse el ligando, el compuesto **7** acaba evolucionando hacia el complejo tetracarbonílico de molibdeno **8**, que parece ser el producto termodinámicamente más estable. Por esta razón, para minimizar la formación de **8** se realiza a temperatura ambiente y agitando. La reacción tarda aproximadamente 24 h.

La purificación del compuesto pentacarbonílico **7** se lleva a cabo mediante una extracción en hexano frío, disolvente en el que es mucho más soluble que el complejo tetracarbonílico **8**.

Para obtener selectivamente el compuesto tetracarbonílico **8** de manera rápida, esta reacción se realiza directamente mediante calentamiento (90°C). Para ello hacen falta dos equivalentes del ligando monosustituido con respecto al $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ en presencia de un exceso de KOH. Esta reacción concluye en aproximadamente 45 min. Es importante mantener controlada la temperatura de reacción de cara a evitar posibles descomposiciones y la formación de productos secundarios no deseados.



Esquema 16. Obtención de los complejos **7** y **8** por reacción de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ con el NHC **5** generado *in situ*.

Por otro lado, es también crucial utilizar KOH estrictamente seco para evitar la hidrólisis del NHC **5**, que lo desactiva formando el derivado acíclico amino/formamida (Esquema 13), tal y como se comentó al final del apartado 2.1.

La formación de las especies **7** y **8** se sigue mediante espectroscopia infrarroja, analizando la zona donde aparecen las absorciones debidas a los modos de vibración de tensión activos en IR de los ligandos carbonilo $\nu(\text{CO})$, permitiéndonos observar si la reacción ha concluido (Tabla 4).

Tabla 4. Datos de espectroscopia IR para los compuestos **7** y **8**.

Compuesto	$\nu(\text{CO})$ en cm^{-1}
7 ^a	2063 (m), 1932 (mf)
8 ^b	1992 (m), 1874 (h), 1863 (f), 1842 (f)

^ahexano. ^bTHF.

Un ejemplo de complejo con ligando NHC coordinado y que nos permite comparar con los datos experimentales obtenidos por nosotros sería el pentacarbonil(1,3-dimetilimidazolin-2-ilideno)molibdeno(0)^[27b] que, en hexano, da unas bandas $\nu(\text{CO})$ a 2064 y 2030 cm^{-1} , es decir, muy similares al complejo **7** (Figura 13). Hay que destacar a su vez que las bandas $\nu(\text{CO})$ de **7** (2063 y 1932 cm^{-1}) son notablemente más bajas en frecuencia que las del complejo **6** (2076 y 1951 cm^{-1}), que contenía el ligando 4-fosfinoimidazolio **4**. Este dato refleja el mayor carácter dador del carbeno **5** comparado con la fosfina **4**.

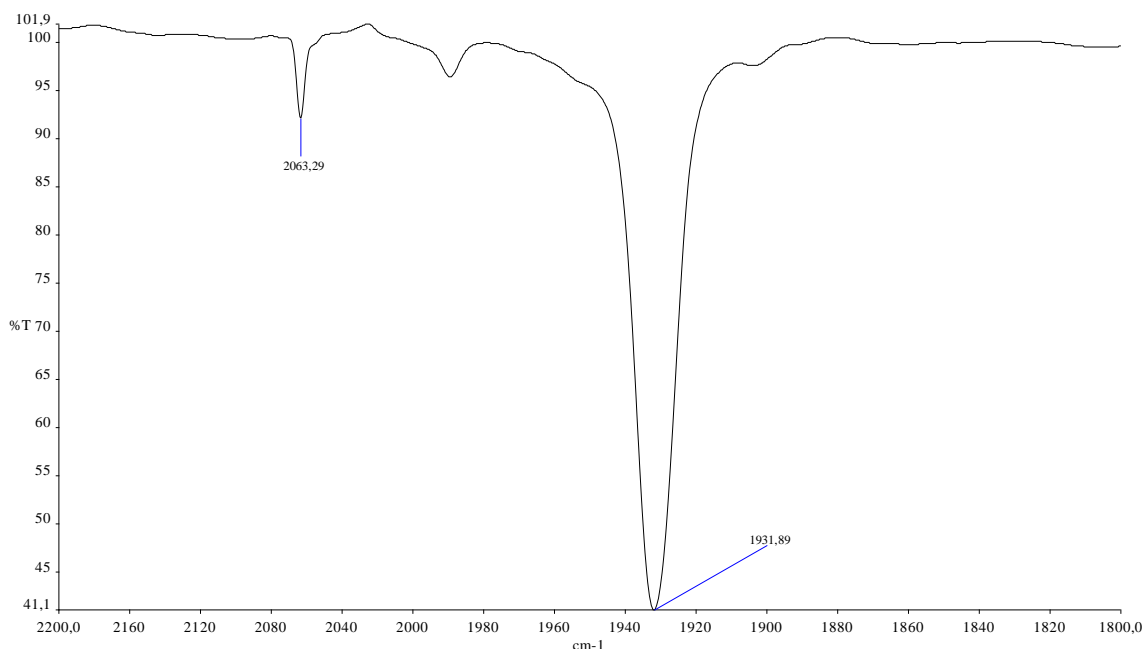


Figura 13. Espectro de IR en hexano de **7**.

Por otro lado, el espectro de IR de **8** (Figura 14) presenta un formato de bandas muy característico de complejos tetracarbonílicos de Mo(0). Un ejemplo podría ser el

cis-[Mo(CO)₄{CN(Me)CH₂CH₂NMe}₂]^[29] que en THF presenta unas bandas muy parecidas a las observadas en el compuesto **8** (1994, 1868, 1863 y 1838 cm⁻¹).

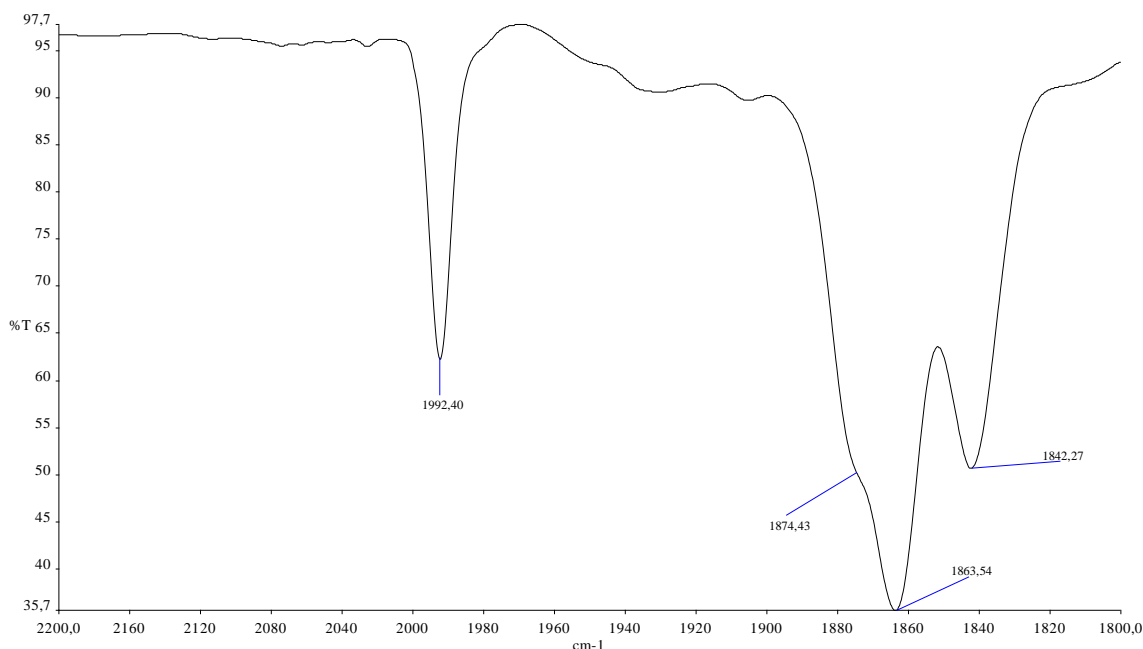


Figura 14. Espectro de IR en THF de **8**.

En la Tabla 5 aparecen reflejados los datos de RMN de los compuestos **7** y **8**.

En ambos casos, el desplazamiento químico del átomo de fósforo en el espectro de ³¹P{¹H} RMN varía muy poco con respecto a la sal de imidazolio **4** precursora y al carbeno **5**. Así, la señal de fósforo aparece ahora a campos un poco más bajos (-33.41 ppm para el caso del complejo **7** y -33.62 ppm en el caso del complejo **8**).

En los espectros de ¹H RMN se observa la desaparición del hidrógeno del carbono 2, lo que nos indica la coordinación al centro metálico por el carbono del carbeno. En ambos casos, el hidrógeno vinílico aparece en torno a 6.3 ppm, es decir a frecuencias intermedias entre el NHC **5** (6.00 ppm) y la sal de imidazolio **4** (6.58 ppm).

^[29] Lappert, M. F.; Pye, Peter L.; McLaughlin, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 13, 1272.

En cuanto a los metilos, aparecen dos señales singlete para los dos complejos. Estas señales se pueden apreciar también en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, donde se observa un singlete a 39.8 ppm para el compuesto **7** y a 39.1 ppm para el compuesto **8** y un doblete a 38.3 y 37.3, respectivamente, con una $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ muy similar, próxima a 12 Hz. Además, aparecen claramente los carbonilos a campos muy bajos: 212.0 y 206.7 para el **7** y 220.4 y 211.4 para el **8** y la señal correspondiente al átomo del carbono carbeno a 192.3 y 199.9, respectivamente.

Tabla 5. Datos de RMN seleccionados de los compuestos **7** y **8**.

Compuesto	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ , ppm) ^a	^1H RMN (δ , ppm) ^a	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ , ppm) ^a
7	-33.41	7.40-7.30 (m, 10H, C ₆ H ₅), 6.39 (s, 1H, =CH), 3.82 (s, 3H, NCH ₃), 3.81 (s, 3H, NCH ₃)	212.0 (s, CO), 206.7 (s, CO), 192.3 (s, NCN), 133.0-128.1 (s, C ₆ H ₅), 129.8 (s, =CH), 39.8 (s, NCH ₃), 38.3 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ = 12.5 Hz, NCH ₃).
8	-33.62	7.50-7.30 (m, 20H, C ₆ H ₅), 6.30 (s, 2H, =CH), 3.60 (s, 6H, NCH ₃), 3.50 (s, 6H, NCH ₃).	220.4 (s, CO), 211.4 (s, CO), 199.9 (s, NCN), 134.1-126.3 (s, C ₆ H ₅), 129.1 (s, =CH), 39.1 (s, NCH ₃), 37.3 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}}$ = 12.0 Hz, NCH ₃).

^aCD₂Cl₂.

En la Figura 15, se muestra el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN para el complejo pentacarbonílico **7**.

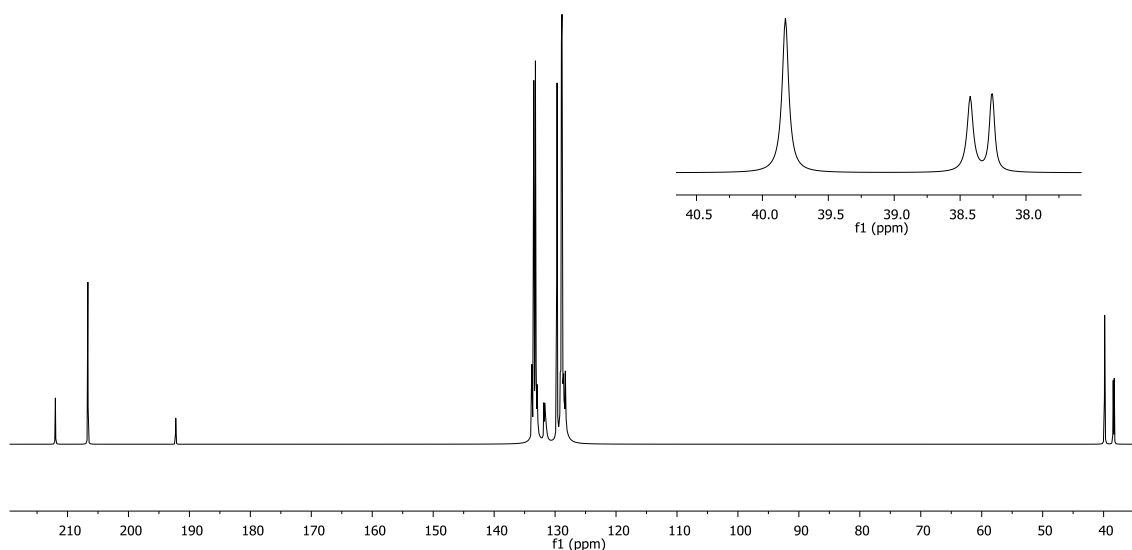
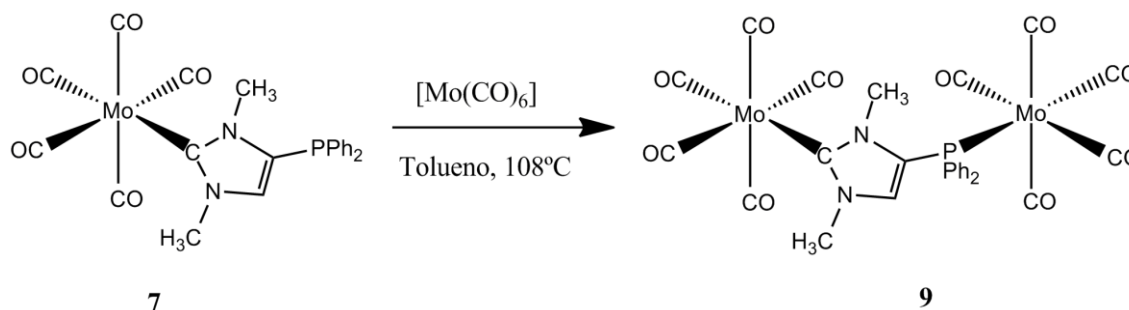


Figura 15. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 para el complejo **7**.

2.3. Síntesis de complejos dimetálicos conteniendo el NHC **5**

El compuesto **5** es un ligando mixto que contiene un grupo fosfino y otro NHC, por lo tanto presenta una composición idónea para utilizarse en la preparación de complejos dimetálicos a través de la coordinación de iones metálicos a ambos centros dadores.^[21,30] La vía sintética utilizada consistió en generar en primer lugar el compuesto **7** y posteriormente proceder a la coordinación de nuevos fragmentos metálicos a través de la otra posición coordinante, la fosfina. Como un resultado preliminar se presenta aquí la reacción de **7** con $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ para generar el complejo dimetálico **9** (Esquema 17).



Esquema 17. Reacción de **7** con $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ para formar la especie homodimetálica **9**.

^[30] Mendoza-Espinosa, D.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Chem. Asian. J.* **2011**, *6*, 1099.

La reacción se realiza bajo las mismas condiciones que se utilizaron para la formación del compuesto **[6]**(CF₃SO₃), a una temperatura de 108 °C (apartado 2.2.1.), con la única diferencia de que en este caso la reacción es mucho más rápida, ya que tarda 1 h.

Esta reacción se sigue mediante espectroscopia infrarroja analizando una vez más la zona donde aparecen las absorciones debidas a los modos de vibración de tensión activos en IR de los ligandos carbonilo $\nu(\text{CO})$.

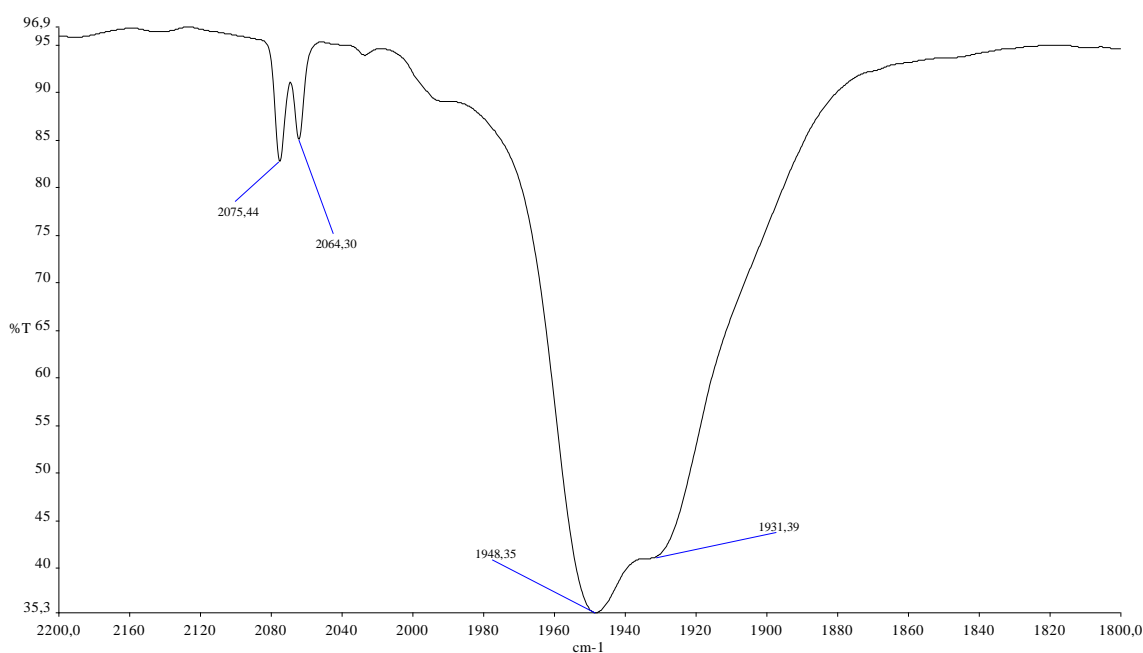


Figura 16. Espectro de IR en CH₂Cl₂ de **9**.

Los datos espectroscópicos del compuesto **9** aparecen reflejados en la Tabla 6.

En el espectro de IR en CH₂Cl₂ (Figura 16) aparecen las bandas $\nu(\text{CO})$ de los dos fragmentos [Mo(CO)₅] parcialmente solapadas. Observando las bandas a frecuencias más altas (2075 y 2064 cm⁻¹) es perceptible una ligerísima variación respecto a los complejos **6** (2078 cm⁻¹) y **7** (2063 cm⁻¹), lo que tentativamente podría interpretarse como que el complejo **7**, actuando como metalo-fosfina es ligeramente más dador que el catión imidazolio **4**, al tiempo que el NHC derivado del complejo **6** es ligeramente menos dador que el NHC **5**.

El desplazamiento químico del átomo de fósforo en el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN varía notablemente con respecto al complejo **7**. La señal aparece ahora a campos mucho más bajos, un singulete a 16.73 ppm. Esta subida tan considerable en el desplazamiento químico se debe a una modificación del entorno químico del átomo de fósforo por la interacción con el centro metálico.

Tabla 6. Datos espectroscópicos seleccionados para el complejo **9**.

Compuesto	IR ^a / $\nu(\text{CO})$ en cm^{-1}	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ , ppm) ^b	^1H RMN (δ , ppm) ^b	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ , ppm) ^b
9	2075 (m), 2064 (m), 1948 (mf), 1931 (mf)	16.73	7.57 (s, 10H, C_6H_5), 7.13 (s, 1H, =CH), 3.96 (s, 3H, NCH_3), 3.57 (s, 3H, NCH_3)	211.7 (s, CO, <i>trans</i>), 209.4 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 24.3$ Hz, CO, <i>trans</i>), 206.3 (s, CO, <i>cis</i>), 205.1 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 8.7$ Hz, CO, <i>cis</i>), 197.3 (s, NCN), 132.9- 128.1 (s, C_6H_5), 132.7 (s, =CH), 40.4 (s, NCH_3), 40.2 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 2.3$ Hz, NCH_3).

^a CH_2Cl_2 . ^b CD_2Cl_2 .

En el espectro ^1H RMN (Figura 17) se observa la señal del hidrógeno del C5 a 7.13 ppm y las señales de los hidrógenos metilos, los cuales no son químicamente equivalentes, a 3.96 y 3.57 ppm. Hay que destacar que todas las señales aparecen en un rango intermedio entre los compuestos **[6]**(CF_3SO_3) y **7**.

En cuanto al espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (Figura 18) hay que destacar la zona de los carbonilos, a campos bajos, donde aparecen dos singuletes a 211.7 y 206.3 correspondiente a los carbonilos del fragmento metálico unido por el carbono carbeno. Por la intensidad de las señales, el primero de ellos se corresponde con el carbonilo en *trans* con respecto al ligando y el segundo de ellos con los carbonilos en *cis*. Por otro

lado, aparecen también dos dobletes a 209.4 y 205.1 que se corresponden al fragmento metálico donde el ligando se coordina por el grupo fosfino. Al igual que antes, por la intensidad de las señales, el primero de ellos se corresponde con el carbonilo en *trans* y el segundo de ellos con los carbonilos en *cis*. Hay que destacar también que en este caso se obtienen unas constantes de acoplamiento muy parecidas al compuesto **[6](CF₃SO₃)**. Con respecto a las señales del C5 y los metilos, éstas aparecen más desapantalladas que para los compuestos **[6](CF₃SO₃)** y **7**, destacando la aparición de un doblete en uno de los metilos (40.2 ppm) siendo el valor de la constante de acoplamiento (2.3 Hz) notablemente baja.

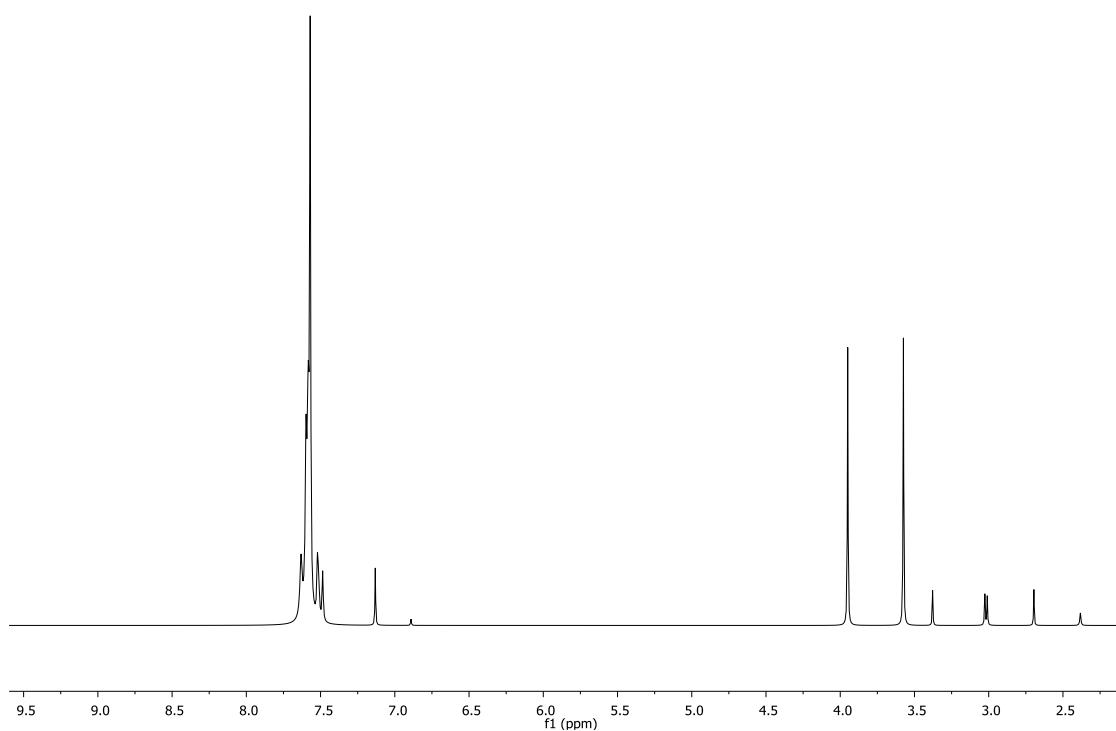


Figura 17. Espectro de ¹H RMN en CD₂Cl₂ del complejo dimetálico **9**.

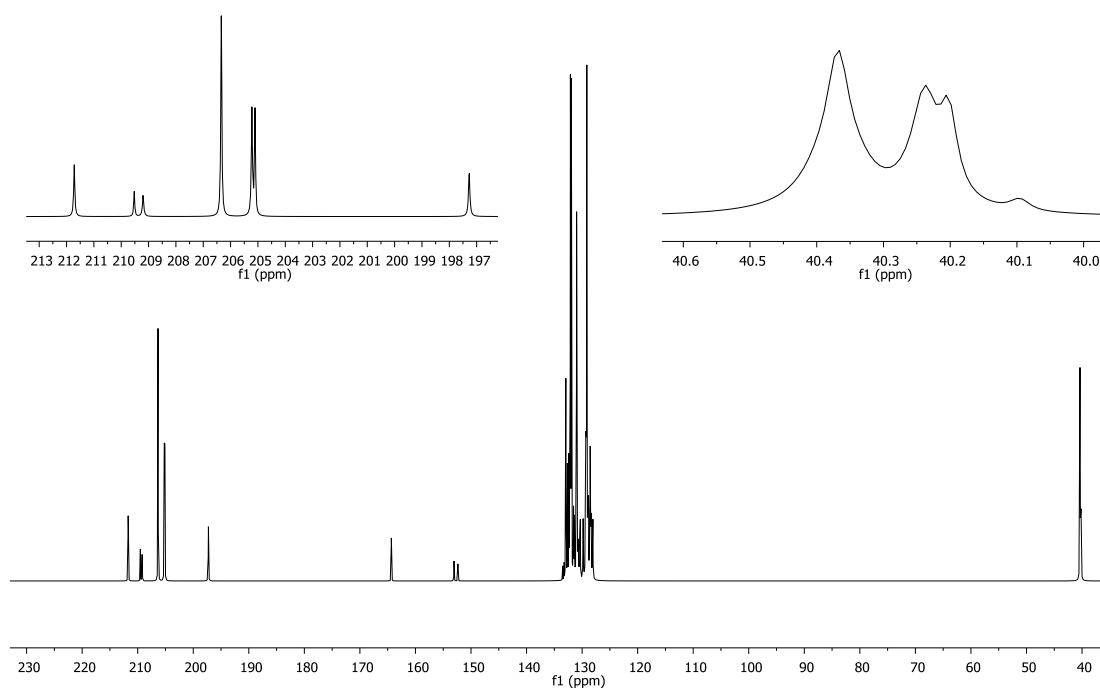


Figura 18. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 para el compuesto **9**.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Técnicas empleadas en la caracterización de los compuestos.

3.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo.

Los espectros de infrarrojo han sido registrados en los espectrofotómetros PERKIN-ELMER PARAGON 1000 y PERKIN ELMER SPECTRUM 100, del departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

Los espectros de infrarrojo en disolución se registraron en la zona del espectro comprendida entre 2200 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , donde aparecen las absorciones debidas a los modos de vibración de tensión activos en IR de los ligandos carbonilo. Para ello se utilizaron ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm. El número de onda (ν) correspondiente a la absorción presente en los espectros, ha sido expresado en cm^{-1} .

3.1.2. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN fueron realizados en los espectrómetros Bruker AV-400, Bruker NAV-400, Bruker AV-300 y Bruker DPX-300 de los Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Oviedo (SCT). En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm de diámetro y la señal del deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) en los espectros de ^1H y de ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los valores positivos indican desplazamientos a frecuencias más altas o campos más bajos. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en hertzios (Hz). Los valores de los desplazamientos químicos (δ) en los espectros de ^{31}P se expresan en partes por millón (ppm), tomándose como referencia externa la señal de 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 de ^{13}C . Todos los espectros de ^{31}P y de ^{13}C que se hayan efectuado con desacoplamiento total de protón 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 y en CD_2Cl_2 o en C_6D_6 , previamente desoxigenados.

3.2. Condiciones generales de reacción.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en matraces tipo Schlenk, bajo atmósfera de N_2 (99.995%). Se ha evitado en todo momento el contacto con el aire y la humedad atmosférica. Los reactivos sólidos se desoxigenaron a vacío antes de ser empleados. Los disolventes se purificaron previamente de acuerdo con los métodos establecidos en la bibliografía,^[31] y se destilaron en atmósfera de nitrógeno inmediatamente antes de ser utilizados. El término hexano hace referencia a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en el rango 60-65°C.

Las reacciones que necesitan tratamiento térmico se llevaron a cabo en baños termostatzados, para garantizar una mayor homogeneidad térmica en la mezcla de reacción. Cuando ha sido necesario enfriar por debajo de 0°C se han utilizado baños criogénicos con regulación de temperatura.

La preparación de disoluciones para RMN fue realizada bajo atmósfera de nitrógeno y los disolventes deuterados empleados fueron desoxigenados antes de su uso.

Los disolventes utilizados como medio de reacción se eliminaron a vacío. Por ello, en todos los procedimientos que se describen a continuación con el término a sequedad, se refiere siempre mediante tratamiento a vacío.

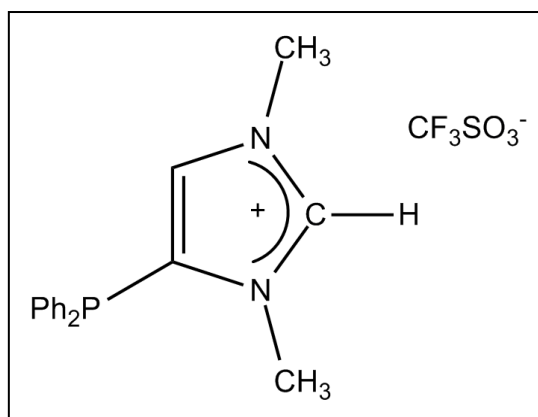
^[31] Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamum Press, Oxford, 1988.

3.3. Métodos preparativos y datos espectroscópicos de los compuestos sintetizados.

Los reactivos iniciales utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin posterior purificación, excepto el KOH que fue lavado con THF y secado a vacío para eliminar restos de humedad.



A 97 μL de 1-metilimidazol ($d = 1.03 \text{ g/mL}$, 1.22 mmol) en 5 mL de THF, a 193K, se adiciona 1 equivalente de BuLi (761 μL , 1.22 mmol, 1.6 M en hexano). La disolución resultante se deja agitando durante 1 hora a baja temperatura. Transcurrido este tiempo, se adiciona 1 equivalente de Ph_2PCl (223 μL , $d = 1.229$



g/mL, 98%, 1.22 mmol) y se deja evolucionar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente, se evapora el disolvente a vacío, y el residuo formado se extrae con CH_2Cl_2 (5 mL), filtrando la disolución resultante. A continuación, se adiciona 1 equivalente de $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ (136 μL , $d = 1.496 \text{ g/mL}$, 98%, 1.22 mmol). Media hora después, la disolución se lleva a sequedad obteniéndose un sólido blanco esponjoso **3**. Se disuelve en 5 mL de THF y se adiciona 1 equivalente de $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (disolución 1 M en hexano, 1.22 mL, 1.22 mmol) y se mantiene la agitación durante media hora. Se obtiene una disolución de color anaranjada. Se evapora el disolvente a vacío, y el residuo se lava con 10 mL de hexano. A continuación, se añade una mezcla de CH_2Cl_2 (10 mL) y H_2O destilada (10 mL) y se agita durante 1 h. Se elimina la fase acuosa y la disolución de CH_2Cl_2 se filtra sobre tierra de diatomeas obteniéndose una disolución amarilla. La disolución se lleva a sequedad y el residuo sólido se lava con hexano (3 x 10 mL) hasta obtener un sólido de color amarillo pálido. Finalmente, el sólido se seca a vacío.

Rendimiento: 0.360 g, 70%.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ , ppm): -34.25 (s, PPh_2).

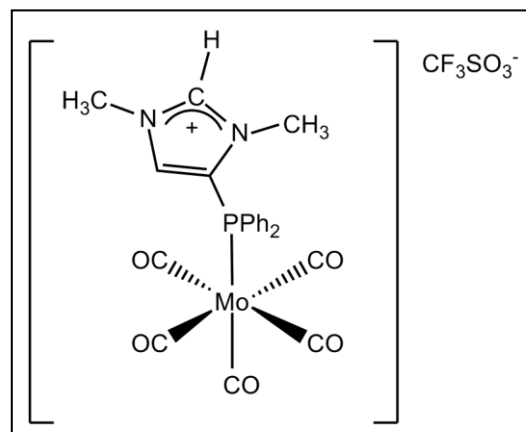
^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ , ppm): 9.24 (s, 1H, NCHN), 7.52-7.41 (m, 10H, C_6H_5), 6.58 (s, 1H, =CH), 3.86 (s, 3H, NCH_3), 3.74 (s, 3H, NCH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ , ppm): 140.7 (s, NCHN), 135.7 (s, =C(PPh_2)), 133.7, 133.5, 130.6, 128.2, 123.7 (s, C_6H_5), 129.5 (s, =CH), 36.3 (s, NCH_3), 35.0 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 9.6$ Hz, NCH_3).

MS (FAB): m/z : 281.2 [M] $^+$, 282.2 [$M + H$] $^+$.



Sobre una disolución de 0.1 g del compuesto **[4](CF₃SO₃)** (0.23 mmol) en 10 mL de tolueno se adiciona 1 equivalente del complejo [Mo(CO)₆] (61 mg, 0.23 mmol). La reacción se calienta a una temperatura próxima al reflujo, 108°C, durante 6-8 h aproximadamente y se da por concluida cuando desaparece la señal de **4** en el espectro de ³¹P{¹H} RMN de la mezcla de



reacción (en ocasiones es necesario añadir cantidades adicionales de [Mo(CO)₆] debido a las pérdidas por descomposición). La disolución amarillenta resultante se lleva a sequedad y el residuo sólido amarillo pálido se lava con hexano (2 x 10 mL) hasta obtener un sólido blanco que se seca a vacío.

Rendimiento: 58 mg, 37%.

IR (Tolueno, cm⁻¹): ν(CO) 2076 (m), 1951 (mf).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 2078 (m), 1952 (mf).

IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) 2076 (m), 1952 (mf).

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz, δ, ppm): 21.88 (s, PPh₂).

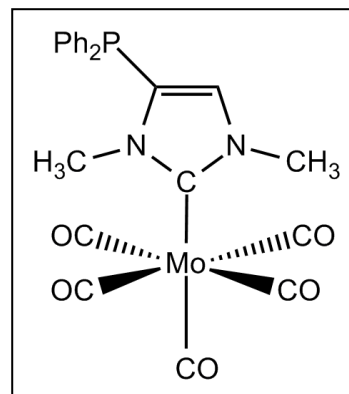
¹H RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz, δ, ppm): 9.37 (s, 1H, NCHN), 7.60 (s, 10H, C₆H₅), 7.32 (s, 1H, =CH), 4.03 (s, 3H, NCH₃), 3.54 (s, 3H, NCH₃).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz, δ, ppm): 208.4 (d, ²J_{C-P} = 25.5 Hz, CO, *trans*), 204.8 (d, ²J_{C-P} = 8.6 Hz, CO, *cis*), 143.2 (s, NCN), 134.2-128.5 (s, C₆H₅), 130.9 (s, =CH), 36.8 (s, NCH₃), 36.7 (s, NCH₃).

MS (FAB): *m/z*: 519.0 [*M*]⁺, 491.0 [*M* - CO]⁺, 463.0 [*M* - 2CO]⁺, 435.1 [*M* - 3CO]⁺, 407.1 [*M* - 4CO]⁺, 379.1 [*M* - 5CO]⁺, 281.2 [*M* - Mo(CO)₅]⁺.

[Mo(CO)₅{CN(CH₃)C(PPh₂)=CHN(CH₃)}] (7)

A una disolución que contiene 0.1 g del compuesto [4](CF₃SO₃) (0.23 mmol) y 1 equivalente de [Mo(CO)₆] (61 mg, 0.23 mmol) en 10 mL de tolueno, se le añade un exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol). Se deja agitando durante 24 h aproximadamente. A continuación, se lleva la disolución amarilla a sequedad y se extrae el compuesto con hexano frío (2 x 5 mL). Al evaporar el hexano se obtiene un sólido blanco que se seca a vacío.



Rendimiento: 40 mg, 33%.

IR (Tolueno, cm⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 2061 (m), 1928 (mf).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 2063 (m), 1928 (mf).

IR (Hexano, cm⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 2063 (m), 1932 (mf).

IR (THF, cm⁻¹): $\nu(\text{CO})$ 2062 (m), 1928 (mf).

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ , ppm): -33.41 (s, PPh₂)

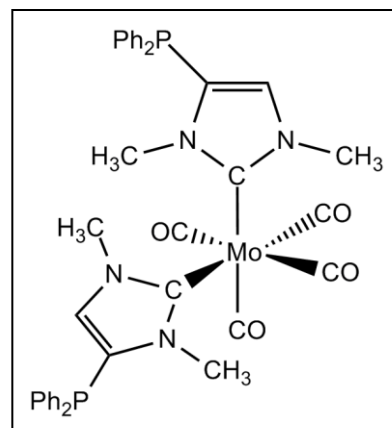
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ , ppm): 7.40-7.30 (m, 10H, C₆H₅), 6.39 (s, 1H, =CH), 3.82 (s, 3H, NCH₃), 3.81 (s, 3H, NCH₃).

¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ , ppm) : 212.0 (s, CO), 206.7 (s, CO), 192.3 (s, NCN), 133.0-128.1 (s, C₆H₅), 129.8 (s, =CH), 39.8 (s, NCH₃), 38.3 (d, ³J_{C-P} = 12.5 Hz, NCH₃).

MS (FAB): m/z : 518.0 [M]⁺, 490.0 [M - CO]⁺, 462.0 [M - 2CO]⁺, 434.0 [M - 3CO]⁺, 406.0 [M - 4CO]⁺, 378.0 [M - 5CO]⁺, 281.1 [M - Mo(CO)₅]⁺.

[Mo(CO)₄{CN(CH₃)C(PPh₂)=CHN(CH₃)₂}₂] (8)

A una disolución que contiene 0.1 g del compuesto [4](CF₃SO₃) (0.23 mmol) y 0.5 equivalentes de [Mo(CO)₆] (31 mg, 0.12 mmol) en 10 mL de tolueno, se le añade un exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol). Se calienta a 90°C durante 45 min aproximadamente y la disolución rojiza resultante se lleva a sequedad. El residuo sólido se lava con hexano frío (2 x 10 mL) hasta obtener un sólido amarillo que se seca a vacío.



Rendimiento: 71 mg, 40%.

IR (Tolueno, cm⁻¹): ν(CO) 1993 (m), 1881 (mf), 1864 (f), 1844 (f).

IR (Hexano, cm⁻¹): ν(CO) 1996 (d), 1888 (d), 1870 (d), 1858 (d).

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 1994 (m), 1868 (mf), 1830 (f).

IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) 1992 (m), 1874 (h), 1863 (mf), 1842 (f).

³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ, ppm): -33.62 (s, PPh₂).

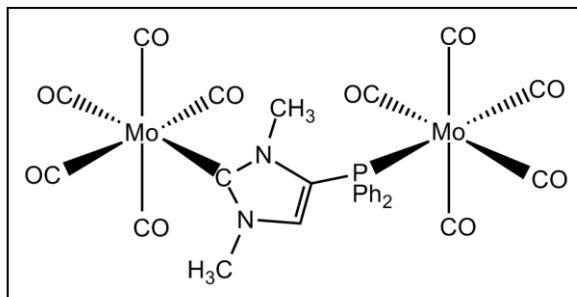
¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ, ppm): 7.48-7.33 (m, 20H, C₆H₅), 6.30 (s, 2H, =CH), 3.60 (s, 6H, NCH₃), 3.50 (s, 6H, NCH₃).

¹³C {¹H} RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz, δ, ppm): 220.4 (s, CO), 211.4 (s, CO), 199.9 (s, NCN), 134.1-126.3 (s, C₆H₅), 129.1 (s, =CH), 39.09 (s, NCH₃), 37.3 (d, ³J_{C-P} = 12.0 Hz, NCH₃).

MS (FAB): m/z: 770.1 [M]⁺, 742.1 [M - CO]⁺, 714.1 [M - 2CO]⁺, 686.1 [M - 3CO]⁺, 658.1 [M - 4CO]⁺, 281.1 [M - Mo(CO)₄]⁺.



Sobre una disolución de 20 mg de compuesto **7** (0.039 mmol) en 6 mL de tolueno se adiciona 1 equivalente de $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (10 mg, 0.039 mmol). La reacción se realiza bajo las mismas condiciones que para el compuesto



$[\mathbf{6}](\text{CF}_3\text{SO}_3)$, a 108 °C. La reacción concluye en 1 h. A continuación, se filtra la disolución amarilla resultante. Finalmente, el complejo dimetálico se extrae en hexano (2 x 5 mL), se evapora y se obtiene un sólido de color blanco que se seca a vacío.

Rendimiento: 27 mg, 93%.

IR (Tolueno, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2074 (m), 2063 (m), 1949 (mf), 1930 (mf).

IR (Hexano, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2075 (m), 2064 (m), 1954 (mf), 1933 (mf).

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2075 (m), 2064 (m), 1948 (mf), 1931 (mf).

IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2074 (m), 2063 (m), 1949 (mf), 1929 (mf).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ , ppm): 16.73 (s, PPh_2).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ , ppm): 7.57 (s, 10H, C_6H_5), 7.13 (s, 1H, =CH), 3.96 (s, 3H, NCH_3), 3.57 (s, 3H, NCH_3).

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz, δ , ppm): 211.7 (s, CO, *trans*), 209.4 (d, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 24.3$ Hz, CO, *trans*), 206.3 (s, CO, *cis*), 205.1 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 8.7$ Hz, CO, *cis*), 197.3 (s, NCN), 132.9-128.1 (s, C_6H_5), 132.7 (s, =CH), 40.4 (s, NCH_3), 40.2 (d, $^3\text{J}_{\text{C-P}} = 2.3$ Hz, NCH_3).

4. Conclusiones

1. En el presente trabajo se ha obtenido la sal de imidazolio funcionalizada con un grupo fosfino **[4]**(CF₃SO₃) y generado el carbeno correspondiente **5**, que es un ejemplo notable de ligando ambivalente fosfina/NHC.
2. El NHC **5** presenta una mayor capacidad coordinativa a través del átomo de carbono carbeno que a través del grupo fosfino, como lo demuestra la obtención de los complejos carbeno de molibdeno(0) **7** y **8**. La coordinación selectiva del átomo de fósforo sólo es posible utilizando el catión imidazolio **4** (complejo **6**), que se comporta como una fosfina catiónica poco dadora.
3. Es posible obtener complejos dimetálicos conteniendo el NHC **5** como nexo de unión de una manera secuencial, como ejemplifica la síntesis del complejo **9** que contiene dos fragmentos [Mo(CO)₅] unidos al átomo de carbono carbeno y al grupo fosfino.

5. Bibliografía

- [1] Wanzlick, H. W.; Schönherr, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
- [2] Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42.
- [3] Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185.
- [4] Arduengo, A. J. III; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [5] Revisiones seleccionadas: (a) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (b) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162. (c) Kühl, O. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2481. (d) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- [6] Revisiones seleccionadas: (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342. (b) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992. (c) Díaz-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (d) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- [7] (a) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810. (b) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940. (c) Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717. (d) Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C. D.; Martin, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939.
- [8] Enders, D.; Breuer, K.; Raabe, G.; Runsink, J.; Teles, J. H.; Melder, J. P.; Ebel, K.; Brode, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.
- [9] Maier, G.; Endres, J.; Reisenauer, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1709.
- [10] Lavallo, V.; Canac, Y.; Präsang, C.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5851.
- [11] Bazinet, P.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003** *125*, 13314.

- [12] Aldeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadiu, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science* **2009**, *326*, 556.
- [13] Romain, C.; Fliedel, C.; Bellemin-Laponnaz, S.; Dagorne, S. *Organometallics* **2014**, 10.1021/om5004557.
- [14] Herrmann, W. A.; Köcher, C.; Gooben, L. J.; Artus, G. R. J. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627.
- [15] Turek, J.; Panov, I.; Semler, M.; Stepnicka, P.; De Proft, F.; Padelkova, Z.; Ruzicka, Al. *Organometallics* **2014**, *33*, 3108.
- [16] Danopoulos, A. A.; Winston, S.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B.; Tooze, R. P. *Chem. Commun.* **2002**, 482.
- [17] Sanderson, M. D.; Kamplain, J. W.; Bielawski, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16514.
- [18] Ullah, F.; Bajor, G.; Veszpremi, T.; Jones, P. G.; Heinicke, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2697.
- [19] (a) Urban, S.; Tursky, M.; Frohlich, R.; Glorius, F. *Dalton Trans.* **2009**, 6934. (b) Cole, M. L.; Jones, C.; Junk, P. C. *New J. Chem.* **2002**, 262, 1296.
- [20] Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4551.
- [21] Bates, J. I.; Kennepohl, P.; Gates D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844.
- [22] Mendoza-Espinosa, D.; Donnadiu, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264.
- [23] Ruiz, J.; Mesa, A. F. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4485.
- [24] Ruiz, J.; Mesa, A. F. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 102.

- [25] Jalil, M. A.; Yamada, T.; Fujinami, S.; Honjo, T.; Nishikawa, H. *Polyhedron* **2001**, *20*, 627.
- [26] (a) Ghao, Y-C.; Shi, Q-Z.; Kershner, D. L.; Basolo, F. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 188.
(b) Cotton, F. A.; Darensbourg, D. J.; Ilsley, W. H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 578.
- [27] (a) Majhi, P. K.; Sauerbrey, S.; Schnakenburg, G.; Arduengo, A. J.; Streubel, R. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10408. (b) Karthik, V.; Bhat, I. A.; Anantharaman, G. *Organometallics* **2013**, *32*, 7006. (c) Öfele, K. et al. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177.
- [28] Geagea, R.; Ladeira, S.; Mazières, S.; Destarac, M. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3718.
- [29] Lappert, M. F.; Pye, Peter L.; McLaughlin, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, *13*, 1272.
- [30] Mendoza-Espinosa, D.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Chem. Asian. J.* **2011**, *6*, 1099.
- [31] Perrin, D. D.; Amarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamum Press, Oxford, **1988**.