



Universidad de Oviedo

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Programa de Doctorado: Síntesis y Reactividad Química

**CARBENOS METALA-N-
HETEROCÍCLICOS:
APORTACIONES A UN NUEVO
CONCEPTO EN QUÍMICA
ORGANOMETÁLICA**

Tesis Doctoral

LUCÍA GARCÍA RODRÍGUEZ

2015



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Carbenos metala-N-heterocíclicos: aportaciones a un nuevo concepto en química organometálica.	Inglés: Metalla-N-heterocyclic carbenes: contributions to a new concept in organometallic chemistry.

2.- Autor	
Nombre: LUCÍA GARCÍA RODRÍGUEZ	DNI:
Programa de Doctorado: SÍNTESIS Y REACTIVIDAD QUÍMICA	
Órgano responsable: QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA	

RESUMEN (en español)

La presente memoria recoge la síntesis y reactividad de complejos de metales de transición con ligandos diaminocarbeno acíclico (ADC), la formación de complejos heterometálicos conteniendo ligandos carbeno metala-N-heterocíclico (MNHC, carbeno N-heterocíclico, NHC, en el que un átomo de carbono del heterocíclico se sustituye por un átomo metálico) y la generación y captura de dichos MNHCs a partir de sus sales de imidazolio precursoras.

Se han sintetizado complejos catiónicos de Mn(I) y Fe(II) con ligandos diaminocarbeno de fórmula general $fac-[Mn\{C(NHR)(NHMe)\}(CO)_3(bipy)\}^+$, $[Fe(Cp)(CO)_2\{C(NHR)(NHMe)\}]^+$ y $[Fe(Cp)(CNR)(CO)\{C(NHR)(NHMe)\}]^+$ y sus correspondientes derivados desprotonados formamidinilo, que en los complejos de Fe(II) forman metalaciclos por ataque nucleofílico intramolecular a un ligando isocianuro adyacente. Estos complejos sufren a su vez procesos de metalación en el resto N-H remanente, conduciendo finalmente a la síntesis de derivados heterodimetálicos que contienen ligandos rutena-N-heterocíclicos de cuatro y cinco eslabones coordinados al fragmento $[Fe(Cp)(CNR)(CO)]^+$. Mediante el análisis de las frecuencias de tensión CO y CN de los ligandos carbonilo e isocianuro en el espectro de infrarrojo de los complejos $[Fe(Cp)(CNR)(CO)(L)]^+$, siendo L un diaminocarbeno acíclico, un carbeno N-heterocíclico de tipo imidazol-2-ilideno o un carbeno metala-N-heterocíclico, se concluye que los ligandos MNHC son fuertemente electrón-dadores, especialmente cuando tienen carácter aniónico.

A partir de los complejos $fac-[Mn\{C(NHR)(NHMe)\}(CO)_3(bipy)\}^+$, se ha desarrollado un protocolo sintético que permite obtener complejos heterodimetálicos con ligandos MNHC que contienen un átomo de manganeso en su esqueleto, implicando un proceso de traslocación de iones metálicos Mn(I) y Au(I) sobre el átomo de carbono carbeno. Los complejos obtenidos presentan además la singularidad de poseer un carbeno de Fischer dentro de un carbeno de Arduengo.

Finalmente se han preparado sales conteniendo cationes metala-imidazolio ($[MNHC-H]^+$), es decir sales de imidazolio en las que un átomo de carbono del heterociclo se ha sustituido por un átomo metálico, en este caso manganeso. A partir de ellas se han generado los correspondientes MNHC, que no han podido ser aislados pero si atrapados por adición de



distintos complejos de Au(I), Cu(I) y Rh(I). Cálculos teóricos DFT llevados a cabo sobre estos carbenos mangana-N-heterocíclicos, así como medidas del parámetro electrónico de Tolman (TEP), ponen de manifiesto que dichos MNHC son carbenos singlete más básicos y electrón-dadores que los NHC convencionales, como demuestran el elevado valor de la afinidad protónica y del pKa, así como el valor relativamente bajo del parámetro TEP.

RESUMEN (en Inglés)

The present report describes the synthesis and reactivity of transition-metal complexes bearing acyclic diaminocarbene ligands (ADC), the formation of heterometallic complexes containing metalla-N-heterocyclic carbene ligands (MNHC, N-heterocyclic carbene, NHC, in which a carbon atom within the heterocycle has been replaced with a metal atom) and the generation and trapping of MNHCs from their precursor imidazolium salts.

Mn(I) and Fe(II) cationic complexes containing diaminocarbene ligands of formula $fac-[Mn\{C(NHR)(NHMe)\}(CO)_3(bipy)]^+$, $[Fe(Cp)(CO)_2\{C(NHR)(NHMe)\}]^+$ and $[Fe(Cp)(CNR)(CO)\{C(NHR)(NHMe)\}]^+$ have been prepared, as well as their corresponding formamidinyl derivatives, which in the Fe(II) complexes give rise to metallacycles by means of a subsequent intramolecular nucleophilic attack to a vicinal isocyanide ligand. These complexes undergo metalation processes on the remaining N-H group, lastly yielding heterodimetallic derivatives holding four and five-membered ruthena-N-heterocyclic ligands linked to the fragment $[Fe(Cp)(CNR)(CO)]^+$. By analyzing the CO and CN stretching frequencies of carbonyl and isocyanide ligands in the infrared spectrum of complexes $[Fe(Cp)(CNR)(CO)(L)]^+$, being L an acyclic diaminocarbene, a N-heterocyclic carbene of the type imidazole-2-ylidene or a metalla-N-heterocyclic carbene, it can be concluded that the MNHC ligands are strongly electron-donating, particularly when they have an anionic character.

Starting from the complexes $fac-[Mn\{C(NHR)(NHMe)\}(CO)_3(bipy)]^+$, a synthetic approach allowing for the obtention of heterodimetallic complexes with MNHC ligands bearing a manganese atom within its skeleton has been developed. This implies a translocation process of Mn(I) and Au(I) metallic ions on the carbene carbon atom. Furthermore, the new complexes formed are unique in the sense that they contain a Fischer carbene within an Arduengo carbene.

Finally, salts containing metalla-imidazolium cations ($[MNHC-H]^+$), namely imidazolium salts in which a carbon backbone atom of the heterocycle has been replaced with a metal atom, specifically manganese, have been prepared. From these salts the corresponding MNHCs have been generated, which could not be isolated but trapped by addition of different Au(I), Cu(I) and Rh(I) complexes. DFT theoretical calculations carried out on these mangana-N-heterocyclic carbenes, as well as measurements of the Tolman's electronic parameter (TEP), show that MNHCs are singlet carbenes more basic and electron-donating than classical NHCs, as they feature high values of proton affinities and pKa, as well as a relatively low value of the TEP parameter.

A mi familia

¿Quién muere...?

Muere lentamente quien se transforma en esclavo del hábito, repitiendo todos los días el mismo trayecto, quien no cambia de marca, ni el color de vestir y no le habla a quien no conoce. Muere lentamente quien evita una pasión, quien prefiere el negro sobre el blanco y los puntos sobre las “ies” a un remolino de emociones.

Muere lentamente quien no viaja, quien no lee, quien no oye música, quien no encuentra gracia en sí mismo, quien no arriesga lo cierto por lo incierto para ir detrás de un sueño. Muere lentamente quien destruye su amor propio, quien no se deja ayudar, quien pasa los días quejándose de su mala suerte o de la lluvia incesante.

Muere lentamente quien no voltea la mesa cuando está infeliz en el trabajo, quien no se permite por lo menos una vez en la vida, huir de los consejos sensatos, quien abandona un proyecto antes de empezarlo.

Evitemos la muerte en suaves cuotas, recordando siempre que estar vivo exige un esfuerzo mucho mayor que el simple hecho de respirar. Solamente la ardiente paciencia hará que conquistemos una espléndida felicidad.

Pablo Neruda

Lista de abreviaturas empleadas	VII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LOS CARBENOS	6
1.2. COMPLEJOS CON LIGANDOS DIAMINOCARBENO ACÍCLICOS	12
1.2.1. Métodos de síntesis	12
1.2.1.1. Adición nucleofílica a isocianuros coordinados	12
1.2.1.2. Uso de carbenos libres aislados	13
1.2.1.3. Desprotonación de sales de formamidinio	14
1.2.1.4. Adición oxidante	15
1.2.1.5. Intercambio halógeno-litio seguido por transmetalación	15
1.2.2. Reactividad	16
1.2.2.1. Desprotonación de un resto N-H	16
1.2.2.2. Ciclación por ataque a un ligando isocianuro adyacente	17
1.2.2.3. Desprotonación seguida por N-metalación	18
1.2.2.4. Desprotonación seguido por inserción múltiple de alquinos	19
1.2.2.5. Generación de carbodiimidas	20
1.2.2.6. Generación de formamidinas	21
1.2.2.7. Regeneración del ligando isocianuro	23
1.3. CARBENOS CÍCLICOS	24
1.3.1. Síntesis de complejos NHCs clásicos	24
1.3.1.1. Desprotonación in situ de sales de imidazolio	24
1.3.1.2. Uso de carbenos libres aislados	26
1.3.1.3. Transferencia de NHC por transmetalación	28
1.3.1.4. Adición oxidante de sales de imidazolio y 2-haloimidazolio	30
1.3.1.5. Método Lappert	31
1.3.1.6. Tautomerización de imidazoles coordinados a un centro metálico	32

1.3.1.7. Transformación de isocianuros coordinados	34
1.3.2. NHCs modificados	38
1.3.3. Carbenos derivados del reemplazamiento de los átomos de carbono del esqueleto cíclico de un NHC	46
2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
2.1. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DIAMINOCARBENO ACÍCLICOS	55
2.1.1. Síntesis de complejos diaminocarbeno acíclicos de Mn(I) y Fe(II)	55
2.1.1.1. Complejos de Mn(I)	55
2.1.1.2. Complejos de Fe(II)	60
2.1.2. Desprotonación de complejos diaminocarbeno acíclicos	66
2.1.3. Reacciones de N-metalación de ligandos diaminocarbeno y formamidinilo	74
2.1.4. Síntesis de un complejo carbeno N-heterocíclico de Fe(II) mediante acoplamiento entre isocianuro y propargilamina	82
2.2. COMPLEJOS CARBENO METALA-N-HETEROCÍCLICOS DE CUATRO Y CINCO ESLABONES	91
2.2.1. Complejos carbeno Mangana-N-heterocíclicos de cinco eslabones	91
2.2.1.1. Síntesis de complejos carbeno metala-N-heterocíclicos neutros de Mn(I)/Au(I)	91
2.2.1.2. Síntesis de complejos MNHCs catiónicos de Mn(I)/Au(I): Un carbeno de Fischer dentro de un carbeno de Arduengo	101
2.2.2. Complejos carbeno Rutena-N-heterocíclicos de cuatro y cinco eslabones	108
2.2.2.1. Síntesis de complejos MNHCs de cuatro miembros de Ru(II)/Fe(II)	108
2.2.2.2. Síntesis de complejos MNHC de cinco miembros de Ru(II)/Fe(II): Un complejo diaminocarbeno dentro de un carbeno de Arduengo	116
2.3. GENERACIÓN Y CAPTURA DE CARBENOS METALA-N-HETEROCÍCLICOS A PARTIR DE SUS SALES DE METALA-IMIDAZOLIO PRECURSORAS	129
2.3.1. Síntesis de sales de metala-imidazolio	129
2.3.2. Captura de carbenos metala-N-heterocíclicos	146

2.3.3. Características electrónicas de carbenos mangana-N-heterocíclicos.....	152
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	164
3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS.....	165
3.1.1. Espectroscopía de infrarrojo.....	165
3.1.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	165
3.1.3. Análisis elemental.....	166
3.1.4. Espectroscopía de masas.....	166
3.1.5. Difracción de Rayos X de monocristal.....	166
3.1.6. Cálculos teóricos.....	167
3.2. CONDICIONES GENERALES DE REACCIÓN.....	168
3.3. MÉTODOS SINTÉTICOS Y DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS FORMADOS.....	169
3.3.1. Síntesis y reactividad de complejos diaminocarbeno acíclicos de Mn(I) y Fe(II).....	170
<i>fac</i> -[Mn(CNMe)(CO) ₃ (bipy)]OTf (3d).....	170
<i>fac</i> -[Mn(CNCy)(CO) ₃ (bipy)]ClO ₄ (3f).....	170
<i>fac</i> -[Mn{C(NHMe) ₂ }(CO) ₃ (bipy)]OTf (6d).....	171
<i>fac</i> -[Mn{C(NHBn)(NHMe)}(CO) ₃ (bipy)]ClO ₄ (6e).....	171
<i>fac</i> -[Mn{C(NHCy)(NHMe)}(CO) ₃ (bipy)]ClO ₄ (6f).....	172
[Fe(Cp)(CO) ₂ (CNXilil)]ClO ₄ (9).....	173
[Fe(Cp)(CO)(CNXilil) ₂]ClO ₄ (10a).....	173
[Fe(Cp)(CO)(CNXilil){C(O)(NHMe)}] (11).....	174
[Fe(Cp)(CO) ₂ {C(NHMe)(NHXilil)}]ClO ₄ (12).....	174
[Fe(Cp)(CO)(CNXilil){C(NHMe)(NHXilil)}]ClO ₄ (13a).....	175
[Fe(Cp)(CO)(CNCy){C(NHMe)(NHCy)}]ClO ₄ (13b).....	175
[Fe(Cp)(CO) ₂ {C(NHMe)(NXilil)}] (15).....	176
[Fe(Cp)(CO){C(NXilil)N(Xilil)C(NHMe)}] (16).....	176

$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})\{\text{C}(\text{NCy})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{NHCy})\}]$ (17)	177
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})\{\text{C}(\text{NXilil})\text{N}(\text{Xilil})\text{C}(\text{N}(\text{Me})(\text{AuPPh}_3))\}]$ (24)	177
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})\{\text{C}(\text{NCy})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{N}(\text{Cy})(\text{AuPPh}_3))\}]$ (25)	178
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Xilil})\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{NH}\}]\text{ClO}_4$ (26)	179
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Xilil})\text{C}(\text{Me})=\text{CHNH}\}]\text{ClO}_4$ (27)	179
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Xilil})\text{C}(\text{Me})=\text{CHNMe}\}]\text{I}$ (28)	180

3.3.2. Complejos carbeno metala-N-heterocíclicos de cuatro y cinco

eslabones	181
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{NPhC}(\text{AuPPh}_3)\text{NMe}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (29a)	181
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{NXililC}(\text{AuPPh}_3)\text{NMe}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (29b)	181
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{NNaftilC}(\text{AuPPh}_3)\text{NMe}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (29c)	182
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{NMeC}(\text{AuPPh}_3)\text{NMe}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (29d)	182
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{NBnC}(\text{AuPPh}_3)\text{NMe}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (29e)	183
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{NMeC}(\text{AuPPh}_3)\text{NPh}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (30a)	183
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{NMeC}(\text{AuPPh}_3)\text{NNaftil}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (30c)	184
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{O})\text{NMeC}(\text{AuPPh}_3)\text{NBn}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (30e)	185
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{OMe})\text{NPhC}(\text{AuPPh}_3)\text{NMe}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]\text{OTf}$ (31a)	185
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{OMe})\text{NXililC}(\text{AuPPh}_3)\text{NMe}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]\text{OTf}$ (31b)	186
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{OMe})\text{NMeC}(\text{AuPPh}_3)\text{NMe}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]\text{OTf}$ (31d)	186
<i>cis</i> - $[\text{Mn}\{\text{C}(\text{OMe})\text{NMeC}(\text{AuPPh}_3)\text{NPh}\}(\text{CO})_2(\text{bipy})]\text{OTf}$ (32a)	187
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Xilil})\text{Ru}\{\text{Cl}(p\text{-cym})\}\text{NMe}\}]$ (33)	188
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNCy})\{\text{CN}(\text{Cy})\text{Ru}\{\text{Cl}(p\text{-cym})\}\text{NMe}\}]$ (34)	189
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Xilil})\text{Ru}\{\text{CNXilil}(p\text{-cym})\}\text{NMe}\}]\text{PF}_6$ (35)	190
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{NHXilil})\text{Ru}\{\text{Cl}(p\text{-cym})\}\text{NXilil}\}]\text{PF}_6$ (37)	191
$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{NXilil})\text{Ru}\{\text{Cl}(p\text{-cym})\}\text{NXilil}\}]\text{PF}_6$ (38)	191

$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\overline{\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{NXilil})\text{Ru}\{(\text{CNXilil})(p\text{-cym})\}\text{NXilil}}\}] \text{PF}_6$ (39)	192
3.3.3. Generación y captura de carbenos metala-N-heterocíclicos a partir de sus sales de metala-imidazolio precursoras.....	193
<i>fac</i> -[Mn{N(Me)=C(H)NPh}(CO) ₃ (bipy)]ClO ₄ (40a).....	193
<i>fac</i> -[Mn{N(Me)=C(H)NHMe}(CO) ₃ (bipy)]OTf (40b).....	194
<i>fac</i> -[Mn{N(Ph)=C(H)NHMe}(CO) ₃ (bipy)]ClO ₄ (41).....	194
<i>cis</i> -[Mn{ $\overline{\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{NMe}}$ }(CO) ₂ (bipy)] (42).....	195
<i>cis</i> -[Mn{ $\overline{\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{NPh}}$ }(CO) ₂ (bipy)] (43).....	196
<i>cis</i> -[Mn{ $\overline{\text{C}(\text{OMe})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{NMe}}$ }(CO) ₂ (bipy)]OTf (44).....	196
<i>cis</i> -[Mn{ $\overline{\text{C}(\text{OMe})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{H})\text{NPh}}$ }(CO) ₂ (bipy)]OTf (45).....	197
<i>cis</i> -[Mn{ $\overline{\text{C}(\text{OMe})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{CuCl})\text{NPh}}$ }(CO) ₂ (bipy)] (46).....	198
<i>cis</i> -[Mn{ $\overline{\text{C}(\text{OMe})\text{N}(\text{Me})\text{C}(\text{RhCl}(\text{COD}))\text{NPh}}$ }(CO) ₂ (bipy)] (47).....	198
4. CONCLUSIONES	201
5. BIBLIOGRAFÍA.....	205
6. APÉNDICE.....	221

Lista de abreviaturas empleadas

Å	Amströng, 10^{-10} m
ADC	Diaminocarbeno acíclico
Anal.	Análisis
bipy	2,2'-bipiridina, $C_{10}H_8N_2$
Bn	Bencilo, $CH_2C_6H_5$
Bu	Butilo, $CH_2CH_2CH_2CH_3$
Calcd.	Calculado
COD	1,5-ciclooctadieno, C_8H_{12}
Cp	η^5 -ciclopentadienilo, $\eta^5-(C_5H_5)$
Cy	Ciclohexilo, C_6H_{11}
DFT	Teoría del Funcional de la densidad (Density Functional Theory)
h	Hora
Hz	Herzio
ⁱ Pr	Isopropilo, $CH(CH_3)_2$
IR	Infrarrojo
K	Grado Kelvin
L	Ligando
LiHMDS	Bis(trimetilsilil)amiduro de litio, $LiN(SiMe_3)_2$
μ L	Microlitro
M	Centro metálico, pico molecular (MS)
min	Minuto
mL	Mililitro
mmol	Milimol
MNHC	Carbeno metala-N-heterocíclico
MS	Espectroscopía de masas (Mass Spectroscopy)
m/z	Relación masa/carga

Naftil	Naftilo, C ₁₀ H ₇
NHC	Carbeno N-Heterocíclico
OTf	Triflato, CF ₃ SO ₃
<i>p</i> -cym	<i>para</i> -cimeno, C ₁₀ H ₁₄
PA	Afinidad protónica
Ph	Fenilo, C ₆ H ₅
s	Segundo
TEP	Parámetro electrónico de Tolman
THF	Tetrahidrofurano, C ₄ H ₈ O
Xilil	2,6-dimetilfenilo, C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂

Abreviaturas en los espectros de Infrarrojo

d	Intensidad débil
f	Intensidad fuerte
h	Hombro
m	Intensidad media
md	Intensidad muy débil
mf	Intensidad muy fuerte
v	Frecuencia de tensión

Abreviaturas en los espectros de Resonancia Magnética Nuclear

a	Señal ancha
c	Cuatriplete
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
ddd	Doblete de doblete de dobletes

dt	Doblete de tripletes
dtd	Doblete de triplete de dobletes
δ	Desplazamiento químico
{ ¹ H}	Desacoplado de protón
hp	Heptaplete
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
s	Singlete
t	Triplete

1. INTRODUCCIÓN

Los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) han despertado un gran interés en los últimos años¹ debido a sus aplicaciones tanto en complejos de metales de transición como en catálisis, lo que ha propiciado la aparición de numerosas modificaciones en su estructura básica respecto a imidazol-2-ilidenos clásicos. Con ello se ha conseguido aumentar la habilidad de variar y modular las propiedades electrónicas y estéricas de estos ligandos carbeno,² para adaptarse mejor a sus posibles aplicaciones. En este sentido, se ha demostrado que pequeñas modificaciones en la arquitectura de un NHC pueden producir cambios drásticos en sus propiedades σ -dadoras, estabilidad o entornos estéricos (para protección tanto del átomo de carbono carbeno como del centro metálico al que se una). Las modificaciones estructurales abarcan diferentes variaciones del esqueleto cíclico tales como expansión de tamaño del anillo³ de cinco a seis o siete miembros, cambio en la localización del átomo de carbono carbeno (carbenos mesoiónicos o anormales),⁴ o el reemplazamiento de uno o dos átomos de nitrógeno por un átomo de fósforo (carbenos P-heterocíclicos, PHCs⁵ y carbodifosforanos cíclicos, CCDPs⁶) o carbono ((alquil)(amino)carbenos cíclicos, CAACs,⁷ (amino)(iluro)carbenos cíclicos, N-YHC⁸ y alenos angulares cíclicos, CBAs⁹).

¹ Revisiones seleccionadas: (a) Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913. (b) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39. (c) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290. (d) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122. (e) Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 862. (f) Díaz-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612. (g) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1746. (h) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 91. (i) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6723. (j) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, 510, 485.

² (a) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6940. (b) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8810.

³ (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.

⁴ Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 755.

⁵ (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.

⁶ Marrot, S.; Kato, T.; Cossio, F. P.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2598.

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 Asay, M.; Donnadiou, B.; Baceiredo, A.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3949.

⁹ (a) Melaimi, M.; Parameswaran, O.; Donnadiou, B.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4792. (b) Fürstner, A.; Alcarazo, M.; Goddard, R.; Lehmann, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**,

En este contexto, nos propusimos como objetivo primordial de este trabajo de tesis la generación de una nueva clase de carbenos cíclicos constituidos por el reemplazamiento formal de un átomo de carbono del esqueleto cíclico por un átomo metálico, a través del desarrollo de distintas estrategias sintéticas que condujeron a la obtención de este tipo de especies, lo que nos permitió a la postre acuñar el término carbeno metala-N-heterocíclico (MNHC) en la bibliografía científica.¹⁰

Nos interesamos en primer lugar en la síntesis de complejos diaminocarbeno acíclicos (ADCs)¹¹ para su utilización como especies de partida en el desarrollo de NHCs modificados. Los ADCs en sí mismos han recibido un interés creciente por parte de la comunidad científica en los últimos tiempos¹² debido a sus excepcionales habilidades dadoras, su flexibilidad conformacional, sus amplios ángulos N-C_{carbeno}-N, y la posibilidad de colocar sustituyentes voluminosos y/o quirales sobre los átomos de nitrógeno.

47, 3210. (c) Alcarazo, M.; Lehmann, C. W.; Anoop, A.; Thiel, W.; Fürstner, A. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295. (d) Dyker, C. A.; Bertrand, G. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 265.

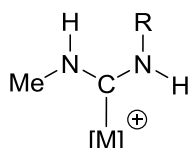
¹⁰ (a) Ruiz, J.; García, L.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3010. (b) Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; Vivanco, M.; Díaz, M. R.; García-Granda, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2129. (c) Ruiz, J.; García, L.; Vivanco, M.; Berros, A.; Van der Maelen, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4212.

¹¹ Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; F. Perandones, B.; Vivanco, M. *Organometallics* **2012**, *31*, 6420.

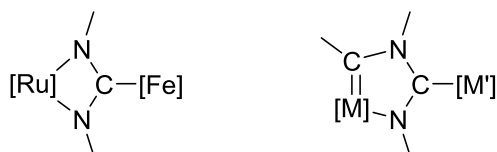
¹² (a) Herrmann, W. A.; Ofële, K.; Preysing, D.; Herdtweck, E.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 235. (b) Conejero, S. *An. Quím.* **2009**, *105*, 25. (c) Vignolle, J.; Cattoën, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333. (d) Seo, H.; Roberts, B. P.; Abboud, K. A.; Merz, K. M.; Hong, S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4860. (e) Slaughter, L. M. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1802. (f) Boyarskiy, V. P.; Luzyanin, K. V.; Kukushkin, V. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2029. (g) Boyarskiy, V. P.; Bokach, N. A.; Luzyanin, K. V.; Kukushkin, V. Y. *Chem. Rev.* **2015**, DOI: 10.1021/cr500380d.

Por lo tanto, teniendo en cuenta los aspectos mencionados en los párrafos precedentes, los objetivos desarrollados a lo largo de la presente tesis doctoral han sido los siguientes:

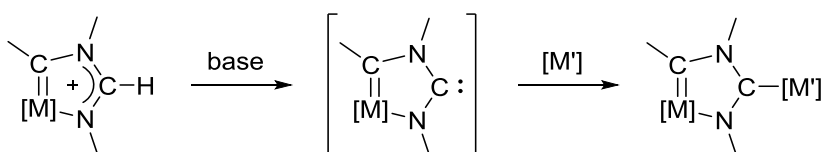
1. La síntesis de diversos complejos metálicos con ligandos ADC de Mn(I) y Fe(II), y el estudio de su reactividad en procesos de desprotonación y N-metalación.



2. La formación de complejos con ligandos derivados de carbenos N-heterocíclicos por modificación del esqueleto cíclico incluyendo un fragmento metálico (carbenos metala-N-heterocíclicos, MNHCs) de Mn(I) o Ru(II).



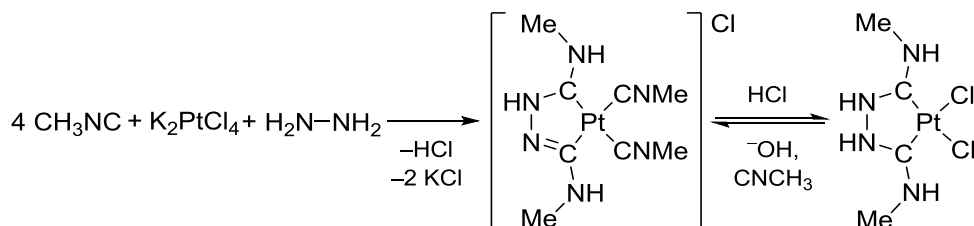
3. El desarrollo de un procedimiento más general para la obtención de complejos con ligandos MNHC, a partir de un protocolo de síntesis de sus sales precursoras, homólogas a las sales de imidazolio pero modificadas con un fragmento metálico formando parte de su estructura cíclica (sales de metala-imidazolio).



1.1. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LOS CARBENOS

Los carbenos, que se definen como moléculas neutras que contienen un átomo de carbono divalente, es decir, con tan sólo seis electrones en su capa de valencia, y cuyo par de electrones no enlazantes puede presentar espines de manera paralela (estado triplete) o antiparalela (estado singlete), tuvieron su primera reseña en años tan tempranos como 1835, en el que se describen los primeros intentos de generar metileno por deshidratación de metanol,^{13,14} y 1855 gracias al trabajo pionero de Geuther y Hermann,¹⁵ en el que sugirieron la formación de una especie no identificada con un átomo de carbono divalente denominada diclorocarbeno, por eliminación de cloruro de hidrógeno en la reacción de hidrólisis alcalina de cloroformo.

Durante décadas se intentaron preparar y aislar carbenos estables, pero todos los intentos fueron fallidos. El primer complejo con un ligando carbeno estabilizado con un heteroátomo (Esquema 1) llegó en 1915 de la mano de Chugaev,¹⁶ aunque por aquella época no se disponía de las técnicas espectroscópicas necesarias para demostrar su hallazgo.



Esquema 1. Síntesis del primer complejo metal-carbeno (sal de Chugaev).

No fue hasta 1954 cuando estos compuestos consiguieron abrirse un hueco dentro de la química orgánica, momento en el que Doering probó la existencia de dibromometileno como intermedio de reacción en la primera ciclopropanación, por adición de bromoformo a un alqueno.¹⁷

¹³ Dumas, J. B. *Ann. Chim. Phys.* **1835**, 58, 28.

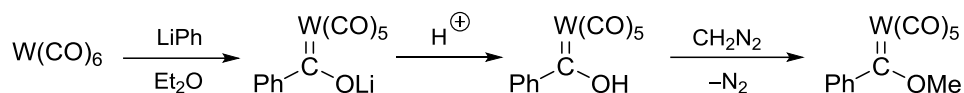
¹⁴ Kirmse, W. *Carbene Chemistry*; Academic Press: **1964**, p. 5.

¹⁵ Geuther, A.; Herrmann, M. *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, 95, 211.

¹⁶ (a) Chugaev, L.; Skanavy-Grigorizeva, M. *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, 47, 776. (b) Chugaev, L.; Skanavy-Grigorizeva, M.; Posniak, A. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1925**, 148, 37.

¹⁷ Doering, W. von E.; Hoffmann, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 6162.

La entrada de los carbenos en la química de coordinación tuvo lugar en 1964, al ser publicado por parte de Fischer el primer complejo metal-carbeno a partir de un complejo carbonílico metálico (Esquema 2).¹⁸



Esquema 2. Síntesis del primer complejo metal-carbeno reconocido.

En 1968, Wanzlick (Esquema 3a) y Öfele (Esquema 3b) comunicaron en experimentos independientes los primeros complejos metálicos con un ligando carbeno N-heterocíclico (NHC),¹⁹ más de 20 años antes de que se aislara por primera vez un NHC. En ambos casos, un ligando del complejo metálico actuó como base en la desprotonación de la sal de imidazolio con la posterior estabilización por coordinación al centro metálico. En la actualidad, sigue constituyendo una de las principales vías de síntesis de complejos metal-NHC, si bien en ocasiones con una base externa.

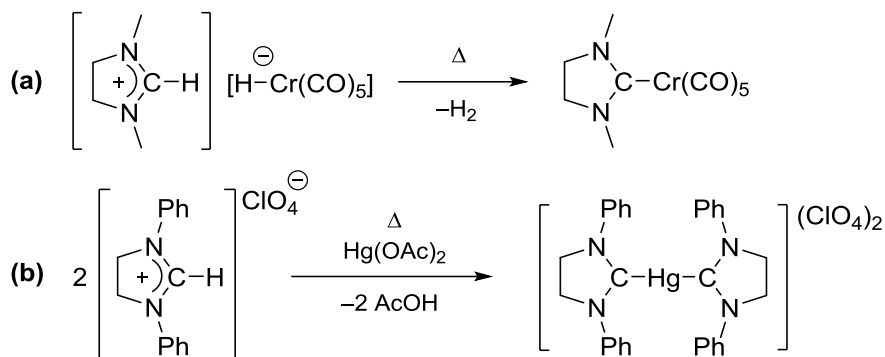
Cabe mencionar el extenso y relevante trabajo que realizaron Lappert y colaboradores (el primero de ellos en 1973)²⁰ para generar complejos metálicos con ligandos NHC, a partir de olefinas electrónicamente ricas mediante ruptura del enlace doble C=C por vía térmica. El método es general para un número elevado de distintos metales, y en estados de oxidación muy diferentes.²¹

¹⁸ Fischer, E. O; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.

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.

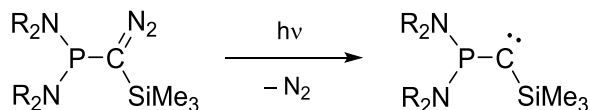
²⁰ Cardin, D. J.; Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1973**, 514.

²¹ (a) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185. (b) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Kuecuekbay, H.; Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 481, 89. (c) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Kuecuekbay, H.; Lappert, M. F.; Al-Juaid, S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 41, C7. (d) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5467.



Esquema 3. Síntesis de los primeros complejos metal-NHC.

El primer carbeno libre estable, aislado y caracterizado en 1988, fue el fosfinsililcarbeno acíclico de Bertrand (Esquema 4), obtenido mediante fotólisis de un diazo-derivado.²²

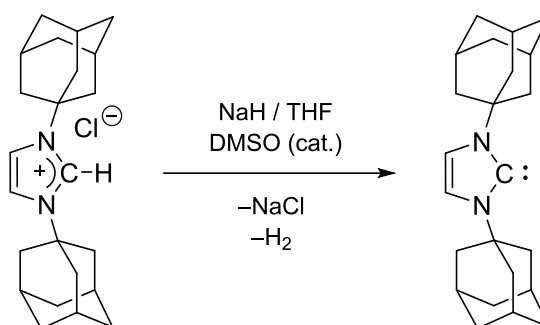


Esquema 4. Síntesis del primer carbeno estable (R = ⁱPr).

Otro hito importante en la química de carbenos llegó en 1991, cuando Arduengo y colaboradores obtuvieron la primera estructura de rayos X de un NHC libre,²³ el 1,3-bis(adamantil)imidazol-2-ilideno (Esquema 5), estabilizado gracias a los grupos voluminosos sobre los átomos de nitrógeno que protegen estéricamente al carbeno. Esto puso de manifiesto que los carbenos libres no tienen por qué ser sólo intermediarios de reacción, impulsando así la investigación de carbenos estables. Desde entonces, a este tipo de diaminocarbenos cíclicos de cinco eslabones se les conoce también con el nombre de carbenos de Arduengo.

²² Igau, A.; Grutzmacher, H.; Bacciredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.

²³ Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.



Esquema 5. Síntesis de Arduengo del primer carbeno N-heterocíclico estable.

Las primeras aplicaciones catalíticas de los complejos NHCs fueron descritas por Herrmann²⁴ y Enders²⁵ en 1995 y 1996, respectivamente. Estas interesantes especies, con altas estabilidades químicas, térmicas y frente a procesos de oxidación, poseen además de aplicaciones catalíticas^{1c,f,g,j} (estabilizando especies reactivas o metales con bajo índice de coordinación), otros tipos de aplicaciones tales como antimicrobianas,²⁶ antitumorales,^{26b,27} o en la fabricación de materiales,²⁸ estando estrechamente relacionadas con los líquidos iónicos del tipo sal de imidazolio.²⁹

Por otra parte, en la década de los noventa el grupo de Alder trabajó con carbenos acíclicos, más concretamente con diaminocarbenos acíclicos (ADCs), consiguiendo sintetizar y aislar en 1996 el primer diaminocarbeno acíclico libre (Esquema 6),³⁰ por desprotonación de la sal de formamidinio correspondiente.

²⁴ Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.

²⁵ (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.

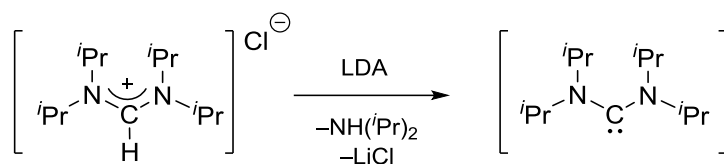
²⁶ (a) Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. L. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 884. (b) Budagumpi, S.; Haque, R. A.; Endud, S.; Rehman, G. U.; Salman, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4367.

²⁷ (a) Hickey, J. L.; Ruhayel, R. A.; Barnard, P. J.; Baker, M. V.; Berners-Price, S. J.; Filipovska, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12570. (b) 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.

²⁸ (a) Mercks, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903. (b) Visbal, R.; Gimeno, M. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551.

²⁹ Canal, J. P.; Ramnial, T.; Dickie, D. A.; Clyburne, J. A. C. *Chem. Comm.* **2006**, *17*, 1809.

³⁰ Alder, R. W.; Allen, P. R.; Murray, M.; Orpen, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121.

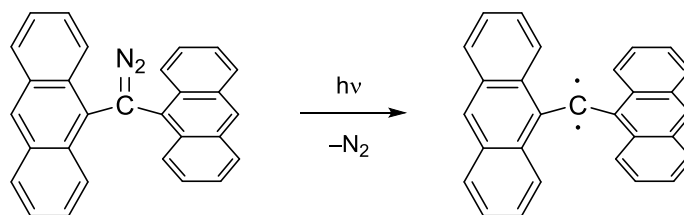


Esquema 6. Síntesis del primer diaminocarbeno acíclico libre.

Estas especies acíclicas han recibido una atención menor que sus homólogos cíclicos, NHCs, debido a que generalmente poseen una gran tendencia a la dimerización y menor estabilidad térmica, al aire y a la humedad. Sin embargo, debido a su alta capacidad dadora y a la facilidad de modular sus características electrónicas y estéricas a través de los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno, están emergiendo como ligandos interesantes para su uso dentro de la catálisis homogénea.¹²

Los carbenos citados hasta el momento, muchos de los cuales son estables en forma libre, poseen un estado fundamental singlete, pero dentro de este breve recorrido por la historia de los carbenos, merecen también destacarse los trabajos iniciados en 2001 por Tomioka sobre carbenos triplete.³¹ Se trata de diarilcarbenos persistentes, generados normalmente a partir de diazocompuestos (Esquema 7) que pueden tener tiempos de vida media desde microsegundos hasta varios minutos a temperatura ambiente, habiendo sido caracterizados en algún caso incluso mediante difracción de rayos X. Estos carbenos no sólo tienen interés desde el punto de vista del conocimiento básico de nuevas especies radicalarias y electrónicamente insaturadas, sino por sus aplicaciones potenciales en la obtención de materiales magnéticos moleculares.

³¹ (a) Tomioka, H.; Iwamoto, E.; Itakura, H.; Hirai, K. *Nature* **2001**, *412*, 626. (b) Tomioka, H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 315. (c) Iwamoto, E.; Hirai, K.; Tomioka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14664. (d) Kawano, M.; Hirai, K.; Tomioka, H.; Ohashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2383. (e) Hirai, K.; Itoh, T.; Tomioka, H. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3275.



Esquema 7. Generación de un carbeno triplete a partir de un diazocompuesto precursor.

Pero la química de carbenos, singularmente N-heterocíclicos, es un área en constante evolución, de modo que se continúan sintetizando carbenos estables con nuevas características estéricas y electrónicas, como se apreciará en alguno de los apartados que siguen en esta introducción, y que muestran nuevos modelos de reactividad y aplicaciones catalíticas notables.

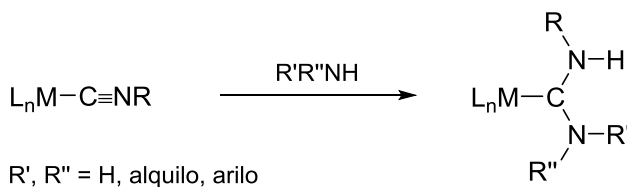
1.2. COMPLEJOS CON LIGANDOS DIAMINOCARBENO ACÍCLICOS

A continuación se expone una recopilación de las principales estrategias sintéticas de complejos de metales de transición con ligandos diaminocarbeno acíclicos (ADCs), así como algunos aspectos de su reactividad.^{12a,b,d-g}

1.2.1. Métodos de síntesis

1.2.1.1. Adición nucleofílica a isocianuros coordinados

Es bien sabido que los ligandos isocianuro, isoelectrónicos con los ligandos CO, sufren adición nucleofílica por aminas primarias y secundarias cuando se encuentran enlazados a metales de transición suficientemente electroattractores, dando complejos diaminocarbeno acíclicos (Esquema 8)^{11,16,36,32}



Esquema 8. Adición nucleofílica a isocianuros coordinados para la síntesis de complejos diaminocarbeno acíclicos.

Cuando un isocianuro se coordina a un centro metálico se activa frente a ataques nucleofílicos. Sin embargo, la reacción no tendrá lugar si el átomo de carbono de dicho ligando no es lo suficientemente electrofílico o los sustituyentes de la amina (R', R'') demasiado voluminosos. En este sentido, los metales electrónicamente pobres y con ligandos π -aceptores aumentan el carácter electrofílico del ligando isonitrilo, así como sustituyentes electroattractores (R) en el átomo de nitrógeno del citado ligando. Un parámetro usado para valorar este carácter electrofílico y por tanto la viabilidad del ataque de la amina para formar el complejo M-ADC es $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N})$. En este sentido, si la

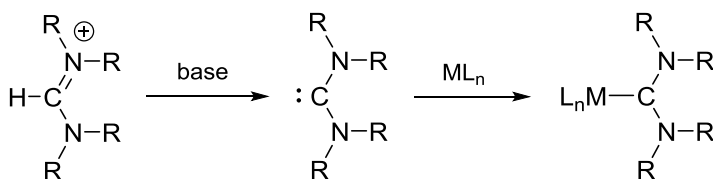
³²(a) Riera, V.; Ruiz, J. J. *Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 339. (b) Michelin, R. A.; Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F. C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 75. (c) Wanniarachchi, Y. A.; Slaughter, L. M. *Chem. Commun.* **2007**, 3294. (d) Wanniarachchi, Y. A.; Slaughter, L. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 1055. (e) Ruiz, J.; F. Perandones, B. *Organometallics* **2009**, *28*, 830.

frecuencia de tensión CN del ligando coordinado respecto al libre aumenta en 40 cm^{-1} o más, $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{N}) \geq 40\text{ cm}^{-1}$, el isocianuro es susceptible de sufrir ataques nucleófilos.^{32b}

Este método será el que se utilizará a lo largo de la presente tesis para la síntesis de complejos metálicos de tipo diaminocarbeno acíclicos.

1.2.1.2. Uso de carbenos libres aislados

A pesar de la fragilidad conocida de los ADCs libres y de su alta tendencia a dimerizar, se utilizan aislados previamente en muchas de las rutas sintéticas usadas para obtener sus correspondientes complejos metálicos. Esta vía de síntesis se basa en la desprotonación de sales de formamidinio tetrasustituidas con una base (LDA, KH/KO^tBu, LiHMDS), para la formación de un carbeno libre de cadena abierta que, una vez aislado, se hace reaccionar con un complejo metálico coordinativamente insaturado o con ligandos fácilmente desplazables, dando el complejo carbeno correspondiente (Esquema 9).^{34b,33}



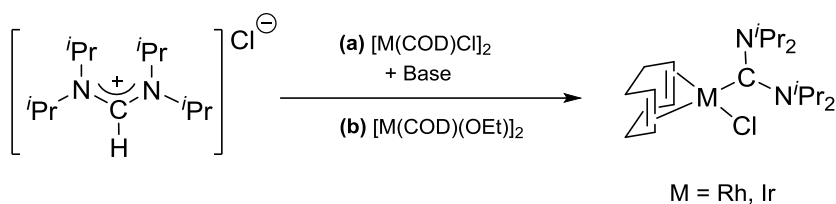
Esquema 9. Síntesis de complejos diaminocarbeno acíclicos a partir del carbeno libre preformado.

La principal limitación de este método consiste en la preparación del precursor del carbeno acíclico, habitualmente restringida a especies con sustituyentes voluminosos en los átomos de nitrógeno, e involucrando la separación de intermedios en varios pasos.^{12f}

³³ Frey, G. D.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2465.

1.2.1.3. Desprotonación de sales de formamidinio

Este método es muy similar al anterior, pero no requiere el aislamiento del carbeno libre. La desprotonación de sales de formamidinio para formar complejos diaminocarbeno acíclicos (ADCs), puede llevarse a cabo a través de dos rutas diferentes. La primera de ellas consiste en la desprotonación de la sal de formamidinio precursora con una base externa (LDA, KO^tBu, KH, etc.), y la coordinación del carbeno formado al complejo metálico presente en el medio de reacción. Para ello, se requiere la presencia de ligandos fácilmente desplazables unidos al centro metálico (Esquema 10a).^{34,35}



Esquema 10. Síntesis de complejos ADC usando una base externa (a) o interna (b).

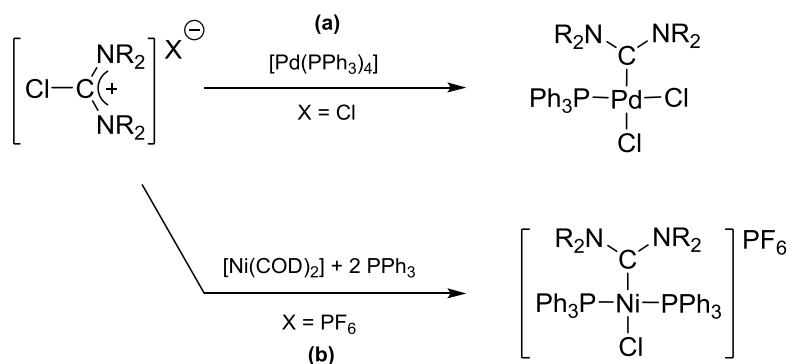
Herrmann y colaboradores publicaron hace algo más de una década, un procedimiento experimental de síntesis de complejos-ADC que no requiere la utilización de una base externa. Para ello se hace uso de un complejo metálico que posee un ligando con propiedades básicas que actúa como agente de desprotonación interno, tal como puede ser un alcóxido puente. De esta manera se lleva a cabo la síntesis *in situ* del carbeno y la generación de un hueco de coordinación en el átomo metálico, produciéndose de manera inmediata la unión de ambos y la formación del complejo carbénico deseado (Esquema 10b).³⁴

³⁴ (a) Denk, K.; Sirsch, P.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 219. (b) Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Preysing, D. V.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 235.

³⁵ Rosen, E. L.; Sanderson, M. D.; Saravanakumar, S.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2007**, 26, 5774.

1.2.1.4. Adición oxidante

Este método consiste en la adición oxidante de enlaces C-Cl de sales de formamidinio a complejos de metales tales como Ni(0), Pd(0) o Pt(0) (Esquema 11a).^{33,36}



Esquema 11. Síntesis de complejos ADC mediante adición oxidante.

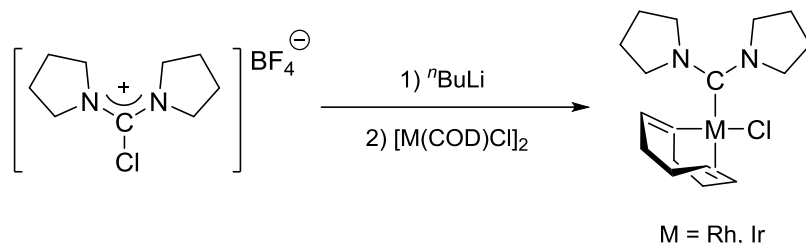
Una limitación de esta ruta es que habitualmente se requieren metales ricos electrónicamente. Además, en ocasiones es necesario llevar a cabo una subsiguiente estabilización del complejo con ligandos fosfina (Esquema 11b).

1.2.1.5. Intercambio halógeno-litio seguido por transmetalación

Este procedimiento implica la reacción inicial entre una sal de cloroamidinio y un agente organolitado para dar una especie intermedia organolítica. A través de una transmetalación posterior con diferentes centros metálicos, termina por formarse el complejo buscado (Esquema 12).^{33b,37}

³⁶ Kremzow, D.; Seidel, G.; Lehmann, C. W.; Furstner, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833.

³⁷ Snead, D. R.; Chiviriga, I; Abboud, K. A.; Hong, S. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3274.

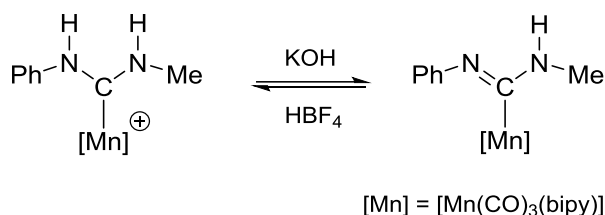


Esquema 12. Síntesis de complejos ADC mediante intercambio halógeno litio.

1.2.2. Reactividad

1.2.2.1. Desprotonación de un resto N-H

Los complejos con ligandos ADC que poseen un residuo N-H pueden desprotonarse fácilmente, obteniéndose sus correspondientes complejos formamidinilo, como el ejemplo representado en el Esquema 13.^{32a,e,38}



Esquema 13. Desprotonación reservable de un resto N-H en un complejo ADC.

La desprotonación del ligando diaminocarbeno acíclico ocurrirá sobre el residuo N-H que posea un sustituyente arilo, puesto que hace al protón más ácido que cuando el sustituyente que se encuentra sobre el átomo de nitrógeno es un alquilo. La reacción es totalmente reversible cuando se adiciona un equivalente de un ácido, generándose de nuevo el complejo ADC de partida.

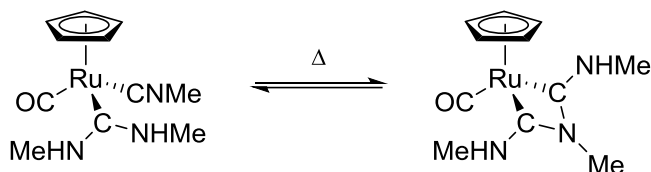
A su vez, los complejos de tipo formamidinilo pueden sufrir reacciones subsiguientes por ataque nucleófilo del resto imínico formado a un centro electrofílico

³⁸ (a) Michelin, R. A.; Bertani, R.; Mozzon, M.; Zanotto, L. *Organometallics* **1990**, 9, 1449. (b) Crociani, B.; Bianca, F. D.; Fontana, A.; Forsellini, E.; Bombieri, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 407.

del propio compuesto o de otro presente en el medio de reacción, así como procesos de metalación e inserción de moléculas insaturadas, como se verá en los apartados siguientes.

1.2.2.2. Ciclación por ataque a un ligando isocianuro adyacente

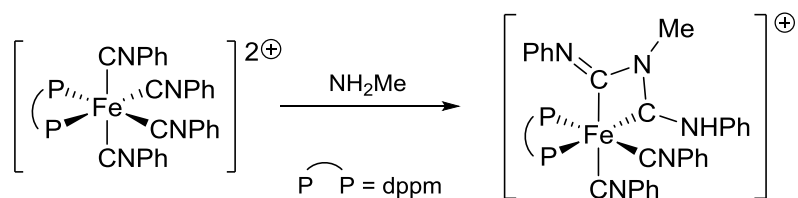
La presencia de un ligando isocianuro adyacente al ligando diaminocarbeno puede propiciar la formación de metalaciclos de cuatro miembros, tras la correspondiente adición nucleofílica intramolecular de un resto N-H del carbeno a dicho ligando isocianuro. Se generan de este modo complejos bis(diaminocarbeno) quelato como el ejemplo representado en el Esquema 14.³⁹



Esquema 14. Ciclación por ataque a un ligando isocianuro adyacente para la formación de un complejo bis(diaminocarbeno) quelato.

El proceso se ve favorecido con la presencia de exceso de base (por ejemplo la propia amina), lo que en ocasiones conduce a la desprotonación del ligando quelato formándose un ligando mixto carbeno-formamidinilo (Esquema 15).^{32a}

³⁹ Steinmetz, A. L.; Johnson, B. V. *Organometallics* **1983**, 2, 705.



Esquema 15. Ciclación por ataque a un ligando isocianuro coordinado y subsiguiente desprotonación, formándose un ligando mixto carbeno-formamidinilo quelato.

1.2.2.3. Desprotonación seguida por N-metalación

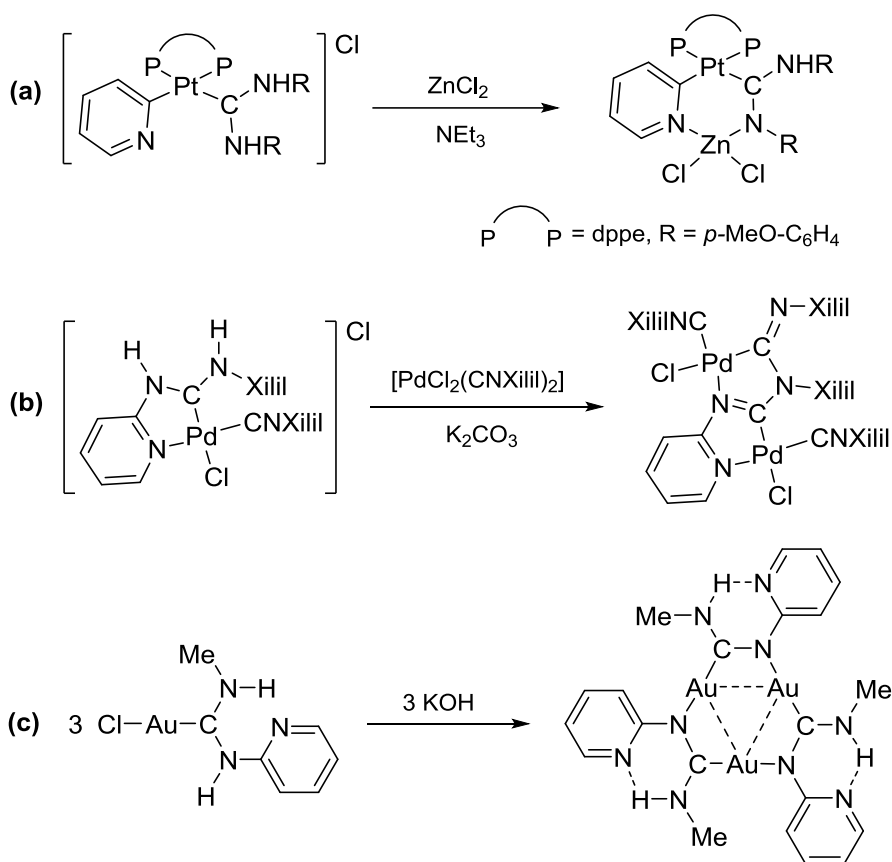
Realmente son escasos los ejemplos encontrados en la bibliografía en los que se consigue sintetizar compuestos N-metalados resultantes de la desprotonación y subsiguiente coordinación a otro centro metálico de un ligando diaminocarbeno acíclico. La reacción se ve favorecida cuando paralelamente tiene lugar la formación de un metalaciclo, como en los ejemplos representados en el Esquema 16.

Dicha ciclación puede originarse por la coordinación adicional a través de un heteroátomo presente en un ligando auxiliar (Esquema 16a),^{38b} por ataque nucleófilo a un ligando isocianuro coordinado (Esquema 16b),⁴⁰ o por unión de varias especies monoméricas (Esquema 16c).⁴¹

El producto dimetalacíclico de Pd(II) obtenido en la reacción del Esquema 16b es de especial interés, puesto que es una especie relacionada con alguno de los MNHC objeto de esta tesis, aunque poseyendo formalmente un complejo formamidinilo, y no diaminocarbeno, dentro del esqueleto cíclico del MNHC formado.

⁴⁰ 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.

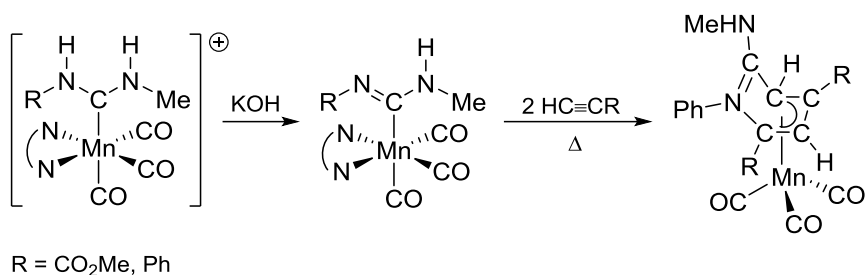
⁴¹ Bartolomé, C.; Carrasco-Rando, M.; Coco, S.; Cordovilla, C.; Espinet, P.; Martín-Alvarez, J. M. *Organometallics* **2006**, *25*, 2700.



Esquema 16. Reacción de desprotonación, N-metalación y ciclación para la formación de complejos metalacíclicos.

1.2.2.4. Desprotonación seguida por inserción múltiple de alquinos

Como venimos mencionando, en presencia de una base externa se produce la desprotonación del resto N-H del carbeno en complejos ADC para generar un ligando de tipo formamidinilo. En el caso de los derivados de Mn(I) representados en el Esquema 17, estos ligandos formamidinilo reaccionan con alquinos (propiolato de metilo o fenilacetileno),^{32e} dando productos de inserción múltiple.



Esquema 17. Desprotonación del ligando carbeno en complejos de Mn(I)-ADC, seguida de inserción múltiple de alquinos.

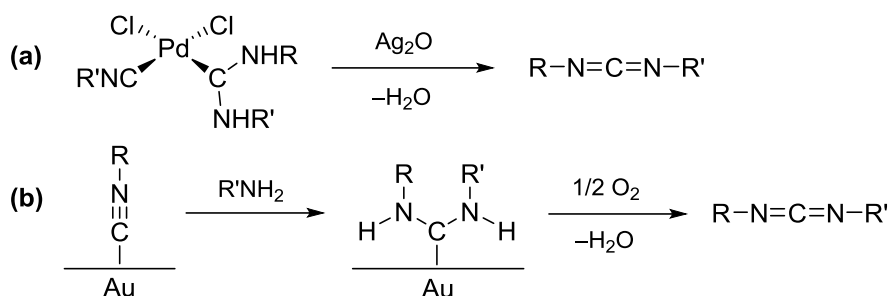
Esta reactividad proporciona complejos *fac*-tricarbonyl neutros que contienen un nuevo ligando azaciclohexadienilo de seis miembros coordinado de modo η^4 al Mn(I), resultado del acoplamiento de un ligando formamidinilo con dos moléculas de alquino, implicando formalmente dos inserciones sucesivas del alquino en el enlace metal-carbono del ligando formamidinilo y una posterior ciclación intramolecular, con la consecuente pérdida del ligando bipyridina.

1.2.2.5. Generación de carbodiimidas

Este tipo de reactividad de complejos ADCs sirve como método de síntesis de carbodiimidas libres tanto simétricas como asimétricas, mediante la oxidación del ligando ADC.

Un ejemplo de este tipo de reacciones se puede observar en el Esquema 18a, en el que la oxidación del diaminocarbeno de Pd(II) N,N'-disustituido se lleva a cabo con Ag₂O.⁴² Sin la presencia de tamices moleculares o Na₂SO₄, se obtiene la urea derivada de la reacción de la carbodiimida con el agua generada en el medio de reacción.

⁴² (a) Ito, Y.; Hirao, T.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2981. (b) Lazar, M.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10613.



Esquema 18. Generación de carbodiimidas en complejos diaminocarbeno acíclicos de Pd(II) (a) y Au(I) (b).

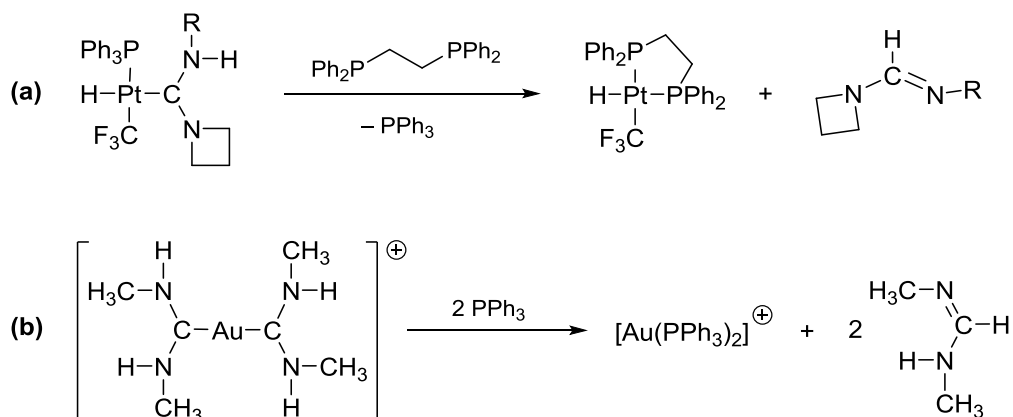
Otro ejemplo relacionado en procesos heterogéneos recogido en el Esquema 18b comienza con la activación de isocianuro por adsorción η^1 sobre una superficie de oro. Dicho ligando sufre un posterior ataque nucleofílico de una amina primaria para formar un diaminocarbeno acíclico, que mediante oxidación con el oxígeno presente en el aire termina por formar la carbodiimida correspondiente.^{42b,43}

1.2.2.6. Generación de formamidinas

Cuando un complejo con uno o varios ligandos ADC conteniendo restos N-H se trata con un nuevo ligando neutro, puede ocurrir el desplazamiento del ligando carbeno, a la vez que se produce una trasposición 1,2 de protón. De esta manera se libera el ligando inicialmente carbénico como un derivado de tipo formamidina (Esquema 19),^{38a,44} que naturalmente es la forma tautomérica más estable.

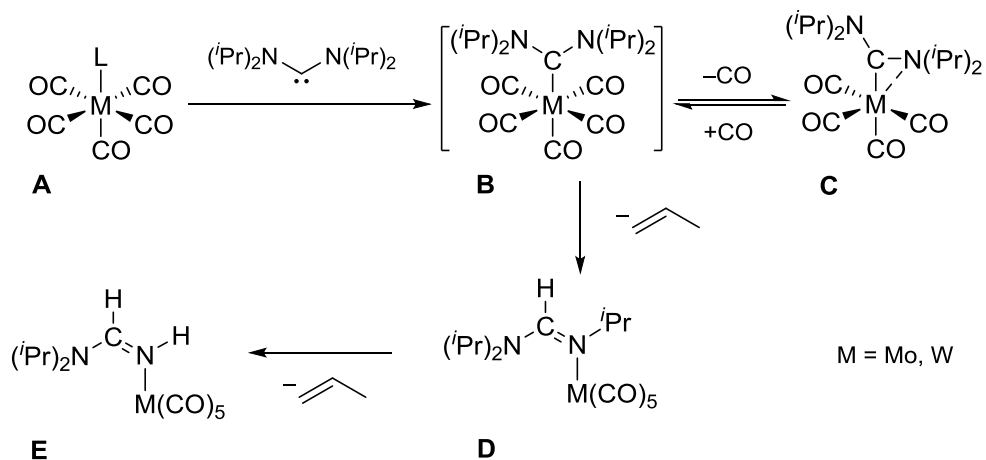
⁴³ Angelici, R. J.; Lazar, M. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9155.

⁴⁴ (a) Parks, J. E.; Balch, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, 453. (b) Minghetti, G.; Baratto, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 397. (c) Minghetti, G.; Bonati, F.; Banditelli, G. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1718.



Esquema 19. Síntesis de formamidinas a partir de ligandos ADC coordinados a fragmentos metálicos.

Un caso curioso de reactividad de un complejo carbonílico con un ligando ADC fue publicado por el grupo de Herrmann en 2006 (Esquema 20).³³



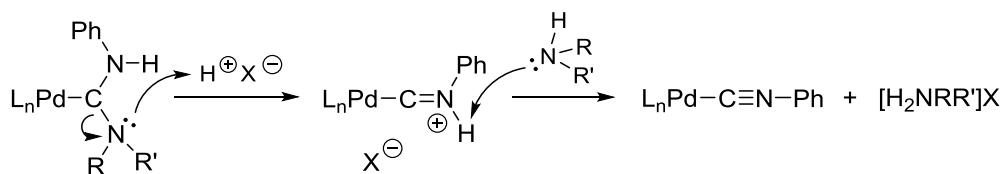
Esquema 20. Mecanismo propuesto para la descomposición de un ligando ADC coordinado a un fragmento de Mo o W, generando un ligando de tipo formamidina.

El compuesto **B**, donde el ligando carbeno se encuentra enlazado η^1 al metal y que se obtiene por reacción directa del ADC libre con **A**, es estable durante muy poco

tiempo y evoluciona perdiendo una molécula de CO, dando un derivado con una coordinación al metal de tipo η^2 (C). Este proceso es reversible puesto que el enlace metal-nitrógeno no es muy fuerte, y C puede sufrir reacción con una molécula de CO, regenerando el complejo ADC de partida, B. Debido a la gran basicidad del ligando ADC, se produce un cambio 1,4 de protón en el complejo B acompañado de la pérdida de una molécula de propeno, lo que da lugar a la formación de D. Como consecuencia de la alta nucleofilia del átomo de nitrógeno, se produce un segundo cambio de un protón, en este caso 1,3, generando el complejo E que contiene un ligando formamidina coordinado, junto con la pérdida de una segunda molécula de propeno.

1.2.2.7. Regeneración del ligando isocianuro

En ocasiones los ligandos ADC pueden regenerar el ligando isocianuro tras la eliminación de la amina correspondiente, proceso generalmente propiciado por la presencia de trazas de acidez.



Esquema 21. Mecanismo propuesto de descomposición de un complejo ADC de Pd(II) para generar el correspondiente complejo con un ligando isocianuro.

Este es el caso del ejemplo recogido en el Esquema 21,⁴⁵ donde se propone la protonación inicial de un resto amino, generando una amina secundaria libre y un ligando carbino coordinado al paladio, que rápidamente es desprotonado por la mencionada amina liberada dando la sal de amonio correspondiente y el ligando isocianuro.

⁴⁵ Wanniarachchi, Y. A.; Subramaniam, S. S.; Slaughter, L. M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3297.

1.3. CARBENOS CÍCLICOS

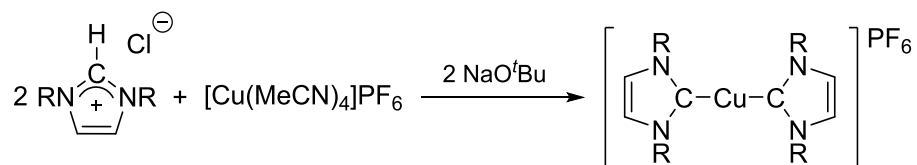
Uno de los hechos que han permitido el desarrollo tan extraordinario de los carbenos N-heterocíclicos, especialmente de tipo imidazol-2-ilideno, es el elevado número de estrategias sintéticas existentes en la literatura científica. A continuación se muestra una selección de algunos de los métodos más utilizados en la síntesis de carbenos cíclicos derivados de imidazoles,^{1b-h,12g} así como una descripción somera de carbenos N-heterocíclicos modificados estructuralmente.

1.3.1. Síntesis de complejos NHCs clásicos

1.3.1.1. Desprotonación *in situ* de sales de imidazolio

Como ya se ha comentado, Wanzlick y Öfele¹⁹ demostraron la posibilidad de obtener complejos NHC por desprotonación de sales de imidazolio en presencia del fragmento metálico adecuado.

La desprotonación de la sal precursora se puede llevar a cabo *in situ* teniendo presente en el medio de reacción un complejo metálico y una base externa, tal como trietilamina, *tert*-butóxido (Esquema 22), hidruro o carbonato.^{3b, 46} A su vez, es necesario que el metal posea un ligando fácilmente desplazable, para ser capaz de coordinar el ligando carbeno generado.

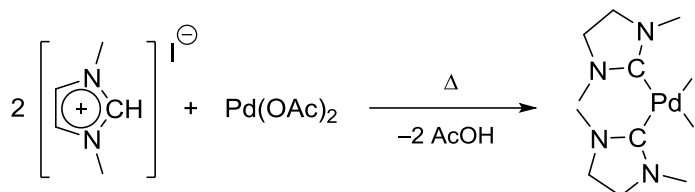


Esquema 22. Síntesis de complejos metal-NHC por desprotonación *in situ* de sales de imidazolio con una base externa.

Uno de los procedimientos sintéticos más utilizados en la obtención de complejos NHC consiste en utilizar fragmentos metálicos que poseen ligandos básicos

⁴⁶ Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 158.

capaces de llevar a cabo la desprotonación de la sal de imidazolio correspondiente, tales como alcóxidos, hidruros o acetatos (Esquema 23).⁴⁷



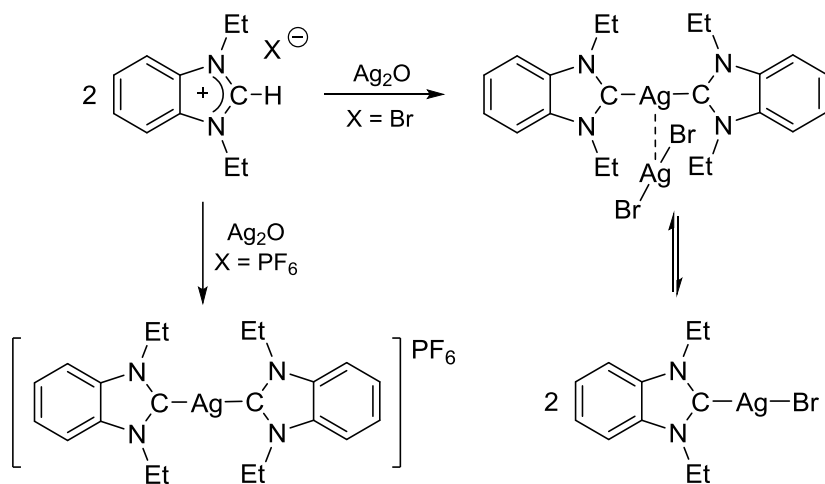
Esquema 23. Síntesis de complejos NHC por desprotonación de una sal de imidazolio mediante ligandos acetato unidos a un fragmento de Pd(II).

La vía del Ag_2O , introducida por Lin y colaboradores en 1998,⁴⁸ supone una posibilidad interesante ya que proporciona complejos de plata que sirven como excelentes agentes de transferencia de ligandos carbeno a otros centros metálicos.⁴⁹ Un ejemplo de este procedimiento consiste en tratar una sal de *N,N'*-dietilbenzimidazolio con Ag_2O , para obtener un complejo bis o monocarbeno de plata, según que el contraanión sea PF_6^- o Br^- , respectivamente (Esquema 24).

⁴⁷ (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.

⁴⁸ Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972.

⁴⁹ Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.



Esquema 24. Síntesis de complejos NHC a partir de sales de imidazolio y Ag_2O .

1.3.1.2. *Uso de carbenos libres aislados*

Desde el momento en que Arduengo²³ consiguió aislar el primer carbeno N-heterocíclico libre, se abrió la posibilidad de usar este tipo de ligandos para obtener, mediante coordinación a un centro metálico, los correspondientes complejos NHC.

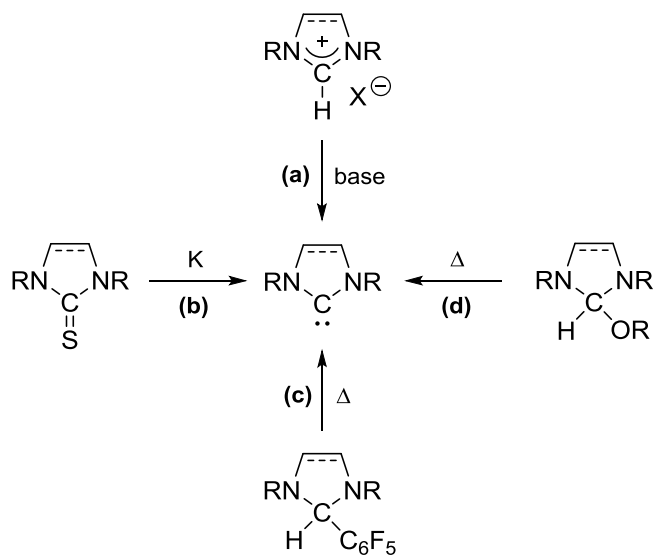
Entre los diversos métodos que permiten la formación de NHCs libres, el más comúnmente usado es la desprotonación de una sal de imidazolio precursora (Esquema 25a). En este caso se requieren condiciones anhidras y el uso de bases fuertes, con $\text{p}K_a$ en torno a 14.^{1e} En ocasiones, una limitación de este método puede residir en la separación eficiente del carbeno libre y la base protonada.

Otros métodos menos usados, que en ocasiones pueden aportar alguna ventaja extra son:

- Desulfurización reductiva de tioureas con potasio fundido a reflujo de THF (Esquema 25b). Una ventaja aportada por esta vía sintética es la insolubilidad de los subproductos en el medio de reacción.⁵⁰

⁵⁰ Denk, M. K.; Hezarkhani, A.; Zheng, F. -L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3527.

- Termólisis con α -eliminación de fluoroarilos en 2-(fluorofenil)imidazolidinas (Esquema 25c)⁵¹ y de alcoholes en 2-alcoxiimidazolidinas (Esquema 25d)⁵². Ambos métodos son útiles cuando se quiere evitar el uso de bases, por ejemplo, para proteger grupos funcionales incompatibles con ellas.

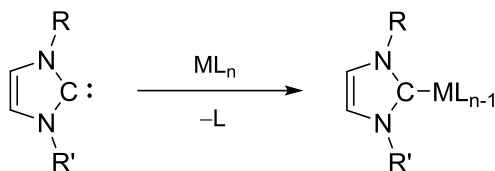


Esquema 25. Métodos más importantes para la formación de NHCs libres.

La elevada basicidad del ligando carbeno libre facilita su enlace a un fragmento metálico adecuado, intercambiándose por un ligando fácilmente desplazable, para formar así el complejo metal-carbeno correspondiente (Esquema 26).

⁵¹ (a) Bedford, R. B.; Betham, M.; Bruce, D. W.; Danopoulos, A. A.; Frost, R. M.; Hird, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1104. (b) Blum, A. P.; Ritter, T.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2007**, *26*, 2122.

⁵² Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.



Esquema 26. Formación de un complejo NHC por coordinación de un NHC libre a un fragmento metálico.

1.3.1.3. Transferencia de NHC por transmetalación

Los complejos más usados como agentes de transmetalación de ligandos NHC son los de plata.^{49,53} En presencia de un fragmento organometálico que posea un metal más electronegativo que la plata, el enlace carbono-plata se rompe y el carbeno es transferido (Esquema 27). Esto es debido a que la reacción está termodinámicamente favorecida gracias a la precipitación del haluro de Ag(I) correspondiente.

Aunque menos usados que la plata, otros metales tales como W(0),⁵⁴ Cr(0),^{54b} Cu(I) (Esquema 28),⁵⁵ Mn(I) (Esquema 29),⁵⁶ Au(I),^{54c} Ni(II)⁵⁷, Zr(IV)^{58a} o Zn(II)^{58b} son utilizados para transmetalizar ligandos NHC.

⁵³ (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.

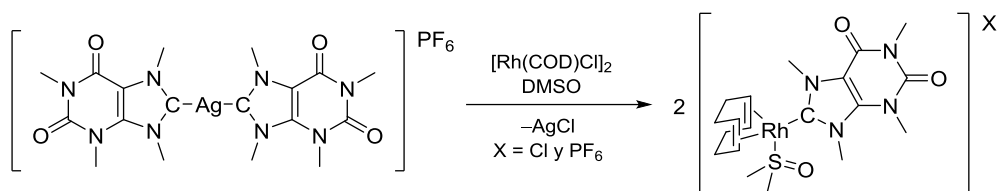
⁵⁴ (a) Liu, S.-T.; Hsieh, T.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *Organometallics*, **1998**, 17, 993. (b) Ku, R.-Z.; Hung, J.-C.; Cho, J.-Y.; Kiang, F.-M.; Reddy, K. R.; Chen, Y.-C.; Lee, K.-J.; Lee, J.-H.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics* **1999**, 18, 2145. (c) Liu, S.-T.; Lee, C.-I.; Fu, C.-F.; Chen, C.-H.; Liu, Y.-H.; Elsevier, C. J.; Peng, S.-M.; Chen, J.-T. *Organometallics* **2009**, 28, 6957.

⁵⁵ Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J. *Chem. Comm.* **2010**, 46, 6924.

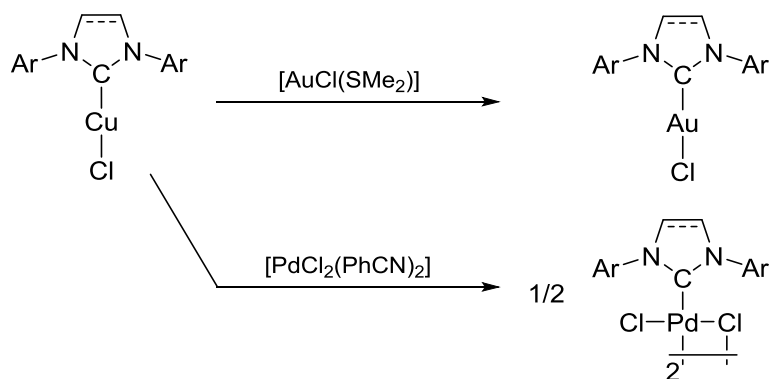
⁵⁶ (a) Ruiz, J.; Perandones, B. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9298. (b) Ruiz, J.; Perandones, B. F. *Chem. Commun.* **2009**, 2741. (c) Ruiz, J.; Berros, A.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Dalton Trans.* **2009**, 6999.

⁵⁷ (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.

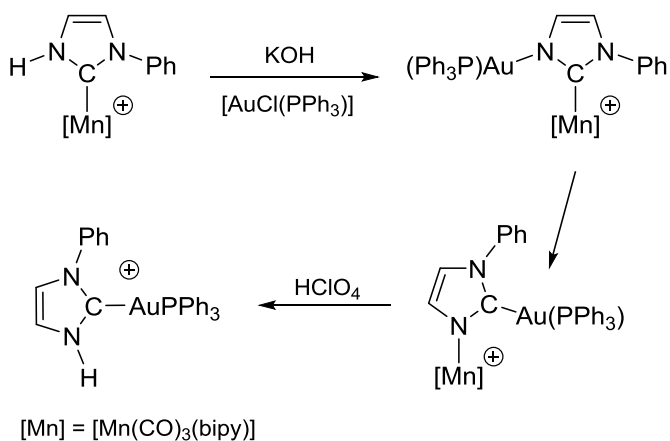
⁵⁸ (a) Zhang, X.; Wright, A. M.; DeYonker, N. J.; Hollis, T. K.; Hammer, N. I.; Webster, C. E.; Valente, E. J. *Organometallics* **2012**, 31, 1664. (b) Armstrong, D. R.; Baillie, S. E.; Blair, V. L.; Chabloy, N. G.; Diez, J.; García-Alvarez, J.; Kennedy, A. R.; Robertson, S. D.; Hevia, E. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 4259.



Esquema 27. Ejemplo de síntesis de un complejo de Rh(I) por transmetalación desde un complejo carbeno de Ag(I).



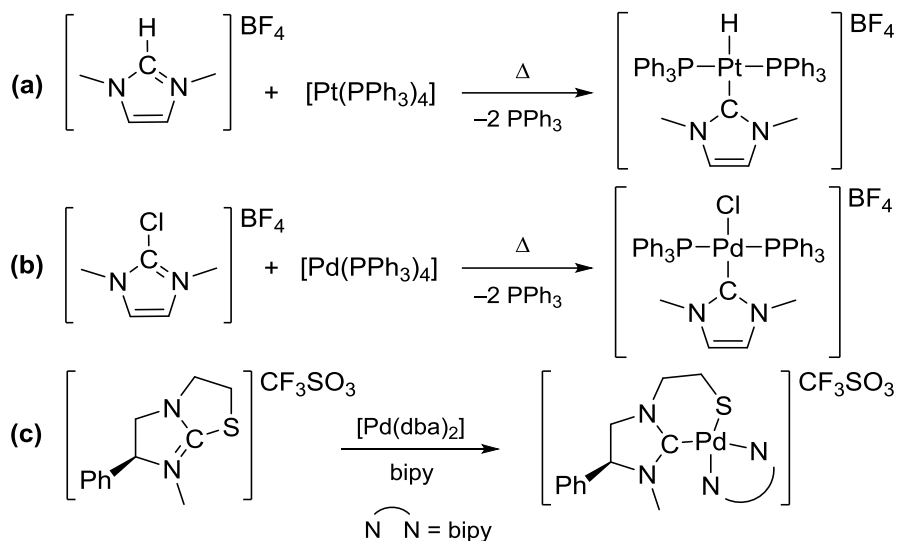
Esquema 28. Transmetalación de NHC desde un complejo de Cu(I).



Esquema 29. Transmetalación de NHC desde un complejo NHC-Mn(I) a un fragmento de Au(I).

1.3.1.4. Adición oxidante de sales de imidazolio y 2-haloimidazolio

Los complejos de metales del grupo 10 en estado de oxidación cero reaccionan rápidamente con sales de imidazolio y 2-haloimidazolio para formar complejos NHC.^{36,59} La reacción se basa en la adición oxidante del enlace C-H (Esquema 30a) o C-Cl (Esquema 30b) de la sal precursora al centro metálico correspondiente. Aunque en menor medida, también se encuentran adiciones oxidantes en enlaces C-S (Esquema 30c)⁶⁰ y C-C.⁶¹



Esquema 30. Formación de complejos NHC vía adición oxidante a metales del grupo 10.

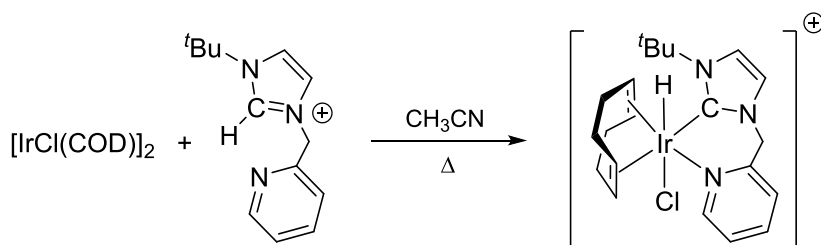
El grupo de investigación de Peris ha puesto también de manifiesto que la adición oxidante del enlace C-H de cationes imidazolio puede hacerse extensible a complejos de Ir(I) (Esquema 31).⁶²

⁵⁹ (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.

⁶⁰ Cabeza, J. A.; del Río, I.; Sánchez-Vega, G.; Suárez, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 1831.

⁶¹ Baker, M. V.; Brown, D. H.; Hesler, V. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2007**, *26*, 250.

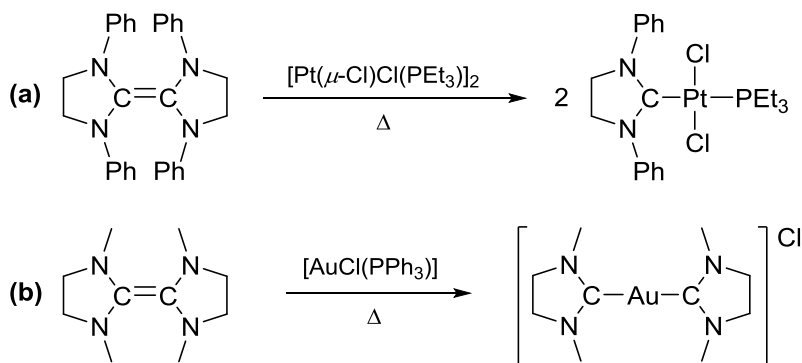
⁶² Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961.



Esquema 31. Formación de complejos NHC vía adición oxidante a Ir(I).

1.3.1.5. Método Lappert

Como ya se ha mencionado anteriormente, Lappert y colaboradores desarrollaron una síntesis general de complejos con ligandos imidazolidin-2-ilideno consistente en tratar olefinas ricas electrónicamente, entetraaminas, con complejos de metales de transición (Esquema 32).^{20,21}

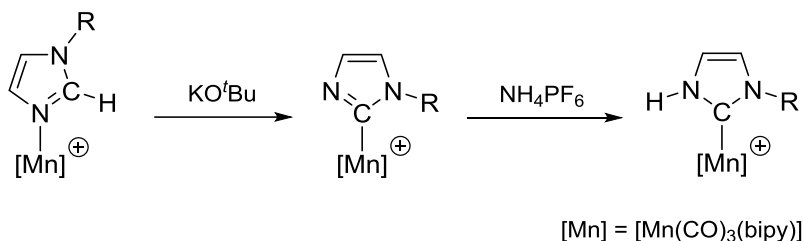


Esquema 32. Método Lappert de formación de complejos NHC desde olefinas ricas electrónicamente.

Las reacciones transcurren por vía térmica e implican la ruptura del enlace C=C débil de la olefina de partida generando así el carbeno de Arduengo correspondiente, que se une inmediatamente al complejo metálico presente en el medio de reacción. La unión a dicho fragmento metálico puede transcurrir mediante escisión del puente di- μ -halogenodimetálico (Esquema 32a) o por desplazamiento de un ligando neutro o aniónico del metal (Esquema 32b).

1.3.1.6. Tautomerización de imidazoles coordinados a un centro metálico

Este método de síntesis de complejos metálicos con ligandos NHC de tipo imidazol-2-ilideno ha sido desarrollado en nuestro grupo de investigación^{56a} y consiste en varios procesos ácido-base a partir de ligandos de tipo imidazol coordinados a un fragmento de Mn(I). La desprotonación del H-C2 del ligando imidazol coordinado ocurre rápidamente cuando se trata con KO^tBu para dar un derivado neutro que contiene un ligando imidazolilo, en este caso C-metalado. La subsiguiente protonación con NH₄PF₆ del átomo de nitrógeno acaba por formar el carbeno N-heterocíclico, que es un tautómero del imidazol inicial (Esquema 33). Cabe mencionar que se han descrito dos ejemplos de tautomerización “inversa” de carbenos N-heterocíclicos a imidazoles en complejos de rutenio⁶³ e iridio.⁶⁴



Esquema 33. Tautomerización de un imidazol coordinado a un fragmento de Mn(I) mediante procesos ácido-base.

Este procedimiento sintético se ha ampliado posteriormente a oxazoles y tiazoles,^{56b} así como a benzimidazoles^{56c} y a complejos de Re(I).⁶⁵

Cabe mencionar que, en trabajos previos, se había descrito la isomerización de imidazoles a NHCs en complejos de rutenio, si bien en muy bajo rendimiento,⁶⁶ así

⁶³ Burling, S.; Mahon, M. F.; Powel, R. E.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702.

⁶⁴ Wang, X.; Chen, H.; Li, X. *Organometallics* **2007**, *26*, 4684.

⁶⁵ (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.; Días, J.; López, R. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495. (c) Huertos, M. A.; Pérez, J.; Riera, L.; Días, J.; López, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6409. (d) Brill, B.; Días, J.; Huertos, M. A.; López, R.; Pérez, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584.

⁶⁶ Sundberg, R. J.; Bryan, R. F.; Taylor, I. F. Jr.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381.

como la tautomerización de benzimidazoles a carbenos en complejos de rodio⁶⁷ y rutenio.⁶⁸

En heterociclos de mayor tamaño, los grupos de Carmona y de Esteruelas han realizado numerosos trabajos relacionados con la isomerización de piridinas,⁶⁹ quinolinas,⁷⁰ y bipyridinas⁷¹ a carbenos N-heterocíclicos en complejos de rodio, iridio, rutenio y osmio, debido a que dichos metales poseen gran capacidad para activar enlaces C-H. Un ejemplo es la transformación de la 2-metilpiridina en su correspondiente tautómero carbeno en un proceso mediado por Ir(III) que involucra formalmente un cambio 1,2 de protón del átomo de carbono al de nitrógeno (Esquema 34).^{69a}

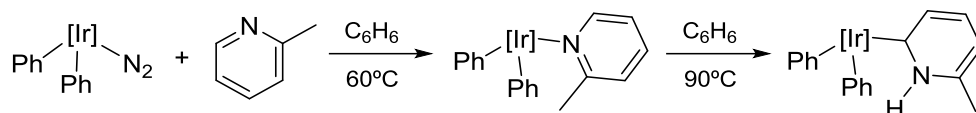
⁶⁷ (a) Lewis, J. C.; Widemann, S. H.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35. (b) Tan, K. L.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202. (c) Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332.

⁶⁸ Araki, K.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *Organometallics* **2008**, *27*, 2176.

⁶⁹ (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.

⁷⁰ (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.

⁷¹ (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.



[Ir] = $\text{Tp}^{\text{Me}_2}\text{Ir} \equiv (\text{hidrotris}(3,5\text{-dimetilpirazolil})\text{borato})\text{Ir}$

Esquema 34. Isomerización de 2-metilpiridina a su tautómero de tipo carbeno N-heterocíclico inducido por Ir(III).

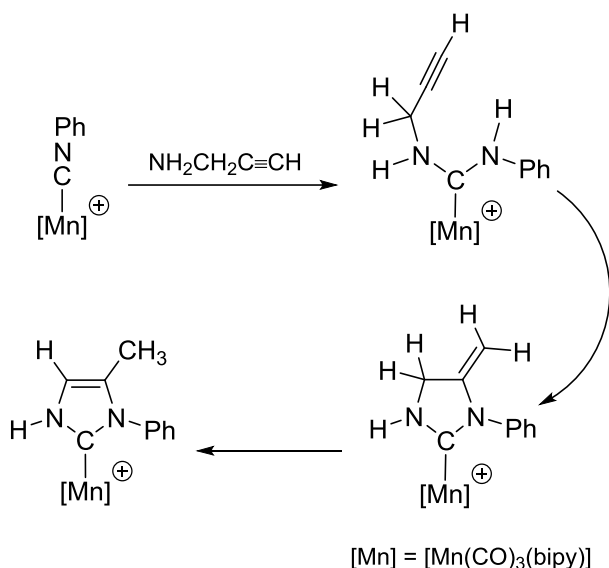
1.3.1.7. Transformación de isocianuros coordinados

Generalmente la formación de complejos carbeno N-heterocíclicos transcurre a partir de derivados que ya poseen ciclos de tipo imidazol, pero existen otros métodos alternativos que utilizan ligandos isocianuro coordinados a centros metálicos, que son capaces de transformarse en NHCs gracias a su susceptibilidad para experimentar adiciones nucleofílicas, y aprovechando el efecto director que ejerce el metal de transición (efecto plantilla). A continuación se muestran distintas posibilidades enmarcadas dentro de esta metodología sintética.

Acoplamiento entre isocianuros y propargilamina

Como se resume en el Esquema 35, este procedimiento sintético desarrollado por nuestro grupo de investigación,^{10b,72} implica en primer lugar el ataque nucleofílico de la propargilamina al isocianuro coordinado, para generar el complejo ADC. En una segunda etapa se produce una hidroaminación intramolecular del alquino terminal, formándose así el carbeno cíclico con un doble enlace exocíclico (imidazolidin-2-ilideno). Por último, una trasposición 1,3 del protón del grupo metileno endocíclico al exocíclico termina por formar el carbeno de Arduengo correspondiente, de tipo imidazolin-2-ilideno.

⁷² Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M. E. G.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8584.



Esquema 35. Acoplamiento entre propargilamina y un isocianuro coordinado a un fragmento Mn(I) para dar un complejo NHC-Mn(I).

A su vez, esta vía sintética se ha ampliado a distintas propargilaminas y alcoholes propargílicos, generando carbenos de tipo oxazol-2-ilideno, así como a isocianuros alquílicos y arílicos.⁷³

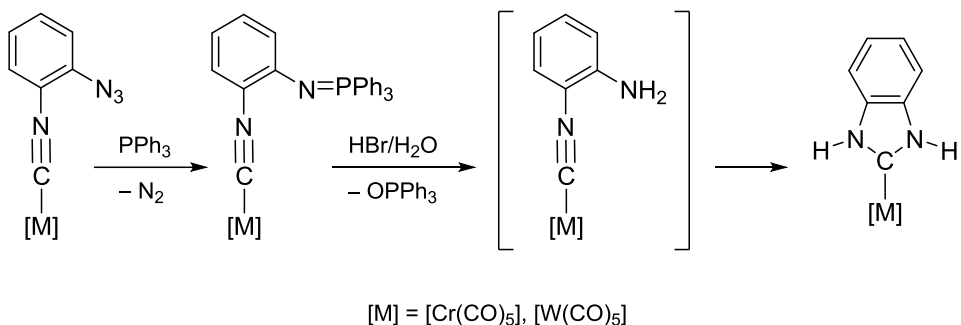
Ciclación intramolecular en isocianuros β-funcionalizados

Se trata de un método elegante de síntesis de complejos heterocíclicos benzanulados, en el que el carbeno se forma en la propia esfera de coordinación del metal.⁷⁴ Para ello se hace uso de isocianuros arílicos β-funcionalizados con un grupo que actuará como nucleófilo (grupo amino en el caso de NHCs). Si el átomo de carbono del isocianuro es lo suficientemente electrofílico se producirá la ciclación intramolecular espontánea para dar el carbeno cíclico correspondiente. Por ello, la principal limitación de esta metodología es la electronegatividad del centro metálico al

⁷³ Ruiz, J.; Perandones, B. F.; García, G.; Mosquera, M. E. G. *Organometallics*, **2007**, *26*, 5687.

⁷⁴ (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.

que se encuentra unido el ligando isocianuro. Por el contrario, esta reacción está favorecida tanto por la aromaticidad que adquiere el nuevo ciclo formado como por el hecho de poseer en la misma molécula los dos grupos funcionales en el mismo plano, lo que favorece geoméricamente el acercamiento entre ambos.



Esquema 36. Síntesis de un carbeno NHC bezanulado por el método del efecto plantilla.

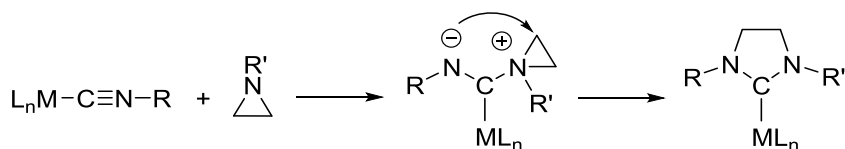
Esta reactividad queda ejemplificada por el 2-aminofenilisocianuro, que debido a su inestabilidad como ligando libre debe de ser generado *in situ* coordinado a un metal, siendo el 2-azidofenilisocianuro un producto de partida adecuado (Esquema 36).^{74c}

Reacción con aziridinas

El método consiste en la adición nucleofílica del átomo de nitrógeno de una aziridina a un ligando isocianuro coordinado a un metal de transición, con una posterior ciclación intramolecular para generar el complejo de tipo imidazolidin-2-ilideno (Esquema 37).⁷⁵

Estas reacciones también se han llevado a cabo con tiiranos y oxiranos para generar los correspondientes complejos carbeno N,S- y N,O-heterocíclicos.⁷⁵

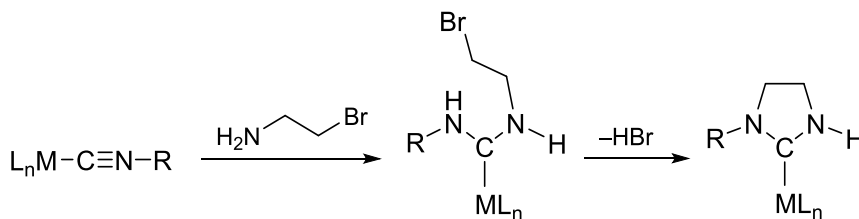
⁷⁵ (a) Beck, W.; Weigand, W.; Nagel, U.; Shaal, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, 23, 377. (b) Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 189, 175. (c) Bertani, R.; Mozzón, M.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2809.



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

Reacción con haloaminas

Los isocianuros coordinados también reaccionan con haloaminas para generar diaminocarbenos cíclicos de tipo imidazolidin-2-ilideno, mediante el ataque nucleofílico inicial del resto amino sobre el isocianuro, seguido por una ciclación intramolecular con la eliminación formal del haluro de hidrógeno correspondiente (Esquema 38).⁷⁶ Esta misma reactividad se produce con haloalcoholes y ligandos carbonilo^{76b} (isoelectrónicos con el isonitrilo), para la formación de carbenos N,O-heterocíclicos saturados.



Esquema 38. Síntesis de complejos imidazolidin-2-ilideno por acoplamiento entre haloaminas e isocianuros coordinados

⁷⁶ (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*, 3268. (c) Motschi, H.; Angelici, R. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1754.

1.3.2. NHCs modificados

Para un metal dado, las características químicas de un complejo son determinadas por los efectos electrónicos y estéricos impuestos por los ligandos. En este sentido, se han valorado las propiedades catalíticas de un gran número de ligandos carbeno NHCs. Estas especies han llegado a suplantar a las fosfinas en aplicaciones catalíticas debido a sus fuertes propiedades σ -dadoras, que hacen que se enlacen más fuertemente a centros metálicos, y también gracias a que sus complejos son menos sensibles a la humedad y más resistentes frente a procesos de oxidación,^{1c,f-i,77} al tiempo que permiten un amplio abanico de propiedades electrónicas y estéricas mediante modificaciones en el ligando.

Aunque los NHCs de tipo imidazol-2-ilideno son, con mucho, los ligandos carbeno más utilizados en catálisis, se ha descrito una gran variedad de compuestos derivados por modificación de la arquitectura básica de los mismos,¹ con el objetivo de mejorar sus propiedades electrón-dadoras. La mayoría de estos cambios estructurales se han centrado en la variación de los átomos de la cadena principal de carbono o de los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno.⁷⁸ Por ejemplo, en este sentido se pueden encontrar carbenos cíclicos clásicos de 5 eslabones tanto saturados (imidazolidin-2-ilideno) como insaturados (imidazolin-2-ilideno, benzimidazol-2-ilideno) o carbenos con expansión de anillo (tetrahidropirimidin-2-ilideno, dihidropirimidin-2-ilideno o dihidro-dibenzo-diazepin-2-ilideno), como se puede observar en la Figura 1.^{1f}

⁷⁷ Peris, E.; Crabtree, R. H. *C. R. Acad. Sci. Ser. IIc* **2003**, *6*, 33.

⁷⁸ Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.

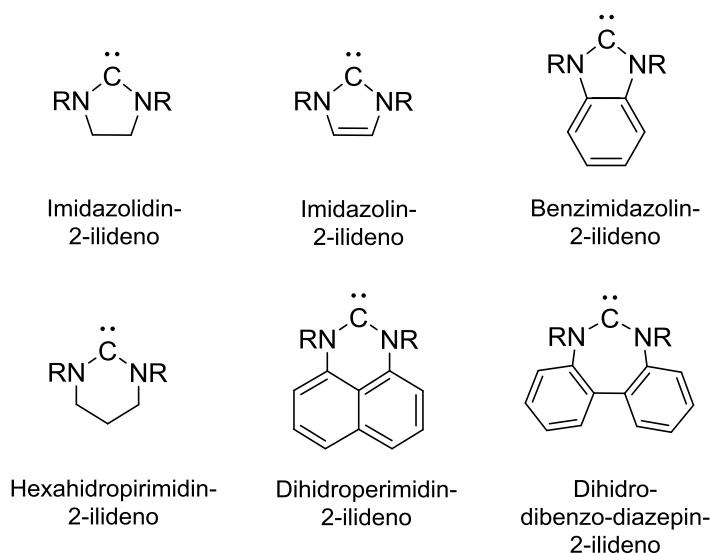


Figura 1. Algunas de las estructuras de NHCs de 5 miembros y con expansión de anillo.

Por otro lado, se ha demostrado que varias modificaciones del esqueleto heterocíclico de un NHC (Figura 2),^{2b} tales como el reemplazamiento de un átomo de nitrógeno por un átomo de oxígeno (Figura 2A, oxazol-2-ilideno),^{56b,74b,74d,79} azufre (Figura 2B, tiazol-2-ilideno),^{79c,e, 80} fósforo (Figura 2C, (amino)(fosfino)carbeno cíclico, N-PHC),⁸¹ carbono (Figura 2D, (alquil)(amino)carbeno, CAAC),⁷ o por un carbanión (Figura 2E, (amino)(iluro)carbeno, N-YHC),^{8,82} la sustitución de ambos átomos de nitrógeno por dos átomos de fósforo (Figura 2F, difosfinocarbeno cíclico, PHC),⁵ o cambios en la localización del átomo de carbono carbeno (Figura 2G, carbeno

⁷⁹ (a) Kernbach, U.; Lügger, T.; Hahn, F. E.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 51. (b) Barluenga, J.; Aznar, F.; Weyershausen, B.; García-Granda, S.; Martín, E. *Chem. Commun.* **1996**, 2455. (c) Matthias, T.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 175. (d) Langenhahn, G.; Beck, G.; Zinner, D.; Lentz, D.; Herrschaft, B.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2936.

⁸⁰ (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.

⁸¹ (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.

⁸² (a) Nakafuji, S. Y.; Kobayashi, J.; Kawashima, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1141. (b) Füstner, S.; Alcarazo, M.; Radkowski, K.; Lehmann, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8302.

mesoiónico o anormal),^{4,83} afectan fuertemente a la habilidad dadora de estos ligandos. También existen disposiciones estructurales en las que los ciclos carbénicos están tensionados por estar formados por tan sólo tres átomos de carbono (Figura 2H, ciclopropenilideno, CP),⁸⁴ o en las que el anillo carbénico posee una estructura de tipo aleno (Figura 2I, aleno angular cíclico, CBA⁹ y carbodifosforano cíclico, CCDP, Figura 2J).^{6,85}

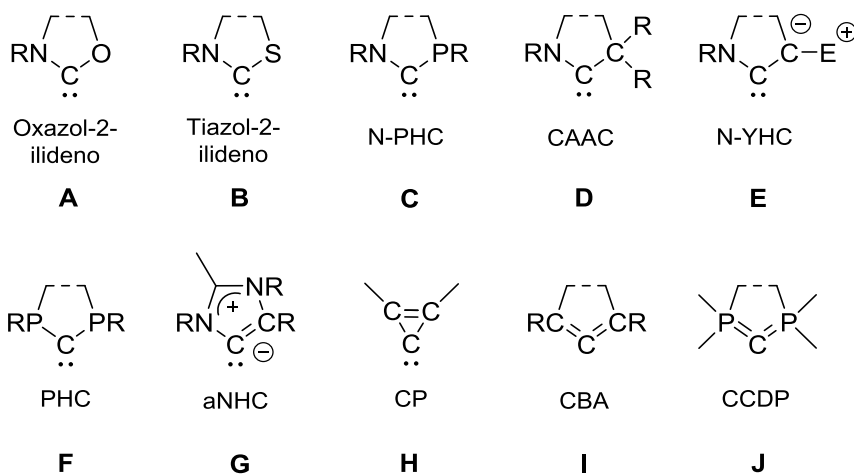


Figura 2. Carbenos cíclicos y alenos angulares.

A continuación haremos unas breves consideraciones sobre algunos de estos carbenos NHCs modificados, que han podido ser aislados, o al menos detectados espectroscópicamente, como ligandos libres.

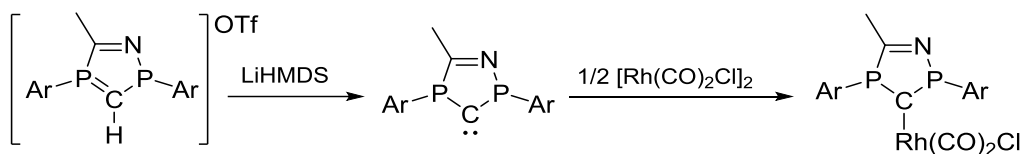
⁸³ (a) Alcarazo, M.; Roseblade, S. J.; Cowley, A. R.; Fernández, R.; Brown, J. M.; Lassaletta, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290. (b) Arnold, P. L.; Pearson, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596. (c) Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2008**, 3601. (d) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445. (e) Adeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J.; Donnadieu, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science* **2009**, *326*, 556. (f) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759.

⁸⁴ (a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadieu, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2006**, *312*, 722. (b) DePinto, J. T.; Deprophetis, W. A.; Menke, J. L.; McMahon, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2308. (c) Green, M.; McMullin, C. L.; Morton, G. J. P.; Orpen, A. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 1476.

⁸⁵ (a) Schmidbaur, H.; Costa, T.; Milewski-Mahrle, B.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 555. (b) Corberan, R.; Marrot, S.; Dellus, N.; Merceron-Saffon, N.; Kato, T.; Peris, E.; Baceiredo, A. *Organometallics* **2009**, *28*, 326. (c) El-Hellani, A.; Monot, J.; Tang, S.; Guillot, R.; Bour, C.; Gandon, V. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11493.

Difosfinocarbenos cíclicos

Reemplazando los dos átomos de nitrógeno de un NHC por fósforos, se obtienen sus análogos difosfinocarbeno cíclicos, PHCs (Figura 2F).^{5a} Mientras que los centros nitrogenados de los NHCs tienen un entorno plano, los átomos de fósforo de los PHCs están ligeramente piramidalizados; consecuentemente tienen una diferencia de energía singlete/triplete mucho menor, lo que en teoría les hace más propensos a la dimerización, si bien su proceso de descomposición habitual es la retro-cicloaddición para generar difosfaalenos. Debido a esta inestabilidad se han llegado a sintetizar muy pocos ejemplos de PHCs libres,^{5b} mediante un procedimiento sintético desarrollado por el grupo de Bertrand (Esquema 39).



Esquema 39. Síntesis de un PHC libre y complejo derivado de la coordinación a un fragmento de Rh(I).

Estos ligandos carbeno cíclicos tienen un fuerte carácter básico, siendo σ -dadores más fuertes que sus homólogos NHCs, coordinándose fácilmente a centros metálicos.

(Alquil)(amino)carbenos cíclicos

El reemplazamiento de uno de los sustituyentes amino electronegativos de un NHC por un grupo alquilo σ -dador, hace que los (alquil)(amino)carbeno cíclicos, CAACs (Figura 2D),^{7,86} sean mayores σ -dadores frente a los primeros (la energía de su orbital HOMO es ligeramente mayor), pero también hace que la diferencia de energía

⁸⁶ (a) Martin, D.; Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Organometallics* **2011**, *30*, 5304. (b) Bissinger, P.; Braunschweig, H.; Damme, A.; Krummenacher, I.; Phukan, A. K.; Radacki, K.; Sugawara, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360. (c) Ung, G.; Rittle, J.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G.; Peters, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8427. (d) Zhang, H.; Ouyang, Z.; Liu, Y.; Zhang, Q.; Wang, L.; Deng, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8432. (e) Martin, D.; Canac, Y.; Lavallo, V.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5023.

singlete/triplete sea menor y por tanto más π -aceptores. Además, presentan la ventaja de poseer un átomo de carbono cuaternario en posición α al centro carbénico, lo que posibilita la presencia de entornos estéricos diferentes y/o quirales.

En química de coordinación, estos ligandos pueden formar complejos de metales de transición inusuales, y su actividad catalítica es única (incluyendo variantes asimétricas). Cuando sobre el átomo de carbono cuaternario en posición α al centro carbénico se coloca un sustituyente voluminoso, el ligando CAAC puede estabilizar centros metálicos electrónica (**A** en Figura 3) y coordinativamente insaturados (**B** en Figura 3).^{7b,86}

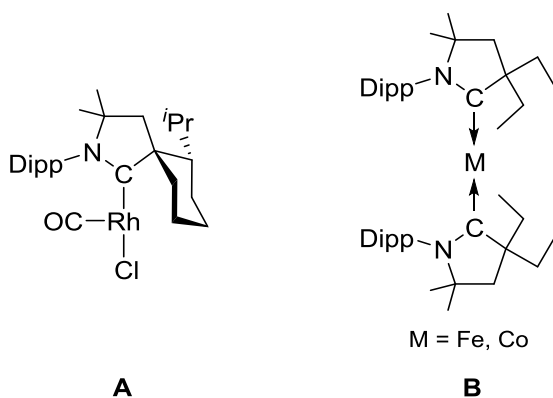
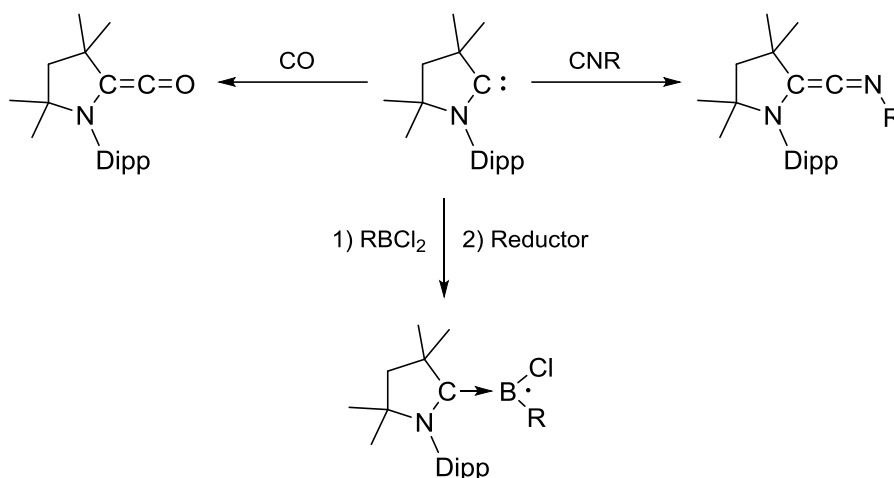


Figura 3. Ejemplos de complejos con ligandos CAAC.

Además, la oportunidad de colocar sustituyentes voluminosos en ambas posiciones α respecto al centro carbénico aumenta la estabilidad del mismo, lo que permite su obtención en forma libre.^{7a}

Las peculiares características electrónicas de los CAACs les confieren una variada reactividad, como puede ser la formación de aductos con monóxido de carbono (cetenas)^{86a,87} o isocianuros (ceteniminas),^{86e} o la estabilización de moléculas reactivas, como radicales de fósforo y boro (Esquema 40).^{86a,b}

⁸⁷ (a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488. (b) Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389.

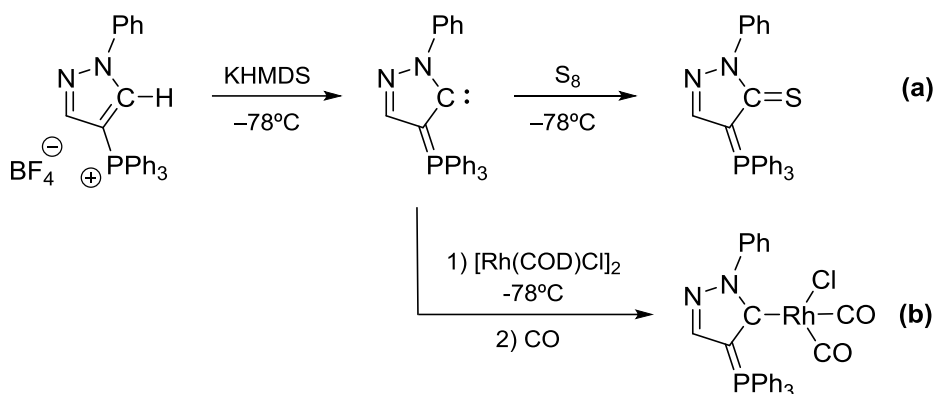


Esquema 40. Formación de aductos a partir de un CAAC libre.

(Amino)(iluro)carbenos

Una manera de incrementar aún más la densidad electrónica del átomo de carbono carbeno de un CAAC es sustituir el carbono en posición α al carbeno por un carbanión que forme parte de un grupo iluro, obteniéndose así un (amino)(iluro)carbeno cíclico, N-YHC (Figura 2E).⁸² Estos carbenos son altamente inestables, por lo que no han podido ser aislados, aunque sí detectados espectroscópicamente a baja temperatura y atrapados mediante reacción con azufre (Esquema 41a) y con diversos fragmentos metálicos (Esquema 41b).^{2b}

En este sentido, las bandas de tensión CO de los ligandos carbonilo en el complejo que forman con el fragmento RhCl(CO)₂, habitualmente empleado para evaluar las características dadoras de los ligandos carbeno, presentan valores destacadamente bajos, lo que sitúa a los carbenos N-YHC entre los más dadores dentro del amplio abanico de carbenos heterocíclicos conocidos.

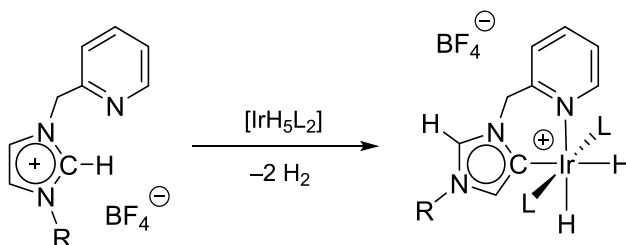


Esquema 41. Síntesis y captura de un N-YHC, con azufre (a) y un fragmento de Rh(I) (b).

Carbenos N-heterocíclicos anormales

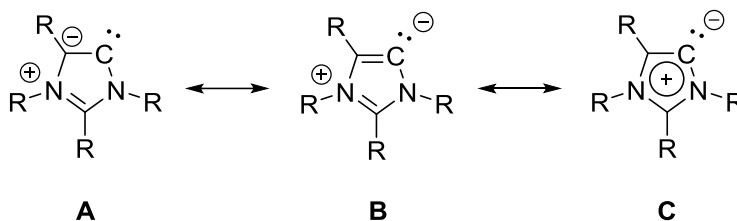
Estos curiosos compuestos son conocidos desde 2001, momento en el que Crabtree y colaboradores⁸⁸ describieron la síntesis del primer complejo con un carbeno anormal, a partir de un complejo hidruro metálico que se enlaza al átomo de carbono C-5 de una sal de imidazolio mediante adición oxidante (Esquema 42). Desde entonces se han sintetizado numerosos complejos con ligandos carbeno N-heterocíclicos anormales (aNHCs), desarrollado distintos protocolos de síntesis y evaluado tanto sus propiedades electrónicas como estructurales.⁸³ Estos ligandos incrementan sustancialmente la densidad electrónica sobre el centro metálico, haciendo que se encuentren entre los dadores neutros más básicos encontrados hasta la fecha.

⁸⁸ Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274.



Esquema 42. Primer complejo con un aNHC.

Los aNHCs también reciben el nombre de carbenos mesoiónicos debido a la imposibilidad de dibujar formas canónicas razonables para su ligando libre sin tener que añadir cargas adicionales (Esquema 43).



Esquema 43. Formas canónicas de un aNHC.

Para aislar carbenos de tipo aNHC en forma libre es necesario sustituir el átomo de hidrógeno sobre el carbono C-2 por un grupo no desprotonable. Así, en 2009 el grupo de Bertrand publicó por primera vez la estructura cristalina de un aNHC, que resultó estable durante varios días a temperatura ambiente, tanto en estado sólido como en disolución (Figura 4).^{83e} Dicho carbeno está estabilizado con grupos voluminosos en los átomos de nitrógeno, y posee grupos fenilo en los otros dos átomos de carbono para que la desprotonación sólo sea posible en el átomo C5.

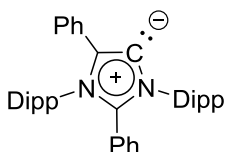


Figura 4. Primer aNHC libre.

1.3.3. Carbenos derivados del reemplazamiento de los átomos de carbono del esqueleto cíclico de un NHC

Un método alternativo y relativamente nuevo de variar las propiedades electrónicas de un NHC, y que tratamos de forma separada por su más estrecha relación con este trabajo de tesis, consiste en reemplazar los átomos de carbono del esqueleto cíclico por diversos heteroátomos. Aparte de los bien conocidos triazol-2-ilideno,^{83f,89} hay pocos casos en los que se tengan derivados de este tipo, y la sustitución se hace básicamente con átomos de boro, fósforo o fragmentos metálicos. El desarrollo de estos nuevos NHCs ha resultado lento, debido en parte a la inestabilidad inherente que presentan algunas de las partes inorgánicas presentes en el patrón de sustitución. A continuación se muestran los carbenos libres o complejados encontrados en la bibliografía, conteniendo elementos inorgánicos metálicos o no metálicos.

NHCs conteniendo heteroátomos no metálicos

El primer NHC sintetizado y caracterizado estructuralmente por sustitución de los dos átomos de carbono por uno de fósforo (**A** en Figura 5) llegó de la mano de Grubbs y colaboradores en 2005.⁹⁰ La síntesis del carbeno libre fue realizada mediante desprotonación de la sal precursora, y fueron necesarios sustituyentes voluminosos en los átomos de nitrógeno y fósforo para evitar el ataque nucleófilo de la base al átomo de fósforo y la consiguiente apertura del anillo.

⁸⁹ (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.

⁹⁰ Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198.

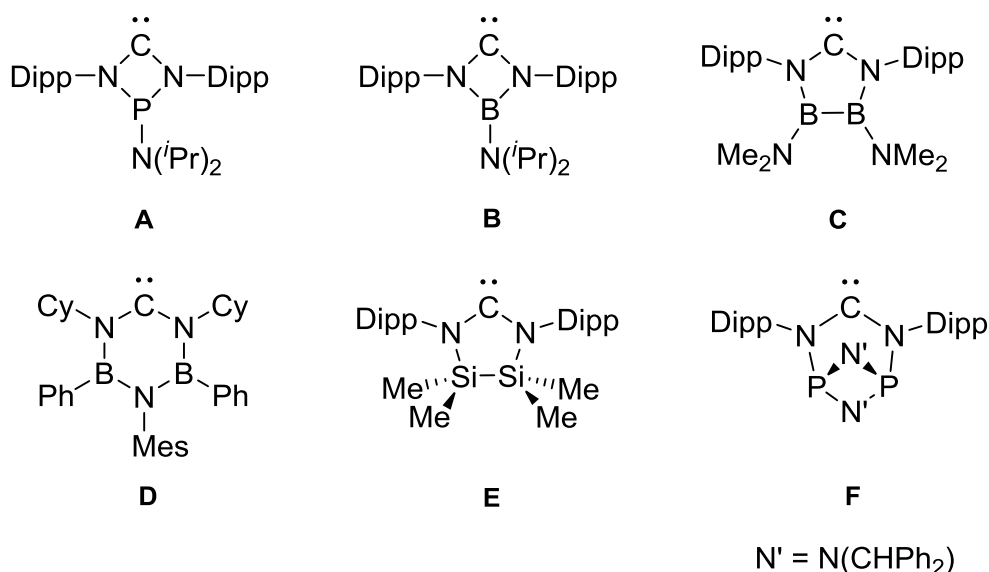


Figura 5. NHCs conteniendo heteroátomos en su esqueleto cíclico.

Por su parte, tanto Bertrand como Roesler obtuvieron ligandos NHC libres y coordinados a centros metálicos con ciclos carbénicos poseyendo uno o dos átomos de boro, y tamaños de anillo de cuatro (**B** en Figura 5),^{91a} cinco (**C** en Figura 5)^{91b} y seis miembros (**D** en Figura 5).^{91c,d} En todos los casos la vía de síntesis del carbeno libre transcurre a través de la desprotonación de la sal precedente. Todos ellos permiten colocar sustituyentes de diversa índole en los átomos de boro, pudiendo así variar las propiedades electrónicas y estéricas del ciclo carbénico.

Otro patrón de sustitución encontrado en el anillo consiste en reemplazar los dos átomos de carbono por dos átomos de silicio (**E** en Figura 5). Numerosos intentos se han llevado a cabo sin éxito para intentar desprotonar la sal precedente y obtener el carbeno libre.⁹² Este hecho se debe a que se produce un ataque nucleófilo de la base al anillo y la subsiguiente apertura del ciclo. Por el contrario, existe un ejemplo de

⁹¹ (a) Ishida, Y.; Donnadiu, B.; Bertrand, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 13585. (b) Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142. (c) Präsang, C.; Donnadiu, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182. (d) Forster, T. D.; Krahulic, K. E.; Tuononen, H. M.; McDonald, R.; Parvez, M.; Roesler, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356. (e) Roth, T.; Vasilenko, V.; Benson, C. G. M.; Wadepohl, H.; Wright, D. S.; Gade, L. H. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2506.

⁹² Al-Rafia, I. S. M.; Goettel, J. T.; Lummis, P. A.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Rivard, E. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *739*, 26.

generación y captura de un ligando carbeno S-heterocíclico con una unidad Si-Si, que se encuentra estabilizado por unión a una entidad C₆₀.⁹³

Recientemente se ha publicado un nuevo tipo de carbeno en el que los dos átomos de carbono del ciclo carbénico se encuentran reemplazados por un fosfaceno cíclico P₂N₂, perpendicular a la unidad NCN (**F** en Esquema 5),^{91e} que además es capaz de coordinar fragmentos metálicos en ambos átomos de fósforo, lo que permite modular sus propiedades estéricas y electrónicas. El carbeno libre es generado por desprotonación de su sal precursora y caracterizado por RMN, aunque no se ha conseguido aislar.

NHCs o carbenos relacionados conteniendo un elemento metálico endocíclico

Más raros son los ejemplos en que un átomo metálico se encuentra formando parte del ciclo carbénico (Figura 6).

En derivados relacionados con alcoxicarbenos, se han sintetizado complejos metaloxicarbeno metalacíclicos, con diversos metales tanto dentro del anillo carbénico como unidos al carbono carbeno (**A** en Figura 6).⁹⁴ La vía sintética empleada implica reacciones concertadas de cierre de anillo para formar el metalaciclo de interés (Esquema 44).

⁹³ Nikawa, H.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Wakahara, T.; Rahman, G. M. A.; Akasaka, T.; Maeda, Y.; Liu, M. T. H.; Meguro, A.; Kyushin, S.; Matsumoto, H.; Mizorogi, N.; Nagase, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7567.

⁹⁴ (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.

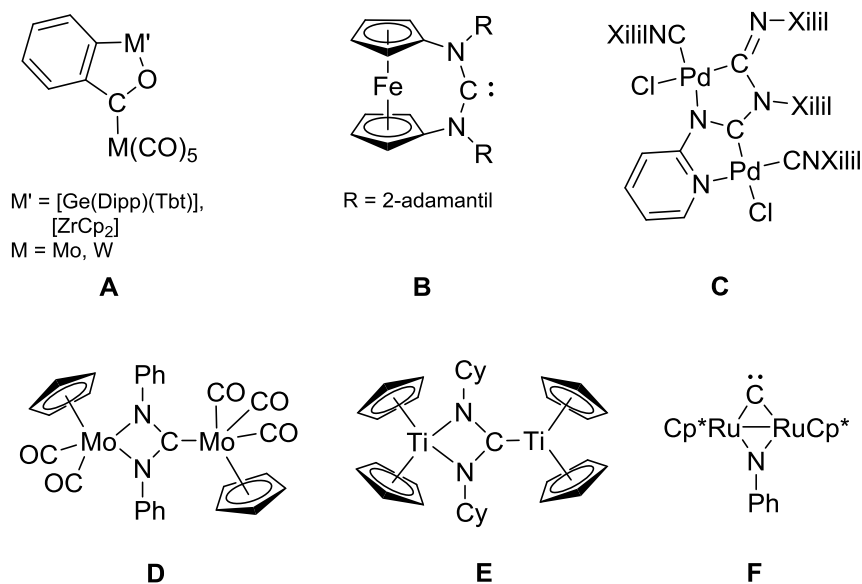
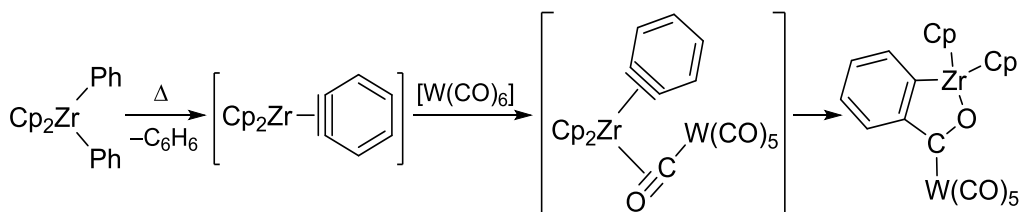
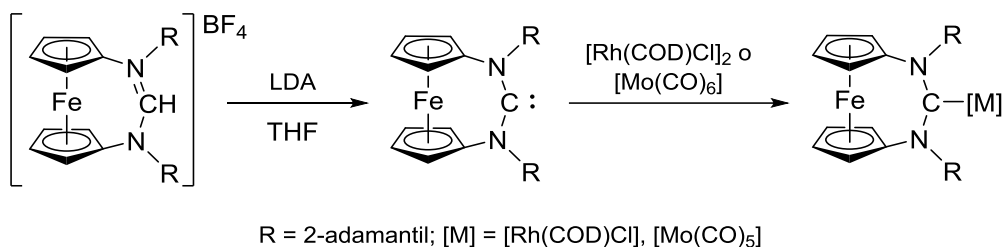


Figura 6. NHCs o carbenos cíclicos relacionados, conteniendo un elemento metálico en el esqueleto cíclico del carbeno.



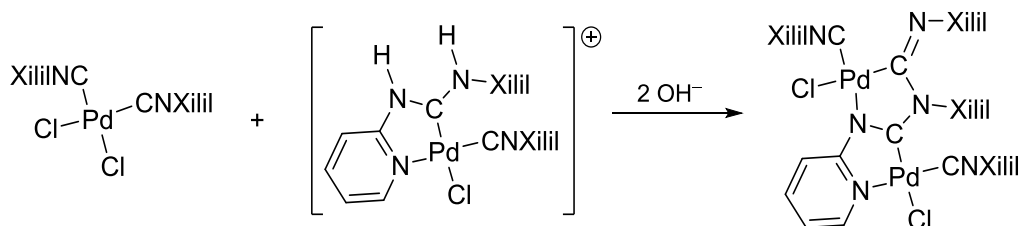
Más recientemente, Siemeling y Bielawski han trabajado en la síntesis y caracterización estructural de NHCs conteniendo un fragmento 1,1'-ferrocenodiilo, tanto libre (estable durante semanas a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno) como complejo a diversos centros metálicos (**B** en Figura 6),⁹⁵ por desprotonación de la correspondiente sal precursora (Esquema 45).

⁹⁵ (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.



Esquema 45. Generación y atrapamiento de un NHC que contiene un fragmento 1,1'-ferrocenodiilo (**B** en Figura 6).

Por otro lado, y como se ha mencionado anteriormente, Pombeiro y colaboradores describieron un complejo dimetálico de Pd(II) que posee un resto formamidinilo, relacionado con los complejos metala-NHC objetivo de la presente tesis (**C** en Figura 6),⁴⁰ mediante adición nucleofílica de un complejo diaminocarbeno acíclico a un isocianuro coordinado (Esquema 46).

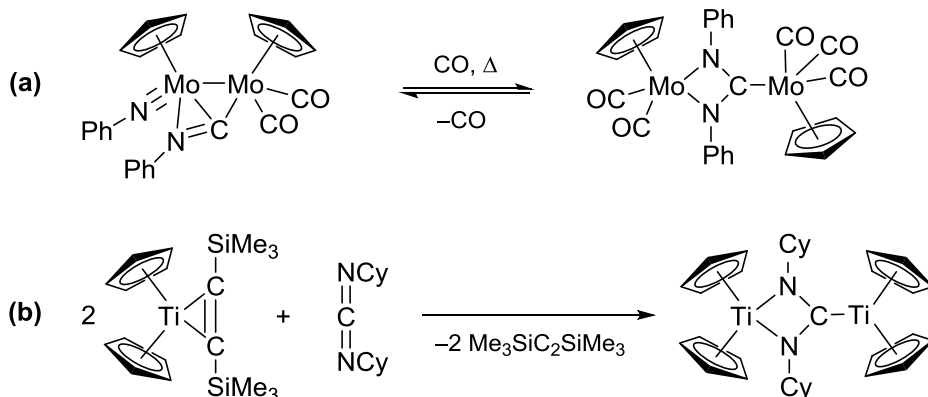


Esquema 46. Síntesis de un complejo NHC dimetálico conteniendo un fragmento formamidinilo de Pd(II) endocíclico (**C** en Figura 6).

Dos ejemplos únicos de complejos metala-amidinato de cuatro miembros se han descrito y caracterizado estructuralmente en experimentos independientes (**D** y **E** en Figura 6) y con metodologías muy diferentes (Esquema 47).⁹⁶ El complejo de molibdeno (**D** en Figura 6) se genera a través de la formación reversible de un enlace C-N mediante la inserción de un ligando NR en un puente CNR, promovida por la coordinación de tres ligandos carbonilo (Esquema 47a). Por su parte, el complejo de titanio (**E** en Figura 6) se obtiene tras producirse una oxidación de Ti(II) junto con la

⁹⁶ (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.

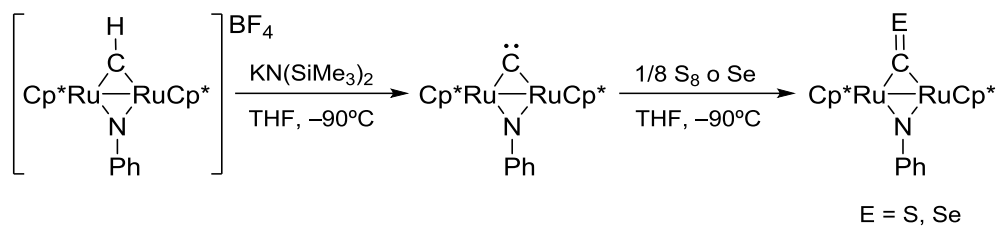
reducción de la carbodiimida a amidinato (Esquema 47b). Una especie relacionada con las dos anteriores se describirá en la discusión de resultados, en el apartado correspondiente a la obtención de complejos rutena-NHC.



Esquema 47. Síntesis de complejos metala-amidinato de cuatro miembros de molibdeno y titanio, **D** y **E** en Figura 6 respectivamente.

Un último ejemplo de carbeno cíclico conteniendo átomos metálicos en su esqueleto sería un complejo de tipo μ -carburo estabilizado con un fragmento dirutenio (**F** en Figura 6), el cual ha sido generado, por desprotonación de un ligando metilidino puente (Esquema 48), observado mediante experimentos de RMN de ^{13}C a baja temperatura,⁹⁷ y finalmente atrapado por reacción con azufre o selenio.

⁹⁷ (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.



Esquema 48. Generación y captura de un carburo puente estabilizado con un fragmento dirutenio (**F** en Figura 6).

2. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

2.1. SÍNTESIS Y REACTIVIDAD DE COMPLEJOS DIAMINOCARBENO ACÍCLICOS

Como ya se ha comentado, el objetivo fundamental de la presente tesis doctoral es la generación de carbenos metala-N-heterocíclicos (MNHCs) o de sus correspondientes sales de imidazolio precursoras ([MNHC-H][X]). Dado que el protocolo sintético que hemos desarrollado para la consecución de dicho objetivo implica el uso de complejos diaminocarbena acíclicos conteniendo dos grupos N-H como especies de partida, se hizo necesaria la preparación de un buen número de estos complejos (algunos de los cuales ya habían sido obtenidos por nuestro grupo de investigación), en concreto complejos de manganeso(I) y hierro(II), como describiremos a continuación.

Además, teniendo en cuenta que el proceso de transformación de complejos ADC en complejos MNHC implica en general reacciones de desprotonación de los primeros en presencia de nuevos fragmentos metálicos (ver capítulo 2.2), se llevó a cabo un estudio de la reactividad de los complejos ADC con bases, así como de algunos procesos de metalación simple de grupos N-H.

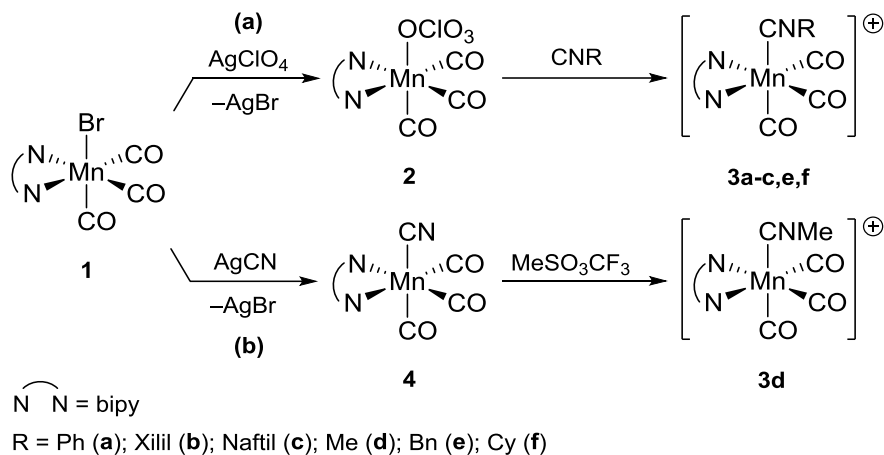
2.1.1. Síntesis de complejos diaminocarbena acíclicos de Mn(I) y Fe(II)

Todos los complejos con ligandos diaminocarbena acíclicos de la presente tesis se han conseguido mediante un método bien conocido y anteriormente citado, consistente en el ataque nucleófilo de aminas a isocianuros coordinados a distintos centros metálicos.^{2,11,12,30} Dadas las singularidades encontradas en el procedimiento sintético dependiendo del ión metálico, trataremos por separado los complejos de Mn(I) y de Fe(II).

2.1.1.1. Complejos de Mn(I)

Para realizar la síntesis de los complejos diaminocarbena acíclicos de Mn(I) del presente apartado se usaron como especies de partida los compuestos de manganeso(I) de fórmula general *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]X (**3a**: R = Ph, X = ClO₄; **3b**: R = Xilil, X = ClO₄; **3c**: R = Naftil, X = ClO₄; **3d**: R = Me, X = SO₃CF₃; **3e**: R = Bn, X = ClO₄; **3f**: R = Cy, X = ClO₄).

Los compuestos de partida de tipo **3** ya eran conocidos con anterioridad (Esquema 49a),^{32b} exceptuando **3d**, que se sintetizó como se indica en el Esquema 49b,⁹⁸ y que consiste en la sustitución del anión perclorato por un ligando cianuro en la esfera de coordinación del Mn(I), y la posterior metilación del átomo de nitrógeno.



Esquema 49. Síntesis de los complejos catiónicos *fac*-tricarbonylo de Mn(I) con un ligando isocianuro (**3**).

Estas reacciones de formación de complejos catiónicos con ligandos isocianuro (**3**) son monitorizadas por espectroscopía IR, observándose una subida de unos 50 cm⁻¹ de la banda de tensión CN del isocianuro al pasar del ligando libre al coordinado en la formación de **3a-c,e,f**, y una subida de 109 cm⁻¹ en dicha banda en la formación de **3d** respecto al ligando cianuro coordinado. En la Tabla 1 se encuentran recogidas las frecuencias de tensión CN y CO de los ligandos carbonilo e isocianuro coordinados al átomo de manganeso para los complejos **3**, así como los valores de $\Delta\nu_{\text{CN}}$ ($\Delta\nu(\text{CN})_{\text{coordinado}} - \Delta\nu(\text{CN})_{\text{libre}}$ para los ligandos isocianuro).

⁹⁸ Alonso, F. J.; Riera, V.; Vivanco, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, 39.

Tabla 1. Datos de IR de los complejos **3**.

Complejo	$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	$\Delta\nu_{\text{CN}}^{[a]}$
3a (R = Ph)	2175 (m)	2050 (mf), 1990 (f), 1957 (f)	45
3b (R = Xilil)	2171 (m)	2050 (mf), 1989 (mf), 1957 (f)	49
3c (R = Naftil)	2176 (m)	2050 (mf), 1990 (mf), 1957 (f)	49
3d (R = Me)	2223 (m)	2051 (mf), 1983 (mf), 1953 (f)	57
3e (R = Bn)	2207 (m)	2051 (mf), 1985 (mf), 1954 (f)	53
3f (R = Cy)	2199 (m)	2050 (mf), 1983 (mf), 1953 (f)	55

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

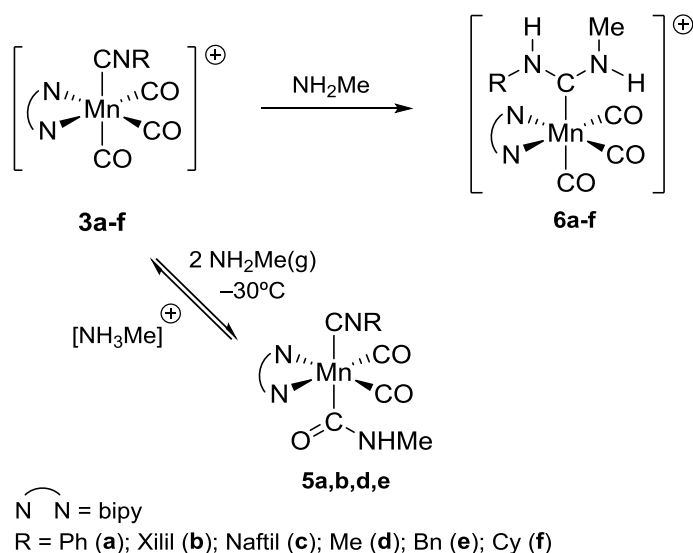
Analizando estos datos se puede deducir que tanto los ligandos isocianuro como los carbonilo están suficientemente activados frente a ataques nucleofílicos por parte de aminas. De hecho, todos estos complejos muestran frecuencias ν_{CO} muy por encima de 2000 cm^{-1} y valores de $\Delta\nu_{\text{CN}}$ superiores a 40 cm^{-1} , que parecen ser los valores límite que indican la susceptibilidad que presentan los ligandos carbonilo⁹⁹ e isocianuro,^{32b,100} respectivamente, de sufrir dichas reacciones. Es de reseñar también lo similares que son las frecuencias de muchas de las bandas de tensión CO en los compuestos **3**, lo que parece indicar que las características electrónicas del fragmento $\text{Mn}(\text{CO})_3$ no se ven esencialmente afectadas por la naturaleza del sustituyente R en el ligando isocianuro.

De acuerdo con las previsiones anteriores, los complejos **3a-f** reaccionan con metilamina ya sea sobre el ligando carbonilo o el ligando isocianuro, dependiendo de las condiciones.¹¹ Así, cuando se borbotea metilamina sobre disoluciones en CH_2Cl_2

⁹⁹ (a) Angelici, R. J. *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 335. (b) Singh, M. M.; Angelici, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 163. (c) Ovchinnikov, M. V.; Guzei, I. A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, 20, 691.

¹⁰⁰ (a) Crociani, B.; Boschi, T.; Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2021. (b) Chatt, R. J.; Richards, R. L.; Royston, G. H. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1433. (c) Belluco, U.; Michelin, R. A.; Uguagliati, P.; Crociani, B. *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 565.

de los complejos **3** a baja temperatura, en primera instancia ocurre el ataque nucleofílico reversible de la amina al ligando carbonilo situado en *trans* al ligando isocianuro, obteniéndose los complejos intermedios de tipo carbamoilo **5**.^{11,101} Por el contrario, si la reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente y con mayores tiempos de reacción, sólo se observa la formación de los correspondientes complejos diaminocarbeno acíclicos de tipo **6** (Esquema 50). Los complejos **6a-c** habían sido descritos previamente por nuestro grupo de investigación.^{32e}



Esquema 50. Reacción de los complejos **3** con NH_2Me para la formación de los complejos diaminocarbeno acíclicos **6**.

Es fácil apreciar mediante espectroscopía IR hacia dónde transcurre la reacción, al observarse la desaparición de una banda de tensión CO para la formación de los complejos carbamoilo **5**, o de tensión CN en el caso de obtención de los complejos carbeno **6** (Tabla 2).

¹⁰¹ Mejuto Nieblas, Carmen. *Reactividad comparada de ligandos isocianuro y carbonilo coordinados frente a aminas*. Trabajo Fin de Máster, 2012. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo.

Tabla 2. Datos de IR de los complejos **5** y **6**.

Complejo	$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$
5a (R = Ph)	2076 (m)	1958 (f), 1916 (f)
6a (R = Ph)	---	2031 (mf), 1949 (f), 1924 (f)
5b (R = Xilil)	2070 (m)	1956 (f), 1915 (f)
6b (R = Xilil)	---	2033 (mf), 1952 (f), 1924 (f)
6c (R = Naftil)	---	2031 (mf), 1948 (f), 1924 (f)
5d (R = Me)	2140 (m)	1943 (f), 1914 (f)
6d (R = Me)	---	2029 (mf), 1946 (f), 1921 (f)
5e (R = Bn)	2116 (m)	1945 (f), 1918 (f)
6e (R = Bn)	---	2031 (mf), 1949 (f), 1924 (f)
6f (R = Cy)	---	2030 (mf), 1949 (f), 1923 (f)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹.

Un aspecto a destacar en los complejos **6** (y también en los complejos **12** y **13** de Fe(II) que se comentarán en el apartado 2.1.1.2) que poseen ligandos diaminocarbeno de cadena abierta, es el carácter parcial de doble enlace que poseen los enlaces existentes entre el átomo de carbono carbeno y los dos átomos de nitrógeno unidos a él. Esta característica implica una barrera energética rotacional de dichos enlaces que induce la posibilidad de cuatro isómeros distintos según la posición relativa de los sustituyentes R y Me (Figura 7).

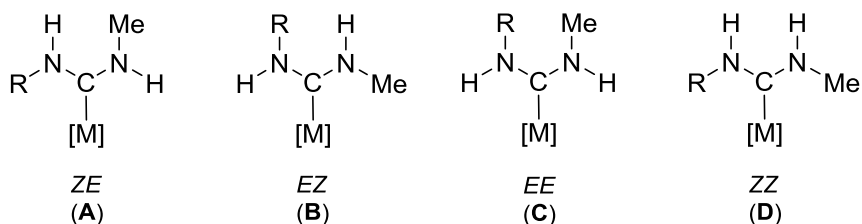


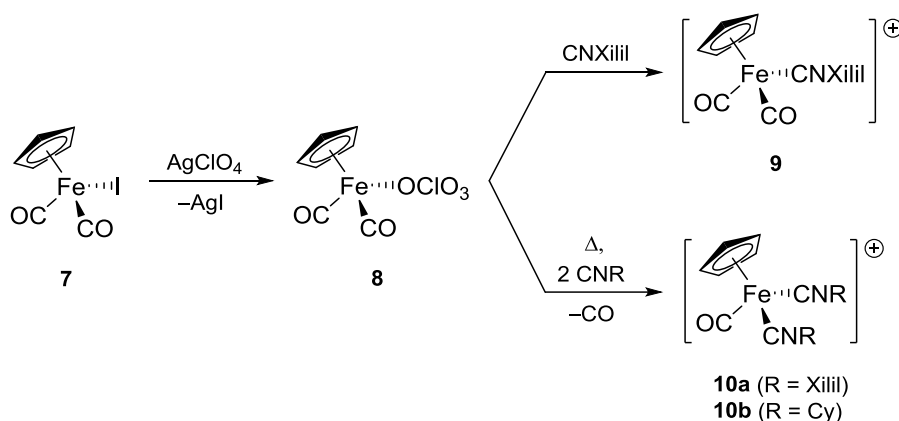
Figura 7. Posibles isómeros en complejos ADCs.

Entre las distintas posibilidades, los dos isómeros más probables debido a impedimentos estéricos son los representados en la Figura 7A y Figura 7B,¹⁰² donde los sustituyentes R y Me se encuentran mutuamente en disposición *anti*. De esta manera, se puede observar fácilmente la presencia de dos isómeros diferentes en los complejos **6a**, **6c**, **6e** y **6f**, por la existencia en los espectros de ¹H RMN de dos señales doblete entre 2.56 y 3.19 ppm, y de dos señales singlete entre 29.5 y 36.5 ppm en ¹³C{¹H} RMN, correspondientes al grupo NMe del ligando carbeno. En el complejo **6d** donde R = Me, las disposiciones *ZE* y *EZ* son equivalentes, observándose una única especie en los espectros de RMN. Por el contrario, en el compuesto **6b**, donde R = Xilil, sólo se ve uno de los posibles isómeros, que corresponde a la disposición *syn* del grupo R y *anti* del Me Figura 7A respecto al centro metálico.^{32e}

2.1.1.2. Complejos de Fe(II)

De manera similar a como se procedió en la síntesis de los complejos diaminocarbeno acíclicos de Mn(I) del apartado anterior, se llevó a cabo la síntesis de complejos ADC de Fe(II) (Esquema 51), en este caso empleando como especies de partida las sales de fórmula [Fe(Cp)(CO)₂(CNXilil)]ClO₄ (**9**) y [Fe(Cp)(CO)(CNR)₂]ClO₄ (**10a**: R = Xilil, **10b**: R = Cy).

¹⁰² Crociani, B. *Reactions of Coordinated Ligands*, (Ed. P. S. Braterman), Plenum Press, New York, **1986**, 553-638.



Esquema 51. Síntesis de complejos precursores catiónicos de Fe(II) con uno (**9**) o dos (**10a,b**) ligandos isocianuro.

A pesar de su aparente sencillez, los complejos **9** y **10a-b** eran desconocidos en la bibliografía científica, por lo que procedimos a su preparación mediante una metodología bastante directa (Esquema 51). Esta metodología sintética comienza con una primera etapa de sustitución del anión yoduro en el complejo neutro de partida **7** en CH_2Cl_2 por un ligando perchlorato mediante el uso de AgClO_4 para dar el compuesto **8**, observándose un fuerte cambio de color en la disolución de negro a rojo y la precipitación de AgI . En un segundo paso de reacción el ligando perchlorato se sustituye por un ligando isocianuro generando el complejo catiónico **9** de color amarillo. Si paralelamente también se sustituye un ligando carbonilo, mediante el uso de dos equivalentes de isocianuro y calentamiento a reflujo de CH_2Cl_2 , se obtienen los derivados **10a** y **10b** de color amarillo.

De igual manera que para los complejos homólogos de Mn(I), la evolución de estas reacciones se puede seguir mediante espectroscopía IR en CH_2Cl_2 , observándose una subida importante en la frecuencia de las bandas de tensión de los ligandos carbonilo al pasar el complejo **7** (2041 y 1996 cm^{-1}) al **8** (2074 y 2030 cm^{-1}). Por su parte, la coordinación de uno o dos ligandos isocianuro al átomo de hierro se evidencia con la aparición de una (**9**) o dos (**10a** y **10b**) nuevas bandas de tensión CN, respectivamente. En la Tabla 3 se pueden observar las bandas de tensión CN y CO de los ligandos isocianuro y carbonilo coordinados al Fe(II), para los complejos **9**, **10a** y **10b**, así como los valores de $\Delta\nu_{\text{CN}}$ ($\Delta\nu(\text{CN})_{\text{coordinado}} - \Delta\nu(\text{CN})_{\text{libre}}$ para los ligandos isocianuro).

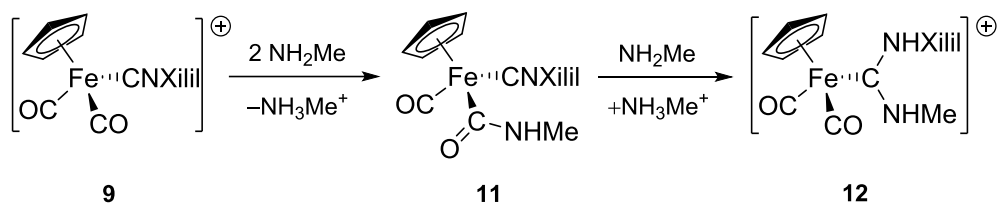
Tabla 3. Datos de IR de los complejos **9**, **10a** y **10b**.

Complejo	$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	$\Delta\nu_{\text{CN}}^{[a]}$
9	2184 (f)	2084 (mf), 2046 (f)	62
10a (R = Xilil)	2176 (f), 2150 (mf)	2034 (f)	54
10b (R = Cy)	2203 (f), 2179 (mf)	2025 (f)	59

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹.

Los datos de IR de la Tabla 3, nos indican que tanto los ligandos isocianuro como los carbonilo están suficientemente activados frente a ataques nucleofílicos por parte de aminas, de igual modo que sus homólogos con manganeso, al poseer frecuencias ν_{CO}^{99} por encima de 2000 cm⁻¹ (más marcado en **9** que en **10a** y **10b**) y valores de $\Delta\nu_{\text{CN}}^{100,32b}$ superiores a 40 cm⁻¹.

La reacción con metilamina transcurre de forma diferente para el complejo **9** que para **10a** y **10b**. En el caso de **9** ocurre en primer lugar el ataque de la amina a un ligando carbonilo para dar la especie carbamoilo **11** (Esquema 52). En el transcurso de la reacción se observa la desaparición en el espectro de IR de una de las bandas de tensión CO presentes en el precursor **9** (además de la consiguiente disminución de las frecuencias ν_{CO} y ν_{CN} de los ligandos carbonilo e isocianuro restantes, Tabla 4), que poseía ligandos carbonilo claramente activados frente a ataques nucleofílicos con un valor máximo de ν_{CO} de 2084 cm⁻¹. Esta reactividad observada en **9** es similar a la que tiene lugar en los complejos ADC **3** de Mn(I) mencionados en el apartado anterior, cuando se borbotea NH₂Me a baja temperatura dando los derivados carbamoilo **5**, pero en el caso del Fe(II) el complejo carbamoilo **11** es perfectamente estable a temperatura ambiente.



Esquema 52. Formación del complejo Fe(II)-ADC **12** a través del intermedio **11** de tipo carbamoilo.

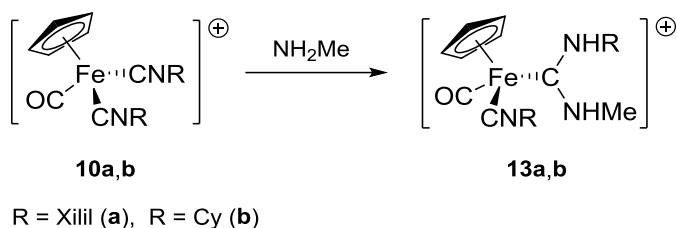
Si la reacción de **9** con metilamina se lleva a cabo con borboteo vigoroso y agitación de la disolución resultante durante un período de tiempo mayor (24 h), se obtiene finalmente el complejo ADC **12**, como indica la desaparición de la banda ν_{CN} del ligando isocianuro y la considerable bajada en la frecuencia de las dos bandas ν_{CO} de los ligandos carbonilo (Tabla 4).

Tabla 4. Datos de IR de las especies **9**, **11**, y **12**.

Compuesto	9	11	12
$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	2184 (f)	2101 (mf)	---
$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	2084 (mf), 2046 (f)	1957 (mf)	2052 (mf), 2002 (mf)

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

Por el contrario, cuando la reacción con metilamina en CH_2Cl_2 se hace con las especies **10a** y **10b** que poseen un ligando carbonilo y dos isocianuros, sólo se observa la formación de los complejos diaminocarbena acíclicos **13a** y **13b** (Esquema 53), respectivamente.



Esquema 53. Formación de los complejos Fe(II)-ADC **13a** y **13b**.

Por espectroscopía IR se aprecia el final de la reacción por la desaparición de una de las bandas de tensión CN en los reactivos de partida **10a** y **10b**, junto con una bajada en la frecuencia de tensión de los ligandos isocianuro y carbonilo restantes (Tabla 5).

Tabla 5. Datos de IR de las especies **13a** y **13b**.

Compuesto	13a	13b
$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	2131 (mf)	2163 (mf)
$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	1982 (mf)	1975 (mf)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹.

Como ya se ha mencionado en el apartado 2.1.1.1, los complejos con ligandos ADCs pueden presentar cuatro isómeros distintos, según la posición relativa de los sustituyentes R y Me, debido al carácter parcial de doble enlace entre el átomo de carbono carbeno y los dos átomos de nitrógeno unidos a él (Figura 7). Para los complejos ADCs **12**, **13a** y **13b** de Fe(II) sintetizados en el presente apartado, sólo se observan dos de estos posibles isómeros en el compuesto **13b**, que es el único que no posee un sustituyente R xililo sobre el átomo de nitrógeno, mientras que **12** y **13a** se encuentran como un único isómero. La existencia de uno o dos isómeros en estos complejos diaminocarbena, se constata por ejemplo en sus espectros de ¹H RMN y ¹³C{¹H} RMN (Tabla 6) por la presencia de una o dos señales correspondientes al grupo NMe (sobre 3 ppm en ¹H RMN y entre 30 y 36 ppm en ¹³C{¹H} RMN), o de una o dos señales para el átomo de carbono carbeno en torno a 205 ppm.

Tabla 6. Datos espectroscópicos seleccionados para los complejos **11**, **12**, **13a**, y **13b**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
11	5.40 (a, 1H, NH), 2.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 3H, NCH ₃)	219.1 (s, CO), 201.8 (s, N-CO), 180.6 (s, CN), 28.4 (s, NCH ₃)
12	7.89 (s, 1H, NH-Xilil), 6.19 (a, 1H, NH-Me), 3.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, 3H, NCH ₃)	211.2 (s, CO), 203.5 (s, C _{carbónico}), 36.5 (s, NCH ₃)
13a	8.47 (s, 1H, NH-Xilil), 6.24 (c, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 1H, NH-Me), 3.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 3H, NCH ₃)	215.9 (s, CO), 209.7 (s, C _{carbónico}), 170.6 (s, CN), 36.5 (s, NCH ₃)
13b	Isómero A: 7.07 (c, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 1H, NH-Me), 5.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 1H, NH-Cy), 2.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 3H, NCH ₃) Isómero B: 6.77 (c, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 1H, NH-Me), 6.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, NH-Cy), 3.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 3H, NCH ₃)	Isómero A: 217.1 (s, CO), 204.1 (s, C _{carbónico}), 156.3 (s, CN), 30.8 (s, NCH ₃) Isómero B: 217.3 (s, CO), 206.3 (s, C _{carbónico}), 156.6 (s, CN), 36.2 (s, NCH ₃)

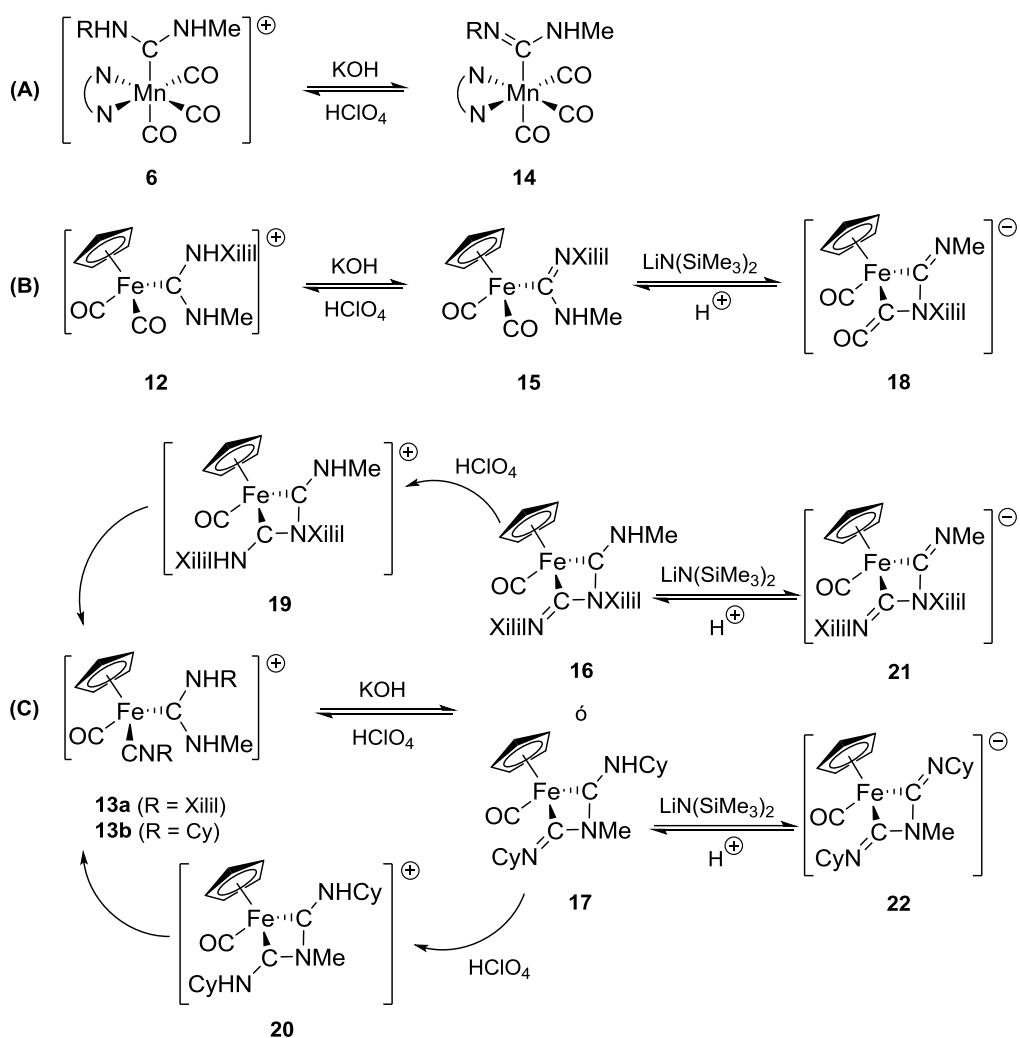
^[a] CD₂Cl₂, ppm, 25°C.

Del resto de datos espectroscópicos presentes en la Tabla 6 merece destacarse que el complejo carbamoilo **11** se distingue de los complejos ADCs por poseer una única señal N-H en ^1H RMN. Además, la señal en **11** a 180.6 ppm en $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN correspondiente al átomo de carbono del ligando isocianuro, indica que el ataque de la amina no se ha producido sobre dicho ligando, sino sobre uno de los ligandos carbonilo para formar el carbamoilo correspondiente, que aparece en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a 201.8 ppm.

2.1.2. Desprotonación de complejos diaminocarbeno acíclicos

Como se ha comentado anteriormente, en nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo estudios previos acerca de la desprotonación reversible de ligandos diaminocarbeno acíclicos en complejos de Mn(I).^{32e} De esta manera, cuando una disolución de los complejos *fac*-tricarbonilo de Mn(I) con ligandos diaminocarbeno acíclicos en CH₂Cl₂ se trata con exceso de KOH se produce la formación de los complejos *fac*-tricarbonilo de tipo formamidinilo **14** (Esquema 54A), proceso acompañado de un fuerte cambio del color de la disolución de amarillo a rojo, y una bajada en la frecuencia ν_{CO} de los ligandos carbonilo en el espectro de IR de unos 30 cm⁻¹. Resulta llamativo que, a pesar del exceso de base añadido y de la formación de un ligando formamidinilo potencialmente nucleofílico, los ligandos carbonilo permanezcan inalterados durante el proceso. Teniendo en cuenta estos resultados obtenidos previamente nos planteamos el estudio de la desprotonación de ligandos ADCs en los complejos de Fe(II) antes mencionados.

Cuando una disolución del complejo **12** (Esquema 54B) o de los complejos **13a** y **13b** (Esquema 54C) en CH₂Cl₂ se trata con KOH se produce la desprotonación del resto NHXilil (en **13a** y **12**) o NHMe (en **13b**) del ligando carbeno, obteniéndose un tipo de compuesto distinto en cada caso. Si se trata de **12**, se obtiene la especie formamidinilo **15** similar a **14** en complejos de Mn(I), mientras que para **13a** y **13b**, la desprotonación del ligando carbeno conlleva a la formación de **16** y **17**, respectivamente, que poseen un ligando quelato mixto diaminocarbeno-formamidinilo. Estos compuestos metalacíclicos son el resultado del ataque del resto imínico formado (NXilil o NMe) a un ligando isocianuro también coordinado al centro metálico, seguramente por encontrarse aún suficientemente activado frente a ataques nucleofílicos. Por el contrario, el complejo formamidinilo **15** no posee un ligando isocianuro, sino dos ligandos carbonilo que no son susceptibles al ataque del grupo imínico formado. Esta diferencia en la reactividad de los complejos Fe(II)-ADC **12** y **13** puede constatarse mediante el seguimiento de la reacción por espectroscopía IR (Tabla 7).



Esquema 54. Reacciones de desprotonación y protonación de ligandos diaminocarbeno acíclicos en Mn(I) y Fe(II).

Tabla 7. Datos de IR de los complejos **15**, **16** y **17**.

Compuesto	15	16	17
$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	2013 (mf), 1960 (mf)	1920 (mf)	1910 (mf)

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

Para la desprotonación de **12** con formación del complejo formamidinilo **15** se observa una bajada en las bandas ν_{CO} de 29 y 42 cm^{-1} , concordante con lo sucedido en los complejos **6** de Mn(I), al pasar de un complejo catiónico a uno neutro. Por su parte, en la reacción de desprotonación de los complejos carbeno de tipo **13** se aprecia la desaparición de la banda de tensión CN correspondiente al ligando isocianuro, sugiriendo la formación de los metalaciclos **16** y **17**. Los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN también nos confirman la diferente naturaleza de los compuestos obtenidos **15**, **16** y **17** derivados de una reactividad distinta en los complejos ADC de partida (Tabla 8).

Tabla 8. Datos espectroscópicos seleccionados para los complejos **15**, **16** y **17**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
15	4.14 (a, 1H, NH-Me), 2.99 (a, 3H, NMe)	171.2 (s, C=N), 33.0 (s, NMe)
16	6.14 (a, 1H, NH-Me), 3.11 (a, 3H, NMe)	223.9 (s, CO), 213.5 (s, C _{carbeno}), 176.9 (s, C=N), 35.4 (s, NMe), 19.4, 19.4, 18.8, 18.5 (s, CH ₃ Xilil)
17	6.00 (a, 1H, NH-Cy), 3.21 (a, 2H, CH Cy), 2.74 (s, 3H, NCH ₃)	223.3 (s, CO), 60.3 (s, CH Cy), 35.0, 34.9, 25.8, 25.5, 25.3 (s, CH ₂), 24.4 (s, NCH ₃)

^[a] CD_2Cl_2 , ppm, 25°C.

En los espectros de ^1H RMN se puede apreciar que al pasar de los compuestos diaminocarbeno catiónicos a sus especies neutras monodesprotonadas, desaparece una de las señales N-H y la señal restante aparece a campos más altos debido a que ahora pertenece a un ligando formamidinilo aniónico. En estos espectros se aprecia también que en la reacción de desprotonación de **13b** se obtiene **17** como un solo isómero por ataque únicamente del resto NMe y no del NCy sobre el isocianuro coordinado al hierro, puesto que dicho grupo metilo origina una señal singlete fina al no estar unido al grupo N-H y no acoplarse por tanto a dicho protón. Además, las señales N-CH de ambos grupos ciclohexilo salen equivalentes (como consecuencia de un intercambio de protón N-H que comentaremos posteriormente), lo que no sería posible si uno de los ciclohexilos se encontrara unido al átomo de nitrógeno endocíclico, puesto que sus desplazamientos químicos deberían ser notablemente diferentes.

En el caso del compuesto **15**, se aprecia en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN un desplazamiento de unos 30 ppm en la señal del átomo de carbono formamidinilo hacia campos más altos, respecto al átomo de carbono carbeno en su precursor **12**. Sin embargo, cuando se forma el metalaciclo, lo que se observa en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN es un desplazamiento sobre 4 ppm hacia campos más bajos para la señal del átomo de carbono carbeno. Además, en el caso de **16** se aprecia una señal correspondiente al átomo de carbono del formamidinilo a 176.9 ppm, tan sólo desplazado 6 ppm a campos más bajos que la correspondiente al ligando isocianuro que lo origina en el complejo de partida **13a**.

Las reacciones de desprotonación de los complejos diaminocarbeno **13a** y **13b** que generan los compuestos **16** y **17** son totalmente reversibles, de forma que el tratamiento de estos últimos con ácidos regenera los complejos **13a,b**. Sin embargo, cuando se realiza un seguimiento de estas reacciones por espectroscopía infrarroja se detectan especies intermedias que probablemente correspondan a los complejos monocarbonílicos catiónicos **19** y **20** (Esquema 54), que contienen un ligando bis(diaminocarbeno) quelato, resultante de la simple protonación del grupo imino. De hecho, el único cambio detectable en el espectro de IR hasta ese momento es una fuerte subida en la frecuencia de la banda ν_{CO} del ligando carbonilo. Estas especies son inestables y en pocos minutos evolucionan hacia **13a** y **13b** tras la apertura del ciclo quelato, con formación del ligando carbeno acíclico y regeneración del isocianuro, de nuevo claramente detectable en el espectro de IR.

Tabla 9. Datos de IR de los complejos **19** y **20**.

Compuesto	19	20
$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	1965 (mf)	1962 (mf)

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

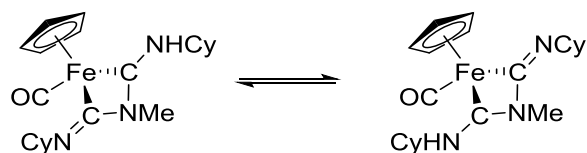
Adicionalmente, los complejos **15**, **16** y **17** que poseen aún un grupo N-H pueden ser desprotonados por tratamiento con $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF, dando lugar a la formación de los correspondientes complejos aniónicos metalacíclicos **18**, **21** y **22** (Esquema 54). La formación de estos complejos se sugiere por la disminución en frecuencia que sufre la banda de tensión CO del ligando carbonilo en su espectro de IR (Tabla 10), especialmente en la formación de **18**. Además, al pasar de **15** a **18** desaparece la banda de tensión CO de uno de los ligandos carbonilo al ser atacado por el resto NMe, pasando de un ligando acíclico a uno cíclico. Los complejos **18**, **21** y **22** son altamente inestables, no pudiéndose aislar ni caracterizar, pues se protonan con gran facilidad, simplemente en presencia de trazas de humedad, regenerando sus complejos precursores neutros **15**, **16** y **17**.

Tabla 10. Datos de IR de los complejos **18**, **21** y **22**.

Compuesto	18	21	22
$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	1889 (mf)	1889 (mf)	1881 (mf)

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

Hay una diferencia sustancial en los espectros de RMN entre los complejos **16** y **17** que merece la pena destacarse. En el caso de **16**, en el espectro de ^1H RMN se ven dos conjuntos de señales correspondientes a los dos xililos presentes en el compuesto, lo que es lógico puesto que tienen entornos químicos diferentes, y son por tanto inequivalentes. Sin embargo, en el espectro de ^1H RMN de **17** se ven señales correspondientes a un único tipo de grupo ciclohexilo, lo que indica que existe un proceso en disolución que hace equivalentes a ambos grupos ciclohexilo. Una explicación posible puede ser que el protón del N-H se encuentra en equilibrio entre los dos grupos NCy (Esquema 55).



Esquema 55. Equilibrio de intercambio protónico para el compuesto **17**.

En un experimento de ^1H RMN a temperatura variable, se pudo observar que al ir disminuyendo la temperatura las señales se van ensanchando, lo que indica que la velocidad de intercambio protónico se va ralentizando. Sin embargo, incluso bajando la temperatura hasta 183 K no se bloquea dicho proceso, no pudiéndose observar señales diferenciadas para ambos grupos ciclohexilo. Al bajar la temperatura, la señal correspondiente al grupo N-H se va ensanchando y desplazando a campos más bajos (Figura 8), lo que sugiere la existencia de enlaces de hidrógeno intermoleculares con el resto imínico de una segunda molécula del compuesto, como paso previo al intercambio de protón propuesto.¹⁰³

Los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT de **17** a temperatura ambiente (Figura 9 y Figura 10) reflejan la existencia de un equilibrio dinámico que hace equivalentes a los dos grupos ciclohexilo, observándose además en la zona de campos bajos únicamente la señal del ligando carbonilo, mientras que las correspondientes a los carbonos carbeno y formamidinilo, que intercambian su naturaleza en el proceso de transferencia de protón propuesto, no se observan en el espectro. Al igual que ocurría en el espectro de ^1H RMN, al bajar la temperatura no se consigue bloquear el proceso dinámico.

¹⁰³ (a) Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48. (b) Morton, J. G.; Joe, C. L.; Stolla, M. C.; Koshland, S. R.; Londergan, C. H.; Schofield, M. H. *J. Chem. Educ.* **2015**, DOI: 10.1021/ed400644a y referencias allí citadas.

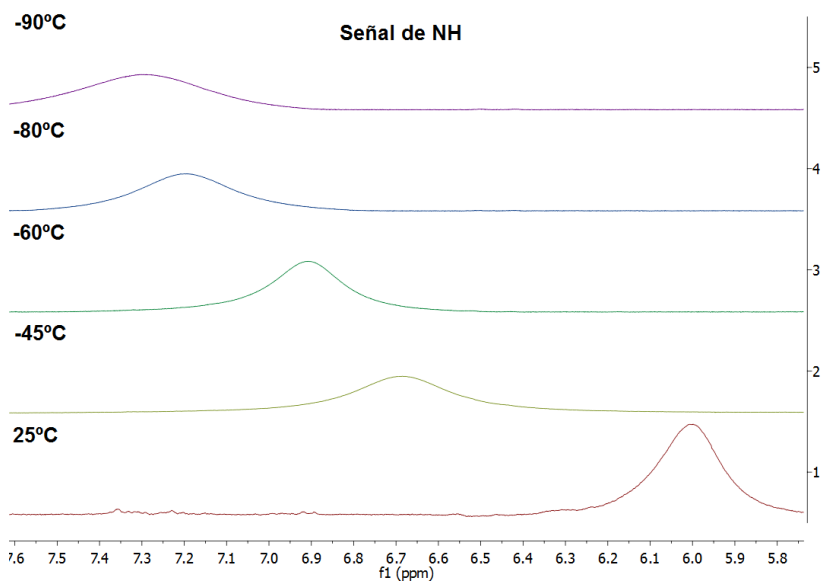


Figura 8. Experimento de ^1H RMN a temperatura variable para el compuesto **17** en CD_2Cl_2 .

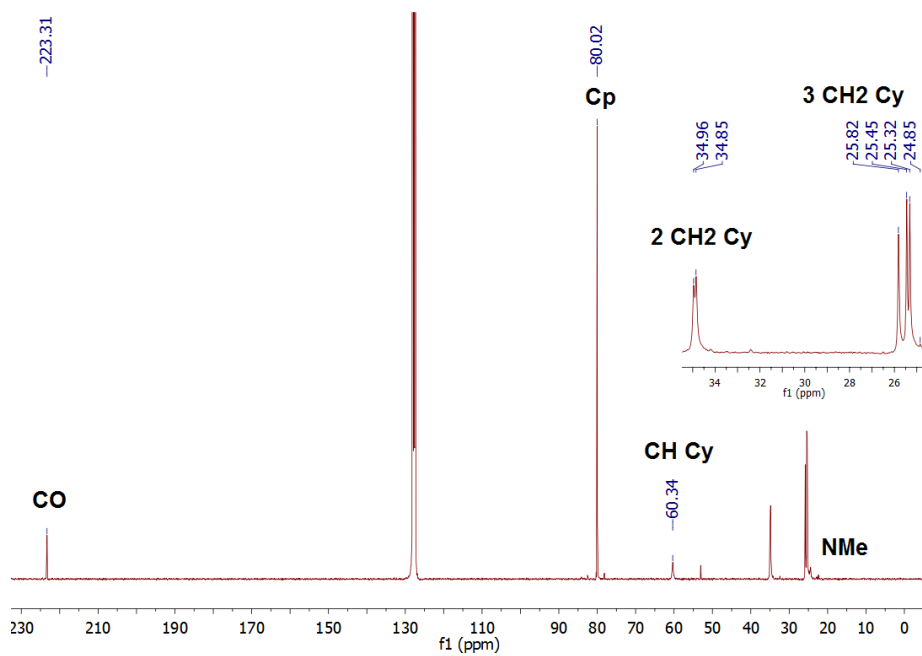


Figura 9. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **17** a 25°C en CD_2Cl_2 .

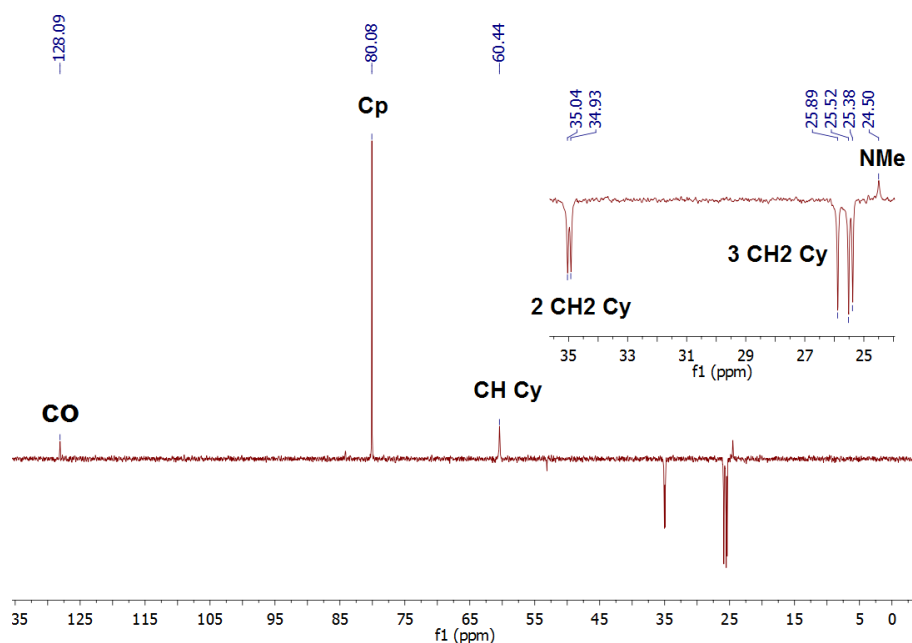
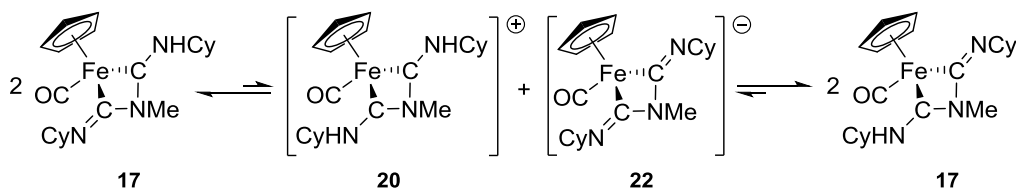


Figura 10. Espectro de DEPT RMN del complejo **17** a 25° en CD_2Cl_2 .



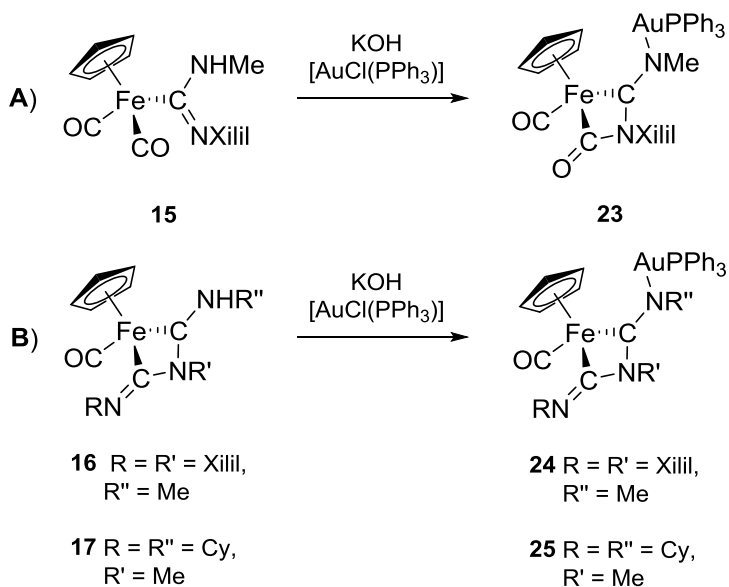
Esquema 56. Equilibrio de autoionización del complejo **17** a temperatura ambiente.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos de las reacciones de protonación y desprotonación del complejo **17** representados en el Esquema 54C, en los que se sugiere la formación de los intermedios catiónico y aniónico **20** y **22**, respectivamente, no es ilógico pensar en la existencia de un equilibrio de autoionización (Esquema 56) de dicho complejo **17**, naturalmente muy escasamente desplazado hacia la formación de las especies iónicas, que haga equivalentes a los dos grupos ciclohexilo a temperatura ambiente. La existencia de enlaces de hidrógeno $\text{N-H}\cdots\text{N}$ intermoleculares podría facilitar dicho proceso.

2.1.3. Reacciones de N-metalación de ligandos diaminocarbeno y formamidinilo

Una vez obtenidos los complejos formamidinilo de manganeso (**14**) y hierro (**15**, **16** y **17**), nos planteamos estudiar su reactividad frente a procesos de N-metalación para la obtención de nuevos derivados heterometálicos, aprovechando cierta capacidad coordinativa del ligando formamidinilo a través del átomo de nitrógeno imínico. Los ensayos de **14** con especies coordinativamente insaturadas o ligandos lábiles, tales como $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$, $[\text{Ag}(\text{OCIO}_3)(\text{PPh}_3)]$, HgI_2 o CuCl , no permitieron el acceso a las especies heterometálicas esperadas, debido a procesos de protonación indeseados (regenerando los complejos ADC **6**) o a la formación de los derivados neutros *fac*-tricarbonilo con un halogenuro coordinado por pérdida del ligando formamidinilo. En el caso de los complejos de hierro **15**, **16** y **17** las reacciones con dichos fragmentos metálicos tampoco condujeron a resultados positivos, ya sea porque se producía la protonación del ligando formamidinilo o porque ocurrían procesos de descomposición indeseados.

Afortunadamente, cuando los complejos **14-17** se trataron con ciertos fragmentos metálicos, tales como $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ o $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$, en presencia de una base, sí fue posible aislar distintas especies heterometálicas. En ocasiones los productos obtenidos implican la formación de nuevos ligandos metala-N-heterocíclicos (MNHC), por lo que haremos un tratamiento separado de dichas reacciones en el siguiente capítulo, ciñéndonos exclusivamente en este apartado a los procesos que implican una metalación simple de grupos N-H. En consonancia con lo anterior, a continuación pasamos a describir las especies obtenidas en las reacciones de desprotonación y N-metalación de **15**, **16** y **17** con un fragmento de $[\text{AuPPh}_3]^+$.



Esquema 57. Desprotonación y N-metalación de los complejos **15**, **16** y **17** con un fragmento de $[\text{AuPPh}_3]^+$.

Cuando se lleva a cabo la reacción del complejo **15** en CH_2Cl_2 con un equivalente de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ en presencia de exceso de KOH , se observa la desaparición de una banda de tensión CO en el espectro de IR, generándose un complejo monocarbónico con la banda ν_{CO} restante a muy baja frecuencia (Tabla 11), para el que proponemos la estructura representada en el Esquema 57 (complejo **23**). Los espectros ^1H RMN y ^{31}P RMN del compuesto **23** están de acuerdo con dicha formulación, pues desaparece la señal del grupo N-H en el primero, mientras que en el segundo se observa la señal correspondiente al ligando PPh_3 unido al oro, a una frecuencia propia de fragmentos N-Au-PPh_3 (Tabla 11).¹⁰⁴

¹⁰⁴ Vicente, J.; Chicote, M. T.; Guerrero, R.; Saura-Llamas, I. M.; Jones, P. G.; Ramírez de Arellano, M. *C. Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 638.

Tabla 11. Datos espectroscópicos seleccionados para los compuestos **23**, **24** y **25**.

Compuesto	ν_{CO} [a]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN [b]	^1H RMN	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN
23	1903 (mf)	33.2 (s, PPh_3)	---	---
24	1896 (mf)	30.4 (s, PPh_3)	3.46 (s, 3H, NCH_3), 2.34, 2.25, 2.20, 2.16 (s, 3H, CH_3 Xilil) [b]	224.9 (s, CO), 208.2 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 179.5 (s, $\text{C}=\text{N}$), 46.3 (s, NCH_3), 19.7, 19.5, 19.4, 19.1 (s, CH_3 Xilil) [b]
25	1889 (mf)	30.7 (s, PPh_3)	3.32 (s, 3H, NCH_3) [b]	224.8 (s, CO), 28.7 (s, NCH_3), 26.8, 26.6, 26.5 (s, CH_2) [b]
			4.05 (a, 1H, CH Cy), 3.24 (s, 3H, NCH_3), 2.85 (a, 1H, CH Cy) [c]	224.3 (s, CO), 200.8 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 175.4 (s, $\text{C}=\text{N}$), 67.2, 63.0 (s, CH Cy), 38.8, 38.6 (s, CH_2), 35.5 (a, NCH_2), 28.3 (s, NCH_3), 25.8 (s, CH_2) [c]

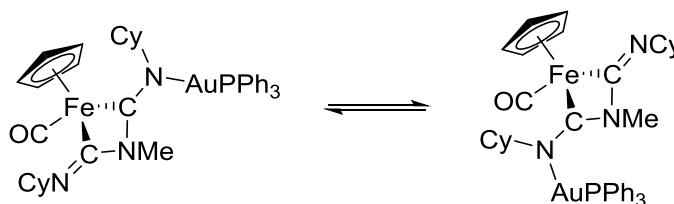
[a] CH_2Cl_2 , cm^{-1} . [b] CD_2Cl_2 , ppm, 25°C. [c] CD_2Cl_2 , ppm, -90°C.

Este resultado indica que si bien el ligando formamidinilo en **15** no es suficientemente básico como para atacar a un ligando carbonilo adyacente, una vez metalado aumenta su riqueza electrónica propiciando el ataque nucleofílico al carbonilo, formando el nuevo complejo metalacíclico **23**. Este compuesto es, por otro lado, bastante inestable, lo que impidió una caracterización espectroscópica más completa.

De forma similar, los complejos **16** y **17** reaccionan con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ en presencia de KOH generando los complejos heterometálicos **24** y **25** (Esquema 57), observándose los cambios espectroscópicos esperados, a saber, bajada en la frecuencia ν_{CO} del ligando carbonilo, desaparición del pico N-H en el espectro de ^1H RMN, y

presencia de la señal del ligando PPh_3 sobre 30 ppm en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (Tabla 11).

Se aprecia una diferencia notable en los espectros de RMN entre los complejos **24** y **25**, que recuerda estrechamente a la existente entre los complejos precursores **16** y **17**. Así, mientras que en **24** hay dos grupos de señales en los espectros de RMN a temperatura ambiente para los dos xililos como consecuencia de su inequivalencia química, en los espectros a temperatura ambiente de **25** aparentemente faltan señales, tales como las de los hidrógenos N-CH para los dos ciclohexilos en su espectro ^1H RMN o las de los carbonos carbeno, formamidinilo y N-CH de los ciclohexilos en su espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, lo que sugiere la existencia de un intercambio del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ entre ambos nitrógenos imínicos en el complejo **25** (Esquema 58), el cual parece no tener lugar en **24**. Este comportamiento es similar al que ocurre en el complejo **17** (Esquema 55) por intercambio de protón, lo cual tiene sentido dada la relación isolobular existente entre el protón y el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$.



Esquema 58. Equilibrio propuesto de intercambio del fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ para el compuesto **25**.

Al contrario de lo que se aprecia en **17**, en esta ocasión cuando se lleva a cabo un estudio de ^1H RMN a baja temperatura de **25** (-90°C) se observan dos señales diferentes para los hidrógenos N-CH de cada sustituyente Cy (además de un mayor número de señales para los grupos metileno de los ciclohexilos, si bien aparecen entremezcladas, Figura 11), lo que parece indicar que se ha llegado a frenar el proceso de intercambio del fragmento de oro entre los dos átomos de nitrógeno.

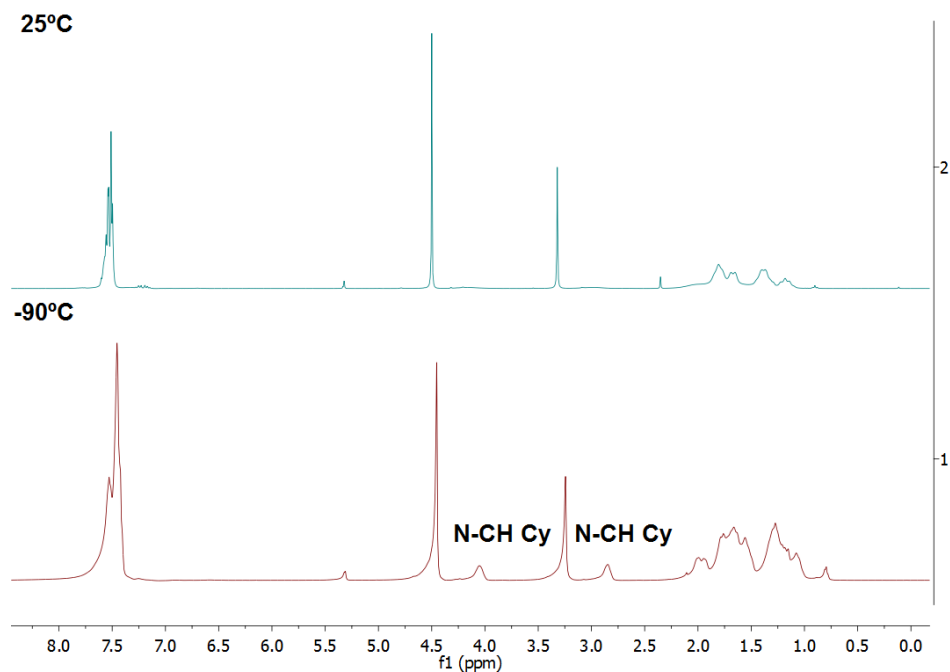


Figura 11. Espectros de ^1H RMN en CD_2Cl_2 complejo **25** a 25°C (espectro superior) y a -90°C (espectro inferior).

Este hecho también se aprecia al comparar los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **25** a temperatura ambiente y a -90°C , ya que a baja temperatura se observan señales diferenciadas para los dos grupos ciclohexilo, así como la aparición de las señales correspondientes a los átomos de carbono carbeno (200.8 ppm) y formamidinilo (175.4 ppm), mientras que a temperatura ambiente el espectro se simplifica seguramente al estar a la temperatura de coalescencia o próximo a ella (Figura 12).

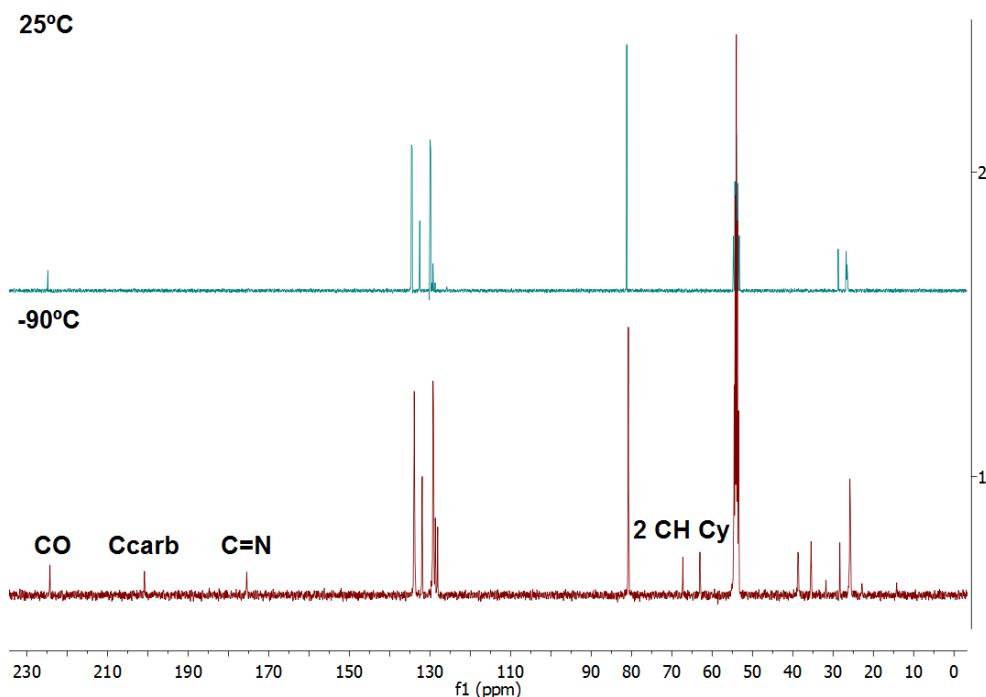


Figura 12. Espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN en CD_2Cl_2 del complejo **25** a 25°C (espectro superior) y a -90°C (espectro inferior).

Una explicación plausible de que en **16** y **24** el proceso de intercambio de protón o $[\text{AuPPh}_3]^+$, respectivamente, no tenga lugar puede ser la mayor basicidad del resto NMe frente al NXilil existente en estos compuestos, lo que favorece que el posible equilibrio se encuentre fuertemente desplazado hacia la forma NXMe ($\text{X} = \text{H}$, AuPPh_3). En **17** y **25**, como ambos grupos son NCy hay un equilibrio entre las dos formas posibles ya que estos poseen la misma basicidad. Además, en el caso de **25** la dificultad de intercambio del resto $[\text{AuPPh}_3]^+$ debe de ser mayor que para el protón en **17**, lo que probablemente sea el factor que permita llegar a parar el proceso de este intercambio a baja temperatura.

La confirmación definitiva de la estructura propuesta para estos compuestos carbeno metalacíclicos N-metalados viene del estudio de difracción de rayos X de monocristal del complejo **24** (Figura 13), con cristales de color ámbar obtenidos mediante difusión lenta de hexano en una disolución de **24** en tolueno. En la Tabla 12 se encuentran recogidos los datos de distancias y ángulos de enlace de mayor interés.

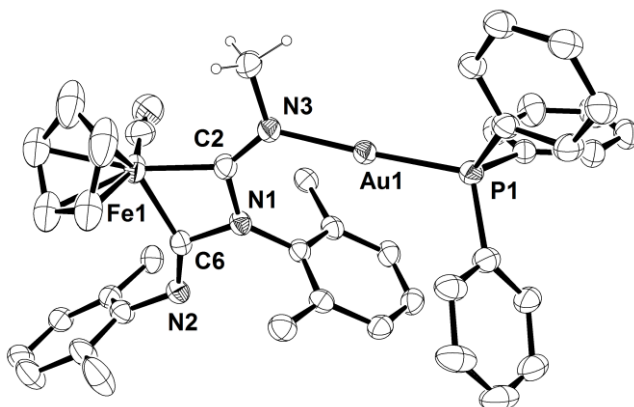


Figura 13. Estructura molecular del compuesto neutro **24** con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad (excepto los del grupo N3-CH₃).

Tabla 12. Distancias y ángulos interatómicos seleccionados para el compuesto **24**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
N2-C6	1.279(7)	C2-Fe1-C6	67.0(2)
C6-N1	1.415(7)	Fe1-C6-N1	94.5(3)
N1-C2	1.375(7)	C6-N1-C2	101.3(4)
C2-Fe1	1.939(6)	N1-C2-N3	122.1(5)
Fe1-C6	1.970(6)	Fe1-C2-N1	97.3(4)
C2-N3	1.309(8)	N3-Au1-P1	175.23(14)
N3-Au1	2.050(5)	N1-C6-N2	118.9(5)
Au1-P1	2.2431(14)	Fe1-C2-N3	140.6(4)
		Fe1-C6-N2	146.4(4)

Al observar la estructura del compuesto **24** se puede apreciar que el nuevo metalaciclo de cuatro miembros Fe1-C6-N1-C2 es esencialmente plano y que el átomo de carbono carbeno C2 presenta enlaces con N1 (1.375(7) Å) y N3 (1.309(8) Å) intermedios entre simples y dobles, como consecuencia de la deslocalización electrónica de los pares de electrones no compartidos de dichos átomos de nitrógeno. Lógicamente, debido a la tensión ejercida por el ciclo, el ángulo Fe1-C2-N1 (97.3(4)°) es mucho menor del ángulo 120° esperado para una hibridación sp² del carbono carbeno. Esto fuerza a la apertura del ángulo Fe1-C2-N3 (140.6(4)°), al tiempo que el ángulo N1-C2-N3 es próximo a 120°.

En cuanto al fragmento formamidinilo, la distancia N2-C6 es ligeramente más larga que la correspondiente a un enlace doble, a la vez que la distancia N1-C6 se acorta respecto a un enlace sencillo, lo que de nuevo implica deslocalización electrónica a través del esqueleto N2-C6-N1. El ángulo Fe1-C6-N1 (94.5(3)°) es bastante cerrado, de forma similar a lo que ocurre en el fragmento diaminocarbeno, también debido a la tensión del metalaciclo.

La distancia de enlace Fe1-C2 (1.939(6) Å) en el compuesto **24** es ligeramente más corta que las correspondientes a un ligando diaminocarbeno acíclico (en torno a 1.95 Å)^{105a} y a un ligando de tipo NHC clásico (entre 1.97 y 1.99 Å),¹⁰⁵ siendo también más corta que la distancia Fe1-C6 (1.970(6) Å), lo que puede deberse al mayor carácter dador del ligando carbeno metalado (a través de C2) respecto al ligando formamidinilo (a través de C6).

En la estructura global del complejo **24** es de destacar la posición del grupo AuPPh₃, situado en disposición *anti* respecto al fragmento [Fe(Cp)(CO)], y la del sustituyente xililo sobre el nitrógeno N2, que adopta una disposición *sin* respecto a dicho fragmento metálico.

Finalmente conviene hacer énfasis en el hecho de que los complejos **24** y **25** contienen un ligando diaminocarbeno metalado sobre uno de los átomos de nitrógeno, situación escasamente encontrada en la bibliografía científica.^{38b,40,41,96} Esto confiere al nuevo ligando carbeno un carácter fuertemente electrón-dador, como lo demuestra el hecho de que los complejos **24** y **25** presentan la banda ν_{CO} del ligando carbonilo a una frecuencia bastante más baja (24 y 21 cm⁻¹, respectivamente) que sus complejos precursores **16** y **17**, que contienen el ligando diaminocarbeno no metalado.

¹⁰⁵ (a) Mercks, L.; Labat, G.; Neels, A.; Ehlers, A.; Albrecht, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 5648. (b) Yu, I.; Wallis, C. J.; Patrick, B. O.; Diaconescu, P. L.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2010**, *29*, 6065.

2.1.4. Síntesis de un complejo carbeno N-heterocíclico de Fe(II) mediante acoplamiento entre isocianuro y propargilamina

En el contexto de este apartado nos planteamos el estudio de la reactividad del complejo **10a** frente a propargilamina con un doble objetivo, por un lado comprobar si el proceso de acoplamiento de isocianuro coordinado con propargilamina para generar un carbeno N-heterocíclico descrito en complejos de manganeso(I) (ver apartado de la introducción 1.3.1.7) podía hacerse extensible a otros centros metálicos, y por otro, disponer de un complejo conteniendo un ligando NHC clásico unido al fragmento $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNR})]^+$. Esto último nos permitiría hacer una comparación de las características estructurales y electrónicas entre un NHC y un MNHC coordinados al mismo fragmento metálico, como se discutirá en el siguiente capítulo (Figura 14).

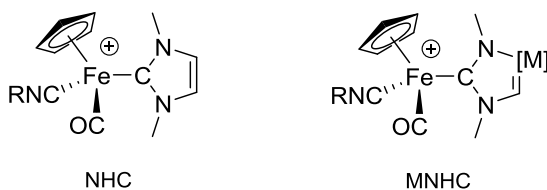
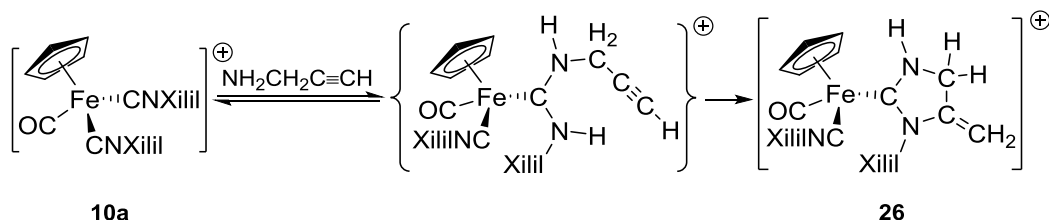


Figura 14. Representación esquemática del complejo NHC clásico sintetizado en este apartado y del complejo MNHC descrito en el capítulo 2.2.

Cuando se calienta a reflujo de THF una disolución de **10a** con exceso de propargilamina se obtiene el complejo **26** que posee un ligando carbeno de tipo imidazolidin-2-ilideno (carbeno saturado de Arduengo) (Esquema 59).

Por paralelismo con el mecanismo propuesto previamente en complejos de Mn(I), y teniendo en cuenta la reactividad anterior con metilamina, se sugiere como intermedio un complejo de tipo diaminocarbeno de cadena abierta, por ataque nucleofílico de la amina al ligando isocianuro. Este intermedio (no detectado durante el reflujo ni incluso cuando se intenta iniciar el proceso a temperatura ambiente) evolucionaría rápidamente a través de un proceso de hidroaminación intramolecular del alquino generando el complejo de tipo imidazolidin-2-ilideno **26**.



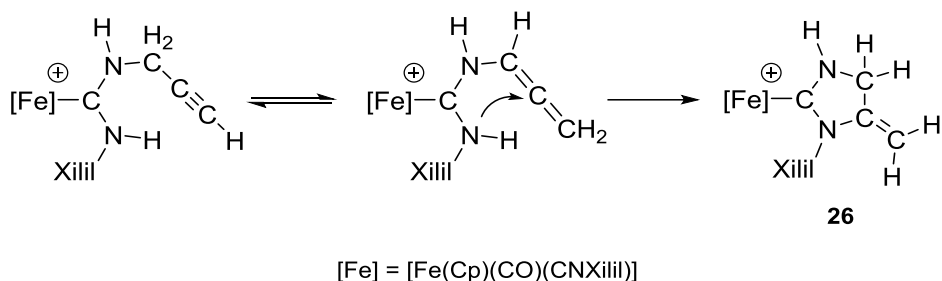
Esquema 59. Acoplamiento entre un isocianuro coordinado a un fragmento de Fe(II) y propargilamina para la formación del complejo NHC **26**.

Un aspecto a destacar es que las reacciones de alquinos no activados con nucleófilos generalmente sólo tienen lugar en complejos de metales que posean una vacante de coordinación donde se pueda enlazar y por tanto activar dicho alquino. Por ello, las reacciones de hidroaminación suelen necesitar el papel catalítico de metales insaturados coordinativamente, lo que no ocurre en nuestro caso, puesto que el Fe(II) no dispone de ninguna vacante coordinativa. Sin embargo, en cierta manera se puede considerar que el alquino está activado a “larga distancia” al encontrarse unido a través de cuatro enlaces al centro metálico catiónico, pudiendo ser este hecho el que propicie el proceso de ciclación mencionado.

Una explicación alternativa para la etapa de ciclación podría ser una tautomerización previa del alquino al correspondiente aleno. Este último sería por tanto el que sufriría el ataque de la amina para generar el carbeno final **26** (Esquema 60), por ser más reactivo que su isómero de tipo alquino. Esta propuesta está apoyada por procesos relacionados descritos en química orgánica.¹⁰⁶

En la monitorización por espectroscopía IR de la reacción de formación del complejo **26** (Tabla 13) se aprecia la desaparición de una banda de tensión CN de los ligandos isocianuro, al tiempo que la banda restante se observa a una frecuencia menor. Paralelamente se produce una bajada de 42 cm^{-1} en la frecuencia de ν_{CO} del ligando carbonilo, lo que evidencia el hecho de que el nuevo ligando carbeno posee un mayor carácter dador que el ligando isocianuro de partida.

¹⁰⁶ Szmuszkovicz, J.; Musser, J. H.; Laurian, L. G. *Tetrahedron Letters* **1978**, *19*, 701.



Esquema 60. Posible tautomerización previa a la formación de **26**, del intermedio de tipo alquino a su isómero de tipo cumuleno.

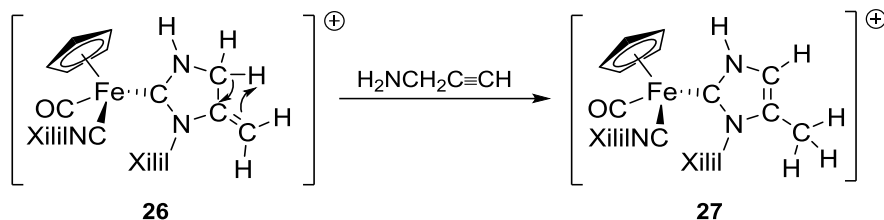
Tabla 13. Datos espectroscópicos seleccionados del compuesto **26**.

Compuesto	IR ^[a]	¹ H RMN ^[b]	¹³ C{ ¹ H} RMN ^[b]
26	ν _{CN} 2137 (mf) ν _{CO} 1992 (mf)	8.86 (s, 1H, NH), 4.76 (dtd, ² J _{HH} = 19.0 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.0 Hz, ³ J _{HH} = 1.1 Hz, 1H, N-CH ₂), 4.63 (dtd, ² J _{HH} = 19.0 Hz, ⁴ J _{HH} = 3.0 Hz, ³ J _{HH} = 1.1 Hz, 1H, N-CH ₂), 4.28 (c, ⁴ J _{HH} = ² J _{HH} = 3.0 Hz, 1H, =CH ₂), 3.74-3.72 (m, 1H, C=CH ₂)	213.8 (s, C _{carbano}), 85.1 (s, C=CH ₂), 52.1 (s, NCH ₂)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^[b] CD₂Cl₂, ppm.

En el espectro ¹H RMN del compuesto **26**, y debido a la falta de simetría en la molécula, los dos protones metilénicos endocíclicos son diastereotópicos, apreciándose la existencia de dos señales diferentes y acopladas entre sí a 4.76 y 4.63 ppm. Además, ambas señales se acoplan con el grupo N-H y los protones metilénicos exocíclicos. Estos últimos, que poseen entornos químicos diferentes, son también no equivalentes y muestran dos señales diferentes a 4.28 y sobre 3.7 ppm. Por lo que respecta al espectro de ¹³C{¹H} RMN, las señales más representativas de la nueva disposición estructural son la del carbono carbano a campos muy bajos (213.8 ppm), y las señales de los grupos CH₂ exocíclico cercana a 85 ppm y endocíclico sobre 52 ppm.

En consonancia con lo ocurrido en Mn(I),¹⁰⁷ cuando una disolución en THF del compuesto **26** se calienta a reflujo del disolvente y en presencia de exceso de propargilamina durante 4 horas, evoluciona a su complejo tautómero **27**, de tipo imidazolin-2-ilideno (Esquema 61).



Esquema 61. Cambio 1,3 de protón, propiciado por catálisis básica, que transforma **26** en **27**.

Se ha comprobado que esta reacción en complejos de Mn(I) no se produce sin la presencia de una base en el medio de reacción (catálisis básica), lo que indica que un posible mecanismo podría implicar la desprotonación del grupo metileno endocíclico por parte de la propargilamina, y la posterior protonación del metileno exocíclico con el catión amonio generado.

Un punto a destacar de este nuevo complejo NHC **27** es la presencia de un resto N-H en el ciclo. Debido a que los métodos más extensamente usados en la formación de complejos con ligandos NHC implican la desprotonación de sales de imidazolio N-sustituidas con grupos no desprotonables (para poder generar el carbeno y no el imidazol), los ligandos carbeno N-heterocíclicos encontrados en la bibliografía no poseen generalmente grupos N-H. La presencia del resto NH en nuestro caso puede aportar la ventaja de una posible funcionalización posterior de dicho átomo de nitrógeno.

En el transcurso de la reacción se puede ver en el espectro de IR (Tabla 14) que la banda de tensión CN del isocianuro permanece invariable mientras que la de tensión CO disminuye 4 cm^{-1} , lo que sugiere que el nuevo ligando carbeno insaturado en **27** es algo más básico que el NHC saturado de partida en **26**.

¹⁰⁷ Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M. E. G.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8584.

Tabla 14. Datos espectroscópicos seleccionados del compuesto **27**.

Compuesto	IR ^[a]	¹ H RMN ^[b]	¹³ C{ ¹ H} RMN ^[b]
27	ν_{CN} 2137 (mf), ν_{CO} 1988 (mf)	11.49 (s, 1H, NH), 1.82 (d, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 3H, =C- CH ₃)	171.4 (s, C _{carbeno}), 132.9 (s, =C-CH ₃), 120.7 (s, =CH), 10.4 (s, =C-CH ₃)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^[b] CD₂Cl₂, ppm.

Como se puede apreciar en el espectro ¹H RMN de **27**, la señal correspondiente al protón N-H se desplaza unos 3 ppm a campos más bajos respecto del complejo carbeno **26** precursor. Este hecho se puede atribuir a la aromaticidad generada en el anillo, que provoca un aumento en la deslocalización del par de electrones no compartido del átomo de nitrógeno en dicho resto N-H, y por tanto un mayor carácter ácido del protón. Además, se observa la desaparición de las señales correspondientes al grupo metileno exocíclico y la aparición de una nueva señal a 1.82 ppm correspondiente al grupo metilo generado, lo que corrobora la migración 1,3 del protón desde el grupo metileno endocíclico al exocíclico.

En el espectro de ¹³C{¹H} RMN de **27**, además de la señal singlete a 10.4 ppm característica del nuevo grupo metilo, se percibe la señal de carbono carbeno claramente desplazada a campos más altos (en torno a 40 ppm) que la del carbeno **26**, lo que está de acuerdo con lo encontrado en la bibliografía para este tipo de compuestos carbeno.^{1,2}

Para ratificar definitivamente la estructura del complejo **27** se efectuó un estudio de difracción de rayos X de monocristal del mismo (Figura 15), y los datos de las principales distancias y ángulos de enlace se encuentran recogidos en la Tabla 15. Los cristales utilizados en dicha medida se obtuvieron por difusión lenta de hexano en una disolución de la sal compleja [27]ClO₄ en THF.

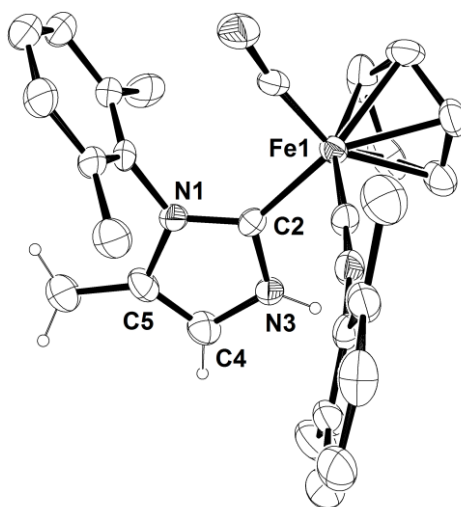


Figura 15. Estructura molecular del complejo catiónico **27** con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno (excepto N3-H, C4-H y C5-CH₃) se han omitido para una mayor claridad.

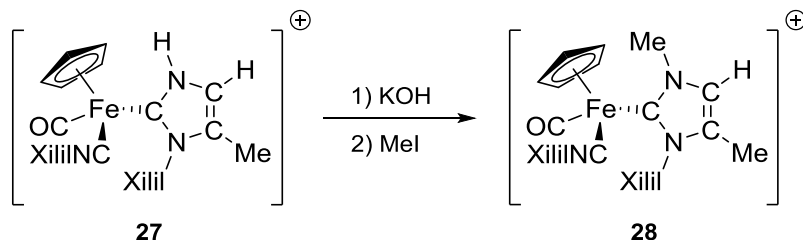
Tabla 15. Distancias y ángulos interatómicos seleccionados para el compuesto **27**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Fe1-C2	1.956(7)	Fe1-C2-N3	122.9(6)
C2-N3	1.324(9)	Fe1-C2-N1	131.1(5)
N3-C4	1.399(12)	C2-N3-C4	112.1(7)
C4-C5	1.351(13)	N3-C4-C5	106.5(7)
C5-N1	1.424(10)	C4-C5-N1	105.7(8)
N1-C2	1.362(9)	C5-N1-C2	110.0(6)
		N1-C2-N3	105.4(6)

Al igual que ocurre en el complejo diaminocarbeno de hierro **24**, las distancias C2-N3 (1.324(9) Å) y C2-N1 (1.362(9) Å) son intermedias entre valores correspondientes a enlaces simple y doble, indicando la deslocalización electrónica existente del par de electrones libres de los átomos de nitrógeno. La distancia de enlace que hay entre el centro metálico y el átomo de carbono carbeno, Fe1-C2 (1.956(7) Å) es ligeramente más larga que en **24**, estando dentro de los valores normales para complejos catiónicos de tipo Fe-NHC.^{105,108}

A su vez, la distancia C2-N3 (1.324(9) Å) es menor que C2-N1 (1.362(9) Å), lo que puede deberse a que N1 se encuentra adicionalmente conjugado con el anillo aromático del grupo xililo.

Como se ha mencionado previamente, la presencia del resto N-H en el complejo **27** aporta la posibilidad de variar el sustituyente sobre dicho átomo de nitrógeno. De esta manera, cuando una disolución de **27** en CH₂Cl₂ se trata con KOH y posteriormente con MeI se produce la sustitución del protón por un grupo metilo, formándose **28** (Esquema 62).



Esquema 62. Modificación del sustituyente sobre uno de los átomos de nitrógeno del ciclo carbénico en **27**.

Esta sustitución afecta ligeramente a las propiedades electrónicas del ligando NHC, lo que se puede observar en el espectro de IR con una bajada en la frecuencia de la banda ν_{CN} del ligando isocianuro de 6 cm⁻¹ junto con una pequeña subida en la frecuencia de tensión CO del ligando carbonilo de 2 cm⁻¹ (Tabla 16), pudiendo deducirse globalmente que el nuevo ligando carbeno en **28** es ligeramente más dador.

¹⁰⁸ (a) Liu, T.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7008. (b) Song, L.-C.; Luo, X.; Wang, Y.-Z.; Gai, B.; Hu, Q.-M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 103. (c) Riener, K.; Haslinger, S.; Raba, A.; Höger, M. P.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2515.

Tabla 16. Datos espectroscópicos seleccionados del compuesto **28**.

Compuesto	IR ^[a]	¹ H RMN ^[b]	¹³ C{ ¹ H} RMN ^[b]
28	ν_{CN} 2131 (mf), ν_{CO} 1990 (mf)	4.04 (s, 3H, NCH ₃), 1.81 (s, 3H, =C-CH ₃)	171.7 (s, C _{carbeno}), 132.5 (s, =C-CH ₃), 126.3 (s, =CH), 41.4 (s, NCH ₃), 9.6 (s, =C-CH ₃)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^[b] CD₂Cl₂, ppm.

En el espectro ¹H RMN se aprecia la desaparición de la señal correspondiente al protón del resto N-H y la aparición de una señal singlete a 4.04 ppm perteneciente al nuevo grupo NMe (en el espectro de ¹³C{¹H} RMN se sitúa a 41.4 ppm).

Como ya se ha avanzado, los complejos NHC **27** y **28** tienen similitud estructural con algunos de los nuevos MNHCs sintetizados en el capítulo siguiente, lo que permite un estudio comparativo de las propiedades electrónicas entre ellos. Además, cabe enfatizar que esta reacción de acoplamiento [3+2] entre un ligando coordinado a un centro metálico y propargilamina, es de notable interés como metodología para la obtención de complejos NHC¹⁰⁷ y nunca había sido observada con metales distintos al manganeso.

2.2. COMPLEJOS CARBENO METALA-N-HETEROCÍCLICOS DE CUATRO Y CINCO ESLABONES

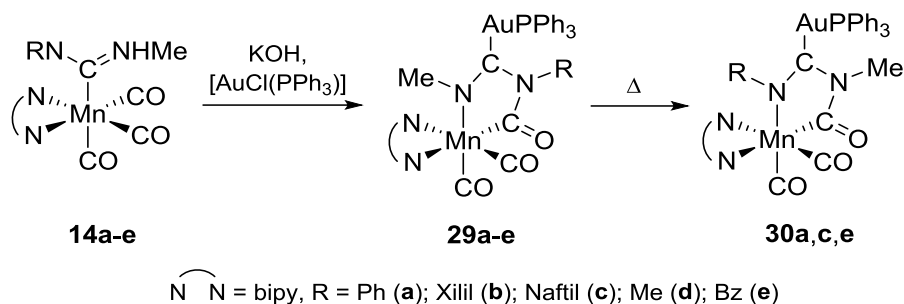
En el capítulo anterior se ha descrito la reactividad de complejos Fe(II)-ADCs frente a procesos de desprotonación y N-metalación de un resto N-H con un fragmento “AuPPh₃”. Sin embargo, la extensión de esta reactividad a complejos Mn(I)-ADCs con el mismo fragmento de Au(I) y a complejos Fe-ADCs con otro fragmento de Ru(II) se recoge en el presente capítulo, debido a que los procesos ocurridos son claramente diferentes y los complejos finales obtenidos, de un interés estructural especial. Además, como consecuencia del distinto comportamiento químico que presentan estas especies según sean de uno u otro metal, el estudio de cada uno se abordará por separado.

El resultado final nos permitió satisfacer el segundo objetivo planteado en la introducción de esta memoria, consistente en la generación de carbenos metala-N-heterocíclicos, MNHCs, es decir carbenos cíclicos que contienen un centro metálico dentro del heterociclo.

2.2.1. Complejos carbene Mangana-N-heterocíclicos de cinco eslabones

2.2.1.1. Síntesis de complejos carbene metala-N-heterocíclicos neutros de Mn(I)/Au(I)

Cuando una disolución del complejo formamidinilo **14** en diclorometano se trata con un equivalente de [AuCl(PPh₃)] en presencia de KOH en exceso, se produce un intenso cambio de color de la disolución de rojo a negro, acompañado por la aparición de dos bandas de tensión CO a frecuencias muy bajas en el espectro de IR (entre 1819 y 1898 cm⁻¹) propias de un derivado de tipo *cis*-dicarbonilo. La desaparición en el espectro de ¹H RMN de la señal correspondiente al grupo N-H sugiere que el KOH ha producido un nuevo proceso de desprotonación, al tiempo que la presencia en el espectro de IR en sólido (KBr) de una banda en torno a 1580 cm⁻¹, asignable a una vibración de tensión C=O, apunta a la formación de un fragmento carbamilo, originado por el ataque nucleofílico de un átomo de nitrógeno a un ligando carbonilo adyacente (Esquema 63). Además, en el espectro de ³¹P{¹H} RMN se observa una única señal en torno a 40 ppm característica de un fragmento “AuPPh₃” unido a un átomo de carbono carbene.^{56,58b}



Esquema 63. Formación de los complejos MNHCs de Au(I) **29** y **30**.

La estructura de los compuestos obtenidos (**29a-e** en Esquema 63) fue confirmada finalmente mediante la realización de un estudio de difracción de rayos-X de monocristal para los complejos **29a** y **29d**. Efectivamente se trata de derivados *cis*-dicarbonilo que contienen un nuevo metalacilo con un fragmento carbamilo, estando el átomo de carbono carbeno original unido al oro(I) en lugar de al manganeso(I), ión metálico que ahora se enlaza a un átomo de nitrógeno imínico. Se ha producido por tanto un proceso de transmetalación del ligando formamidinilo a través del carbono de Mn(I) a Au(I), además de los procesos de desprotonación de un grupo N-H y ataque nucleofílico al carbonilo, antes mencionados. Hay que indicar que el complejo **29a** ya se había obtenido en un trabajo preliminar dentro de nuestro grupo de investigación.¹⁰⁹

Los complejos heterometálicos *cis*-dicarbonilo **29**, correspondientes al producto cinético de la reacción, se obtienen prácticamente como un único isómero constitucional a bajos tiempos de reacción. Por el contrario, a tiempo mayores se consigue una mezcla de **29** y sus isómeros constitucionales **30** (con las posiciones de los grupos NR y NMe intercambiadas), que pueden transformarse cuantitativamente en **30** (isómero termodinámico) mediante un calentamiento a reflujo en THF. Por otro lado, el compuesto **29d** posee dos sustituyentes R idénticos (Me) y no tiene posibilidad de presentar isómeros, mientras que el complejo **29b** extrañamente no se transforma por calentamiento en su isómero correspondiente. Debido a que en los complejos **29** y **30** el Mn(I) es un centro quiral, ambos tipos de compuestos existirán probablemente como mezcla racémica de sus dos enantiómeros posibles.

¹⁰⁹ Fernández Perandones, Bernabé. *Generación y reactividad de ligandos carbeno N-heterocíclicos y diaminocarbenos en complejos de manganeso(I)*. Tesis doctoral, 2008. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Oviedo.

Los datos espectroscópicos más relevantes para los compuestos isómeros tipo **29** y **30** se encuentran recogidos en la Tabla 17.

Tabla 17. Datos espectroscópicos seleccionados para los compuestos **29** y **30**.

Compuesto	ν_{CO} ^[a]	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[b]	^1H RMN ^[b]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[b]
29a	1897 (mf), 1822 (f)	40.3	2.68 (s, 3H, NCH ₃)	43.6 (s, NCH ₃)
30a	1896 (mf), 1821 (f)	39.8	3.42 (s, 3H, NCH ₃)	250.5 (s, NCO), 208.0 (s, C-Au), 31.7 (s, NCH ₃)
29b	1896 (mf), 1825 (f)	40.7	2.63 (s, 3H, NCH ₃)	248.2 (s, NCO), 43.2 (s, NCH ₃)
29c	1898 (mf), 1824 (f)	40.9	2.70 (s, 3H, NCH ₃)	
30c	1897 (mf), 1823 (f)	40.3	3.50 (s, 3H, NCH ₃)	43.1 (s, NCH ₃)
29d	1894 (mf), 1819 (f)	41.0	3.39 (s, 3H, NCH ₃), 2.68 (s, 3H, Mn-NCH ₃)	262.5 (s, NCO), 31.9 (s, NCH ₃)
29e	1895 (mf), 1820 (f)	40.5	2.69 (s, 3H, NCH ₃)	262.5 (s, NCO), 43.9 (s, NCH ₃)
30e	1895 (mf), 1820 (f)	40.6	3.51 (s, 3H, NCH ₃)	249.5 (s, NCO), 32.1 (s, NCH ₃)

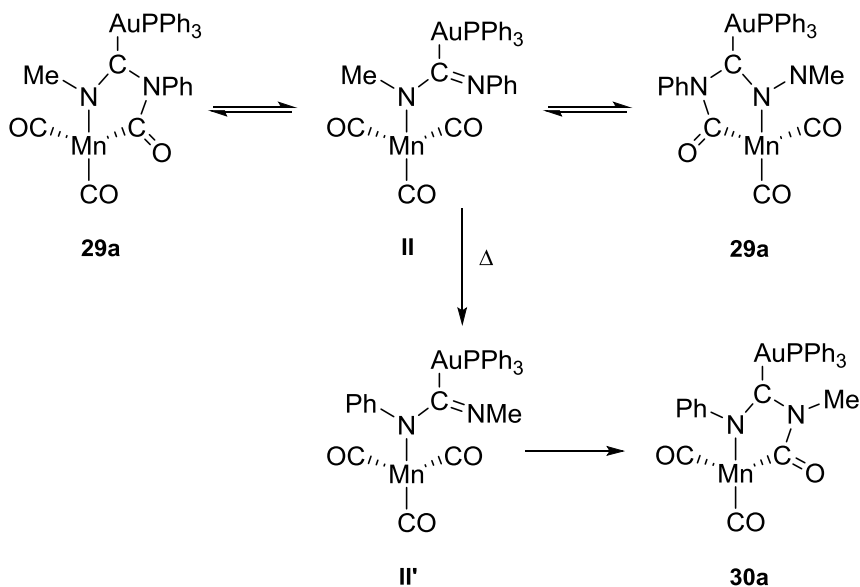
^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^[b] CD₂Cl₂, ppm.

Los dos isómeros de tipo **29** y **30** se diferencian claramente en el espectro de ^1H RMN pues aparece una señal singlete para el grupo NCH₃ por debajo de 3 ppm para

29 (NMe de un grupo amido), mientras que esta se encuentra por encima de 3 ppm en sus compuestos isómeros **30** (NMe de un grupo carbamoilo). En consonancia con esta observación, el complejo N,N'-dimetilo **29d**, que posee dos grupos metilo con ambas disposiciones, presenta en el espectro de protón una señal por encima y otra por debajo de 3 ppm. Además, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se encuentra presente una señal singlete correspondiente al resto NCH_3 sobre 44 y 32 ppm para los complejos **29** y **30**, respectivamente.

Por otro lado, es interesante destacar las cuatro señales que aparecen a campo bajo, correspondientes a los átomos de carbono de tipo carbamoilo ($\delta \approx 250$ ppm), carbonilo ($\delta \approx 226$ y 227 ppm), y carbeno ($\delta \approx 208$ ppm). Debido a la baja solubilidad de los complejos **29a,c,d,e**, y **30c,e** no se consiguen concentraciones suficientemente elevadas para poder detectar determinados carbonos cuaternarios por $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN.

De los datos completos del espectro de ^1H RMN (ver parte experimental) se puede concluir que los compuestos **29a** y **29c** son fluxionales a temperatura ambiente, ya que aparecen sólo cuatro grupos de señales correspondientes a los átomos de hidrógeno del ligando bipyridina, mientras que se encuentran desdobladas a baja temperatura. Seguramente, el proceso fluxional involucre una transferencia reversible del grupo NR (R = Ph o Naftil) entre dos ligandos carbonilo adyacentes, pasando quizás a través de un intermedio (**II**) que posea el ligando en su forma abierta (Esquema 64). La existencia del intermedio **II** en este proceso fluxional podría explicar la isomerización de los complejos **29a,c** a los complejos **30a,c** mediante calentamiento en THF, pues en dicho intermedio podría fácilmente imaginarse un cambio de coordinación del ligando abierto al manganeso desde NMe a NPh (**II'**), con posterior ciclación irreversible por ataque nucleofílico del nitrógeno imínico N-Me a un carbonilo adyacente. Además, el hecho de que el complejo **29b** no sea fluxional podría justificar también que no se transforme en su posible isómero **30b** por calentamiento. Hay que destacar que los complejos **30** no son fluxionales, lo que siguiendo el mismo razonamiento, explicaría que estos últimos no se transforman en **29**, o que no exista un equilibrio entre ambos.



Esquema 64. Equilibrio dinámico propuesto para el compuesto **29a** y posible mecanismo de isomerización a **30a**. Se ha omitido el ligando bipyridina para mayor claridad.

Como ya se ha avanzado, la resolución estructural de los cristales negros obtenidos de los compuestos **29a** y **29d** mediante difracción de rayos X de monocristal (Figura 16) terminó por confirmar la estructura propuesta para este tipo de complejos heterometálicos, pudiendo observarse los nuevos diazamanganaheterociclos formados, conteniendo un grupo carbamilo.

Para facilitar la comparación de los valores de las distancias y ángulos de enlace más representativos para los compuestos **29a** y **29d**, se recogen conjuntamente en la Tabla 18 los datos correspondientes a ambos compuestos.

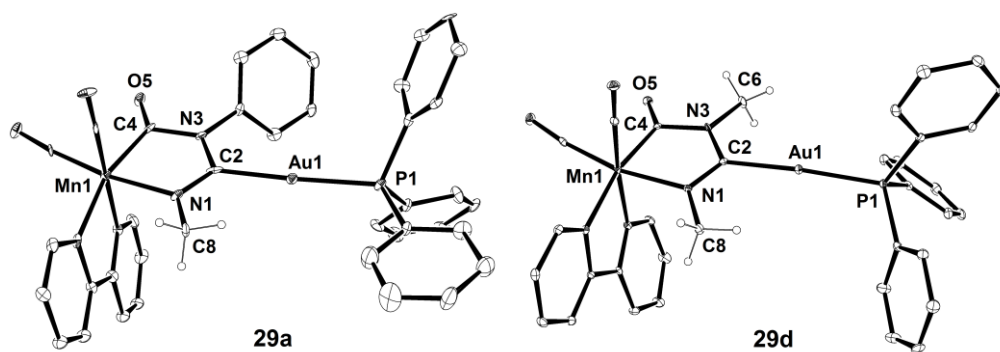


Figura 16. Estructuras moleculares de los complejos **29a** y **29d** con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno (excepto N1-CH₃ en ambos compuestos y N3-CH₃ en **29d**) se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 18. Distancias y ángulos interatómicos seleccionados para los complejos **29a** y **29d**.

Distancias de enlace (Å)	29a	29d	Ángulos de enlace (°)	29a	29d
Mn1-N1	2.075(15)	2.044(4)	Mn1-N1-C2	114.7(13)	116.1(3)
N1-C2	1.286(20)	1.291(6)	N1-C2-N3	115.5(17)	114.15(4)
C2-N3	1.396(20)	1.376(5)	C2-N3-C4	117.8(15)	117.6(4)
N3-C4	1.447(20)	1.441(6)	N3-C4-Mn1	110.7(12)	113.3(3)
C4-Mn1	1.967(20)	1.962(4)	C4-Mn1-N1	81.1(7)	80.18(16)
C4-O5	1.260(20)	1.232(5)	C2-Au1-P1	176.5(6)	174.9(12)
Au1-C2	2.054(20)	2.062(4)	Au1-C2-N1	126.2(14)	125.3(3)
Au1-P1	2.278(5)	2.285(12)	Au1-C2-N3	118.3(13)	120.2(3)

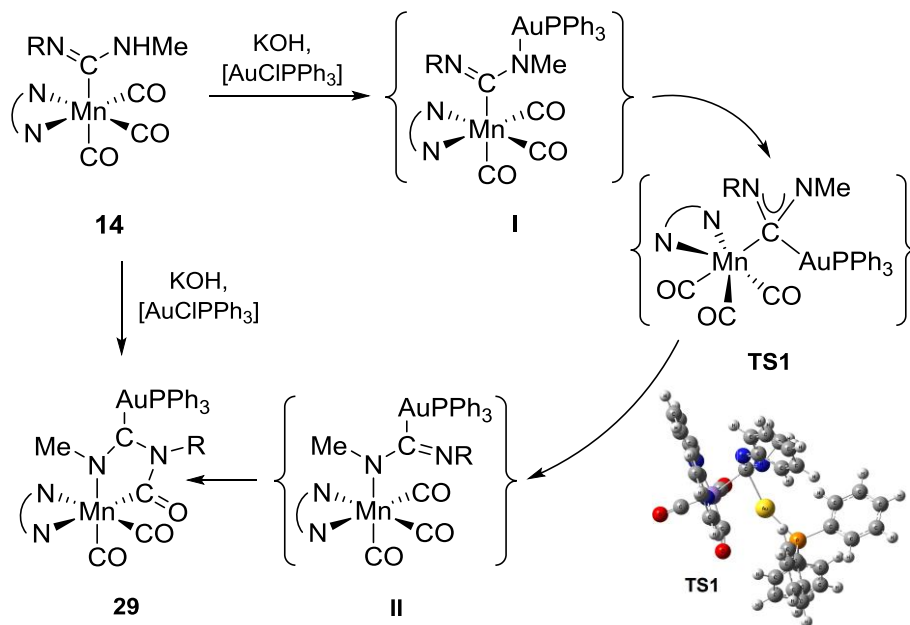
Las distancias y ángulos de enlace en los complejos **29a** y **29d** son muy similares. La diferencia más significativa se aprecia en la distancia Mn1-N1, que es menor para **29d** (2.044(4) Å) que para **29a** (2.075(15) Å), quizás debido al mayor carácter dador del nuevo ligando cíclico en **29d**, por encontrarse *N,N'*-dialquil sustituido. Dentro del mismo compuesto, existe una clara diferencia entre las dos distancias de enlace N-C_{carbeno}, siendo la distancia N1-C2 (en torno a 1.29 Å) apreciablemente más corta que C2-N3 (sobre 1.38 Å), lo que indica una mayor cesión de densidad electrónica vía π del átomo de nitrógeno N1 al átomo de carbono C2.

La geometría plana en torno a los átomos N1 y N3 junto con las cortas longitudes de enlace C2-N1 (1.286(20) Å en **29a** y 1.291(6) Å en **29d**) y C2-N3 (1.396(20) Å en **29a** y 1.376(5) Å en **29d**) indican la deslocalización electrónica existente entre los átomos N1-C2-N3. Además, el anillo metalaheterocíclico es totalmente plano, de modo que los átomos de nitrógeno pueden deslocalizar sus pares de electrones no compartidos no sólo en el esqueleto N1-C2-N3, sino a lo largo de todo el heterociclo.

El ángulo de enlace C2-Au1-P1 está muy próximo a la linealidad en ambos compuestos, con 176.5(6)° para **29a** y 174.9(12)° para **29d**, y es de destacar también, dentro del metalaheterociclo, el valor del ángulo C4-Mn1-N1 (en torno a 80°) que se cierra apreciablemente respecto a los 90° teóricos que debería presentar en un entorno octaédrico perfecto, debido sin duda a la tensión del anillo de cinco eslabones.

En el Esquema 65 se representa un posible mecanismo para la formación de los complejos **29**. Dado que, como se ha comprobado en un experimento independiente, los complejos formamidinilo **14** no reaccionan directamente con [AuCl(PPh₃)] en ausencia de KOH, se descarta una coordinación previa del resto NR al oro. Proponemos por tanto como primer paso una metalación del grupo NHMe, es decir, desprotonación del mismo con KOH y coordinación del resto NMe al fragmento [AuPPh₃]⁺ tras la sustitución del cloruro. Se formaría de este modo el intermedio **I**, que no se detecta en el medio de reacción. El paso siguiente sería el intercambio de las posiciones de los iones metálicos para la formación de un segundo tipo de intermedio (**II**, tampoco detectado), en el que el ligando de cadena aún abierta se encuentre unido al manganeso por el átomo de nitrógeno, y por el de carbono al oro. Una explicación plausible para este proceso de intercambio de iones metálicos puede ser el mayor carácter de ácido blando del Au(I) respecto al Mn(I), que tendrá por tanto más tendencia a unirse a la base blanda (átomo de carbono carbeno) que a la base dura

(átomo de nitrógeno). Por último, un ataque nucleofílico del resto imínico NR sobre uno de los ligandos carbonilo adyacente permitiría la formación del complejo **29** final.



Esquema 65. Mecanismo propuesto para la formación de **29** a través de **I**, **TS1** y **II**.

Cálculos teóricos preliminares, aún pendientes de finalización, ponen de manifiesto que este es un mecanismo plausible (Esquema 65, Figura 17), observándose un estado de transición (**TS1**), dónde el átomo de carbono está enlazado de forma puente a los iones Mn(I) y Au(I), como paso previo a su coordinación definitiva al oro.

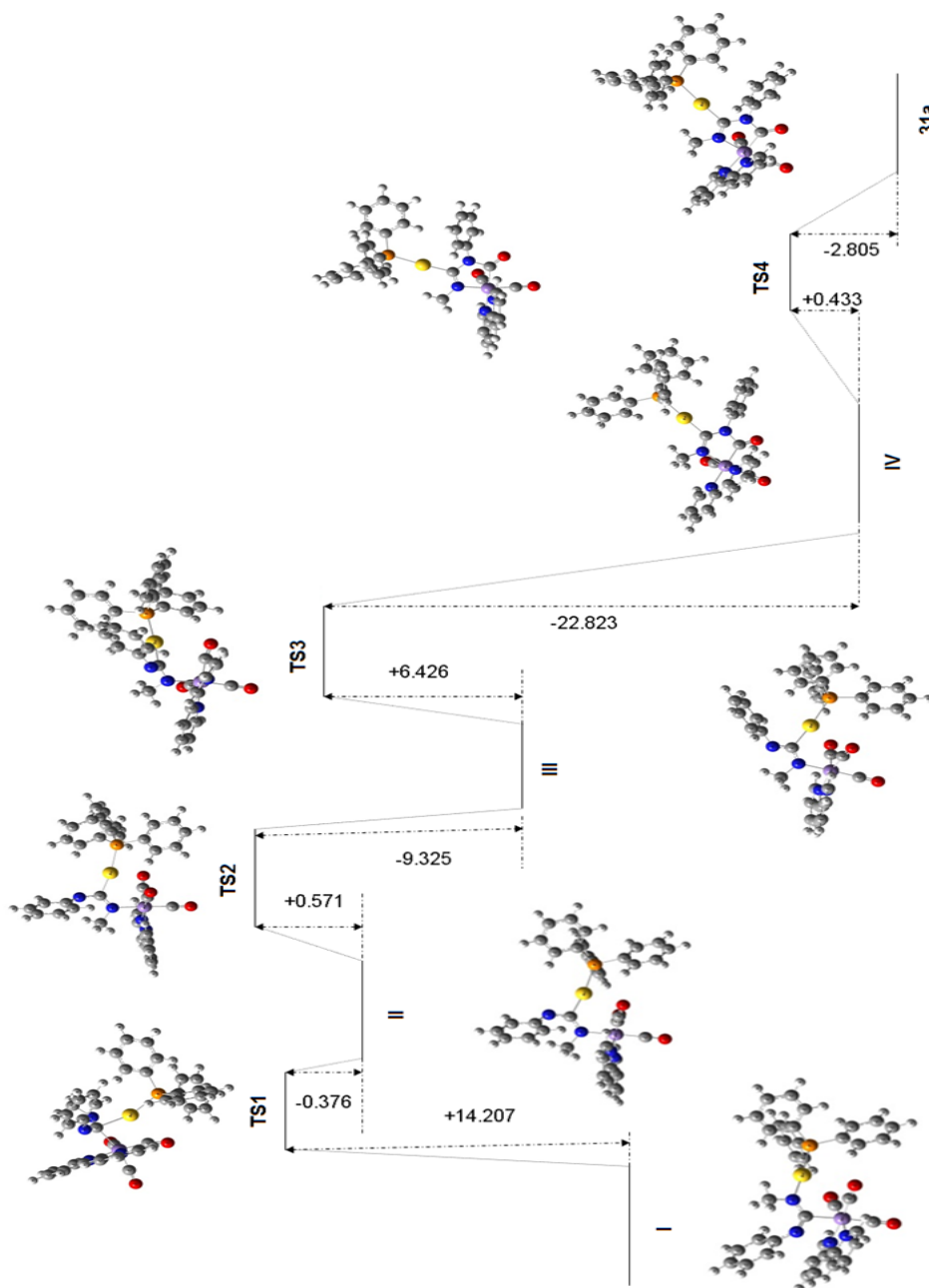


Figura 17. Perfil preliminar de reacción para la transformación desde el intermedio I hasta **29a** (Cálculo DFT con el funcional híbrido B3P86 y la base LanL2DZ).

Los compuestos **29** y **30** presentan un nuevo ligando mangana-diazaheterocíclico que puede considerarse como un caso especial de ligando carbeno N-heterocíclico, coordinado a Au(I), pero en este caso, conteniendo un fragmento metálico $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{bipy})]^+$ como parte de su esqueleto, Figura 18A. Los complejos heterometálicos **29** y **30** pertenecen por tanto a una nueva familia de complejos con ligandos carbeno Metala-N-heterocíclicos (MNHCs) sin apenas precedentes en la literatura científica (ver ejemplos relacionados en el apartado 1.3.3 de la introducción).

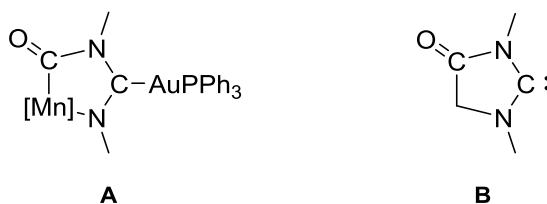


Figura 18. Complejos de tipo **29** y **30** con ligandos carbeno Metala-N-heterocíclicos (MNHCs) **A**; carbenos NHC incluyendo un grupo amido **B**. ($[\text{Mn}] = [\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{bipy})]$).

La presencia de un fragmento amido en estos complejos permite hacer un paralelismo con los carbenos NHC amido sustituidos descritos por Bielawski,¹¹⁰ y César y Lavigne¹¹¹ (Figura 18B). De hecho, formalmente los carbenos MNHC en **29** y **30** se generarían por sustitución de un átomo de carbono del heterociclo por el fragmento $[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{CO})_2]$ en los amido-NHC antes mencionados.

En la Figura 19 se muestran algunas formas resonantes sencillas que ayudan a interpretar el enlace en el nuevo heterociclo formado. Sin duda la forma formamidinilo (Figura 19A) debe tener una contribución importante, pero las estructuras tipo carbeno (Figura 19B y Figura 19C) tienen que ser consideradas también. De hecho, las longitudes de enlace Mn1-C4 de 1.967(20) Å en **29a** y 1.962(4) Å en **29d** son más cortas que las normalmente asociadas a enlaces simples Mn-C (2.12 Å),¹¹² y las distancias C4-O5 de 1.260(20) Å para **29a** y 1.232(5) Å para **29d** son más largas que

¹¹⁰ Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4551.

¹¹¹ a) Benhamou, L.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2009**, 31, 4720. b) Benhamou, L.; Vujkovic, N.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2010**, 29, 2616. (c) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 11432. (d) César, V.; Tourneux, J.-C.; Vujkovic, N.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2349.

¹¹² Lafrance, D.; Davis, J. L.; Dhawan, R.; Arndtsen, B. A. *Organometallics* **2001**, 20, 1128.

las de complejos acilo o moléculas de tipo amida (1.21 Å),^{112,113} lo que avala la contribución de las formas canónicas **B** y **C** de tipo carbeno de la Figura 19.

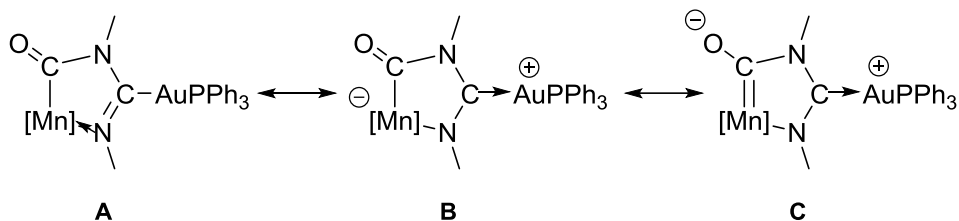


Figura 19. Estructuras resonantes de los complejos tipo **29** y **30**. ([Mn] = [Mn(CO)₂(bipy)]).

Como resumen de este apartado podemos indicar que se ha llevado a cabo la síntesis de los complejos heterodimetálicos de tipo **29** y **30** que poseen un ligando NHC derivado del ciclo imidazol-2-ilideno dónde un átomo metálico se encuentra formando parte del esqueleto heterocíclico (carbenos metala-N-heterocíclicos, MNHCs), resultado del reemplazamiento formal de un átomo de carbono del esqueleto cíclico por un átomo de un metal de transición, Mn(I). A grandes rasgos, el protocolo sintético implica una desprotonación doble de un ligando diaminocarbano acíclico en complejos carbonílicos de Mn(I) (**6a-f**), coordinación de un fragmento [AuPPh₃]⁺, transmetalación de un átomo de carbono del ligando formamidinilo desde el manganeso al oro y un ataque nucleofílico de un átomo de nitrógeno imínico a un ligando carbonilo, para formar finalmente los derivados de tipo carbamoilo **29** y **30**.

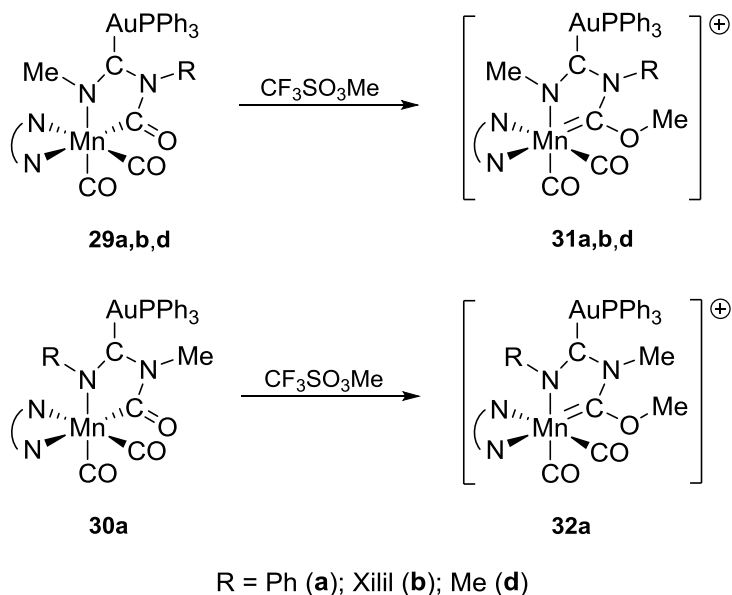
2.2.1.2. Síntesis de complejos MNHCs catiónicos de Mn(I)/Au(I): Un carbeno de Fischer dentro de un carbeno de Arduengo

Observando la Figura 19C se puede entender que los compuestos **29** y **30** puedan ser alquilados en el átomo de oxígeno del grupo carbamoilo, de igual manera que los complejos acilo se pueden transformar en carbenos de Fischer.¹¹⁴ Así, mediante tratamiento con triflato de metilo de una disolución de los complejos **29** y **30** en CH₂Cl₂, se obtienen los complejos catiónicos tipo **31** y **32** (Esquema 66). La reacción

¹¹³ García-Alonso, F. J.; Llamazares, A.; Riera, V.; Vivanco, M.; Díaz, M. R.; García-Granda, S. *J. Chem. Soc. Commun.* **1991**, 15, 1058.

¹¹⁴ Dötz, K. H.; Stendel, J. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3227.

tiene lugar en pocos minutos y transcurre con un cambio de color en la disolución de negro a rojo. Estos nuevos derivados heterometálicos fueron aislados como sólidos rojos, y son sensibles al aire, especialmente en disolución. Al igual que sus precursores **29** y **30**, los nuevos complejos **31** y **32** poseen un estereocentro (átomo de manganeso) y se encontrarán por tanto como mezcla racémica de sus correspondientes enantiómeros (indistinguibles espectroscópicamente).



Esquema 66. Formación de los complejos mixtos carbeno de Fischer/carbeno de Arduengo **31** y **32**.

Es de destacar que los nuevos compuestos obtenidos son especies singulares que contienen un carbeno de Fischer (de Mn(I)) dentro del esqueleto de un carbeno de Arduengo, este último coordinado a Au(I). Así, como se pretende enfatizar en la Figura 20, si en un NHC clásico de tipo imidazolin-2-ilideno (**A**), se sustituye un átomo de carbono por un metal (perteneciente a un complejo), se genera un nuevo carbeno heterocíclico (**B**, MNHC), que a su vez contiene un complejo carbeno dentro del ciclo, y que nosotros hemos sustanciado con la síntesis de los complejos **31** y **32** (**C**).

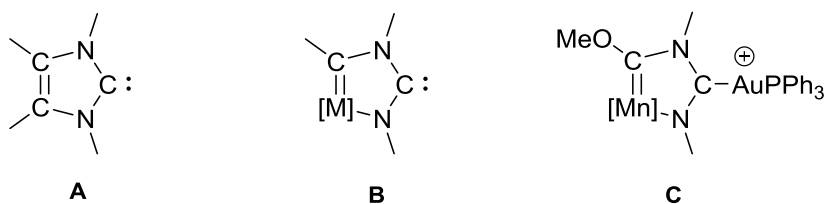


Figura 20. Carbeno de Arduengo **A**, estructura general de un MNHC **B** y complejos MNHC de tipo **31** y **32** **C**. ([M] = Complejos de metales de transición, [Mn] = [Mn(CO)₂(bipy)]).

Los datos espectroscópicos más relevantes de los complejos **31a,b,d** y **32a**, junto con sus predecesores **29a,b,d** y **30a** a efectos comparativos, se exponen en la Tabla 19. Como es natural, los nuevos carbenos *cis*-dicarbonilo **31** y **32** presentan dos fuertes bandas de tensión CO en el espectro de IR (Tabla 19), observándose una importante subida en sus frecuencias respecto a las de sus precursores (en torno a 45 cm⁻¹), correspondiente al paso de compuestos neutros a catiónicos.

El aspecto más destacable del espectro de ¹H RMN es que aparece una nueva señal singlete sobre 4.50 ppm perteneciente al resto OMe, resultante de la metilación del grupo carbamoilo en los compuestos **29** y **30**. En cuanto al espectro de ³¹P{¹H} RMN, se mantiene la señal en torno 40 ppm correspondiente al átomo de fósforo del fragmento [Au(PPh₃)]⁺ situado *trans* al carbono carbeno del ligando MNHC. En el espectro de ¹³C{¹H} RMN destaca la aparición de una nueva señal alrededor de 65 ppm debida al residuo OMe, y un desplazamiento a campos más bajos para el átomo de carbono anteriormente perteneciente al grupo carbamoilo (248.2 para **29b** y 262.5 para **29d**) y ahora transformado en un carbeno de Fischer (aproximadamente a 278 ppm).

Tabla 19. Datos espectroscópicos seleccionados para los compuestos **31a,b,d** y **32a**, junto con sus precursores **29a,b,d** y **30a**.

Compuesto	ν_{CO}	$^{31}P\{^1H\}$ RMN ^[b]	1H RMN ^[b]	$^{13}C\{^1H\}$ RMN ^[b]
29a (R = Ph)	1897 (mf), 1822 (f) ^[a]	40.3	2.68 (s, 3H, NCH ₃)	43.6 (s, NCH ₃)
31a (R = Ph)	1946 (mf), 1876 (f) ^[a]	39.8	4.42 (s, 3H, OCH ₃), 2.73 (s, 3H, NCH ₃)	278.2 (s, NCOMe), 213.1 (d, $^2J_{CP} = 21.0$ Hz, C-Au), 64.3 (s, OCH ₃), 43.1 (s, NCH ₃)
29b (R = Xilil)	1896 (mf), 1825 (f) ^[a]	40.7	2.63 (s, 3H, NCH ₃)	248.2 (s, NCO), 43.2 (s, NCH ₃)
31b (R = Xilil)	1944 (mf), 1875 (f) ^[a]	39.8	4.43 (s, 3H, OCH ₃), 2.72 (s, 3H, NCH ₃)	---
29d (R = Me)	1894 (mf), 1819 (f) ^[a]	41.0	3.39 (s, 3H, NCH ₃), 2.68 (s, 3H, Mn- NCH ₃)	262.5 (s, NCO), 31.9 (s, NCH ₃)
31d (R = Me)	1944 (mf), 1872 (f) ^[a]	40.1	4.58 (s, 3H, OCH ₃), 3.85 (s, 3H, NCH ₃), 2.77 (s, 3H, Mn- NCH ₃)	277.4 (s, NCOMe), 211.2 (d, $^2J_{CP} = 226.3$ Hz, C-Au), 64.3 (s, OCH ₃), 43.6 (s, Mn- NCH ₃), 36.8 (s, NCH ₃)
30a (R = Ph)	1896 (mf), 1821 (f) ^[a]	39.8	3.42 (s, 3H, NCH ₃)	31.7 (s, NCH ₃)

32a (R = Ph)	1946 (mf), 1876 (f) ^[a]	39.0	4.60 (s, 3H, OCH ₃), 3.86 (s, 3H, NCH ₃)	277.7 (s, NCOMe), 213.4 (d; ² J _{CP} = 34.0 Hz, C-Au), 63.9 (s, OCH ₃), 36.7 (s, NCH ₃)
------------------------	---------------------------------------	------	---	---

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^[b] Acetona-d₆, ppm.

La estructura de los compuestos **31a** y **32a** ha sido determinada por difracción de rayos X de monocristal (Figura 21).

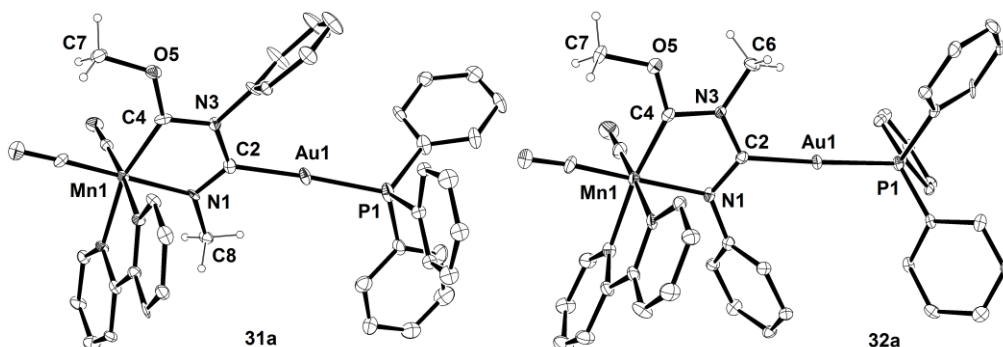


Figura 21. Estructuras moleculares de los complejos **31a** y **32a** con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno (excepto O5-CH₃ y N1-CH₃ en **31a** y O5-CH₃ y N3-CH₃ en **32a**) se han omitido para una mayor claridad.

Los datos más relevantes de distancias (Tabla 20) y ángulos (Tabla 21) de enlace de los compuestos **31a** y **32a** se recogen conjuntamente con los valores anteriormente comentados para el complejo **29a**, con el objetivo de facilitar la discusión comparativa entre los mismos.

Al comparar los datos de **31a** y **32a** con los de su precursor **29a**, se observa un acortamiento de la distancia de enlace Mn1-C4 (de 1.967(20) Å a 1.925(10) Å en **31a** y a 1.910(12) Å en **32a**), adquiriendo un valor similar a los típicamente encontrados en carbenos de Fischer de Mn(I).¹¹⁵

¹¹⁵ 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.;

Tabla 20. Distancias interatómicas seleccionadas para los complejos **29a**, **31a** y **32a**.

Distancias de enlace (Å)	29a	31a	32a
Mn1-N1	2.075(15)	2.049(7)	2.072(9)
N1-C2	1.286(20)	1.292(11)	1.306(13)
C2-N3	1.396(20)	1.387(11)	1.373(13)
N3-C4	1.447(20)	1.355(12)	1.403(14)
C4-Mn1	1.967(20)	1.925(10)	1.910(12)
C4-O5	1.260(20)	1.343(10)	1.347(13)
Au1-C2	2.054(20)	2.066(9)	2.050(11)
Au1-P1	2.278(5)	2.228(3)	2.285(3)

En **31a** y **32a** la diferencia existente entre las distancias de enlace N1-C2 y C2-N3 es inferior a la que aparece en **29a**, pero es todavía mucho más acusada que la existente en NHCs asimétricamente sustituidos.¹¹⁶ Esto se puede explicar atendiendo al hecho de que estos compuestos presentan una influencia electrónica especial respecto a los NHCs convencionales, debido a la presencia del átomo metálico en el heterociclo, y que fuerza una mayor donación de densidad electrónica π N1→C2 que N3→C2, lo que resulta en un enlace N1-C2 (1.292(11) Å en **31a** y 1.306(13) Å en **32a**) claramente más corto que N3-C2 (1.387(11) Å en **31a** y 1.373(13) Å en **32a**).

Naturalmente la distancia C4-O5 se alarga considerablemente en **31a** y **32a** respecto a **29a**, como consecuencia de la transformación de un grupo carbonilo en un

Mathieu, R.; Geoffroy, G. L. *Organometallics* **1994**, *13*, 4676. d) Schubert, U. *Organometallics* **1982**, *1*, 1085.

¹¹⁶ a) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7545. b) Hahn, F. E.; Pau, M.; Paus, M.; Le Van, D.; Lügger, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5243. c) Larsen, A. O.; Leu, W.; Oberhuber, C. N.; Campbell, J. E.; Hoveydata, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11130.

grupo alcoxi tras la metilación. Por otro lado, la distancia N3-C4 es claramente más corta en los nuevos compuestos, debido a la cesión de densidad electrónica desde el par no compartido de N3 hasta el átomo de carbono carbeno C4.

Si comparamos los resultados obtenidos para los dos isómeros **31a** y **32a**, se observa que los datos son muy similares en ambos compuestos, y que ambos muestran una disposición *anti* del resto OMe respecto al grupo NPh (**31a**) y NCH₃ (**32a**), posiblemente debido a razones estéricas.

Hay que reseñar que el ángulo N1-C2-N3, en torno a 113° para ambos compuestos, es más abierto que el existente en complejos carbeno de tipo imidazol-2-ilideno clásicos (en torno a 103°),¹¹⁷ debido a la presencia de un “voluminoso” átomo de manganeso.

Tabla 21. Ángulos de enlace seleccionados para los complejos **29a**, **31a** y **32a**.

Ángulos de enlace (°)	29a	31a	32a
Mn1-N1-C2	114.7(13)	115.4(6)	115.3(7)
N1-C2-N3	115.5(17)	113.9(8)	113.7(10)
C2-N3-C4	117.8(15)	116.0(8)	115.9(10)
N3-C4-Mn1	110.7(12)	115.8(6)	115.6(8)
C4-Mn1-N1	81.1(7)	78.0(4)	78.5(4)
C2-Au1-P1	176.5(6)	171.8(21)	177.5(3)
O5-C4-N3	116.0(17)	108.6(8)	106.3(10)

Hay que enfatizar que los compuestos dicarbeno heterometálicos de tipo **31a** y **32a** presentan una disposición estructural hasta ahora inédita, cual es la presencia de

¹¹⁷ Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162.

un carbeno de Fischer formando parte de un carbeno N-heterocíclico. Estos complejos pueden considerarse como aductos de MNHCs neutros con un fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ y abren nuevas vías hacia la modificación de las propiedades electrónicas de los ligandos NHCs mediante el reemplazamiento formal de un átomo de carbono por uno metálico en el esqueleto del heterociclo.

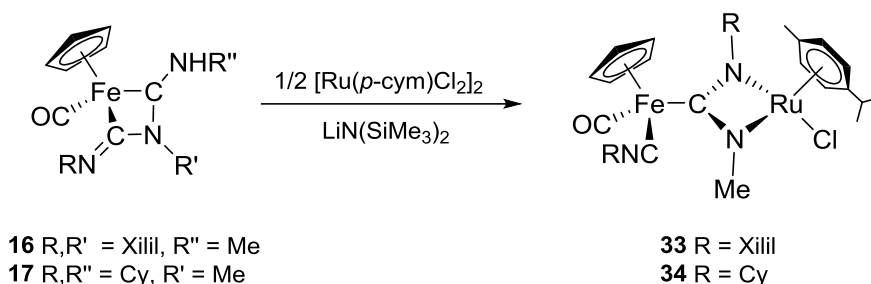
2.2.2. Complejos carbeno Rutena-N-heterocíclicos de cuatro y cinco eslabones

En vista de los resultados obtenidos en el apartado 2.2.1.1 con la síntesis de los complejos neutros carbeno N-heterocíclicos heterometálicos de Mn(I)/Au(I) **29** y **30**, nos propusimos generar complejos homólogos pero con un fragmento metálico distinto del Mn(I) formando parte del heterociclo. Lamentablemente, el uso de la misma metodología empleada para generar **29** y **30**, pero aplicada a los complejos ADC de Fe(II) **16** y **17** consistente en la desprotonación del resto N-H y la posterior N-metalación con un fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$, había arrojado una reactividad bien diferente (ver capítulo 2.1.3). Por ello, decidimos utilizar un centro metálico distinto del Au(I), en este caso Ru(II), para estudiar el comportamiento derivado de la N-metalación del resto imínico proveniente de la desprotonación de los compuestos diaminocarbeno acíclicos de partida **16** y **17**. Con ello, buscábamos formar nuevos complejos Fe(II)-NHCs de Ru(II), similares a los complejos Mn(I)-NHCs de Au(I) sintetizados en el apartado anterior. La reactividad encontrada resultó ser diferente, pero en todo caso también condujo a la formación de carbenos metala-N-heterocíclicos, como se expone a continuación.

2.2.2.1. Síntesis de complejos MNHCs de cuatro miembros de Ru(II)/Fe(II)

Cuando se lleva a cabo la reacción de los complejos **16** y **17** en THF con un equivalente de $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ y medio equivalente de $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$, se produce un cambio de color en la disolución de amarillo a naranja, y la aparición de una nueva banda de tensión CN en el espectro de IR (Tabla 22), junto con una subida en la ν_{CO} del ligando carbonilo de unos 30 cm^{-1} . La reacción implica por tanto la ruptura del metalacilo inicial regenerando el ligando isocianuro coordinado al átomo de Fe(II). Como se comprobó posteriormente a la vista del resto de datos espectroscópicos y estructurales, que comentaremos seguidamente, la reacción implica además la desprotonación del resto NH y la coordinación de los dos átomos de nitrógeno del

diaminocarbeno inicial al mismo átomo de Ru(II) de forma quelato, generando los nuevos complejos neutros rutena-N-heterocíclicos de 4 miembros **33** y **34** (Esquema 67).



Esquema 67. Formación de los complejos neutros carbeno rutena-N-heterocíclicos **33** y **34** de 4 miembros.

Tabla 22. Datos de IR de los complejos **33**, **34** y de sus complejos precursores **16** y **17**, respectivamente.

Compuesto	16 (R = Xilil)	33 (R = Xilil)	17 (R = Cy)	34 (R = Cy)
IR $\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	---	2097 (mf)	---	2128 (mf)
IR $\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	1919 (mf)	1953 (mf)	1914 (mf)	1942 (mf)

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

En la Tabla 23 se recogen algunos de los datos de RMN más relevantes de los complejos **33** y **34**.

En el espectro de ^1H RMN lo más importante a destacar es la desaparición de la señal perteneciente al resto NH del ligando carbeno de partida y el desplazamiento a campos más bajos de la señal correspondiente al grupo NMe. Además, se aprecian las señales correspondientes a dos grupos de isómeros.

Tabla 23. Datos espectroscópicos seleccionados para los compuestos **33** y **34**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[a]
33	Isómero A: 3.47 (s, 3H, NCH ₃)	Isómero A: 219.0 (s, C _{carbeno}), 205.5 (s, CO), 178.6 (s, CNXilil), 41.5 (s, NCH ₃)
	Isómero B: 3.41 (s, 3H, NCH ₃)	Isómero B: 217.9 (s, C _{carbeno}), 208.2 (s, CO), 181.2 (s, CNXilil), 41.6 (s, NCH ₃)
34	Isómero A: 3.11 (s, 3H, NCH ₃)	Isómero A: 220.2 (s, C _{carbeno}), 205.2 (s, CO), 165.9 (s, CNCy), 43.2 (s, NCH ₃)
	Isómero B: 3.08 (s, 3H, NCH ₃)	Isómero B: 219.8 (s, C _{carbeno}), 205.1 (s, CO), 166.6 (s, CNCy), 44.2 (s, NCH ₃)

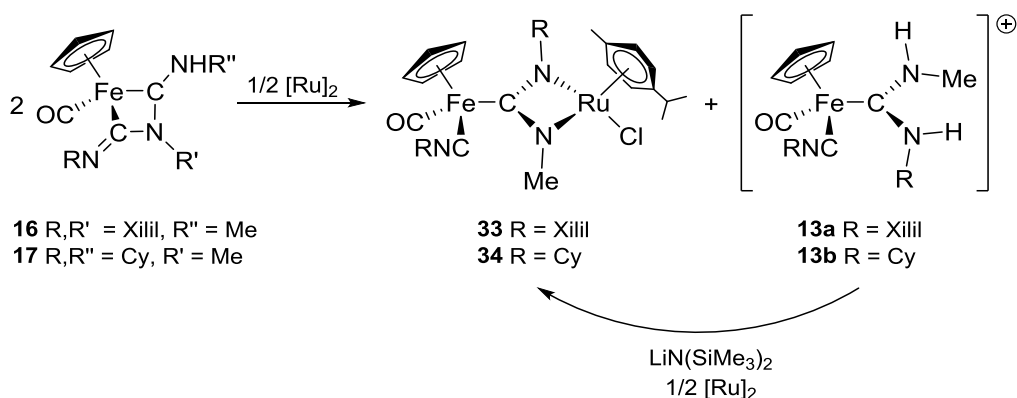
^[a] CD₂Cl₂, ppm.

Como se ha comentado anteriormente, los complejos **16** y **17** poseen el átomo de hierro como centro quiral, y en la formación de los complejos de tipo **33** y **34** se genera un nuevo centro estereogénico, el átomo de rutenio. De esta manera, los complejos **33** y **34** poseen dos centros estereogénicos (Fe(II) y Ru(II)), lo que explica la presencia de dos grupos de señales correspondientes a la mezcla de dos diastereoisómeros en una proporción aproximada de 1:1. Por ello, existen dos señales distintas para dos restos NMe sobre 3.4 (para **33**) y 3.1 ppm (en **34**) en el espectro de ^1H RMN y en torno a 41 y 43 ppm, respectivamente, en su espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. Además, y como es de suponer, cada diastereoisómero seguramente posea dos enantiómeros como mezcla racémica, indistinguibles por espectroscopía de RMN.

Por espectroscopía de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa que el desplazamiento de la señal de C_{carbeno} sigue apareciendo en el entorno de 220 ppm.

Nos resultó curioso constatar que cuando se realiza un experimento independiente en el que la reacción transcurre sin presencia de una base externa, se produce una mezcla equimolar del complejo de tipo **33** o **34**, y del complejo diaminocarbeno acíclico de tipo **13a** o **13b**, respectivamente (Esquema 68). Si a esa mezcla se le añade un equivalente de LiN(SiMe₃)₂ terminan por formarse

cuantitativamente los compuestos finales **33** y **34**. Este hecho indica que el propio compuesto de hierro (**16** o **17**), cuando no hay presencia de otra base en el medio de reacción, actúa al 50% como base transformándose en el diaminocarbeno (**13a** o **13b**), y al otro 50% metalándose con Ru(II) de forma quelato para formar el complejo **33** o **34**. La estabilidad del ciclo quelato en **33** y **34** puede ser la fuerza directora de esta reacción, puesto que un complejo intermedio no quelato en el que el complejo de hierro sólo se una al Ru(II) por uno de sus átomos de nitrógeno debe de ser presumiblemente menos estable. Naturalmente, esta reacción se ve adicionalmente favorecida por la facilidad que posee el complejo $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ de partida para romperse homolíticamente en dos monómeros coordinativamente insaturados, permitiendo una interacción inicial del rutenio con el átomo de nitrógeno del ligando carbeno.



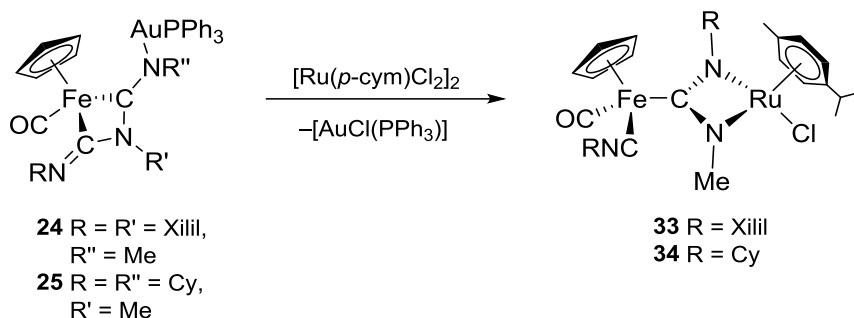
Esquema 68. Reacción de **16** y **17** con $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ ($[\text{Ru}]_2$) y tratamiento posterior con $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Es de destacar que en esta reacción no se observa ningún proceso de transmetalación del átomo de carbono carbeno desde el Fe(II) al Ru(II), a pesar de ser este último un ión más blando, a diferencia de lo que ocurre en la formación de los complejos de Mn(I)/Au(I) **29** y **30** comentados en el apartado anterior, que implicaban la ruptura del enlace entre el manganeso y el átomo de carbono carbeno y coordinación de éste último al ion Au(I). Ello pudiera ser debido a que, en estos sistemas, el enlace Fe(II)-C_{carbano} sea más fuerte que el enlace Mn(I)-C_{carbano}.

Aunque se han obtenido repetidamente monocristales del complejo **33** para su estudio difractométrico, los datos resultantes no han sido suficientemente buenos como para poder refinar la estructura, aunque si corroboran la conectividad atómica

propuesta, lo que se vio confirmado posteriormente con la resolución de la estructura cristalina de uno de sus derivados, como se discutirá más adelante.

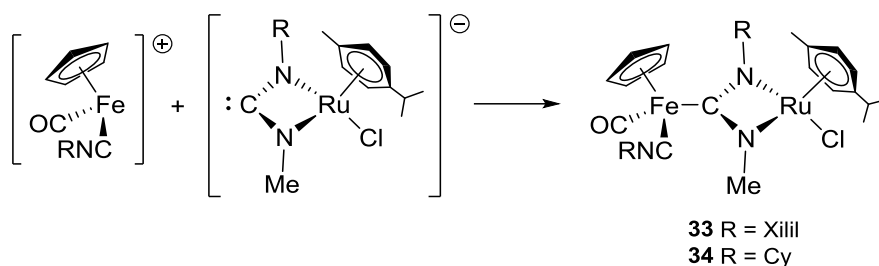
Se ha comprobado que un método alternativo de síntesis de los complejos **33** y **34** consiste en el tratamiento de los complejos heterometálicos **24** y **25** de Fe(II)/Au(I) (descritos en el apartado 2.1.4) con $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ en THF (Esquema 69). Esta reacción implica un intercambio oro-rutenio en la coordinación sobre el átomo de nitrógeno metalado, probablemente propiciado por la formación inicial de $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, y la subsiguiente formación del rutena-heterociclo.



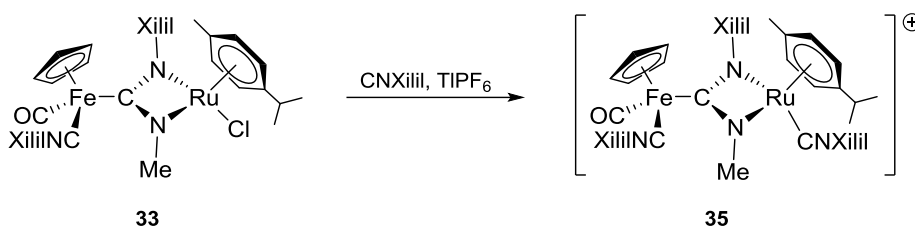
Esquema 69. Reacción de intercambio oro-rutenio en los complejos **24** y **25** para generar los complejos **33** y **34**.

Los complejos neutros **33** y **34** se pueden considerar formados por el fragmento catiónico de hierro(II) $[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{CNR})]^+$ unido a un carbeno aniónico de tipo rutena-N-heterocíclico de cuatro eslabones (Esquema 70).

Estos complejos **33** y **34** poseen por tanto un nuevo ligando MNHC presumiblemente fuertemente dador, dado su carácter aniónico. Una de las características de los ligandos MNHC es la posibilidad de variar sus propiedades electrónicas modificando el entorno de coordinación del átomo metálico que contienen. En el caso de los complejos **33** y **34** esto se puede conseguir fácilmente dada la presencia del ligando cloruro unido al rutenio. Así por ejemplo, el tratamiento de **33** con un equivalente de CNXilil en presencia de TIPF_6 como extractor de cloruro y en THF como disolvente permite obtener fácilmente el complejo **35**, de naturaleza catiónica (Esquema 71).



Esquema 70. Composición formal de los complejos **33** y **34** con un ligando MNHC aniónico de cuatro eslabones.



Esquema 71. Formación del complejo catiónico carbeno Rutena-N-heterocíclico **35**.

Mediante la monitorización por espectroscopía IR de la reacción mostrada en el Esquema 71 se esperaba la aparición de una nueva banda de tensión CN correspondiente al ligando isocianuro recién coordinado al Ru(II), pero no ocurre así. Esto es debido a que, por azar, la frecuencia de los ligandos isocianuro coordinados tanto a hierro como a rutenio es muy similar, coincidiendo en la misma banda. Lo que si se aprecia es una subida, no demasiado acusada, en las frecuencias ν_{CO} y ν_{CN} de los ligandos carbonilo e isocianuro, consistentes con el paso de un compuesto neutro (**33**) a uno catiónico (**35**) (Tabla 24).

Tabla 24. Datos espectroscópicos seleccionados del complejo **35**.

Compuesto	IR $\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	IR $\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	^1H RMN ^[b]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN ^[b]
35	2114 (mf)	1963 (mf)	Isómero A: 3.27 (s, 3H, NCH ₃) Isómero B: 3.25 (s, 3H, NCH ₃)	Isómero A: 216.4 (s, C _{carbeno}), 215.3 (s, CO), 175.4 (s, CNXilil), 44.2 (s, NCH ₃) Isómero B: 217.3 (s, C _{carbeno}), 215.5 (s, CO), 174.6 (s, CNXilil), 44.1 (s, NCH ₃)

^[a] THF, cm⁻¹. ^[b] CD₂Cl₂, ppm.

De nuevo, se aprecian dos grupos de señales en los espectros de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN correspondientes a los dos diastereoisómeros existentes en el complejo **35**, por seguir poseyendo dos centros estereogénicos (Fe(II)/Ru(II)).

En el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN se observa que el desplazamiento de la señal de C_{carbeno} permanece en torno a 217 ppm, y sólo se aprecia una señal perteneciente al átomo de carbono de uno de los ligandos isocianuro, no llegándose a observar la del isocianuro restante, ya sea por su debilidad o anchura.

El estudio mediante difracción de rayos X de cristales naranjas del complejo **35** permitió confirmar definitivamente la formación de un complejo carbeno rutena-N-heterocíclico de 4 miembros (Figura 22). En la Tabla 25 se incluyen los datos seleccionados de distancias y ángulos de enlace.

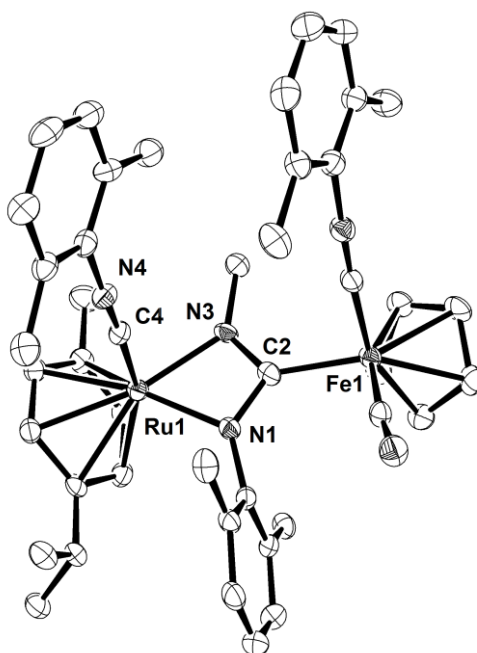


Figura 22. Estructura molecular del complejo catiónico **35**, ilustrada con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 25. Distancias y ángulos interatómicos seleccionados para el complejo **35**.

Distancias de enlace (Å)	35	Ángulos de enlace (°)	35
Fe1-C2	2.123(6)	Fe1-C2-N3	126.8(4)
C2-N3	1.324(8)	C2-N3-Ru1	97.3(6)
N3-Ru1	2.067(5)	N3-Ru1-N1	61.59(18)
Ru1-N1	2.081(5)	Ru1-N1-C2	95.9(4)
N1-C2	1.356(8)	N1-C2-Fe1	128.4(5)
		N1-C2-N3	104.8(5)

De la estructura general cabe destacar que el metalaciclo junto con el átomo de Fe1 y los dos átomos de carbono de los sustituyentes directamente unidos a N1 y N3 se encuentran en el mismo plano. Las distancias C2-N3 (1.324(8) Å) y C2-N1 (1.356(8) Å) son intermedias entre enlace sencillo y doble, como típicamente ocurre en todos los carbonos N-heterocíclicos. Ambas distancias son ligeramente diferentes entre sí, debido a la distinta naturaleza de los sustituyentes (metilo y xililo) sobre los átomos de nitrógeno. El ángulo de enlace en torno al átomo de carbono carbeno N1-C2-N3 (104.8(5)°) es similar al encontrado en complejos carbeno de tipo imidazol-2-ilideno, como es el caso del complejo **27** (105.4(6)°, ver apartado 2.1.4), a pesar del distinto tamaño del heterociclo, factor que quizás quede compensado por la presencia del átomo metálico (Ru(II)) endocíclico en el complejo **35**.

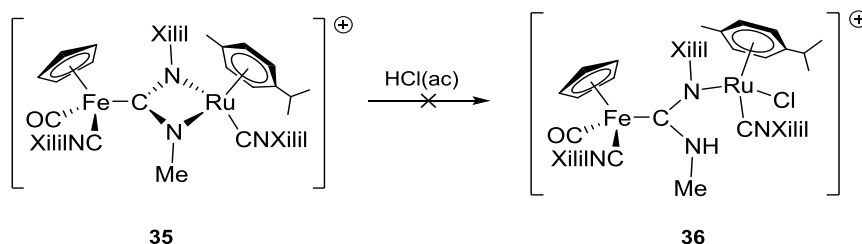
La distancia Fe1-C2 (2.123(6) Å) es relativamente larga si la comparamos por ejemplo con el complejo **27** (1.956(7) Å) que contiene un ligando clásico NHC unido al mismo fragmento [FeCp(CO)(CNXilil)]⁺. Este hecho es llamativo puesto que, como se comentará más a fondo en el apartado 2.2.2.2, atendiendo a las bandas de tensión CO y CN de los ligandos carbonilo e isocianuro en el espectro de IR, el nuevo ligando carbeno rutenametacíclico es más básico que el ligando NHC del complejo **27**, lo que debería reflejarse en una distancia Fe1-C2 más corta para el complejo **35**. Aunque no hay una explicación clara, hay factores adicionales que podrían influir en dicha distancia, tales como la retrodonación π desde el átomo de hierro al átomo de carbono carbeno, o efectos estéricos de los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno endocíclicos (N3-H en **27** y N3-Me en **35**).

2.2.2.2. Síntesis de complejos MNHC de cinco miembros de Ru(II)/Fe(II): Un complejo diaminocarbeno dentro de un carbeno de Arduengo

A partir de los resultados obtenidos en el apartado anterior con la generación del complejo carbeno rutena-N-heterocíclico de 4 miembros (**35**), nos propusimos estudiar su reactividad frente a procesos de apertura y cierre del metalaciclo, y comprobar así su reversibilidad. Por ello, se intentó en primera instancia provocar la apertura del metalaciclo en medio ácido.

Cuando a una disolución del complejo catiónico **35** en THF se le añade un ligero exceso de HCl(ac) y la mezcla resultante se agita durante un día, no se produce un cambio apreciable en la coloración de la disolución. Además, al examinar la evolución de las bandas de tensión del espectro de IR sólo se observa una ligera subida

en la frecuencia ν_{CO} del ligando carbonilo pasando de 1963 a 1975 cm^{-1} , mientras que la frecuencia ν_{CN} del ligando isocianuro permanece invariable a 2114 cm^{-1} . En principio, se esperaría como resultado de la reacción una apertura del ciclo carbénico por protonación de uno de los átomos de nitrógeno y la coordinación del anión cloruro al átomo de rutenio (Esquema 72), dando un complejo diaminocarbeno acíclico de Fe(II) N-metalado con Ru(II), **36**. Por tanto, el espectro de IR del producto final obtenido podría haber correspondido al compuesto inicialmente buscado.



Esquema 72. Reacción de apertura del metalacilo buscada inicialmente en el compuesto **35**.

Al estudiar los espectros de RMN (Tabla 26) del compuesto obtenido, la mayoría de las señales parecen indicar la formación del producto de protonación y apertura del metalacilo en el compuesto **35**.

Tabla 26. Datos espectroscópicos seleccionados del complejo **37**.

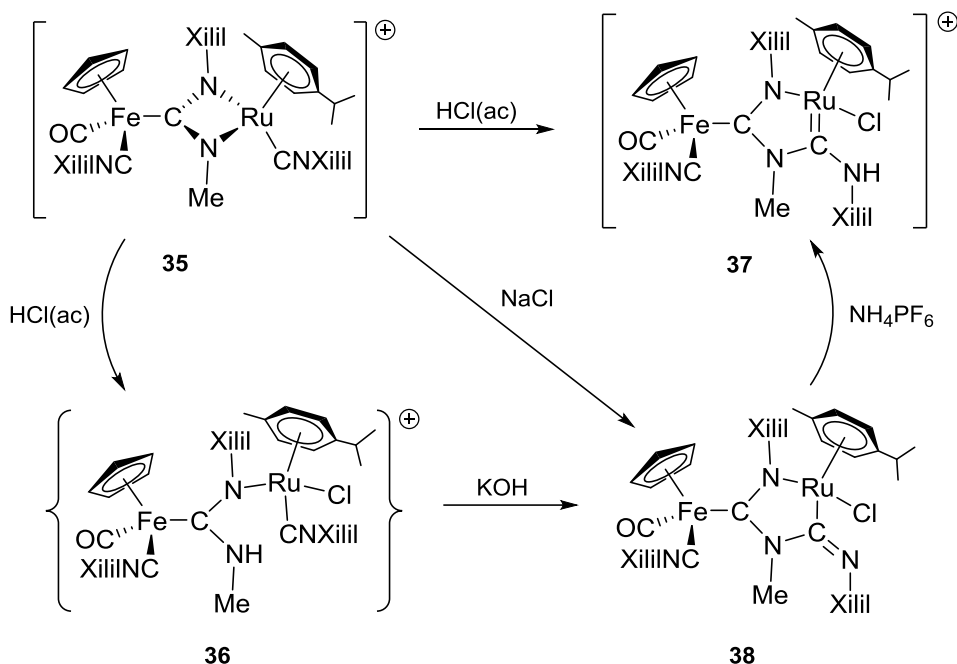
Compuesto	IR $\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	IR $\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	^1H RMN $^{[b]}$	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN $^{[b]}$
37	2114 (m)	1975 (mf)	8.35 (s, 1H, NH-Xilil), 4.17 (s, 3H, NCH ₃)	219.8, 219.0 (s, C _{carbénico}), 213.1 (s, CO), 172.5 (s, CNXilil), 39.8 (s, NCH ₃)

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

En el espectro de ^1H RMN se observa la aparición de una nueva señal a campos bajos, correspondiente a un nuevo resto NH, lo que podría indicar la protonación de uno de los átomos de nitrógeno del ligando diaminocarbeno, que debería forzar la apertura del heterociclo. En cuanto al espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, se mantienen las señales de los ligandos carbonilo e isocianuro, así como la del átomo de carbono

carbeno. Sin embargo, la existencia de una señal adicional a campos bajos (en torno a 220 ppm) no encaja con la estructura propuesta **36** para el compuesto obtenido, al tiempo que sugiere la presencia de un nuevo átomo de carbono carbeno.

La determinación de la estructura cristalina del complejo final obtenido (**37** en Esquema 73), que describiremos con detalle más adelante, puso de manifiesto que realmente se trataba de un complejo catiónico heterometálico conteniendo un nuevo rutena-heterociclo de cinco eslabones.

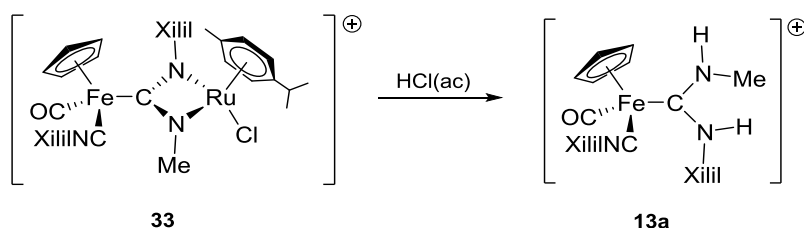


Esquema 73. Distintos procesos de transformación del complejo **35** en **37**.

Comparando las disposiciones estructurales de ambos compuestos, **35** y **37**, se puede pensar que la transformación acontecida implica la coordinación del ión cloruro al átomo de ruthenio con la protonación paralela del grupo NMe, y la adición nucleofílica del resto N(H)Me preformado al ligando isocianuro coordinado al ruthenio. Por lo tanto, no es ilógico pensar que el mecanismo de reacción pueda transcurrir a través del intermedio **36** como se muestra en el Esquema 73. De hecho, en un experimento independiente se ha demostrado que el tiempo de reacción para la formación del complejo **37** puede ser acortado considerablemente (de 24 horas a unos

30 minutos) si, tras la adición inicial de HCl(ac), se somete a la mezcla de reacción a un tratamiento con KOH, que propicia la desprotonación del grupo N(H)Me (Esquema 73) favoreciendo el ataque nucleofílico al ligando isocianuro adyacente dando el complejo **38**, que por tratamiento con NH₄PF₆ termina por generar el complejo catiónico **37**. Por otro lado, el tratamiento de **35** en CH₂Cl₂ con un pequeño exceso de NaCl durante 30 minutos produce la formación directa del complejo neutro **38**, seguramente mediante la coordinación del ión cloruro al átomo de rutenio con el ataque del resto NMe al ligando isocianuro (Esquema 73).

Cuando se lleva a cabo una reacción similar en medio ácido con el derivado neutro **33**, se produce la apertura del ciclo y la pérdida del fragmento de rutenio, regenerándose el complejo diaminocarbeno acíclico de partida **13a** (Esquema 74).



Esquema 74. Protonación y desmetalación del complejo catiónico **33**.

Como ya se ha avanzado, el nuevo complejo **37** presenta en su espectro de IR (Tabla 26) bandas para los ligandos isocianuro (2114 cm⁻¹) y carbonilo (1975 cm⁻¹) con frecuencias más bajas que las de su precursor acíclico **13a** (2130 cm⁻¹ y 1976 cm⁻¹, respectivamente), lo que refleja el fuerte carácter dador del MNHC respecto al ADC. En el espectro de ¹³C{¹H} RMN ambos átomos de carbono carbeno aparecen en la región de campos bajos esperada. Un hecho curioso es que el complejo **37** se obtiene como un único diastereoisómero, a pesar de que mantiene dos centros estereogénicos (Fe(II)/Ru(II)), lo que se refleja en la presencia de señales en sus espectros de RMN para un único compuesto.

Hay que hacer notar que **37**, es una especie única en la cual un complejo diaminocarbeno acíclico está incluido en el esqueleto de un carbeno N-heterocíclico, por lo que el átomo de rutenio reemplaza formalmente a un átomo de carbono del esqueleto cíclico en el ligando imidazol-2-ilideno.

Como se ha mencionado anteriormente, ha sido determinada la estructura molecular mediante difracción de rayos X de cristales naranjas del complejo **37**. Para

comparar las características estructurales del nuevo carbeno metala-N-heterocíclico respecto a un NHC clásico coordinado al mismo centro metálico, se ha empleado el complejo **27** previamente discutido en el apartado 2.1.4.1. Con el objetivo de hacer más fácil dicha comparación, se muestran conjuntamente en la Figura 23 y en la Tabla 27, las estructuras moleculares y los datos de distancias y ángulos de enlace más representativos para ambos compuestos.

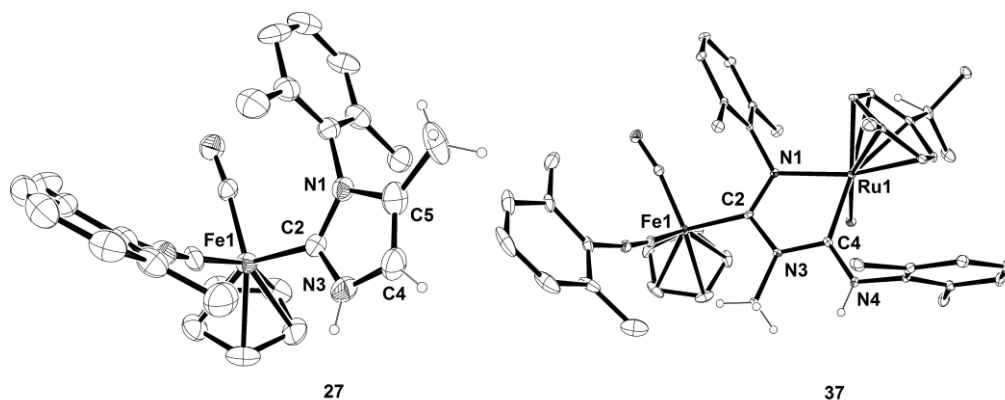


Figura 23. Estructuras moleculares de los complejos catiónicos **27** y **37**, ilustradas con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno (excepto N3-H, C4-H y C5-CH₃ en **27**, y N4-H y N3-CH₃ en **37**) se han omitido para una mayor claridad.

En ambos ligandos NHC y MNHC el heterociclo es esencialmente plano, pero la presencia del átomo de rutenio, que es claramente más voluminoso que uno de carbono y más rico electrónicamente, causa cambios apreciables en las distancias y ángulos de enlace del heterociclo en **37** respecto al encontrado en **27**. Así, el ángulo N1-C2-N3 es ligeramente más abierto en **37** (110.3(3)°) que en **27** (105.4(6)°), y la distancia de enlace C2-N1 más corta (1.315(8) Å frente a 1.362(9) Å). Estos datos reflejan la fuerte π -donación existente desde el átomo de nitrógeno unido al rutenio (N1) al átomo de carbono carbeno (C2). Además, el ángulo N1-Ru1-C4 en **37** (75.8(2)°) se cierra considerablemente respecto al ángulo N1-C5-C4 encontrado en **27** (105.7(8)°) debido a la presencia del átomo de rutenio. La distancia C4-Ru1 (2.014(4)

Å) es similar a la encontrada en otros carbenos coordinados a fragmentos [RuCl(*p*-cym)].¹¹⁸

Tabla 27. Distancias y ángulos interatómicos seleccionados para los complejos **27**, **37**.

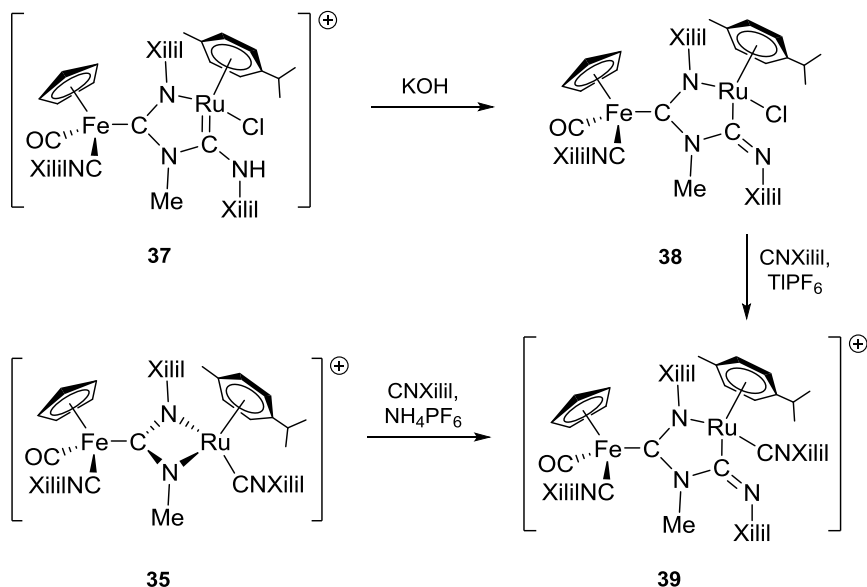
Distancias de enlace (Å)			Ángulos de enlace (°)		
	27	37		27	37
Fe1-C2	1.956(7)	1.998(4)	Fe1-C2-N3	122.9(6)	121.5(3)
C2-N3	1.324(9)	1.410(5)	N1-C2-N3	105.4(6)	110.3(3)
C2-N1	1.362(9)	1.315(8)	N1-Ru1-C4	105.7(8)	75.8(2)
			N1-C5-C4		
Ru1-N1	1.424(10)	2.073(3)			
C5-N1					
C4-Ru1	1.351(13)	2.014(4)			
C4-C5					

Una vez obtenido el complejo **37** decidimos formar distintos derivados para estudiar la influencia en sus propiedades electrónicas, relacionándolas con las características dadoras del ligando carbeno metalacíclico.

Cuando una disolución del complejo **37** en CH₂Cl₂ se agita durante 30 minutos con un exceso de KOH, se produce la desprotonación del resto N(H)Xilil sin un cambio apreciable en el color de la disolución. De esta manera se obtiene el complejo neutro **38** (Esquema 75), que contiene un grupo imino y se asemeja a los complejos neutros **29** y **30** de tipo carbamoilo obtenidos en el apartado 2.2.1.1. La monitorización de la reacción por espectroscopía IR (Tabla 28) muestra una bajada en la banda ν_{CN} del ligando isocianuro de 8 cm⁻¹ y en la banda ν_{CO} del ligando carbonilo de 17 cm⁻¹,

¹¹⁸ Poyatos, M.; Maisse-François, A.; Bellemin-Laponnaz, S.; Peris, E.; Gade, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2713.

indicando el mayor carácter dador del ligando carbeno en el complejo neutro **38** respecto al catiónico **37**.



Esquema 75. Formación de los complejos derivados de **37** por desprotonación (**38**) y posterior sustitución de un ligando cloruro por un isocianuro (**39**).

Tabla 28. Datos espectroscópicos seleccionados de los complejos **37**, **38** y **39**.

Compuesto	37	38	39
$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	2118 (mf)	2110 (mf)	2112 (mf)
$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	1983 (m)	1966 (m)	1979 (m)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\} \text{RMN}^{[b]}$	219.8 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 219.0 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$)	207.3 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$)	211.3 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$)

^[a] CH_2Cl_2 , ppm. ^[b] CD_2Cl_2 , ppm.

A su vez, cuando una disolución del complejo neutro **38** se trata con un equivalente de TlPF_6 y otro de CNXilil en CH_2Cl_2 se obtiene un nuevo derivado

catiónico (**39**, Esquema 75) por sustitución del ligando cloruro por un ligando isocianuro en la esfera de coordinación del rutenio. Un método sintético alternativo para generar **39** consiste en el tratamiento del complejo **35** con un equivalente de NH_4PF_6 y otro de CNXilil en CH_2Cl_2 durante cinco minutos. En concordancia con el mecanismo propuesto para la formación de **37**, esta segunda metodología sintética de **39** seguramente implique etapas de apertura del metalacilo por protonación, coordinación del ligando isocianuro al rutenio y ciclación, mediante adición nucleofílica de un grupo N(H)Me a un ligando isocianuro, seguido de un proceso final de desprotonación. Esta reacción no tiene lugar sin la presencia de NH_4PF_6 , que por tanto parece actuar como catalizador. Comparando la distinta reactividad del complejo catiónico **35** con NaCl y CNXilil se deduce que el ión cloruro es capaz de coordinarse al átomo de rutenio abriendo el ligando quelato, mientras que el isocianuro necesita la presencia de un ácido actuando como catalizador para abrir dicho ciclo y poder coordinarse al fragmento metálico de Ru(II) .

Las bandas de tensión CN y CO en el espectro de IR para los ligandos isocianuro y carbonilo en **39** (2112 y 1979 cm^{-1} , respectivamente) son más altas en frecuencia que para **38** (2010 y 1966 cm^{-1}), lo que es lógico por ser un complejo catiónico frente a uno neutro.

Lo más relevante en el espectro de ^1H RMN de **38** es la desaparición de la señal correspondiente al resto NH respecto a su precursor **37**, y en el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN la de la señal a campos bajos de uno de los átomos de carbono carbeno (concordante con la transición de un complejo biscarbeno a un monocarbeno). Además, en ambos espectros de RMN de **38** se aprecia la existencia de uno sólo de los diastereoisómeros posibles, al igual que ocurre en **37** y **39**.

Tanto **38** como **39** son complejos carbeno rutena-N-heterocíclicos al igual que **37**, pero a diferencia de este último, no son complejos mixtos diaminocarbeno/carbeno de Arduengo, sino que contiene un fragmento formamidinilo dentro del metalacilo. El complejo **39** no se puede transformar por protonación del resto imínico en un biscarbeno similar a **37**, seguramente debido a la imposibilidad de soportar una segunda carga positiva para generar un complejo dicatiónico.

Evaluación de las propiedades dadoras de los ligandos MNHC respecto a carbenos clásicos en complejos de Fe(II)

Hasta la fecha, se han venido usando distintas metodologías para la evaluación de las propiedades dadoras de NHCs.^{2a} Una de las más utilizadas consiste en la comparación de las bandas de tensión del ligando carbonilo en complejos de fórmula $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})]$,^{119a} *cis*- $[\text{Rh}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{NHC})]$ ^{119b} o *cis*- $[\text{Ir}(\text{Cl})(\text{CO})_2(\text{NHC})]$.^{119c} Así, para valores más bajos de dichas frecuencias de tensión de los ligandos carbonilo, mayores habilidades dadoras tendrán los correspondientes ligandos NHC en estudio. En nuestro caso, la disponibilidad de los complejos con fórmula general $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNR})(\text{L})]^+$ ($\text{L} = \text{ADC}$ (**13a**), NHC (**27**, **28**) o MNHC (**33**, **35**, **37**, **38**, **39**)) permite llevar a cabo una comparación de la capacidad electrón-dadora de los diferentes ligandos carbeno unidos al mismo fragmento metálico (Figura 24), basada no sólo en las bandas ν_{CO} sino también en las bandas ν_{CN} de los ligandos isocianuro. De hecho, en algunas ocasiones los cambios electrónicos producidos en el ligando carbeno afectan más fuertemente al ligando isocianuro que al carbonilo.

Los datos de frecuencias de tensión ν_{CN} y ν_{CO} en los espectros de IR para los ligandos carbonilo e isocianuro en los complejos objeto de estudio se recogen en la Tabla 29.

Para realizar un estudio comparativo entre los complejos de la Tabla 29 hemos seleccionado el compuesto **27** como especie de referencia, puesto que presenta los valores más altos de las frecuencias ν_{CN} y ν_{CO} , y se puede considerar por tanto que posee el ligando carbeno menos electrón-dador de la serie. Por lo tanto y tomando **27** como referencia, se hace uso de la suma del decrecimiento en las frecuencias de tensión Δ_{CN} y Δ_{CO} de los distintos complejos respecto a **27**, en particular su suma ($\Delta_{\text{CN}} + \Delta_{\text{CO}}$), para establecer el carácter dador relativo de los correspondientes carbenos. A mayor valor de este parámetro, mayor será el carácter dador del carbeno implicado.

¹¹⁹ (a) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313. (b) Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2486. (c) Gusev, D. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 6458.

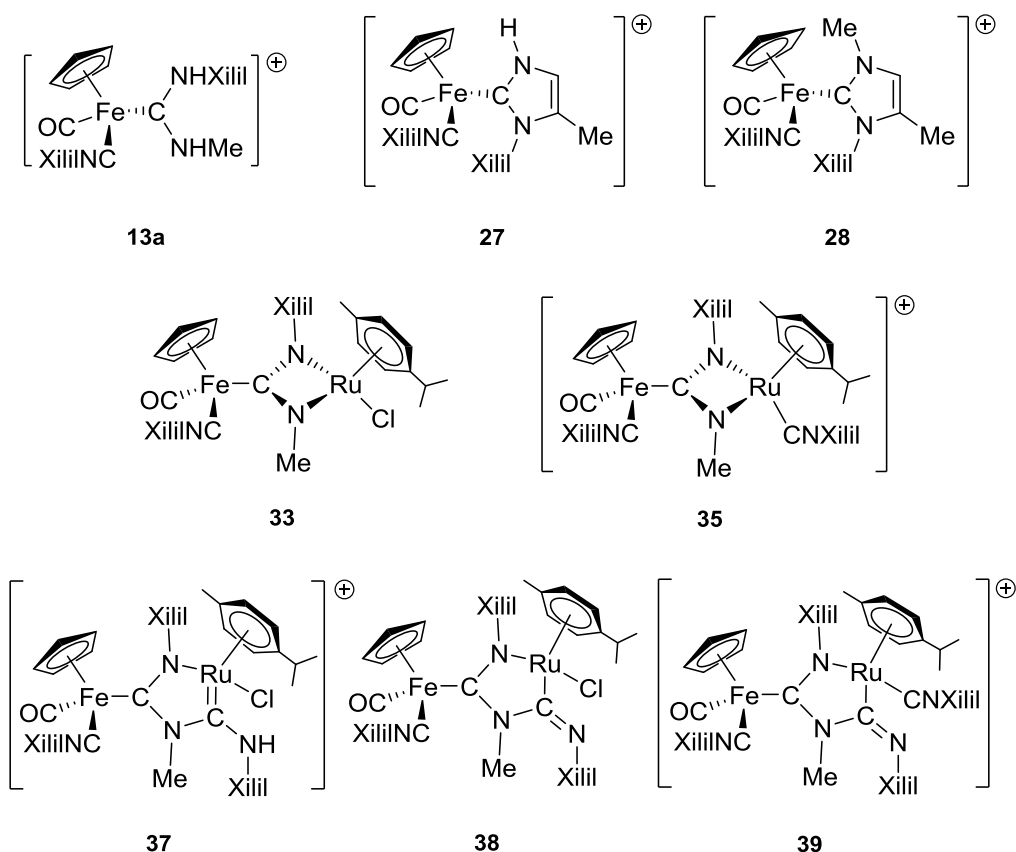


Figura 24. Diferentes ligandos carbeno coordinados al fragmento $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})]^+$.

Una primera observación es que los ligandos carbeno no metalados presentan los valores más bajos del parámetro $\Delta_{\text{CN}} + \Delta_{\text{CO}}$, concretamente 12, 0 y 4 cm^{-1} para los complejos **13a**, **27** y **28**, respectivamente, con ligandos ADC y NHC. El resto de los complejos contienen distintos ligandos MNHC, y presentan valores de dicho parámetro entre 73 y 24 cm^{-1} , deduciéndose por tanto que estos ligandos carbeno metalados son claramente más dadores que los carbenos convencionales ADC y NHC.

Dentro de los MNHCs, los valores más altos corresponden a los complejos neutros **33** y **38**, especialmente el primero de ellos con un ciclo de 4 eslabones (73 cm^{-1}), lo que resulta lógico, pues formalmente contienen ligandos carbenos aniónicos y por tanto más dadores.

Tabla 29. Datos de IR de los complejos carbeno **13a**, **27**, **28**, **33**, **35**, **37**, **38**, y **39**.

Compuesto	$\nu_{\text{CN}}^{[a]}$	$\nu_{\text{CO}}^{[a]}$	$\Delta_{\text{CN}}^{[b]}$	$\Delta_{\text{CO}}^{[c]}$	$\Delta_{\text{CN}} + \Delta_{\text{CO}}$
13a	2131	1982	6	6	12
27	2137	1988	0	0	0
28	2131	1990	6	-2	4
33	2102	1950	35	38	73
35	2118	1969	19	19	38
37	2118	1983	19	5	24
38	2110	1966	27	22	49
39	2112	1979	25	9	34

^[a] CH_2Cl_2 , cm^{-1} . ^[b] $\Delta_{\text{CN}} = \nu_{\text{CN}}(\mathbf{27}) - \nu_{\text{CN}}(\mathbf{n})$. ^[c] $\Delta_{\text{CO}} = \nu_{\text{CO}}(\mathbf{27}) - \nu_{\text{CO}}(\mathbf{n})$. (\mathbf{n} = complejo carbeno).

La diferente capacidad dadora observada en estos complejos ilustra la facilidad con la que se pueden modular las características electrónicas de un ligando carbeno en un MNHC por modificación del entorno de coordinación del átomo metálico del metalacilo. Así por ejemplo la sustitución de un ligando cloruro en **33** por un isocianuro para formar **35**, transforma el MNHC aniónico en uno neutro, disminuyendo fuertemente su capacidad dadora, reflejada en los valores de $\Delta_{\text{CN}} + \Delta_{\text{CO}}$ de 73 y 38 cm^{-1} , respectivamente. Otro tanto se puede decir del paso del complejo neutro **38** al catiónico **39**, acompañado por una bajada en dicho parámetro desde 49 hasta 34 cm^{-1} .

Por otro lado el ligando MNHC neutro de tipo rutena-imidazol-2-ilideno en **37** ($\Delta_{\text{CN}} + \Delta_{\text{CO}} = 24 \text{ cm}^{-1}$) es considerablemente más dador que el NHC convencional de tipo imidazol-2-ilideno en **27** ($\Delta_{\text{CN}} + \Delta_{\text{CO}} = 0 \text{ cm}^{-1}$), mostrando una vez más la influencia del centro metálico dentro del heterociclo.

Hay que hacer notar que la simple modificación de los sustituyentes sobre los átomos de nitrógeno en un NHC convencional causa una variación pequeña del carácter dador del carbeno, como se deduce al comparar los valores de $\Delta_{\text{CN}} + \Delta_{\text{CO}}$ de **27** (0 cm^{-1}) y **28** (4 cm^{-1}).

2.3. GENERACIÓN Y CAPTURA DE CARBENOS METALA-N-HETEROCÍCLICOS A PARTIR DE SUS SALES DE METALA-IMIDAZOLIO PRECURSORAS

En el apartado anterior se han descrito dos protocolos sintéticos diferentes de complejos con ligandos MNHC de manganeso(I) (carbenos mangana-N-heterocíclicos de cinco miembros) y rutenio(II) (carbenos rutena-N-heterocíclicos de cuatro y cinco miembros) unidos a fragmentos $[\text{AuPPh}_3]^+$ y $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNR})]^+$, respectivamente. Con estos resultados nos planteamos el reto de generar carbenos MNHC libres para acceder a su caracterización espectroscópica y estructural, o al menos, si esto no fuera posible dada su más que probable alta inestabilidad, poder atraparlos mediante adición de distintos electrófilos. En el presente apartado describiremos los resultados obtenidos en esta dirección, comenzando con la síntesis de sales de metala-imidazolio (análogas a las sales de imidazolio precursoras en la síntesis de NHCs clásicos, pero en las que uno de los átomos de carbono del ciclo se encuentra formalmente sustituido por un centro metálico, en este caso manganeso, $[\text{MnNHC-H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$), que fueron posteriormente utilizadas para generar y atrapar los correspondientes carbenos metala-N-heterocíclicos con la adición de varios complejos de metales de transición. De esta manera se obtuvieron los pertinentes complejos dicarbena heterometálicos de Mn(I) y Au(I), Rh(I) o Cu(I), demostrando incluso en este último caso su capacidad para actuar como agente de transferencia de ligando MNHC. Por último, mediante la combinación de un enfoque tanto teórico como experimental se discutirán en este apartado las características electrónicas de los nuevos carbenos metala-N-heterocíclicos, comparándolas con las de los carbenos NHC convencionales.

2.3.1. Síntesis de sales de metala-imidazolio

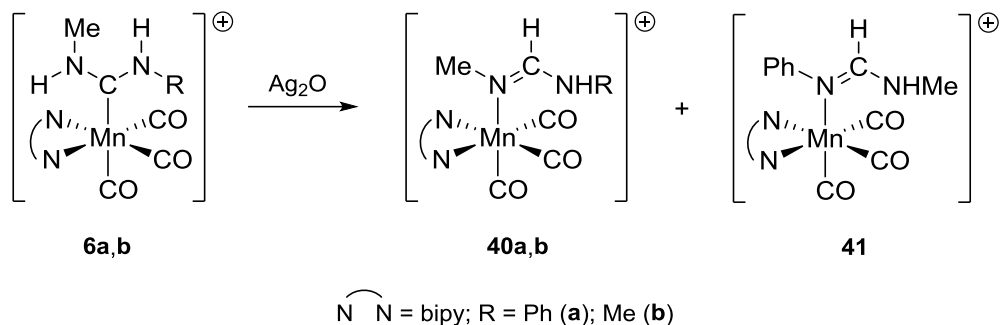
Tautomerización de ligandos diaminocarbena acíclicos

Teniendo en cuenta los procesos de traslocación de los iones Mn(I) y Au(I) descritos en el apartado 2.2.1 que permitieron la síntesis de los complejos NHC de oro(I) de tipo **29-32**, nos propusimos el desarrollo de un protocolo experimental paralelo que nos permitiera transformar los complejos diaminocarbena acíclicos **6** en complejos metalaheterocíclicos análogos pero sustituyendo el fragmento $[\text{AuPPh}_3]^+$ por un protón. Para ello, acometimos en primer lugar la tautomerización de los ligandos diaminocarbena en **6** en los correspondientes ligandos formamidina, como paso previo

al proceso de ciclación intramolecular que permitió el acceso a las especies heterocíclicas aludidas, y que describiremos más adelante.

En relación al párrafo precedente, cuando una disolución aislada de la luz de los complejos de tipo **6** en CH₂Cl₂ se trata con Ag₂O, se obtienen limpia y cuantitativamente los complejos catiónicos de tipo formamidina **40** y **41** (Esquema 76). Es de destacar que hay una diferencia muy notable en los tiempos de reacción según R sea Ph (**6a**) o Me (**6b**), pasando de tan solo 3 horas en el primer caso a 48 horas, en el segundo. Esto puede ser debido a que la acidez del resto N-H que posee un metilo como sustituyente es menor que si el sustituyente es fenilo, dado que, como se discutirá posteriormente, el proceso parece implicar una desprotonación inicial por parte del ión óxido.

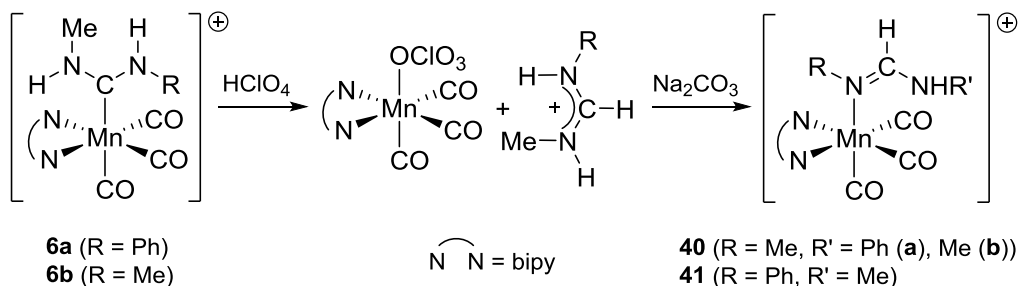
Por otro lado hay que indicar que, si bien en la reacción de **6b** (R = Me) se obtiene un único producto dada la sustitución simétrica de ambos átomos de nitrógeno, en el caso de **6a** (R = Ph) se obtiene una mezcla de dos productos isómeros, **40a** y **41**, que contienen un resto imínico NMe ó NPh respectivamente, unido al manganeso.



Esquema 76. Tautomerización de ligandos diaminocarbena (**6a,b**) a formamidinas (**40a,b** y **41**) coordinados a Mn(I), catalizada por Ag₂O.

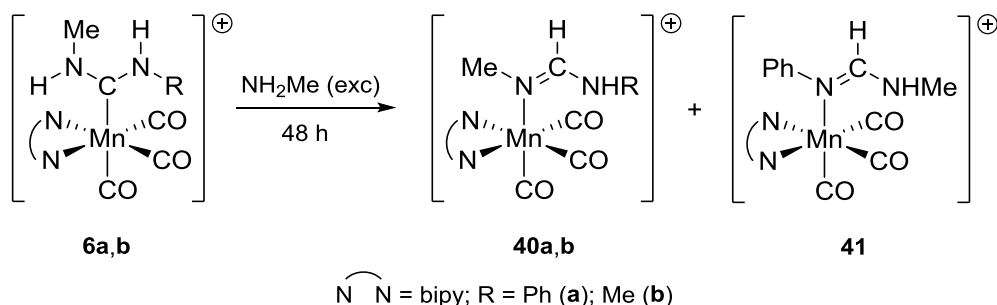
Se ha comprobado en experimentos independientes que los complejos catiónicos de tipo **40** y **41** se pueden obtener también a través de dos métodos alternativos, si bien ambos procedimientos son más tediosos y menos limpios que el anteriormente descrito mediante el uso de Ag₂O. Uno de ellos consiste en tratar una disolución en CH₂Cl₂ de los complejos **6** precursores con HClO₄ durante 20 horas y posteriormente con Na₂CO₃ durante otras 15 horas. Como se resume en el Esquema 77 la reacción implica un primer proceso de protonación del carbena generando la sal de formamidinio y el complejo *fac*-[Mn(OCIO₃)(bipy)(CO₃)]. El tratamiento posterior

con la base Na_2CO_3 produce la formamidina, que sustituye al anión perclorato de la esfera de coordinación del metal generando los complejos catiónicos **40a,b** y **41**.



Esquema 77. Tautomerización de ligandos diaminocarbeno (**6a,b**) a formamidinas (**40a,b** y **41**) coordinados a Mn(I), mediante procesos ácido-base.

El segundo procedimiento consiste en el tratamiento de **6** con NH_2Me durante largo tiempo, lo que acaba formando los complejos **40a,b** y **41** (Esquema 78), si bien frecuentemente el proceso es incompleto, y es difícil eliminar los restos de los complejos carbeno precursores. Naturalmente desconocemos el mecanismo de esta transformación, pero muy probablemente implique procesos de desprotonación-protonación que acaben propiciando dicha tautomerización.



Esquema 78. Tautomerización de ligandos diaminocarbeno (**6a,b**) a formamidinas (**40a,b** y **41**) coordinados a Mn(I), con NH_2Me en exceso.

Al monitorizar la reacción de los complejos **6a** y **6b** con Ag_2O mediante espectroscopía IR (Tabla 30) se observa una subida en la frecuencia de las bandas de tensión CO de los ligandos carbonilo, lo que refleja el mayor carácter dador del ligando

formamidina en los nuevos complejos formados (**40a**, **40b** y **41**) respecto a su ligando diaminocarbeno tautómero en los complejos precursores (**6a** y **6b**).

Tabla 30. Datos de IR de los compuestos **40a,b** y **41**.

Compuesto	40a y 41	40b
IR ν_{CO}	2037 (mf), 1944 (f), 1937 (f)	2037 (mf), 1947 (f), 1935 (f)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹.

Cuando R = Ph, se observan en el espectro de ¹H RMN (Tabla 31) dos señales para el resto NMe correspondientes a los dos isómeros en una relación 1:1, según se encuentre el resto imínico NMe o NPh unido al manganeso, a pesar de que el espectro de IR de la mezcla parece indicar la presencia de una única especie. Este hecho también se puede apreciar en sus espectros de ¹³C{¹H} RMN con la existencia de dos señales para el resto NMe a 39.6 (**40a**) y 32.8 ppm (**41**). Por el contrario, cuando R = Me sólo se forma el complejo N,N'-dimetilformamidina (**40b**), que presenta dos señales NMe a 2.72 y 2.32 ppm en su espectro ¹H RMN y otras dos a 37.7 y 32.8 ppm en su espectro ¹³C{¹H} RMN.

Cabe comentar también que en los espectros de ¹H RMN se observa la desaparición de la señal de uno de los hidrógenos N-H del ligando carbeno original y la aparición de una nueva señal entre 6.40 y 7.17 ppm perteneciente al grupo CH del ligando formamidinilo. Así mismo, en los espectros de ¹³C{¹H} RMN se observa la desaparición de la señal del átomo de carbono carbeno en torno a 220 ppm presente en los precursores ADCs y la presencia de una nueva señal para el grupo CH sobre 158 ppm.

Se ha estudiado la evolución en CD₂Cl₂ a temperatura ambiente en el propio tubo de RMN de una mezcla aproximadamente 1:1 de **40a** y **41**, observándose una isomerización completa de **40a** a **41** tras cinco días.

Tabla 31. Datos de RMN seleccionados para los compuestos **40a**, **40b** y **41**.

Compuesto	^1H RMN ^[a]	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN
40a	7.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, 1H, NH), 7.06 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, =CH), 2.65 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 3H, NCH ₃)	154.9 (s, =CH), 39.6 (s, NCH ₃) ^[b]
40b	6.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 11.2$ Hz, 1H, =CH), 5.06 (a, 1H, NH), 2.72 (s, 3H, NCH ₃), 2.32 (s, 3H, Mn-NCH ₃)	220.0 (s, CO), 217.7 (s, CO), 158.3 (s, =CH), 37.7 (s, Mn- NCH ₃), 32.8 (s, NCH ₃) ^[a]
41	7.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, 1H, =CH), 4.62 (a, 1H, NH), 2.80 (d, $^3J_{\text{HH}} =$ 4.3 Hz, 3H, NCH ₃)	220.0 (s, CO), 218.1 (s, CO), 159.2 (s, =CH), 32.8 (s, NCH ₃) ^[a]

^[a] CD₂Cl₂, ppm. ^[b] Acetona-d₆, ppm.

La confirmación definitiva de la estructura propuesta para estos compuestos con ligandos formamidina **40** y **41** se deriva del estudio de difracción de rayos X de monocristal del complejo **40a** (Figura 25, Tabla 32), con cristales de color amarillo obtenidos mediante difusión lenta de hexano en una disolución de **40a** en diclorometano. La cristalización del isómero **40a**, y no de **41**, es seguramente debida a la menor solubilidad del mismo, lo que a su vez hizo imposible alcanzar concentraciones suficientemente elevadas para poder detectar determinados carbonos cuaternarios (carbonilo y =CH) por $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN.

En la estructura del complejo **40a** se aprecia que el eje transversal del ligando biperidina es aproximadamente paralelo al plano que forman los átomos N3-C2-N1-C8, quedando orientado el sustituyente metilo hacia una de las mitades de dicho ligando, y el resto C(H)NHPPh hacia la mitad restante.

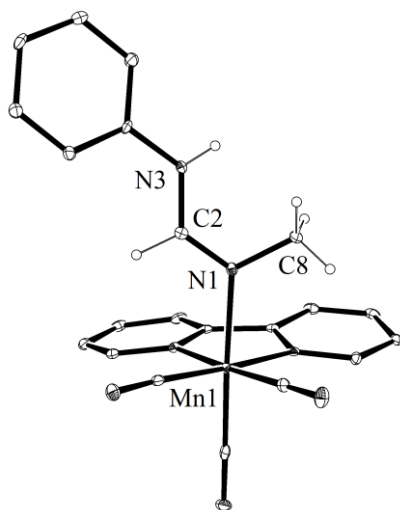


Figura 25. Estructura molecular del complejo **40a** con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno (excepto CH₃, C2-H y N3-H) se han omitido para una mayor claridad.

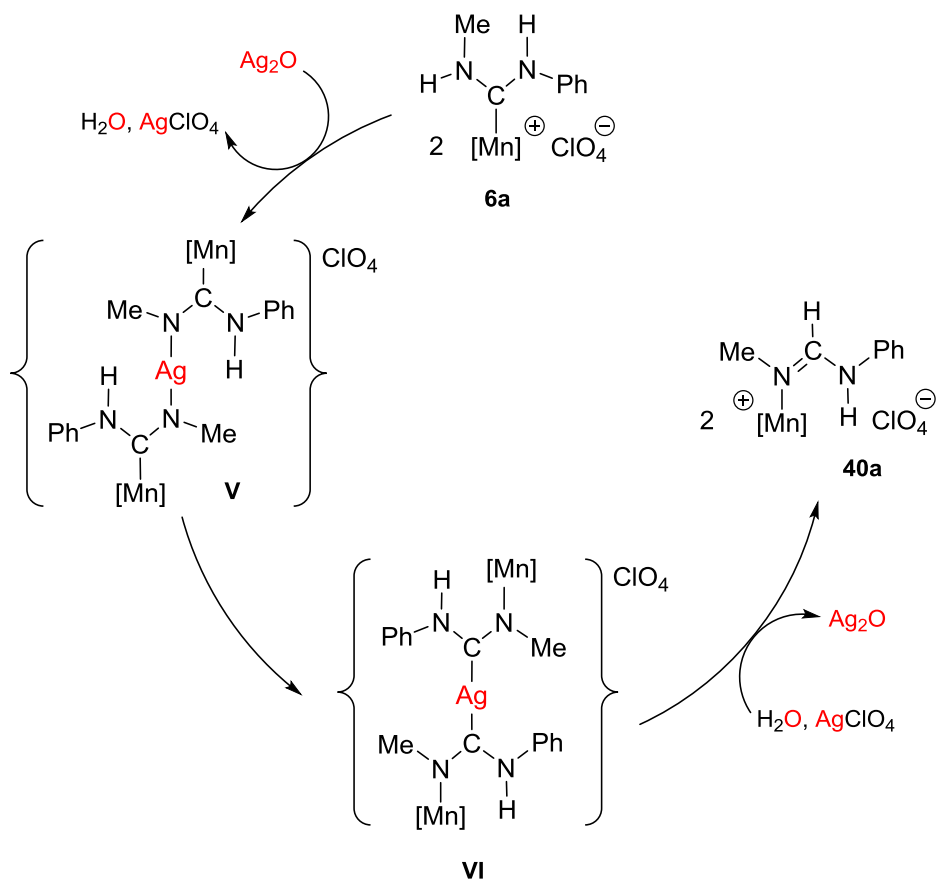
Tabla 32. Distancias y ángulos interatómicos seleccionados para el compuesto **40a**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Mn1-N1	2.084(3)	Mn1-N1-C2	123.0(2)
N1-C2	1.288(4)	N1-C2-N3	125.6(3)
C2-N3	1.356(4)	Mn1-N1-C8	119.6(2)
N1-C8	1.478(4)	C2-N1-C8	117.4(3)

La distancia N1-C2 (1.288(4) Å) del resto imínico es próxima a la esperada para un enlace doble, al tiempo que la distancia C2-N3 (1.356(4) Å) se puede considerar intermedia entre enlace sencillo y doble, lo que sugiere la existencia de cierta deslocalización electrónica en el esqueleto N1-C2-N3. El carácter múltiple de dichos enlaces podría provocar la existencia de varios conformeros de **40a**. Sin embargo, los datos espectroscópicos en disolución indican la presencia de una única especie, que es la que cristaliza (y cuya estructura estamos comentando) y en la que los

sustituyentes de los átomos de nitrógeno se sitúan de manera que se minimicen los impedimentos estéricos.

Para explicar la tautomerización de ligandos ADCs coordinados al fragmento *fac*-[Mn(CO)₃(bipy)] en sus derivados de tipo formamidina propiciada por la presencia de Ag₂O, sugerimos el mecanismo ilustrado en el Esquema 79 (sólo se representa el mecanismo propuesto para la formación de **40a**, pero sería igualmente aplicable para la formación de **40b** y **41**).



Esquema 79. Mecanismo propuesto para la isomerización del complejo **6a** en **40a** catalizado por Ag₂O.

Como primer paso de reacción proponemos la desprotonación de un resto N-H de dos equivalentes del complejo **6a** por parte del ión óxido y la N-metalación de

ambos restos imínicos generados, formando una especie intermedia con un puente de plata entre los nitrógenos de dos especies de Mn(I) y una carga global positiva (V). Como consecuencia de ello se generaría un equivalente de agua y otro de AgClO_4 . En una segunda etapa de reacción se produciría la traslocación de los iones metálicos Ag(I)/Mn(I) dando un biscarbeneo de Ag(I) intermedio (VI). Esta transformación estaría propiciada por el carácter de ácido de Lewis blando del ión Ag^+ , que prefiere coordinarse al átomo de carbono carbeno, base más blanda que el átomo de nitrógeno imínico. Dicho intermedio, reaccionaría con el aducto $\text{AgClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ previamente generado (el ión Ag^+ produce la activación de los protones del agua haciéndolos más ácidos), formando el complejo final **40a** con un ligando formamidina por protonación de los ligandos carbeno en VI, y regenerando el Ag_2O de partida (que según el mecanismo propuesto, actúa como catalizador).

La propuesta de translocación de iones metálicos Ag(I)/Mn(I) se ve apoyada por la existencia de un proceso similar de intercambio de posiciones de iones Au(I)/Mn(I) en la formación de los complejos **29** y **30** (ver apartado 2.2.1).

Naturalmente el mecanismo propuesto es tentativo, pero sean los que fueren los pasos intermedios que tienen lugar parece probable que estos impliquen procesos de desprotonación de grupos N-H y coordinación transitoria al catión Ag^+ , en consonancia con la reactividad de los complejos diaminocarbeno de Mn(I) descrita en los apartados 2.1 y 2.2.

Hay que destacar el hecho de que la tautomerización carbeno-imina inducida por el metal descrita en este apartado es opuesta a lo normalmente encontrado con carbenos N-heterocíclicos, los cuales son generados en ciertas ocasiones por tautomerización, promovida por un metal, de imidazoles u otros ligandos imínicos relacionados.^{56a} De hecho, sólo existe un precedente en la bibliografía para la tautomerización de un complejo de tipo carbeno a uno de tipo formamidina.¹²⁰

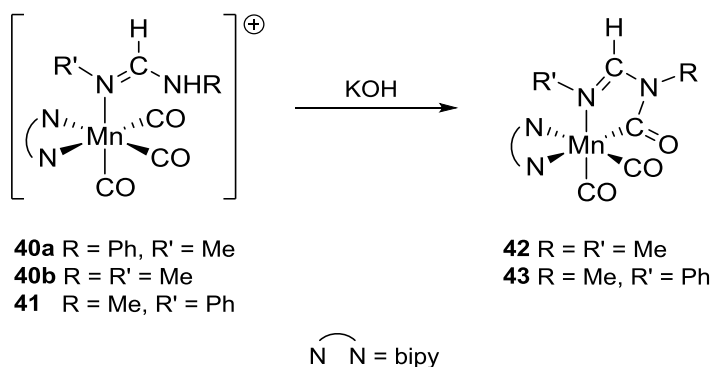
Formación de complejos mangana-N-heterocíclicos neutros

Teniendo en cuenta que los complejos **40a,b** y **41** anteriormente descritos poseen un resto N-H en su ligando formamidina que puede ser fácilmente desprotonable, y la experiencia previa de que el resto imínico resultante podría atacar como nucleófilo a un ligando carbonilo adyacente para la formación de un metalacido

¹²⁰ Doonan, D. J.; Parks, J. E.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2129.

de cinco eslabones (relacionado con la síntesis de complejos MNHCs neutros de Mn(I)/Au(I) del apartado 2.2.1.1), llevamos a cabo la reacción en CH_2Cl_2 de una mezcla 1:1 de **40a** y **41** o de **40b** con exceso de KOH. Los tiempos de reacción varían apreciablemente según que el sustituyente R del resto N-H a desprotonar sea Ph (tiempos más cortos) o Me (tiempos de reacción más largos), posiblemente debido a que cuando R es un metilo, el hidrógeno a desprotonar es menos ácido que cuando R es un fenilo.

El seguimiento de ambas reacciones se hizo mediante espectroscopía IR (Tabla 33) observándose la desaparición de una de las bandas de tensión CO de un ligando carbonilo, lo que apunta a la formación de los complejos *cis*-dicarbonilo neutros **42** y **43** (Esquema 80) de tipo carbamoilo. También merece la pena destacar la presencia de una banda de tensión C=O a 1621 cm^{-1} en el espectro de IR en sólido, debido al nuevo grupo carbamoilo generado. En el transcurso de reacción se produce un oscurecimiento en el color de la disolución que pasa de amarillo a negro.



Esquema 80. Formación de los complejos neutros *cis*-dicarbonilo **42** y **43**.

Resulta llamativo que en la reacción de la mezcla **40a** y **41** con KOH, sólo se observe por espectroscopía de RMN (tanto del bruto de reacción como del producto aislado, Tabla 33) la presencia de un compuesto, **43**, que formalmente corresponde a la desprotonación del grupo NHMe en **41** y ciclación subsiguiente. Parece razonable pensar que su complejo isómero **40a** experimentará el mismo proceso, generando un complejo metala-heterocíclico similar a **43** que finalmente evolucionaría a este último como isómero termodinámicamente más estable. De esta manera, tanto en la reacción de la mezcla **40a** y **41**, y en la de **40b**, se observa en el espectro de ^1H RMN la existencia de una señal correspondiente al resto NMe unido al grupo carbamoilo en torno a 3 ppm,

y además para el complejo **42** que posee un residuo NMe adicional enlazado al centro metálico, una señal a 3.03 ppm. Este hecho se aprecia también en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN con la presencia de una señal sobre 28 ppm tanto para **42** como para **43** (NCH_3), y otra señal extra para el complejo **42** a 40.2 ppm (Mn-NCH_3).

Tabla 33. Datos espectroscópicos seleccionados para los complejos **42** y **43**.

Compuesto	42	43
IR ν_{CO} ^[a]	1909 (mf), 1832 (f)	1912 (mf), 1835 (f)
^1H RMN a 25°C ^[b]	9.38 (a, 1H, H _A bipy), 8.78 (a, 1H, H _A bipy), 7.81 (s, 1H, =CH), 3.03 (s, 3H, NCH ₃), 2.27 (s, 3H, Mn-NCH ₃)	8.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 2H, H _A bipy), 7.88 (s, 1H, =CH), 3.12 (s, 3H, NCH ₃)
^1H RMN a -80°C ^[b]	9.25 (a, 1H, H _A bipy), 8.59 (a, 1H, H _A bipy), 7.94-7.73 (3H, =CH y H _C bipy), 2.97 (s, 3H, NCH ₃), 2.18 (s, 3H, Mn-NCH ₃)	9.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1H, H _A bipy), 8.63 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, 1H, H _A bipy), 7.85 (a, 2H, =CH y H _D bipy), 3.10 (s, 3H, NCH ₃)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a 25°C ^[b]	246.1 (a, NCO), 227.0 (a, CO), 225.1 (a, CO), 159.1 (s, =CH), 40.2 (s, Mn-NCH ₃), 28.3 (s, NCH ₃)	236.2 (a, NCO), 226.3 (s, CO), 158.2 (s, =CH), 28.2 (s, NCH ₃)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a -80°C ^[b]	248.0 (s, NCO), 226.3 (s, CO), 226.1 (s, CO), 158.6 (s, =CH), 40.3 (s, Mn-NCH ₃), 28.8 (s, NCH ₃)	247.0 (s, NCO), 226.7 (s, CO), 225.8 (s, CO), 158.2 (s, =CH), 28.9 (s, NCH ₃)

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

Los espectros de RMN tanto de ^1H como de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ a temperatura ambiente del complejo carbamoilo **43** sugieren que existe un proceso fluxional, que probablemente implique la apertura y cierre del heterociclo a través del puente NMe sobre dos ligandos carbonilo adyacentes (homólogo al descrito en el apartado 2.2.1.1

para el complejo **29a**) que hace equivalentes a los protones aromáticos del ligando bipyridina, como lo demuestra la presencia de sólo cuatro grupos de señales para dichos átomos, que se desdoblan en parte cuando los espectros de RMN se realizan a -80°C (ver parte experimental). De hecho, el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **43** a temperatura ambiente muestra una señal singlete a 226.3 ppm, que se asigna al ligando carbonilo no involucrado en el proceso fluxional, junto con una señal muy ancha a campos aún más bajos (236.2 ppm) que resulta de la coalescencia de las resonancias del ligando carbonilo restante y del grupo carbamoilo. Como es natural, esta señal ancha se desdobla en dos señales a 247.0 ppm (carbamoilo) y en torno a 226 ppm (carbonilo) cuando se realiza el espectro a baja temperatura.

Este proceso fluxional puede ser el responsable de que no se observe nada más que el isómero **43** con el resto NPh unido al manganeso, cuando se esperaría una mezcla del mismo con su isómero poseyendo el resto NMe unido al centro metálico. La apertura del heterociclo a través del puente NPh en dicho isómero podría facilitar el cambio de coordinación NMe/NPh al centro metálico y con ello la obtención exclusiva del isómero termodinámicamente más estable (**43**).

En la Figura 26 se muestra la estructura cristalina del complejo **43** resultado del estudio de difracción de rayos X de cristales negros del mismo, obtenidos mediante difusión lenta de hexano en una disolución del complejo en CH_2Cl_2 .

Respecto a su complejo precursor **40a**, el complejo **43** muestra una distancia de enlace Mn1-N1 (2.0598(19) Å) ligeramente más corta (2.084(3) Å en **40a**), quizás debido a la formación del ciclo quelato que fortalece el enlace a pesar del menor carácter básico del resto NPh respecto al NMe, mientras que las distancias N1-C2 (1.288(4) y 1.288(3) Å para **40a** y **43**, respectivamente) y C2-N3 (1.356(4) y 1.352(3) Å para **40a** y **43**, respectivamente) son prácticamente iguales en ambos compuestos. Estos datos unidos a la geometría plana en torno a los átomos N1 y N3 de nuevo sugieren una cierta deslocalización electrónica vía π en el esqueleto N1-C2-N3.

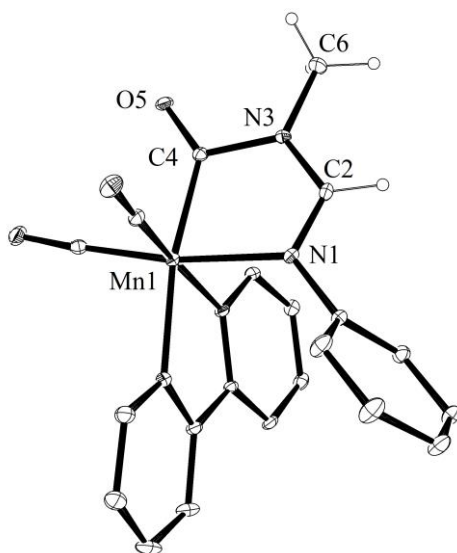


Figura 26. Estructura molecular del complejo **43** con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno (excepto C2-H y N3-CH₃) se han omitido para una mayor claridad.

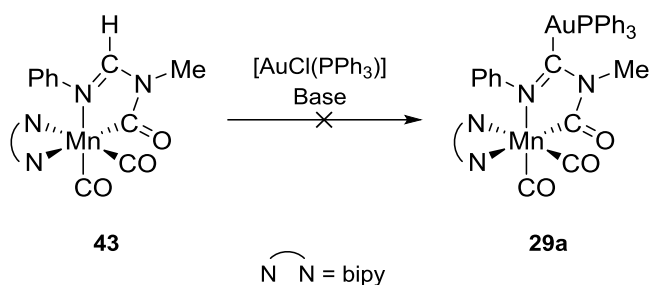
Tabla 34. Distancias y ángulos interatómicos seleccionados para el compuesto **43**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Mn1-N1	2.0598(19)	Mn1-N1-C2	112.21(15)
N1-C2	1.288(3)	N1-C2-N3	119.7(2)
C2-N3	1.352(3)	C2-N3-C4	115.41(18)
N3-C4	1.451(3)	N3-C4-Mn1	111.20(14)
C4-Mn1	1.966(2)	C4-Mn1-N1	81.14(8)
C4-O5	1.235(2)		

El anillo metalaheterocíclico es totalmente plano y el ángulo Mn1-N1-C2 (112.21(15)°) es más agudo que el correspondiente a su predecesor de cadena abierta,

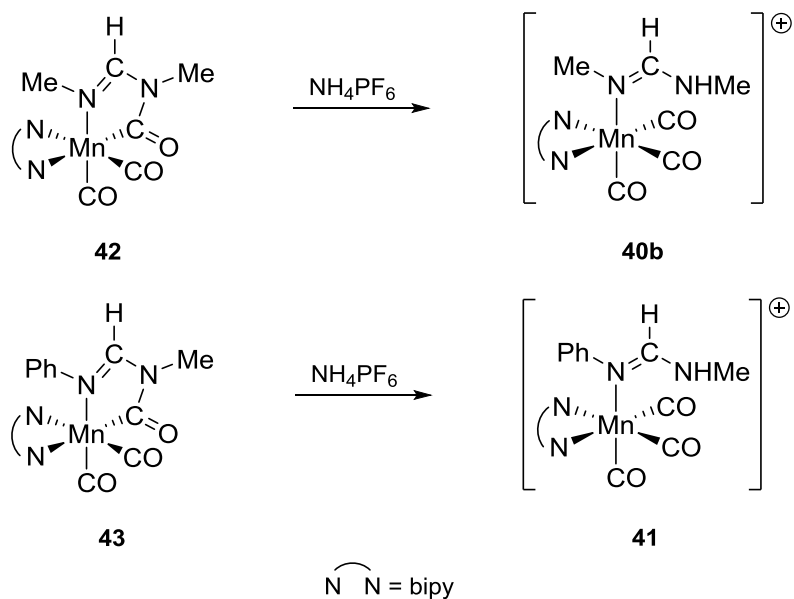
debido a la tensión ejercida por el metalaciclo formado, mientras que el ángulo N1-C2-N3 (119.7(2)°) corresponde prácticamente a una hibridación sp^2 perfecta del átomo de carbono. Por otra parte, el valor del ángulo C4-Mn1-N1 (81.14(8)°) es menor del existente en un ciclo de cinco eslabones perfecto (108°), debido al “voluminoso” átomo metálico presente en el ciclo respecto a un átomo de carbono, lo que se viene apreciando en todos los metalaciclos descritos en la presente tesis, en los que un fragmento metálico, ya sea de manganeso(I) o rutenio(II), se encuentra formalmente reemplazando a un átomo de carbono del anillo.

Merece destacarse que existe una gran similitud entre los datos estructurales del compuesto **43** y los de sus homólogos metalados con un fragmento $AuPPh_3$ **29a** y **29d** (Figura 16, Tabla 18). A pesar de ello, los intentos de transformar **43** en su derivado metalado **30a** (Esquema 81) por tratamiento con bases en presencia de $[AuCl(PPh_3)]$ resultaron infructuosos.



Esquema 81. Intentos fallidos de desprotonación y metalación con Au(I) en **43** para dar **29a**.

Cabe comentar finalmente que se ha comprobado que el proceso de ciclación que conduce a la formación de **42** y **43** es totalmente reversible, de modo que el tratamiento de estos compuestos con NH_4PF_6 regenera limpiamente los complejos catiónicos **40b** y **41**, respectivamente (Esquema 82).

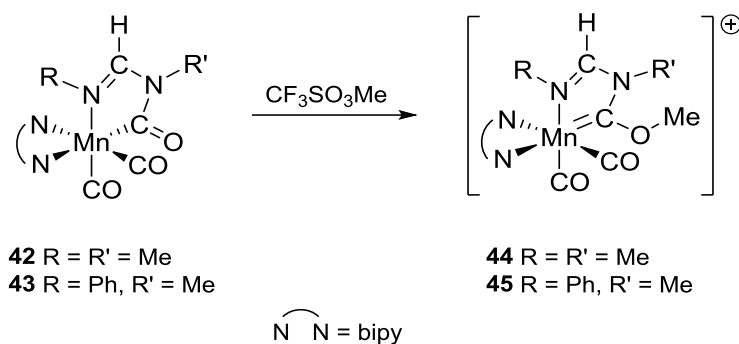


Esquema 82. Apertura del metalaciclo en **42** y **43** mediante protonación para regenerar **40b** y **41**.

Sales de metala-imidazolio

Al igual que ocurre en los complejos **29** y **30** descritos en el apartado 2.2.1.1, se puede llevar a cabo la metilación del átomo de oxígeno del grupo carbamilo presente en los complejos **42** y **43**. De este modo, el tratamiento con triflato de metilo de una disolución de los complejos neutros **42** y **43** en THF permite la formación de sus derivados catiónicos **44** y **45**, respectivamente (Esquema 83). La reacción se completa en pocos minutos, (sin una diferencia apreciable entre ambos compuestos), y produciendo un cambio de color en la disolución de negro a rojo.

Al monitorizar las reacciones mediante espectroscopía IR (Tabla 35) lo que se aprecia es una subida en la frecuencia ν_{CO} de los ligandos carbonilo en torno a 50 cm^{-1} (para la banda existente a mayores frecuencias) y 58 cm^{-1} (para la banda a menores frecuencias), concordante con el paso de un complejo *cis*-dicarbonilo neutro a uno catiónico.



Esquema 83. Formación de las sales de metala-imidazolio **44** y **45**.

Tabla 35. Datos espectroscópicos seleccionados para los complejos **44** y **45**.

Compuesto	44	45
IR ν_{CO} ^[a]	1959 (mf), 1889 (f)	1961 (mf), 1894 (f)
¹ H RMN ^[b]	8.20-8.06 (3H, =CH y H _C bipy), 4.56 (s, 3H, OCH ₃), 3.45 (s, 3H, NCH ₃), 2.38 (s, 3H, Mn-NCH ₃)	8.10 (s, 1H, =CH), 4.64 (s, 3H, OCH ₃), 3.56 (s, 3H, NCH ₃)
¹³ C{ ¹ H} RMN ^[b]	278.7 (s, NCOMe), 225.8 (s, CO), 218.5 (s, CO), 159.9 (s, =CH), 64.5 (s, OCH ₃), 40.1 (s, Mn-NCH ₃), 33.6 (s, NCH ₃)	280.1 (s, NCOMe), 226.6 (s, CO), 218.2 (s, CO), 159.2 (s, =CH), 64.8 (s, OCH ₃), 34.1 (s, NCH ₃)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹. ^[b] CD₂Cl₂, ppm, 25°C.

Evidentemente, uno de los aspectos más importantes en el espectro de ¹H RMN (Tabla 35) de las nuevas sales formadas **44** y **45** es la aparición de una nueva señal en torno 4.6 ppm relativa al grupo metoxi derivado de la metilación del átomo de oxígeno del grupo carbamilo, que también es visible en el correspondiente espectro de ¹³C{¹H} RMN sobre 65 ppm. Otro rasgo significativo es la desaparición en el espectro de ¹³C{¹H} RMN de la señal correspondiente al átomo de carbono del grupo carbamilo y la presencia de una nueva señal en torno a 279 ppm para el nuevo carbeno de Fischer formado (NCOMe).

También es de reseñar la inequivalencia de los protones entre ambas mitades del ligando bipyridina observada en los espectros de ^1H RMN a temperatura ambiente, junto con la existencia de dos señales finas para los dos ligandos carbonilo en los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN, demostrando la ausencia de fluxionalidad en estos nuevos derivados catiónicos, al contrario de lo que acontece en sus precursores neutros, hecho absolutamente lógico pues la metilación sobre el átomo de oxígeno bloquea dicho proceso.

En cierto sentido los compuestos $[\mathbf{44}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ y $[\mathbf{45}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ pueden ser considerados como sales de metala-imidazolio ($[\text{MnHC-H}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$), es decir, que contienen un catión imidazolio en el que uno de los carbonos se ha sustituido por un átomo metálico, en este caso manganeso. En este sentido, vale la pena señalar que los compuestos $[\mathbf{44}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ y $[\mathbf{45}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ son solubles en agua, además de en disolventes orgánicos comunes como CH_2Cl_2 o THF, al igual que ocurre con muchas sales de imidazolio convencionales.

La estructura cristalina del complejo **45** (Figura 27) ha sido determinada mediante difracción de rayos X de cristales rojos del compuesto obtenidos mediante difusión lenta de dietil éter y hexano en una disolución de $[\mathbf{45}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ en CH_2Cl_2 . Las distancias y ángulos de enlace más relevantes se recogen en la Tabla 36.

Al comparar los datos de **45** con los de su precursor **43**, se observa un ligero acortamiento de la distancia de enlace Mn1-C4 (de 1.966(2) Å a 1.920(3) Å), cuyo valor es similar a los normalmente encontrados en carbenos de Fischer de Mn(I), al igual que ocurre en los complejos **31** y **32**, como hemos visto anteriormente. Por su parte, la distancia de enlace Mn1-N1 (2.068(2) Å) es algo más corta que la existente en amino-complejos de Mn(I).¹¹

Las distancias de enlace N1-C2 (1.277(4) Å) y C2-N3 (1.374(4) Å) en **45**, al igual que en su predecesor, sugieren un carácter cercano a doble enlace del primero y entre doble y simple para el segundo. A su vez, las distancias interatómicas en torno al átomo de carbono carbeno C4 son intermedias entre enlace simple y doble (C4-N3 1.376(4) Å, C4-O5 1.326(3) Å). Todo ello, unido a la geometría de coordinación plana en torno a los átomos de nitrógeno N1 y N3 y la propia planaridad del metalaciclo en su conjunto, sugiere la existencia de deslocalización electrónica vía π en todo el metalaciclo.

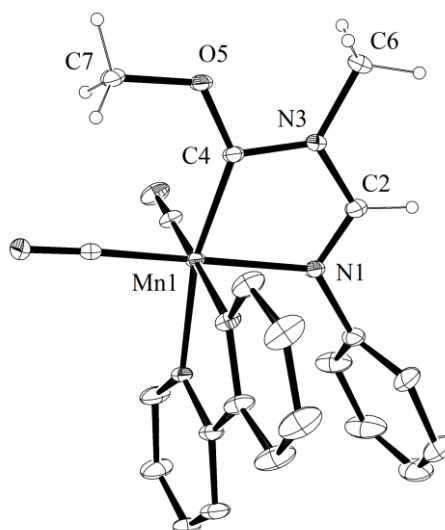


Figura 27. Estructura molecular del complejo **45** con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno (excepto C2-H, N3-CH₃ y O5-CH₃) se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 36. Distancias y ángulos interatómicos seleccionados para el complejo **45**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Mn1-N1	2.068(2)	Mn1-N1-C2	113.2(2)
N1-C2	1.277(4)	N1-C2-N3	117.3(3)
C2-N3	1.374(4)	C2-N3-C4	114.5(3)
N3-C4	1.376(4)	N3-C4-Mn1	115.9(2)
C4-Mn1	1.920(3)	C4-Mn1-N1	78.81(11)
C4-O5	1.326(3)		

De nuevo, el valor del ángulo C4-Mn1-N1 (81.14(8)°) es menor que el correspondiente a un pentágono regular (108°), debido a la distorsión producida por el

átomo metálico presente en el ciclo. Por su parte, el ángulo N1-C2-N3 de 117.3(3)° es próximo a 120° como corresponde a un carbono con hibridación sp².

De igual manera a lo que ocurre en los complejos **31a** y **32a** anteriormente descritos, el complejo **43** muestra una disposición *anti* del resto OMe respecto al grupo NCH₃, posiblemente debido a razones estéricas.

Como resumen de este apartado podemos indicar que se ha desarrollado un protocolo experimental para obtener sales de metala-imidazolio [MNHC-H][CF₃SO₃] (Figura 28), es decir, sales de cationes imidazolio que contienen un átomo metálico dentro del esqueleto heterocíclico, lo que abre un camino claro hacia la generación de carbenos metala-N-heterocíclicos como veremos en el siguiente apartado.

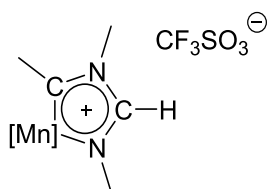


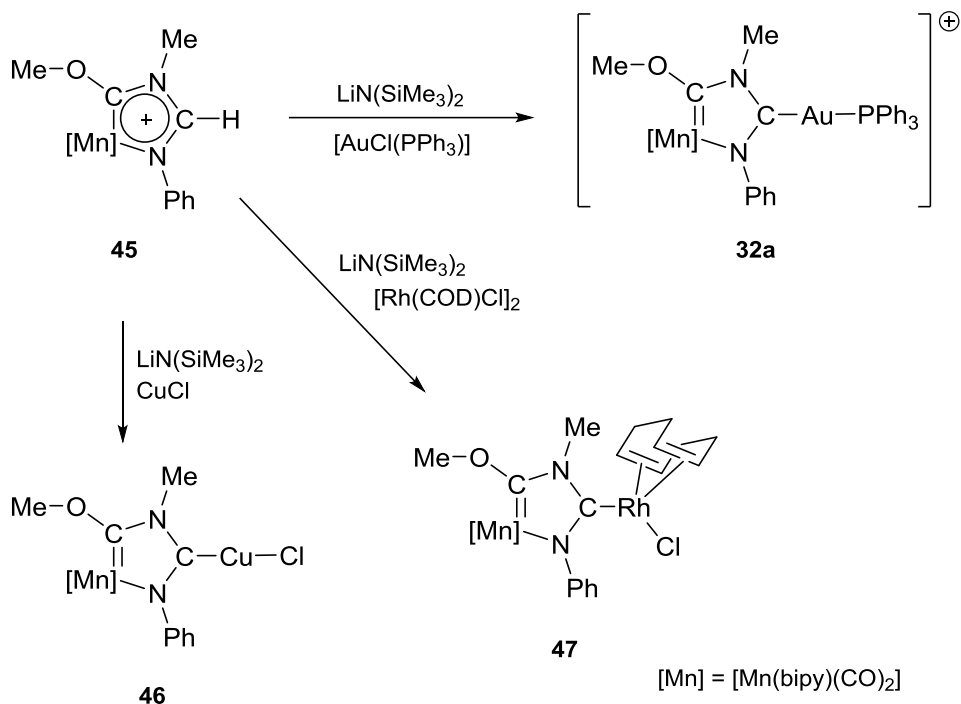
Figura 28. Sal de metala-imidazolio ([MNHC-H][CF₃SO₃]).

2.3.2. Captura de carbenos metala-N-heterocíclicos

Uno de los métodos más comúnmente usados para la generación de ligandos carbeno N-heterocíclicos es mediante la desprotonación de sus sales de imidazolio precursoras (ver Introducción). Por ello, inicialmente se intentaron obtener, o al menos detectar, los MNHCs libres resultantes de la desprotonación de las sales de metala-imidazolio [MNHC-H][CF₃SO₃] ([**44**]_{CF₃SO₃} y [**45**]_{CF₃SO₃}) con distintas bases, disolventes y temperaturas de reacción. Lamentablemente, en ausencia de un agente que sea capaz de atrapar dichos carbenos libres, todos los intentos de detectar espectroscópicamente MNHCs fueron infructuosos debido a su inestabilidad, lo que produjo mezclas de productos de descomposición indeterminados.

Afortunadamente, cuando una disolución en THF de la sal de metala-imidazolio **45** se trata con LiN(SiMe₃)₂ a temperatura ambiente en presencia de compuestos de metales de transición tales como [AuCl(PPh₃)], CuCl y [Rh(COD)Cl]₂, se obtienen los correspondientes aductos del carbeno MNHC (complejos **32a**, **46** y **47**, respectivamente, en el Esquema 84). Naturalmente, los datos espectroscópicos

obtenidos para el complejo **32a** son coincidentes con los encontrados para este mismo derivado sintetizado por la ruta alternativa descrita en el apartado 2.2.1.



Esquema 84. Generación y captura de MNHCs con fragmentos metálicos de Au(I), Rh(I) y Cu(I).

Los valores de frecuencia ν_{CO} de los ligandos carbonilo en el espectro de IR (Tabla 37) de los nuevos complejos *cis*-dicarbonílicos neutros **46** y **47**, son más bajos que los relativos al derivado catiónico **32a**, y esta bajada en frecuencia se hace aún más intensa si se comparan con el complejo catiónico precursor no metalado **45**.

Tabla 37. Datos de espectroscopía IR para los complejos **32a**, **46** y **47**.

Compuesto	32a	46	47
IR ν_{CO} ^[a]	1947 (mf), 1877 (f)	1939 (mf), 1866 (f)	1933 (mf), 1860 (f)

^[a] CH₂Cl₂, cm⁻¹.

Lógicamente, en el espectro de ¹H RMN de **46** y **47** desaparece la señal del hidrógeno N₂C-H presente en el complejo precursor **45**, como consecuencia del proceso de desprotonación. En el espectro de ¹³C{¹H} RMN hay que destacar la señal correspondiente al nuevo átomo de carbono carbeno generado (singlete a 212.9 ppm para **46** y doblete a 220.4 ppm para **47**, ¹J_{RhC} = 46.9 Hz). Naturalmente, la señal del átomo de carbono carbeno de Fischer se mantiene a campos muy bajos (276.8 ppm en **46** y 274.2 ppm en **47**) (Tabla 38).

Tabla 38. Datos espectroscópicos seleccionados para los complejos **46** y **47**.

Compuesto	¹ H RMN ^[a]	¹³ C{ ¹ H} RMN ^[a]
46	4.51 (s, 3H, OCH ₃), 3.78 (s, 3H, NCH ₃)	276.8 (s, NCOMe), 226.6 (s, CO), 221.6 (s, CO), 212.9 (s, C-Cu), 64.0 (s, OCH ₃), 37.1 (s, NCH ₃)
47	4.44 (a, 4H, =CH y OCH ₃), 4.26 (s, 3H, NCH ₃)	274.2 (s, NCOMe), 226.5 (s, CO), 222.6 (s, CO), 220.4 (d, ¹ J _{RhC} = 46.9 Hz, C-Rh), 63.5 (s, OCH ₃), 37.5 (s, NCH ₃)

^[a] CD₂Cl₂, ppm.

Resulta interesante señalar que el desplazamiento químico del átomo de carbono carbeno en el ligando MNHC en los complejos **32a**, **46** y **47** es en torno a 30 ppm más alto que el generalmente encontrado en complejos NHC de tipo imidazol-2-

ilideno con los fragmentos $[\text{AuPPh}_3]^+$,^{58b, 121} CuCl ¹²² y $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]$.^{122, 123} Curiosamente estos valores son más próximos a los existentes en carbenos de tipo tiazol-2-ilideno^{109,123} u oxazol-2-ilideno^{109,123} unidos a dichos fragmentos metálicos, ligandos que por otro lado tienen un carácter π -aceptor más acusado que los imidazol-2-ilideno, lo que parece sugerir la existencia de una interacción π significativa en los complejos MNHC aquí descritos.

Para el complejo **46** fue posible realizar un estudio de difracción de rayos X a partir de cristales rojos, obtenidos mediante difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano, lo que permitió confirmar su estructura en estado sólido (Figura 29). Las distancias y ángulos de enlace de mayor interés se encuentran recogidos en la Tabla 39.

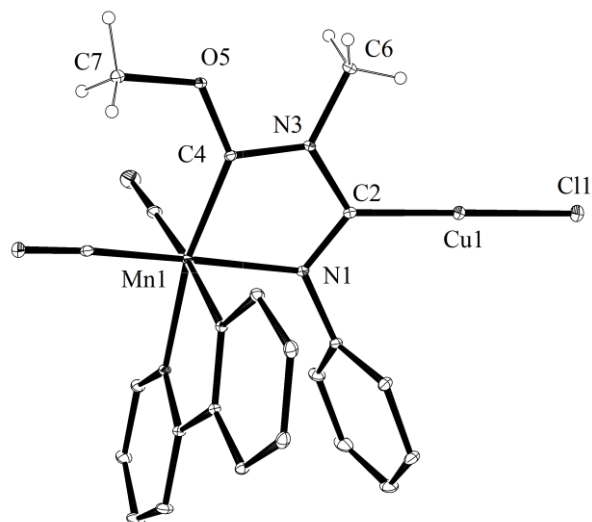


Figura 29. Estructura molecular del complejo **46** con elipsoides térmicos al 20%. Los átomos de hidrógeno (excepto N3-CH₃ y O5-CH₃) se han omitido para una mayor claridad.

¹²¹ (a) Baker, M. V.; Barnard, P. J.; Berners-Price, S. J.; Brayshaw, S. K.; Hickey, J. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5625. (b) Bertrand, B.; Bodio, E.; Richard, P.; Picquet, M.; Le Gendre, P.; Casini, A. *J. Organomet. Chem.* **2015**, 775, 124.

¹²² Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, C. *Chem. Rev.* 2009, 109, 3385.

¹²³ Zhang, J.; Fu, J.; Su, X.; Qin, X.; Zhao, M.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 9625.

Tabla 39. Distancias y ángulos de enlace seleccionados para el compuesto **46**.

Distancias de enlace	(Å)	Ángulos de enlace	(°)
Mn1-N1	2.0607(9)	Mn1-N1-C2	117.47(7)
N1-C2	1.3036(14)	N1-C2-N3	111.11(9)
C2-N3	1.4032(14)	C2-N3-C4	117.16(9)
N3-C4	1.3658(14)	N3-C4-Mn1	116.21(7)
C4-Mn1	1.9309(10)	C4-Mn1-N1	77.54(4)
C4-O5	1.3369(13)	C2-Cu1-C11	178.52(4)
Cu1-C2	1.9074(11)		
Cu1-C11	2.1102(3)		

La estructura general del metalacido es comparable a la encontrada en el complejo análogo con el fragmento AuPPh₃ **32a** (Figura 21), así como en su precursor **45** (Figura 27). La distancia de enlace Mn1-C4 (1.9309(10) Å) es similar a la existente en **32a** (1.910(12) Å) y **45** (1.920(3) Å), estando dentro de los valores habituales para carbenos de Fischer de Mn(I).¹¹⁵ Las distancias de enlace de los átomos de nitrógeno con el átomo de carbono carbeno C2 continúan siendo marcadamente diferentes entre sí (C2-N1 1.3036(14) Å, C2-N3 1.4032(14) Å), alargándose en promedio unos 0.03 Å respecto al catión metala-imidazolío precursor **45**. Este comportamiento sigue la tónica generalmente encontrada en complejos carbeno N-heterocíclicos convencionales, que presentan distancias N-C más largas que sus correspondientes sales de imidazolío.^{1d} Algo similar ocurre con el ángulo N1-C2-N3 (111.11(9)°) en **46**, que es ligeramente más agudo que el de **45** (117.3(3)°), de modo análogo a lo que ocurre con los complejos NHC clásicos y sus sales de imidazolío.^{1d} Cabe comentar finalmente que el valor de la distancia C2-Cu1 (1.9074(11) Å) está dentro del intervalo generalmente encontrado de

complejos carbeno N-heterocíclicos de Cu(I) (1.87-2.0 Å),¹²⁴ situándose en la zona baja del mismo, lo que parece insinuar la existencia de una componente π no despreciable en el enlace, en consonancia con el alto valor del desplazamiento químico encontrado en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN para el átomo de carbono carbeno C2. De hecho, esta distancia de enlace se aproxima a la encontrada en complejos [CuCl(tiazol-2-ilideno)] (1.87 Å),¹²⁵ dónde el ligando carbeno posee un marcado carácter π -aceptor.¹²⁶

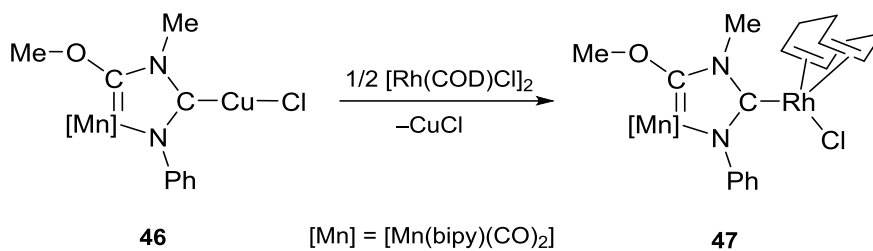
Una de las características habituales en el comportamiento químico de los carbenos N-heterocíclicos es su capacidad para experimentar procesos de transmetalación entre diferentes centros metálicos. En este sentido hemos constatado que los carbenos MNHC pueden experimentar reacciones similares. En concreto, el complejo MNHC-Cu(I) **46** actúa como agente de transferencia del ligando carbeno, del mismo modo que lo hacen los complejos convencionales NHC-Cu(I)⁵⁵ o los derivados NHC-Ag(I).^{49,53a} En efecto, la reacción de **46** con [Rh(COD)Cl]₂, en THF como disolvente, genera en pocos minutos el complejo MNHC-Rh(I) **47** (Esquema 85), cuyas características espectroscópicas ya hemos comentado anteriormente.

Mediante el borboteo de CO a través de una disolución en THF del complejo *cis*-[RhCl(COD)(MNHC)] (Esquema 86) se forma de manera inmediata el complejo *cis*-[RhCl(CO)₂(MNHC)] **48**, mostrando en su espectro de IR dos bandas de tensión CO para los ligandos carbonilo unidos al Rh(I), a 2062 y 1986 cm⁻¹. Estos valores son bastante bajos, si los comparamos con otros complejos *cis*-[RhCl(CO)₂(NHC)] con ligandos imidazol-2-ilideno, lo que indica un marcado carácter electrón-dador, como comentaremos con más detalle en el siguiente apartado.

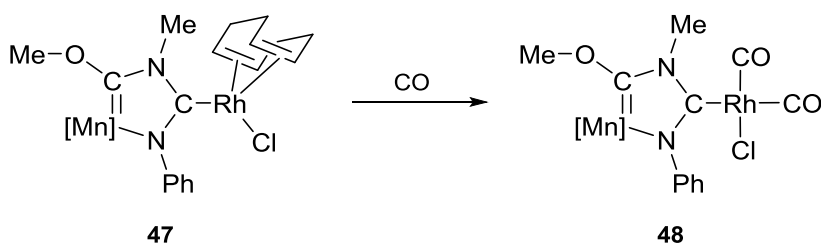
¹²⁴ (a) Hu, X.; Castro-Rodríguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 755. (b) Arnold, P. L.; Scarisbrick, A. C.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Chem. Commun.* **2001**, 2340. (c) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Kleinhenz, S.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Eastham, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 2027. (d) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.

¹²⁵ Raubenheimer, H. G.; Cronje, S.; Olivier, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 313.

¹²⁶ Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C. D.; Martin, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939.



Esquema 85. Transmetalación del ligando MNHC desde el complejo **46** al fragmento $[\text{RhCl}(\text{COD})]$ generando el complejo **47**.



Esquema 86. Obtención del complejo *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{MNHC})]$ **48**.

2.3.3. Características electrónicas de carbenos mangana-N-heterocíclicos

Cálculos teóricos

Dado que los diversos intentos de aislar carbenos metala-N-heterocíclicos libres habían sido infructuosos, procedimos a realizar cálculos teóricos que nos permitieron establecer las características electrónicas y estructurales de los mismos.

El punto de partida fueron los complejos **31a**, **31d** y **32a**, concretamente los datos estructurales obtenidos en el estudio de difracción de rayos X de monocristales de **31a** y **32a** (Figura 21). A partir de ellos se llevaron a cabo cálculos DFT de los carbenos MNHC **49**, **50** y **51**, resultantes de la eliminación del fragmento $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$ en las estructuras de **32a**, **31a** y **31d**, respectivamente, así como de sus correspondientes cationes metala-imidazolio $[\mathbf{49}\text{-H}]^+$, $[\mathbf{50}\text{-H}]^+$ y $[\mathbf{51}\text{-H}]^+$ (Figura 30).

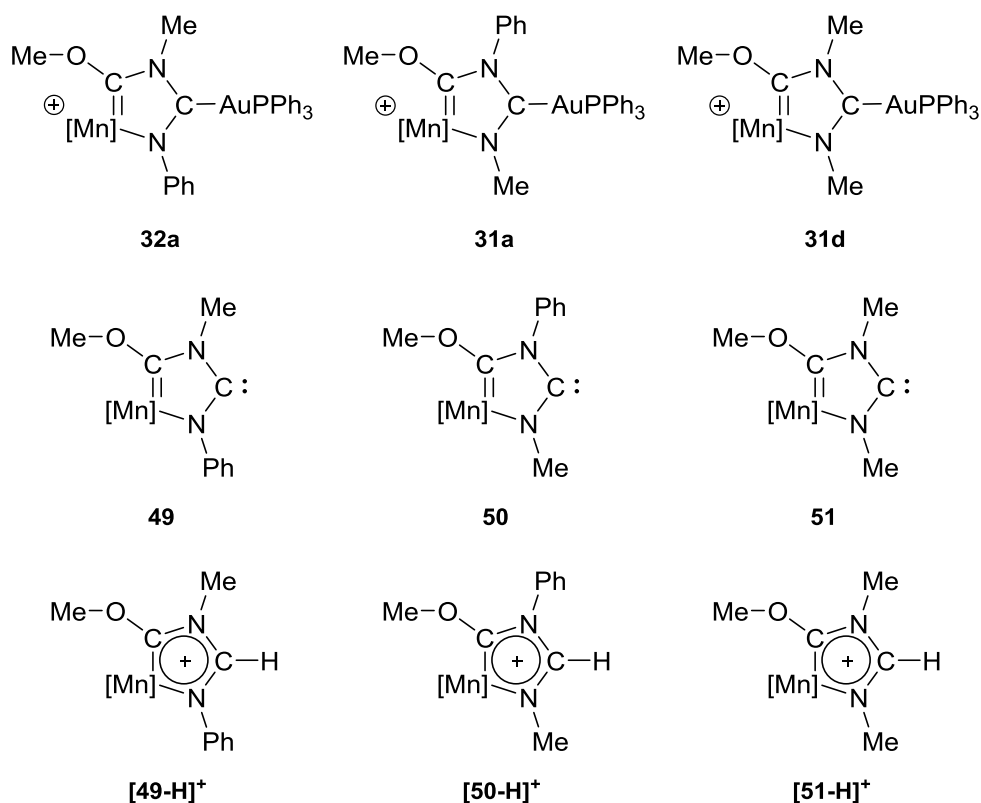


Figura 30. Carbenos MNHC, sus complejos de oro(I) y sus cationes imidazolio. ([Mn] = [Mn(CO)₂(bipy)])

A través de los cálculos DFT realizados se han modelizado las estructuras de los carbenos MNHC **49**, **50** y **51**, y las de sus sales derivadas [MNHC-H]⁺ (Figura 31), y se han calculado las distancias y ángulos de enlace para dichas especies, recogiendo los más representativos en la Tabla 40 y en la Tabla 41, respectivamente.

Naturalmente el catión **[51-H]⁺** se corresponde con el catión **45** cuya estructura cristalina por difracción de rayos X se determinó en la sal **[45](CF₃SO₃)** (Figura 27, Tabla 36), y hay que destacar que los datos resultantes del cálculo teórico y los obtenidos experimentalmente son muy similares.

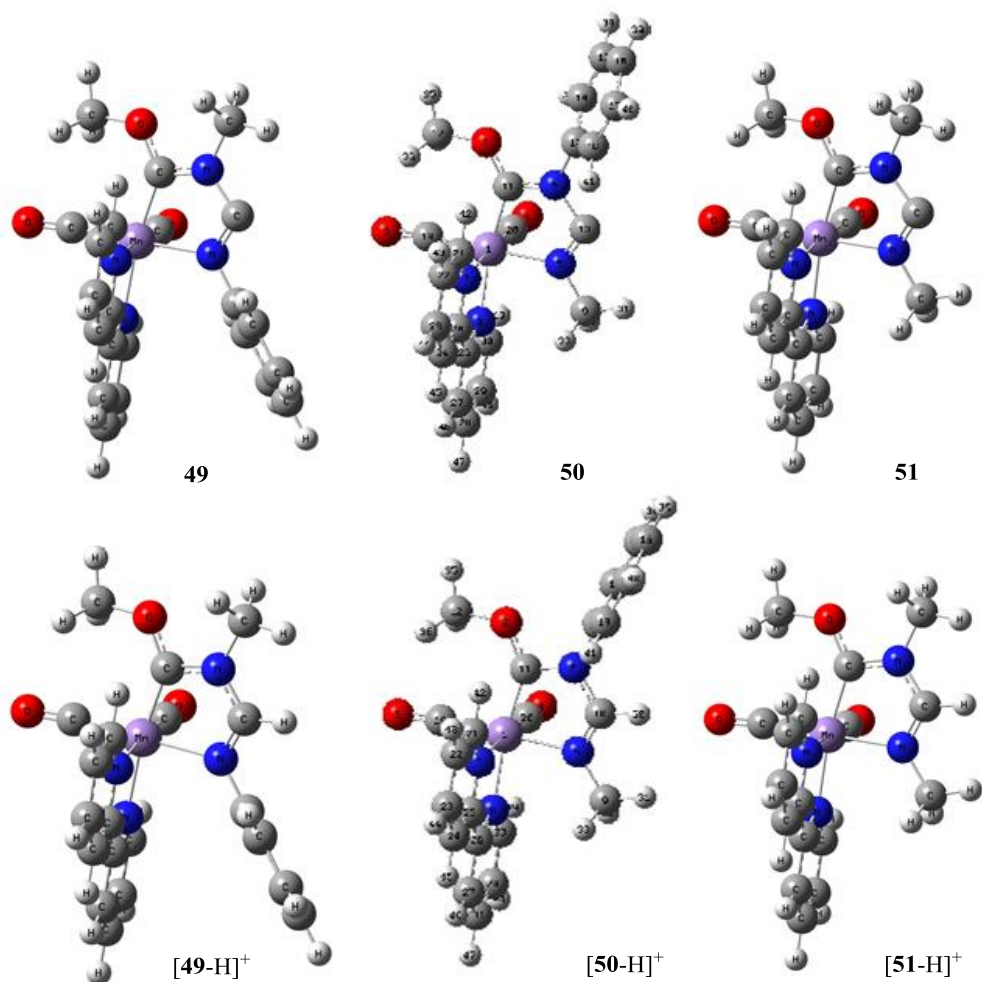


Figura 31. Representaciones gráficas calculadas (nivel de cálculo B3P86/6-31G(d,p)) de los carbenos **49**, **50** y **51**, y de sus cationes [MNHC-H]⁺.

Curiosamente, el valor promedio de las distancias de enlace C-N en torno al átomo de carbono carbeno C2 de aproximadamente 1.37 Å para los tres MNHCs **49**, **50** y **51**, es similar al encontrado para NHCs convencionales.^{1d} Lo mismo ocurre con el promedio de longitudes de enlace en el caso de sus cationes [MNHC-H]⁺ (1.32 Å), al ser del orden de las encontradas para sales de imidazolio.^{1d}

Tabla 40. Distancias de enlace seleccionadas para los carbenos **49**, **50** y **51**, y para sus sales $[\mathbf{49-H}]^+$, $[\mathbf{50-H}]^+$ y $[\mathbf{51-H}]^+$, calculadas en fase gas a nivel teórico B3P86/6-31G(d,p). La numeración de los átomos es igual a la recogida en la Figura 27 (apartado 2.3.1).

Distancias de enlace (Å)	49	$[\mathbf{49-H}]^+$	50	$[\mathbf{50-H}]^+$	51	$[\mathbf{51-H}]^+$
Mn1-N1	2.0751	2.0738	2.0395	2.0533	2.0487	2.0558
N1-C2	1.3124	1.2862	1.2998	1.2799	1.3021	1.2903
C2-N3	1.4214	1.3649	1.4390	1.3722	1.4319	1.3689
N3-C4	1.3510	1.3866	1.3595	1.3905	1.3457	1.3833
C4-Mn1	1.9283	1.9061	1.9323	1.9115	1.9382	1.9111
C4-O5	1.3384	1.6300	1.3362	1.3163	1.3413	1.3206
Promedio de los enlaces $C_{\text{carbeno-N}}$	1.3682	1.3256	1.3694	1.3261	1.367	1.3296

Como es lógico, las distancias N1-C2 y C2-N3 son diferentes entre sí en todos los MNHCs presentados, siendo claramente más corta la distancia C2-N3, es decir, la que involucra al átomo de nitrógeno unido al manganeso, como ya ocurriera en los complejos MNHC-Au(I) **31a** y **32a** y en el catión $[\text{MNHC-H}]^+$ **45**. Esta asimetría en las distancias de enlace en torno al átomo de carbono carbeno es muy similar a la encontrada en los (alquil)(amino)carbeno cíclicos; de hecho la distancia C-N en dichos carbenos (1.31 Å)⁷ es prácticamente idéntica a la distancia N1-C2 en **49** (1.31 Å), lo que parece sugerir la existencia de un cierto paralelismo entre nuestros MNHCs y los CAACs de Bertrand.

Tabla 41. Ángulos de enlace seleccionados para los carbenos **49**, **50** y **51**, y para sus sales $[\mathbf{49-H}]^+$, $[\mathbf{50-H}]^+$ y $[\mathbf{51-H}]^+$, calculados en fase gas a nivel teórico B3P86/6-31G(d,p). La numeración de los átomos es igual a la recogida en la Figura 27 (apartado 2.3.1).

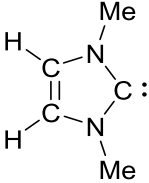
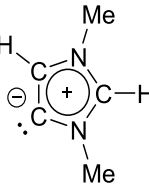
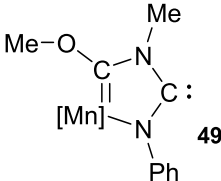
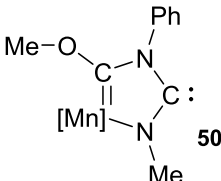
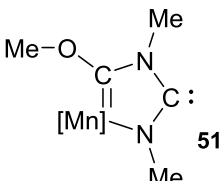
Ángulos de enlace (°)	49	$[\mathbf{49-H}]^+$	50	$[\mathbf{50-H}]^+$	51	$[\mathbf{51-H}]^+$
Mn1-N1-C2	117.96	111.75	119.74	112.52	119.49	112.49
N1-C2-N3	108.35	118.30	108.33	118.14	108.14	118.14
C2-N3-C4	119.63	114.41	118.49	114.28	119.35	118.12
N3-C4-Mn1	115.39	115.59	115.30	115.01	115.18	115.41
C4-Mn1-N1	77.35	79.61	77.88	80.02	77.53	79.68
Mn1-C4-O5	135.76	137.71	134.68	137.60	135.87	137.77

Los ángulos en torno al átomo de carbono carbeno C2, N1-C2-N3, son de aproximadamente 108° y por tanto más abiertos que los de NHCs clásicos (102°),¹²⁷ al igual que ocurre en los de sus cationes $[\text{MNHC-H}]^+$ (118°) respecto a las sales de imidazolio (110°),^{1d} debido a la distorsión creada en el heterociclo por el átomo de manganeso.

De los cálculos DFT se han obtenido también los valores de afinidad protónica (PA), pKa (para los cationes $[\text{MNHC-H}]^+$) y “gap” singlete-triplete (Δ_{ST}) para los carbenos MNHC **49**, **50** y **51**, que aparecen recogidos en la Tabla 42 junto con los valores correspondientes a NHCs más convencionales, a efectos de comparación.

¹²⁷ (a) Bernhammer, J. C.; Frison, G.; Huynh, H. V. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12892. (b) Phukan, A. K.; Guha, A. K.; Sarmah, S.; Dewhurst, R. D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11031. (c) Phukan, A. K.; Guha, A. K.; Sarmah, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 3238.

Tabla 42. Afinidad protónica calculada (PA), pKa y gap singlete-triplete (Δ_{ST}) para los carbenos **49**, **50** y **51**, y para NHCs normal y anormal.

	PA (kcal mol ⁻¹)	pKa	Δ_{ST} (kcal mol ⁻¹)
	258.3	27.4	84.9
	278.4	33.0	60.2
	289.6	35.0	26.5
	292.6	36.3	23.5
	290.8	37.1	23.2

De los resultados del cálculo se deduce que los carbenos MNHC **49**, **50** y **51** son singlete en su estado fundamental, al igual que ocurre con los NHC convencionales, pero con una diferencia Δ_{ST} mucho más pequeña (entre 23 y 26 kcal mol⁻¹) que los carbenos de tipo imidazol-2-ilideno (en torno a 85 kcal mol⁻¹)¹²⁷ e incluso que los NHC anormales (sobre 60 kcal mol⁻¹).^{127a,b} De hecho, estos valores de Δ_{ST} son similares a los encontrados en los (alquil)(amino)carbenos cíclicos (CAACs; 26 kcal mol⁻¹)¹²⁸ descritos por Bertrand (ver apartado 1.3.4).

Es interesante destacar el hecho de que los valores de PA (en torno a 290 kcal mol⁻¹) son mayores que para imidazol-2-ilidenos (258 kcal mol⁻¹)^{127a}, e incluso superiores a los de los NHCs anormales (278 kcal mol⁻¹).^{127a} De igual manera, los valores de pKa (alrededor de 36), son más altos que para sales de imidazolio (en torno a 27)¹²⁹ e incluso mayores que el ácido conjugado de NHCs anormales (33).¹³⁰ Todo ello, indica la fuerte basicidad que presentan estos nuevos carbenos metala-N-heterocíclicos **49**, **50** y **51**, aparentemente superior a NHCs clásicos y anormales.

Parámetro electrónico de Tolman

Uno de los métodos utilizados para medir la capacidad electrón-dadora de los carbenos N-heterocíclicos (y de cualquier ligando en general) es mediante la evaluación del llamado parámetro electrónico de Tolman (TEP). Este método consiste en analizar la frecuencia A_1 para la vibración de tensión CO de los ligandos carbonilo en los complejos [Ni(CO)₃(NHC)]. Cuanto mayor sea la capacidad dadora del NHC, mayor retrodonación habrá hacia los orbitales π^* de los carbonilos y por tanto, más baja será la frecuencia ν_{CO} A_1 . Esta frecuencia se denomina parámetro electrónico de Tolman (TEP).¹¹⁹ Cuando no es posible sintetizar los complejos [Ni(CO)₃(NHC)] se pueden considerar valores TEP procedentes de cálculos teóricos, ó valores de tensión CO en otros complejos carbonílicos más estables de rodio o iridio. Por ejemplo, en ocasiones se considera el valor promedio de las frecuencias ν_{CO} ($\nu_{CO}^{av/Rh}$) en los complejos de Rh(I) *cis*-[RhCl(CO)₂(NHC)], estableciéndose una correlación con el

¹²⁸ Lavallo, V.; Canac, Y.; Prasang, C.; Donnadieu, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670.

¹²⁹ La basicidad de NHCs clásicos en agua y disolventes no acuosos ha sido calculada: Magil, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670.

¹³⁰ Magill, A. M.; Yates, B. F. *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1205.

parámetro TEP a través de la siguiente ecuación desarrollada tras los trabajos de Crabtree, Nolan y Wolf y Plenio.¹³¹

$$\text{TEP (cm}^{-1}\text{)} = 0.8001\nu_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} \text{(cm}^{-1}\text{)} + 420.0 \text{(cm}^{-1}\text{)}$$

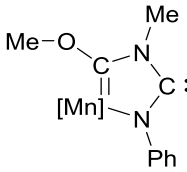
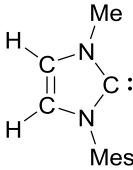
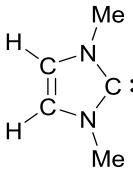
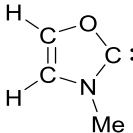
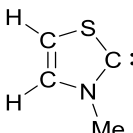
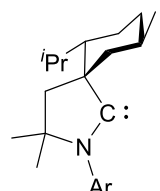
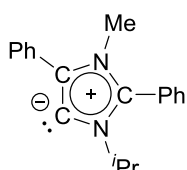
Pues bien, aplicando esta ecuación para el complejo *cis*-[RhCl(CO)₂(MNHC)] **48**, que presenta un valor promedio de las bandas de tensión CO ($\nu_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}}$) de 2030 cm⁻¹ en CH₂Cl₂ (2024 cm⁻¹ en THF), resulta en un valor del parámetro TEP de 2044 cm⁻¹ (2039 cm⁻¹ en THF), para el ligando MNHC considerado. En la Tabla 43 se ha incluido este valor y el de otros ligandos carbeno N-heterocíclicos variados, a efectos de comparación, y en la Figura 32 una representación lineal de estos valores.

Como se puede apreciar, el ligando MNHC en **48** presenta un valor bastante bajo dentro de los carbenos heterocíclicos, y por tanto se encuentra entre los más electrón-dadores. De hecho, el parámetro TEP es unos 10 cm⁻¹ más bajo que los ligandos imidazol-2-ilideno normales, o incluso 20 cm⁻¹ inferior a los de tipo oxazol-2-ilideno y tiazol-2-ilideno, claramente menos dadores. Los carbenos NHC anormales serían sin embargo, globalmente algo más dadores que el MNHC, mientras que los (alquil)(amino)carbenos cíclicos (CAAC) tendrían una capacidad dadora similar al MNHC.

Considerando los valores de los parámetros TEP que acabamos de comentar, junto con los valores de Δ_{ST} antes aludidos, podemos concluir que los carbenos MNHC parecen electrónicamente muy similares a los (alquil)(amino)carbenos cíclicos, que están considerados como fuertes σ -dadores pero también como buenos aceptores π .¹²⁶

¹³¹ (a) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1663. (b) Kelly III, R. A.; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 202. (c) Wolf, S.; Plenio, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487.

Tabla 43. Valores del parámetro electrónico de Tolman (TEP) para distintos tipos de ligandos carbeno N-heterocíclicos.

	Carbeno	TEP (cm ⁻¹)
	MNHC 48	2039 (CH ₂ Cl ₂)
	IMes	2050.8 (CH ₂ Cl ₂)
	IDM	2054.1 (calculado)
	Oxazol-2-ilideno	2060.0 (calculado)
	Tiazol-2-ilideno	2061.5 (calculado)
	CAAC	2042.2 (CH ₂ Cl ₂)
	aNHC	2033.7 (CH ₂ Cl ₂)

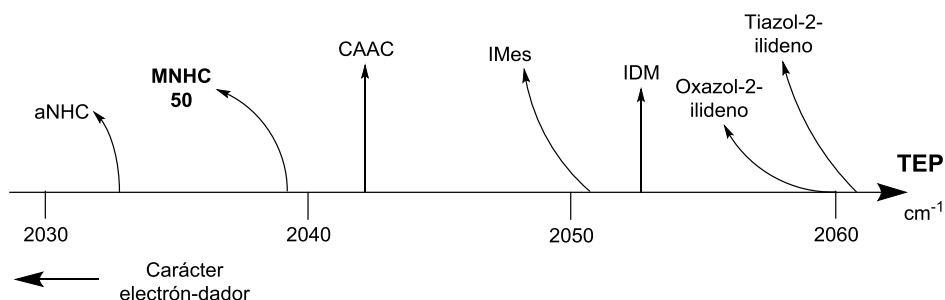


Figura 32. Valores del parámetro TEP para distintos tipos de carbenos N-heterocíclicos.

Aunque la extensión del carácter π -aceptor de los carbenos MNHC está aún por demostrar, algunos datos experimentales parecen indicar que este puede ser significativo, como la corta distancia de enlace $C_{\text{carbeno}}\text{-Cu(I)}$ en el complejo **46** (ver apartado 2.3.2), o el elevado valor del desplazamiento químico para el átomo de carbono carbeno en los complejos MNHC-Au(I), MNHC-Rh(I) y MNHC-Cu(I) descrito en apartados anteriores.

El carácter π -aceptor podría explicar la aparente contradicción existente entre los valores TEP (Tabla 43) y los de PA y pKa (Tabla 42) al comparar los carbenos MNHC con los NHC anormales. Efectivamente el parámetro TEP parece medir el carácter dador global resultante de la σ -donación y la π -retrodonación,¹²⁶ que sería más acusado en los NHC anormales que en los MNHCs. Sin embargo, estos últimos pueden ser mejores aceptores π que los NHC anormales, lo que podría llegar a invertir el carácter σ -dador puro de ambos carbenos, directamente relacionado con la basicidad, haciendo que los valores de PA y pKa en los carbenos MNHC sean más altos que en los NHC anormales.

Como resumen de este apartado 2.3 podemos indicar que se ha desarrollado un procedimiento experimental para sintetizar sales de metala-imidazolio, basado en la tautomerización de ligandos diaminocarbeno coordinados a Mn(I) a formamidinas propiciada por Ag_2O . A partir de estas sales se han generado los correspondientes carbenos MNHC, que no han podido ser detectados, pero sí atrapados por coordinación a varios centros metálicos, a la vez que se han realizado cálculos teóricos DFT sobre los mismos. Todo ello nos ha permitido establecer las características electrónicas y algunos aspectos del comportamiento químico de estos nuevos carbenos heterocíclicos, pudiéndose concluir que los MNHC son carbenos singlete fuertemente dadores, con

valores de afinidad protónica (PA) elevados y altos pKa, y que pueden ser generados de forma análoga a los NHCs convencionales, es decir, por desprotonación de sus sales de imidazolio, al tiempo que experimentan igualmente procesos de transmetalación, como ocurre en muchos complejos metálicos conteniendo ligandos NHC clásicos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS

3.1.1. Espectroscopía de infrarrojo

Para el registro de los espectros de infrarrojo se han 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 C-O y C-N de los ligandos carbonilo 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} .

Los espectros de los compuestos en estado sólido fueron efectuados en dispersión de KBr prensada en forma de pastilla. Se registró la zona comprendida entre 4000 y 600 cm^{-1} , aunque únicamente se han señalado las bandas más significativas.

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, DPX-300 y AV-600 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, $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC y $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC.

Todos los espectros de ^{31}P y ^{13}C se registraron con desacoplamiento total de protón, y se expresan como $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{RMN}$ y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{RMN}$, 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 FISONs EA-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 máximo de un 1% en el tanto por ciento de carbono, respecto al teórico.

3.1.4. Espectroscopía de masas

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro QSTAR Elite LC/MS (N/I 60238) con trampa de iones y detector de tiempo de vuelo (TOF) mediante ionización por electrospray (ESI). Los análisis se llevaron a cabo por los Servicios de Apoyo a la Investigación (SAI) de la Universidad de La Coruña.

Los datos mostrados se refieren al isotopómero 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 los complejos **29a**, **29d**, **31a**, **32a**, **40a**, **43**, **45** y **46** fue realizada en la unidad de Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Santiago de Compostela empleando el difractoro Bruker X8 APEXII CCD. Por su parte, la de los compuestos **24**, **27**, **35** y **37** fue llevada a cabo en un difractoro Xcalibur Ruby Gemini por la Dra. M^a Rosario Díaz del Grupo de Rayos X del Departamento de Química Física y Analítica de la Facultad de Química (Universidad de Oviedo). En los

diagramas ORTEP que se representan a lo largo de esta Memoria se han omitido los átomos de hidrógeno presentes en los mismos, salvo los que se indican 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 GAUSSIAN09,¹³² en un HP OpteronDL580-G5, en el Centro de Cálculo Científico de la Universidad de Oviedo. Para la optimización de las geometrías se hizo uso del método B3P86 y de la base 6-31G(d,p), mientras que para el cálculo de Ee (energías electrónicas), ΔH , ΔG , K° , $\Delta_{S/T}$ se utilizó el mismo método pero la base 6-311++G(3df,3pd), tanto en fase gaseosa como en disolución acuosa. Para introducir el medio acuoso en los cálculos se empleó el modelo PCM (Polarizable Continuum Model).¹³³ Para más información, ver material suplementario en referencia 10c.

¹³² Frisch, M. J. et al, *Gaussian-09 (revision B.01)*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, 2010.

¹³³ Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.

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 Schlenk estándar. Se ha evitado el contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica, salvo en algunas filtraciones con tierra de diatomeas que se han realizado al aire. Los disolventes se purificaron previamente de acuerdo con los procedimientos establecidos,¹³⁴ y se destilaron bajo atmósfera de nitrógeno inmediatamente antes de ser utilizados. El término hexano se refiere a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en un rango de 60-65 °C.

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

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. En las condiciones experimentales no se especifica la temperatura de la reacción cuando se ha realizado a temperatura ambiente.

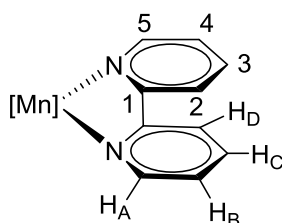
La preparación de disoluciones para RMN fue realizada bajo atmósfera de nitrógeno y los disolventes deuterados empleados fueron desoxigenados antes de su uso.

Nota de seguridad: Las sales de perclorato de complejos metálicos con ligandos orgánicos son potencialmente explosivos. Solo pequeñas cantidades de estos compuestos deben ser preparadas y manipuladas con gran precaución.

¹³⁴ Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. "Purification of Laboratory Chemicals". 5ª edición, Ed. Elsevier, Oxford 2003.

3.3. MÉTODOS SINTÉTICOS Y DATOS ANALÍTICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE LOS COMPUESTOS FORMADOS

Con la intención de obtener una mayor claridad a la hora de indicar la asignación de las señales de RMN protón y carbono del ligando 2,2'-bipiridina, que está presente en la mayoría de los compuestos sintetizados en este trabajo, los distintos átomos de carbono e hidrógeno en este ligando se denotarán tal y como se detalla en la siguiente figura:



Los compuestos que a continuación se relacionan se han preparado mediante los métodos descritos en las referencias bibliográficas que se indican en cada caso:

- *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]ClO₉₈ (**3a-c**, **3e**)
- *fac*-[Mn{C(NHR)(NHMe)}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**6a-c**)^{32e}
- [AuCl(THT)]¹³⁵

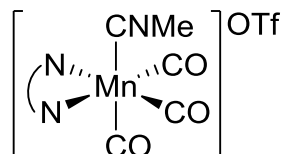
Los reactivos utilizados fueron adquiridos de fuentes comerciales y usados sin posterior purificación.

¹³⁵ Kaesz, H. D. *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 86.

3.3.1. Síntesis y reactividad de complejos diaminocarbena acíclicos de Mn(I) y Fe(II)

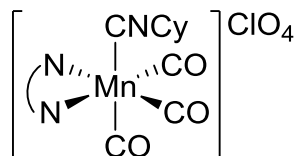
fac-[Mn(CNMe)(CO)₃(bipy)]OTf (**3d**):

Sobre una disolución del compuesto *fac*-[Mn(CN)(CO)₃(bipy)] (0.10 g, 0.31 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se añaden 2 equivalentes de CH₃SO₃CF₃ (0.068 mL, d = 1.50 g/mL, 0.62 mmol) y se agita durante una hora, observándose un ligero cambio de color en la disolución de amarillo a amarillo-anaranjado. La disolución se evapora posteriormente a sequedad y el residuo resultante se lava con dietil éter (3 x 3 mL) y hexano (3 x 2 mL), obteniéndose un sólido de color amarillo. Rendimiento 139 mg (92 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 8.98 (d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 2H, H_A bipy), 8.54 (d, ³J_{H,H} = 4.3 Hz, 2H, H_D bipy), 8.27 (a, 2H, H_C bipy), 7.73 (a, 2H, H_B bipy), 3.29 ppm (s, 3H, CH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 218.0 (s, 2CO), 211.2 (s, CO), 156.0 (s, CNMe), 154.3 (s, C₁ bipy), 140.7 (s, C₅ bipy), 139.8 (s, C₃ bipy), 128.2 (s, C₄ bipy), 124.7 (s, C₂ bipy), 31.1 ppm (s; CH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CN) 2223 (m), ν(CO) 2051 (mf), 1983 (f), 1953 cm⁻¹ (f). Anal. Calcd para C₁₆H₁₁F₃MnN₃O₆S: C, 39.60; H, 2.28; N, 8.66. Encontrado: C, 39.51; H, 2.30; N, 8.76.



fac-[Mn(CNCy)(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**3f**):

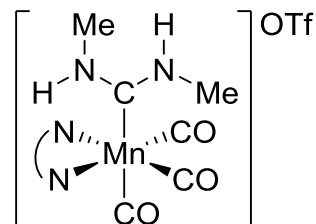
Sobre una disolución, protegida de la luz, del complejo *fac*-[MnBr(CO)₃(bipy)] (0.10 g, 0.27 mmol) en acetona (10 mL) se añaden 1.2 equivalentes de AgClO₄ (66 mg, 0.32 mmol), tras la cual la mezcla resultante se agita durante 1 h, se filtra sobre tierra de diatomeas y se adiciona un ligero exceso de ciclohexilisocianuro (44.62 μL, d = 0.89g/mL, 0.36 mmol), agitando la mezcla durante 3 h. La disolución se evapora posteriormente a sequedad y el residuo resultante se lava con hexano (2 x 5 mL), obteniéndose un sólido de color amarillo. Rendimiento 120 mg (89 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 8.99 (d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 2H, H_A bipy), 8.52 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, H_D bipy), 8.33 (a, 2H, H_C bipy), 7.74 (a, 2H, H_B bipy), 3.75



(m, 1H, CH Cy), 1.77-1.15 ppm (10H, CH₂ Cy); IR (CH₂Cl₂): ν(CN) 2199 (m), ν(CO) 2050 (mf), 1983 (f), 1953 cm⁻¹ (f).

fac-[Mn{C(NHMe)₂}(CO)₃(bipy)]OTf (6d):

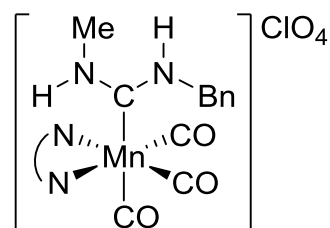
Se borbotea una corriente de NH₂Me durante 5 minutos a través de una disolución del compuesto **3d** (0.10 g, 0.21 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL), y se agita durante 1 h. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con diclorometano (10 mL), y la disolución resultante se filtra y se evapora de nuevo a sequedad. El lavado sucesivo con hexano (2 x 5 mL) lleva a la obtención de un sólido amarillo.



Rendimiento 93 mg (87 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.07 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 2H, H_A bipy), 8.37 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H_D bipy), 8.14 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 2H, H_C bipy), 7.63 (t, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 2H, H_B bipy), 6.61 (a, 1H, NH), 5.33 (a, 1H, NH), 3.20 (d, ³J_{HH} = 1.6 Hz, 3H, NCH₃), 2.55 ppm (d, ³J_{HH} = 3.3 Hz, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 222.3 (s, C_{carbeno}), 214.1 (s, CO), 213.1 (s, CO), 156.0 (s, C₁ bipy), 154.0 (s, C₅ bipy), 139.8 (s, C₃ bipy), 127.7 (s, C₄ bipy), 124.5 (s, C₂ bipy), 35.1 (s, NCH₃), 29.6 ppm (s, NCH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2029 (mf), 1946 (f), 1921 cm⁻¹ (f). Anal. Calcd para C₁₇H₁₆F₃MnN₄O₆S: C, 39.54; H, 3.12; N, 10.85. Encontrado: C, 39.62; H, 2.98; N, 10.90.

fac-[Mn{C(NHBn)(NHMe)}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (6e):

Se prepara de modo similar a la síntesis descrita para el compuesto **6d**, a partir de una disolución del compuesto **3e** (0.10 g, 0.20 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL). El tiempo de reacción es de aproximadamente 1h. Rendimiento 76 mg (72 %).

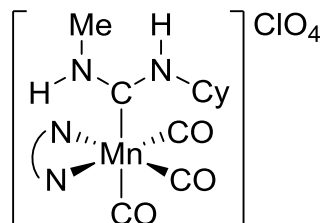


¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): Isómero A (55%, configuración *ZE*, Figura 7): δ 9.11 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 2H, H_A bipy), 8.36 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H_D bipy), 8.15 (t, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H_C bipy), 7.62 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H_B bipy), 7.40-7.26 (3H, *m,p*-Ph), 6.72 (d, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 2H, *o*-Ph), 5.68 (a, 1H, NH), 5.07 (a, 1H,

NH), 4.08 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 2H, CNCH₂), 3.19 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 3H, NCH₃). Isómero B (45%, configuración *EZ*, Figura 7): δ 9.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 2H, H_A bipy), 8.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, H_D bipy), 8.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H, H_C bipy), 7.56 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H_B bipy), 7.28-7.18 (3H, *m,p*-Ph), 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 2H, *o*-Ph), 6.61 (a, 1H, NH), 6.25 (a, 1H, NH), 4.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 2H, CNCH₂), 2.62 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, 3H, NCH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): Isómero A (55%): δ 222.2 (s, C_{carbeno}), 214.4 (s, CO), 213.3 (s, CO), 155.5 (s, C₁ bipy), 154.0 (s, C₅ bipy), 140.0 (s, C₃ bipy), 136.1 (s, C_{ipso} Bn), 129.7-127.2 (s, C₄ bipy y Ph), 124.5 (s, C₂ bipy), 52.5 (s, CH₂), 35.4 ppm (s, NCH₃). Isómero B (45%): δ 221.8 (s, C_{carbeno}), 215.4 (s, CO), 213.4 (s, CO), 155.5 (s, C₁ bipy), 154.0 (s, C₅ bipy), 140.0 (s, C₃ bipy), 137.7 (s, C_{ipso} Bn), 129.7-127.2 (s, C₄ bipy y Ph), 124.5 (s, C₂ bipy), 47.0 (s, CH₂), 29.7 ppm (s, NCH₃); IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 2029 (mf), 1945 (f), 1920 cm⁻¹ (f). Anal. Calcd para C₂₂H₂₀ClMnN₄O₇: C, 48.68; H, 3.71; N, 10.32. Encontrado: C, 46.42; H, 3.75; N, 10.66.

***fac*-[Mn{C(NHCy)(NHMe)}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (6f):**

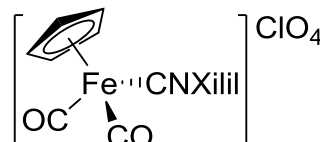
Se obtiene de forma análoga al compuesto **6d** a partir de una disolución del compuesto **3f** (0.10 g, 0.20 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL), con un tiempo aproximado de reacción de 1 h. Rendimiento 72 mg (68 %). ^1H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): Isómero A (25%): δ 9.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, 2H, H_A bipy), 8.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, H_D bipy), 8.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, H_C bipy), 7.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H_B bipy), 6.65 (a, 1H, NH), 4.57 (a, 1H, NH), 3.28 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 1H, CH Cy), 3.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.5$ Hz, 3H, NCH₃), 1.94-1.16 ppm (10H, CH₂ Cy). Isómero B (75%): δ 9.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 2H, H_A bipy), 8.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, H_D bipy), 8.17 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2H, H_C bipy), 7.67 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, H_B bipy), 5.95 (a, 1H, NH), 3.91 (a, 1H, NH), 3.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.9$ Hz, 1H, CH Cy), 2.56 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.9$ Hz, 3H, NCH₃), 1.94-1.61 ppm (10H, CH₂ Cy); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): Isómero A (25%): δ 221.7 (s, C_{carbeno}), 213.32 (s, CO), 211.7 (s, CO), 155.4 (s, C₁ bipy), 153.9 (s, C₅ bipy), 140.3 (s, C₃ bipy), 127.9 (s, C₄ bipy), 124.5 (s, C₂ bipy), 49.9 (s, CH Cy), 35.2 (s, NCH₃), 32.2 (s, CH₂), 24.1 (s, CH₂), 18.0 ppm (s, CH₂). Isómero B (75%): δ 222.2 (s, C_{carbeno}), 213.7 (s, CO), 210.8 (s, CO), 155.6 (s, C₁ bipy), 153.9 (s, C₅ bipy), 139.9 (s, C₃ bipy), 128.0 (s, C₄ bipy), 124.3 (s, C₂ bipy), 57.5 (s, CH Cy), 34.9 (s, CH₂), 29.5 (s,



NCH₃), 25.7 (s, CH₂), 25.4 ppm (s, CH₂); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2030 (mf), 1949 (f), 1923 cm⁻¹ (f).

[Fe(Cp)(CO)₂(CNXilil)]ClO₄ (9):

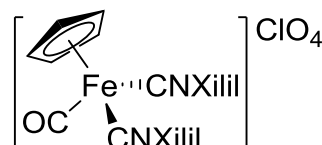
Sobre una disolución del compuesto [Fe(Cp)(I)(CO)₂] (0.10 g, 0.33 mmol) en CH₂Cl₂ (12 mL) se añaden 1.1 equivalentes de AgClO₄ (0.075 g, 0.36 mmol) y, tapado de la luz, se agita durante 6 horas. A continuación se filtra la disolución resultante sobre tierra de diatomeas y se evapora el



disolvente a sequedad. El residuo obtenido se redissuelve en acetona (12 mL) y se le añade 1 equivalente de CNXilil (43 mg, 0.33 mmol), observándose un cambio de color de rojo a amarillo de manera instantánea. El disolvente se evapora a sequedad y el residuo resultante se lava con hexano (3 x 5 mL), obteniéndose un sólido amarillo. Rendimiento 131 mg (89 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 7.33-7.30 (m, 1H, *p*-Xilil), 7.31-7.16 (m, 2H, *m*-Xilil), 5.66 (s, 5H, Cp), 2.45 ppm (s, 6H, CH₃ Xilil); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 206.2 (s, CO), 136.4 (s, *o*-Xilil), 130.9 (s, *p*-Xilil), 128.8 (s, *m*-Xilil), 88.6 (s, Cp), 19.0 ppm (s, CH₃ Xilil); IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CN) 2184 (f), ν(CO) 2084 (mf), 2046 cm⁻¹ (f).

[Fe(Cp)(CO)(CNXilil)₂]ClO₄ (10a):

Sobre una disolución del compuesto [Fe(Cp)(I)(CO)₂] (0.10 g, 0.33 mmol) en CH₂Cl₂ (12 mL) se añaden 1.1 equivalentes de AgClO₄ (0.075 g, 0.36 mmol) y, tapado de la luz, se agita durante 6 horas. A continuación se filtra la

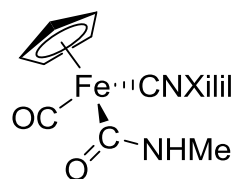


disolución resultante sobre tierra de diatomeas y se evapora el disolvente a sequedad. El residuo obtenido se redissuelve en acetona (12 mL), se calienta a reflujo y se añaden 2 equivalentes de CNXilil (86 mg, 0.66 mmol), observándose instantáneamente un cambio de color de rojo a amarillo y un brusco desprendimiento de gas. La disolución resultante se evapora a sequedad dando un residuo que se lava con THF (2 x 2 mL) y hexano (3 x 5 mL), obteniéndose un sólido amarillo. Rendimiento 148 mg (80 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 7.27-7.12 (6H, *m,p*-Xilil), 5.41 (s, 5H, Cp), 2.44

ppm (s, 6H, CH₃ Xilil); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 210.1 (s, CO), 161.6 (s, CNXilil), 135.8 (s, *o*-Xilil), 130.3 (s, *p*-Xilil), 128.7 (s, *m*-Xilil), 86.5 (s, Cp), 19.0 ppm (s, CH₃ Xilil); IR (CH₂Cl₂): ν(CN) 2176 (f), 2150 (mf), ν(CO) 2034 cm⁻¹ (f). Anal. Calcd para C₂₄H₂₃ClFeN₂O₅: C, 56.44; H, 4.54; N, 5.48. Encontrado: C, 57.75; H, 5.05; N, 4.79.

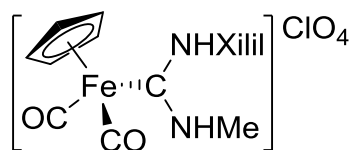
[Fe(Cp)(CO)(CNXilil){C(O)(NHMe)}] (11):

A través de una disolución del compuesto **9** (0.10 g, 0.25 mmol) en CH₂Cl₂ (12 mL) se borbotea NH₂CH₃ durante 5 minutos y la mezcla resultante se agita durante 15 min. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con diclorometano (10 mL), y la disolución resultante se filtra, se concentra hasta unos 2 mL y se añade hexano (5 mL) para obtener un precipitado amarillo, que se lava con hexano (3 x 5 mL) y seca a vacío. Rendimiento 78 mg (94 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 7.08 (3H, *m,p*-Xilil), 5.40 (a, 1H, NH), 4.79 (s, 5H, Cp), 2.67 (d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 3H, NCH₃), 2.39 ppm (s, 6H, CH₃ Xilil); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 219.1 (s, CO), 201.8 (s, N-CO), 180.6 (s, CNXilil), 134.9 (s, *o*-Xilil), 128.2 (s, *m*-Xilil), 127.6 (s, *p*-Xilil), 85.3(s, Cp), 28.4 (s, NH-CH₃), 19.1 ppm (s, CH₃ Xilil); IR (CH₂Cl₂): ν(CN) 2101 (mf), ν(CO) 1957 cm⁻¹ (mf).



[Fe(Cp)(CO)₂{C(NHMe)(NHXilil)}]ClO₄ (12):

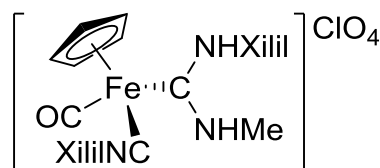
A través de una disolución del compuesto **9** (0.10 g, 0.25 mmol) en CH₂Cl₂ (12 mL) se borbotea NH₂CH₃ durante 15 min y la mezcla resultante se agita durante 24 h. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con diclorometano (10 mL), y la disolución resultante se filtra y se concentra hasta unos 2 mL y con la adición de hexano (5 mL) se obtiene un precipitado amarillo, el cual se lava con hexano (3 x 5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 103 mg (96 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 7.89 (s, 1H, NH-Xilil), 7.22-7.07 (3H, *m,p*-Xilil), 6.19 (a, 1H, NH-CH₃), 5.23 (s, 5H, Cp), 3.00 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 3H, NCH₃), 2.08 ppm (s, 6H, CH₃ Xilil); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 211.2 (s, CO), 203.5 (s,



C_{carbeno} , 136.8 (s, *o*-Xilil), 133.6 (s, C_{ipso} Xilil), 130.2 (s, *p*-Xilil), 128.9 (s, *m*-Xilil), 87.2 (s, Cp), 36.5 (s, NCH_3), 18.2 ppm (s, CH_3 Xilil); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2052 (mf), 2002 cm^{-1} (mf).

[Fe(Cp)(CO)(CNXilil){C(NHMe)(NHXilil)}]ClO₄ (13a):

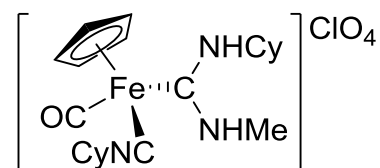
A través de una disolución del compuesto **10a** (0.10 g, 0.19 mmol) en CH_2Cl_2 (12 mL) se borbotea NH_2CH_3 durante 5 minutos y la mezcla resultante se agita durante 1h. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con diclorometano (10 mL),



y la disolución resultante se filtra y se concentra posteriormente hasta unos 2 mL y se precipita el compuesto con hexano (5 mL). El sólido resultante se lava con hexano (3 x 5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 99 mg (93 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 8.47 (s, 1H, *NH*-Xilil), 7.32-7.09 (6H, *m,p*-Xilil), 6.24 (c, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 1H, *NH*-Me), 5.17 (s, 5H, Cp), 3.15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 3H, NCH_3), 2.44 (s, 6H, CH_3 CNXilil), 2.23, 2.15 ppm (s, 6H, CH_3 Xilil); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 215.9 (s, CO), 209.7 (s, C_{carbeno}), 170.6 (s, CNXilil), 137.0, 136.8, 135.5, 134.9, 134.2 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 129.8, 129.7, 129.2, 128.6 (s, *m,p*-Xilil), 85.3 (s, Cp), 36.5 (s, NCH_3), 19.1 (s, CH_3 CNXilil), 18.5, 18.4 ppm (s, CH_3 Xilil); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN})$ 2131 (mf), $\nu(\text{CO})$ 1982 cm^{-1} (mf). Anal. Calcd para $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{ClFeN}_3\text{O}_5$: C, 55.42; H, 5.21; N, 7.76. Encontrado: C, 55.09; H, 5.30; N, 7.82.

[Fe(Cp)(CO)(CNCy){C(NHMe)(NHCy)}]ClO₄ (13b):

A través de una disolución del compuesto **10b** (0.10 g, 0.21 mmol) en CH_2Cl_2 (12 mL) se borbotea NH_2CH_3 durante 5 min y se agita la mezcla durante 10 horas. Tras eliminar el disolvente a vacío, el residuo se extrae con diclorometano (10 mL), y la

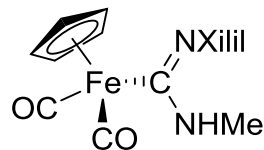


disolución resultante se filtra y se concentra posteriormente hasta unos 2 mL. La adición de hexano (5 mL) provoca la aparición de un precipitado amarillo que se lava con hexano (3 x 5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 86 mg (81 %). (A: 65%; B:

35%) ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ Isómero A: 7.07 (c, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 1H, *NH*-Me), 5.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ Hz, 1H, *NH*-Cy), 4.81 (s, 5H, Cp), 3.97 (1H, CH Cy), 3.78 (1H, CH Cy), 2.88 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 3H, NCH_3), 2.01-1.18 ppm (20H, CH_2); Isómero B: 6.77 (c, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 1H, *NH*-Me), 6.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 1H, *NH*-Cy), 4.80 (s, 5H, Cp), 3.92 (m, 1H, CH Cy), 3.53 (1H, CH Cy), 3.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 3H, NCH_3), 2.01-1.18 ppm (20H, CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ Isómero A: 217.1 (s, CO), 204.1 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 156.3 (s, CNCy), 84.3 (s, Cp), 59.6, 56.2 (s, CH Cy), 34.1, 32.8 (s, CH_2), 30.8 (s, NCH_3), 25.6, 25.1, 23.2 (s, CH_2); Isómero B: 217.3 (s, CO), 206.3 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 156.6 (s, CNCy), 84.6 (s, Cp), 56.1, 52.5 (s, CH Cy), 36.2 (s, NCH_3), 34.0, 32.7, 25.9, 25.3, 23.2 ppm (s, CH_2); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN})$ 2163 (mf), $\nu(\text{CO})$ 1975 cm^{-1} (mf).

[Fe(Cp)(CO) $_2$ {C(NHMe)(NXilil)}] (15):

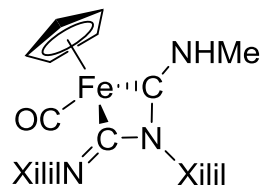
Una disolución del compuesto **12** (0.10 g, 0.23 mmol) en CH_2Cl_2 (12 mL) se trata con KOH (0.20 g, 3.56 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 5 minutos. A continuación se filtra la disolución, se lleva a sequedad el disolvente, y se redisuelve en 2 mL de tolueno,



obteniéndose un sólido de color ámbar tras añadir hexano (5 mL), que se seca a vacío. Rendimiento 73 mg (95 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 6.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, *m*-Xilil), 6.80 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 4.82 (s, 5H, Cp), 4.14 (a, 1H, *NH*-Me), 2.99 (a, 3H, NCH_3), 2.03 ppm (s, 6H, CH_3 Xilil); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 214.5 (s, CO), 171.2 (s, $\text{C}=\text{NXilil}$), 152.8 (s, C_{ipso} Xilil), 129.7 (s, *o*-Xilil), 128.0 (s, *m*-Xilil), 121.5 (s, *p*-Xilil), 85.9 (s, Cp), 33.0 (s, NCH_3), 19.1 ppm (s, CH_3 Xilil); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 2013 (mf), 1960 cm^{-1} (mf).

[Fe(Cp)(CO){C(NXilil)N(Xilil)C(NHMe)}] (16):

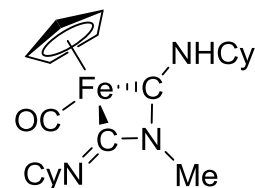
A una disolución del compuesto **13a** (0.10 g, 0.18 mmol) en CH_2Cl_2 (12 mL) se le añade un exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 30 min a temperatura ambiente. La disolución se filtra, se evapora el disolvente a sequedad y se obtiene un residuo amarillo que se extrae con hexano (3 x 5 mL). La



disolución resultante se filtra y evapora a vacío obteniéndose un sólido de color amarillo. Rendimiento 77 mg (95 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.24-6.93 (5H, *m,p*-Xilil), 6.79 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 6.14 (a, 1H, *NH*-Me), 4.31 (s, 5H, Cp), 3.11 (a, 3H, NCH_3), 2.32, 2.25, 2.19, 2.18 ppm (s, 12H, CH_3 Xilil); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 223.9 (s, CO), 213.5 (s, $\text{C}_{\text{carbena}}$), 176.9 (s, $\text{C}=\text{NXilil}$), 150.6, 137.7, 137.5, 134.0 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 129.3, 128.9, 128.7, 128.2, 127.4 (s, *m,p*-Xilil), 80.3 (s, Cp), 35.4 (s, NCH_3), 19.4, 19.3, 18.8, 18.5 ppm (s, CH_3 Xilil); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1920 cm^{-1} (mf); IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1919 cm^{-1} (mf). Anal. Calcd para $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{FeN}_3\text{O}$: C, 68.03; H, 6.17; N, 9.52. Encontrado: C, 67.78; H, 6.31; N, 9.56.

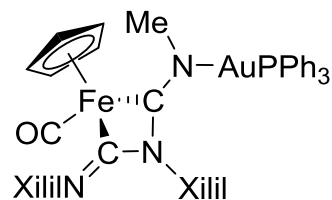
[Fe(Cp)(CO){C(NCy)N(Me)C(NHCy)}] (17):

A una disolución del compuesto **13b** (0.10 g, 0.20 mmol) en CH_2Cl_2 (12 mL) se le añade exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 30 min. A continuación se filtra la disolución y se lleva el disolvente a sequedad. El residuo se extrae con hexano (3 x 5 mL), y al concentrar esta disolución se obtienen cristales amarillos. Rendimiento 86 mg (89 %). ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 6.00 (a, 1H, *NH*-Cy), 4.49 (s, 5H, Cp), 3.21 (a, 2H, CH Cy), 2.74 (s, 3H, NCH_3), 1.86-1.21 ppm (20H, CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 223.3 (s, CO), 80.0 (s, Cp), 60.3 (s, CH Cy), 35.0, 34.9, 25.8, 25.5, 25.3 (s, CH_2), 24.4 ppm (s; NCH_3); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1910 cm^{-1} (mf); IR (THF): $\nu(\text{CO})$ 1914 cm^{-1} (mf).



[Fe(Cp)(CO){C(NXilil)N(Xilil)C(N(Me)(AuPPh3))}] (24):

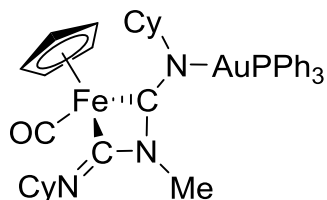
A una disolución del complejo **16** (0.10 g, 0.18 mmol) y $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (90 mg, 0.18 mmol) en CH_2Cl_2 (12 mL) se le añade un exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 30 min a temperatura ambiente. La disolución se filtra y el disolvente se evapora a sequedad para obtener un residuo amarillo. Por difusión lenta, de una disolución de dicho residuo en CH_2Cl_2 , en una mezcla de



tolueno/hexano se obtienen cristales de color ámbar. Rendimiento 207 mg (93 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.61-7.44 (10H, Ph), 7.28-7.20 (5H, Ph), 6.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, *m*-Xilil), 6.72 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 6.52 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, *m*-Xilil), 6.34 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, *p*-Xilil), 4.26 (s, 5H, Cp), 3.46 (s, 3H, NCH_3), 2.34, 2.25, 2.20, 2.16 ppm (s, 12H, CH_3 Xilil); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 224.9 (s, CO), 208.2 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 179.5 (s, $\text{C}=\text{NXilil}$), 151.9, 134.8, 134.6, 132.3 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 134.8-127.1 (Xilil y Ph), 120.9 (s, *p*-Ph), 80.5 (s, Cp), 46.3 (s, NCH_3), 19.7, 19.5, 19.4, 19.1 ppm (s, CH_3 Xilil); ^{31}P NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 30.4 ppm (s; PPh_3); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1896 cm^{-1} (mf). Anal. Calcd para $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{AuFeN}_3\text{OP}$: C, 56.96; H, 4.44; N, 4.74. Encontrado: C, 57.33; H, 5.15; N, 4.62.

[Fe(Cp)(CO){C(NCy)N(Me)C(N(Cy)(AuPPh₃))}] (25):

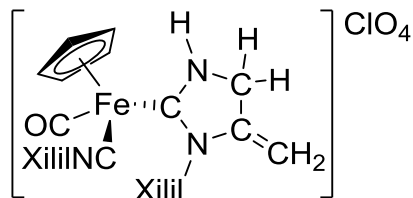
A una disolución del compuesto **17** (0.10 g, 0.20 mmol) y $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ (0.13 g, 0.20 mmol) en CH_2Cl_2 (12 mL) se le añade exceso de KOH (0.20 g, 3.56 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 1 h. A continuación se filtra la disolución, se lleva el disolvente a sequedad y el residuo se



redisuelve en tolueno (2 mL). A esta disolución se añaden 5 mL de hexano precipitando un sólido amarillo. Rendimiento 0.198 g (92 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.62-7.46 (15H, Ph), 4.50 (s, 5H, Cp), 3.32 (s, 3H, NCH_3), 2.23-1.02 ppm (20H, CH_2 Cy); ^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , -90°C): δ 7.76-7.34 (15H, Ph), 4.45 (s, 5H, Cp), 4.05 (a, 1H, CH Cy), 3.24 (s, 3H, NCH_3), 2.85 (a, 1H, CH Cy), 2.13-1.00 ppm (20H, CH_2 Cy); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 224.8 (s, CO), 134.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, *o*-Ph), 132.5 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.4$ Hz, *p*-Ph), 129.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.6$ Hz, *m*-Ph), 129.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60.3$ Hz, C_{ipso} Ph), 81.2 (s, Cp), 28.7 (s, NCH_3), 26.8, 26.6, 26.5 ppm (s, CH_2); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , -90°C): δ 224.3 (s, CO), 200.8 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 175.4 (s, $\text{C}=\text{NCy}$), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.3$ Hz, *o*-Ph), 131.9 (s, *p*-Ph), 129.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 11.5$ Hz, *m*-Ph), 128.4 (d, $^1J_{\text{CP}} = 60.8$ Hz, C_{ipso} Ph), 80.8 (s, Cp), 67.2, 63.0 (s, CH Cy), 38.8, 38.6 (s, CH_2), 35.5 (a, NCH_2), 28.3 (s, NCH_3), 25.8 ppm (s, CH_2); ^{31}P NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 30.7 ppm (s; PPh_3); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1889 cm^{-1} (mf).

$$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Xilil})\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{NH}\}]\text{ClO}_4 \text{ (26):}$$

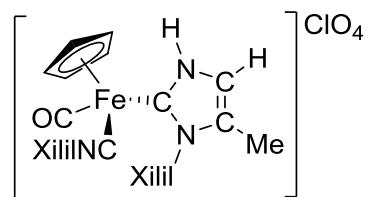
Sobre una suspensión del compuesto **10a** (50 mg, 0.10 mmol) en THF (10 mL) se adicionan 0.033 mL de propargilamina ($d = 0.806 \text{ g/mL}$, 0.5 mmol) y se calienta a reflujo durante 1 hora. A continuación se concentra hasta unos 2 mL y se precipita con hexano (5 mL) dando un sólido amarillo, que se lava



con hexano (2 x 3 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 49 mg (89 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 8.86 (s, 1H, NH), 7.26-7.09 (6H, *m,p*-Xilil), 5.05 (s, 5H, Cp), 4.76 (dtd, $^2J_{\text{HH}} = 19.0$, $^4J_{\text{HH}} = 3.0$, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, N-CH₂), 4.63 (dtd, $^2J_{\text{HH}} = 19.0$, $^4J_{\text{HH}} = 3.0$, $^3J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, N-CH₂), 4.28 (c, $^4J_{\text{HH}} = ^2J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 1H, C=CH₂), 3.74-3.72 (m, 1H, C=CH₂), 2.38 (s, 6H, CH₃ CNXilil), 2.12, 2.06 ppm (s, 6H, CH₃ Xilil); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 215.5 (s, CO), 213.8 (s, C_{carbeno}), 145.0, 138.4, 137.7, 135.97, 135.6 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 130.8, 129.71, 129.6, 129.3, 128.5 (s, *m,p*-Xilil), 120.9 (s, C=CH₂), 85.4 (s, Cp), 85.1 (s, C=CH₂), 52.1 (s, NCH₂), 19.1 (s, CH₃ CNXilil), 18.1 ppm (s, CH₃ Xilil); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN})$ 2137 (mf), $\nu(\text{CO})$ 1992 cm^{-1} (mf).

$$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Xilil})\text{C}(\text{Me})=\text{CHNH}\}]\text{ClO}_4 \text{ (27):}$$

Sobre una suspensión del compuesto **10a** (50 mg, 0.10 mmol) en THF (10 mL) se adiciona propargilamina (0.260 mL, $d = 0.806 \text{ g/mL}$, 4.00 mmol). La mezcla resultante se calienta a la temperatura de reflujo durante 4 h. El disolvente se evapora a sequedad para eliminar el exceso de amina, y el residuo

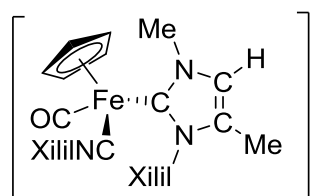


obtenido se redissuelve en THF (3 mL) y se precipita con hexano (8 mL), obteniéndose un sólido naranja. Mediante difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en THF se obtuvieron cristales adecuados para su análisis difractométrico. Rendimiento 45 mg (82 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 11.49 (s, 1H, NH), 7.35-7.07 (7H, *m,p*-Xilil y =CH), 5.02 (s, 5H, Cp), 2.32 (s, 6H, CH₃ CNXilil), 1.95, 1.85 (s, 6H, CH₃ Xilil), 1.82 ppm (d, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 3H, =CCH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 215.0 (s, CO), 171.4 (s, C_{carbeno}), 137.3, 136.8, 136.6, 135.5,

135.4 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 132.9 (s, =C-CH₃), 130.5, 129.4, 129.3 129.0, 128.4 (s, *m,p*-Xilil), 120.7 (s, =CH), 85.1 (s, Cp), 19.1 (s, CH₃ CNXilil), 18.2, 18.1 (s, CH₃ Xilil), 10.4 ppm (s, =C-CH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CN) 2137 (mf), ν(CO) 1988 cm⁻¹ (mf). Anal. Calcd para C₂₇H₂₈ClFeN₃O₅: C, 57.31; H, 4.99; N, 7.43. Encontrado: C, 57.16; H, 4.91; N, 7.31.

[Fe(Cp)(CO)(CNXilil){CN(Xilil)C(Me)=CHNMe}]I (28):

Una disolución del complejo **27** (50 mg, 0.09 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se trata con exceso de KOH (0.10 g, 1.78 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 45 min a temperatura ambiente. A continuación se filtra la disolución y se adiciona CH₃I (0.01 mL, d = 2.28 g/mL, 0.18 mmol). La disolución se agita durante 5 min y después se

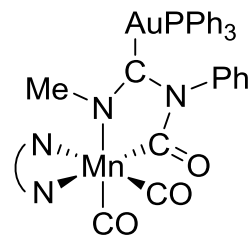


evapora el disolvente a vacío. El residuo se disuelve en THF (5 mL) y se obtiene un sólido amarillo por precipitación con hexano (10 mL). Rendimiento 43 mg (81 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 7.46-7.13 (7H, *m,p*-Xilil y =CH), 4.98 (s, 5H, Cp), 4.04 (s, 3H, NMe), 2.29 (s, 6H, CH₃ CNXilil), 1.93, 1.89 (s, 6H, CH₃ Xilil), 1.81 ppm (s, 3H, =CCH₃); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 215.5 (s, CO), 171.7 (s, C_{carbeno}), 171.5 (s, CNXilil), 137.5, 137.3, 136.8, 135.1 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 132.5 (s, =C-CH₃), 129.8, 129.0, 128.9, 128.5, 128.1 (s, *m,p*-Xilil), 126.3 (s, =CH), 85.7 (s, Cp), 41.4 (s, NCH₃), 18.7 (s, CH₃ CNXilil), 17.9, 17.6 (s, CH₃ Xilil), 9.6 ppm (s, =C-CH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CN) 2131 (mf), ν(CO) 1990 cm⁻¹ (mf). Anal. Calcd para C₂₈H₃₀IFeN₃O: C, 55.38; H, 4.98; N, 6.92. Encontrado: C, 55.57; H, 4.97; N, 7.02.

3.3.2. Complejos carbeno metala-N-heterocíclicos de cuatro y cinco eslabones

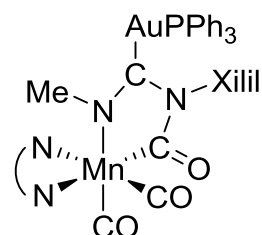
cis-[Mn{C(O)NPhC(AuPPh₃)NMe}(CO)₂(bipy)] (29a):

Una disolución de los complejos **6a** (0.10 g, 0.20 mmol) y [AuCl(PPh₃)] (0.10 g, 0.20 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se trata con KOH (0.20 g, 3.56 mmol) mediante agitación vigorosa durante 20 min. A continuación se filtra la disolución y se evapora el disolvente a vacío. El residuo negro resultante se lava sucesivamente con dietil éter (2 x 5 mL) y hexano (5 mL) para obtener un sólido negro, que se purifica por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en diclorometano. Rendimiento 110 mg (65 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.31 (a, 2H, H_A bipy), 8.10 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H_D bipy), 7.85 (m, 2H, H_C bipy), 7.5-7.2 (22H, H_B bipy y Ph), 2.67 ppm (s, 3H, NCH₃); ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, -40°C): δ 9.46 (d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 1H, H_A bipy), 8.96 (d, ³J_{HH} = 4.1 Hz, 1H, H_A bipy), 8.13 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H_D bipy), 8.08 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H_D bipy), 7.9-7.8 (m, 2H, H_C bipy), 7.5-6.8 (22H, Ph y H_B bipy), 2.68 ppm (s, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 156.1 (s, C₁ bipy), 153.8 (s, C₅ bipy), 143.9 (s, C_{ipso} Ph), 136.2 (s, C₃ bipy), 134.5-125.1 (Ph), 123.9 (s, C₄ bipy), 120.6 (s, C₂ bipy), 43.6 ppm (s, NCH₃); las señales del carbeno y los carbonilos no fueron detectadas debido a la baja solubilidad del compuesto; ³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): 40.3 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1897 (mf), 1822 cm⁻¹ (f); IR (KBr): ν(C=O) 1582 cm⁻¹ (m); Anal. Calcd para C₃₉H₃₁AuMnN₄O₃P: C, 52.81; H, 3.53; N, 6.32. Encontrado: C, 52.66; H, 3.68; N, 6.07.



cis-[Mn{C(O)NXililC(AuPPh₃)NMe}(CO)₂(bipy)] (29b):

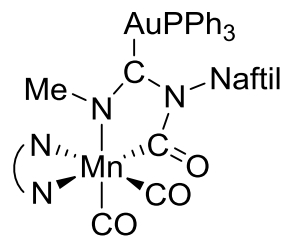
La formación de este compuesto se lleva a cabo de manera similar a la del compuesto **29a** a partir del complejo **6b** (0.10 g, 0.18 mmol), [AuCl(PPh₃)] (90 mg, 0.18 mmol) y KOH (0,20 g, 3.56 mmol). Rendimiento 150 mg (89 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.48 (d, ³J_{HH} = 5.2 Hz, 1H, H_A bipy), 9.19 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 1H, H_A bipy), 8.05 (dd, ³J_{HH} = 13.9, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H, H_D bipy), 7.80 (dt, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, H_C



bipy), 7.53-6.90 (20H, H_B bipy, Xilil y Ph), 2.63 (s, 3H, NCH₃), 2.24, 2.17 ppm (s, 6H, CH₃ Xilil); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 248.2 (s, NCO), 228.7 (s, CO), 225.8 (s, CO), 156.6 (s, C₁ bipy), 156.0 (s, C₁ bipy), 154.2 (s, C₅ bipy), 153.7 (s, C₅ bipy), 143.7 (s, C_{ipso} Ph), 136.4 (s, C₃ bipy), 134.9 (s, C₃ bipy), 139.1 (s, C_{ipso} Xilil), 138.1 (s, C_{ipso} Ph), 134.6-127.0 (Ph y Xilil), 125.1 (s, C₄ bipy), 124.7 (s, C₄ bipy), 121.8 (s, C₂ bipy), 121.2 (s, C₂ bipy), 43.2 (s, NCH₃), 19.8, 19.6 ppm (s, CH₃ Xilil). La señal del átomo de carbono carbeno no se observa; ³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): 40.7 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1896 (mf), 1825 cm⁻¹ (f).

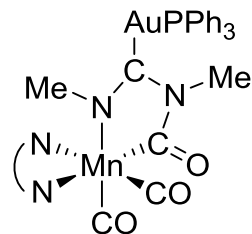
cis-[Mn{C(O)NNaftilC(AuPPh₃)NMe}(CO)₂(bipy)] (29c):

El procedimiento es similar a la del complejo **29a** con una disolución del complejo **6c** (0.10 g, 0.12 mmol), [AuCl(PPh₃)] (60 mg, 0.12 mmol) y KOH (0.20 g, 3.56 mmol). Rendimiento 100 mg (85 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.30-9.27 (2H, H_A bipy), 8.06 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H_D bipy), 7.84-6.96 (26H, Ph, Naftil, H_C bipy y H_B bipy), 2.70 ppm (s, 3H, NCH₃); ³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): 40.9 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1897 (mf), 1823 cm⁻¹ (f).



cis-[Mn{C(O)NMeC(AuPPh₃)NMe}(CO)₂(bipy)] (29d):

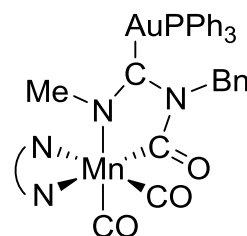
La síntesis de este compuesto se lleva a cabo de manera similar a la del complejo **29a** con una disolución del complejo **6d** (0.10 g, 0.19 mmol), [AuCl(PPh₃)] (0.10 g, 0.20 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) y KOH (0.20 g, 3.56 mmol); en este caso el tiempo de reacción es de 1 h. Rendimiento 140 mg (88 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.44 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, H_A bipy), 8.80 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, H_A bipy), 8.03 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, H_D), 7.99 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, H_D), 7.81 (td, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H_C), 7.73 (td, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H_C), 7.55-7.40 (15H, Ph), 7.32 (dd, ³J_{HH} = 8.1, 5.0 Hz, 1H, H_B bipy), 7.25 (dd, ³J_{HH} = 8.1, 5.0 Hz, 1H, H_B bipy), 3.39 (s, 3H, NCH₃), 2.68 ppm (s, 3H, Mn-NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C):



δ 262.5 (s, NCO), 156.4 (s, C₁ bipy), 155.9 (s, C₁ bipy), 154.0 (s, C₅ bipy), 153.0 (s, C₅ bipy), 136.1 (s, C₃ bipy), 134.8-129.8 (C₃ bipy y Ph), 125.4 (s, C₄ bipy), 124.7 (s, C₄ bipy), 121.7 (s, C₂ bipy), 120.9 (s, C₂ bipy), 43.5 (s, Mn-NCH₃), 31.9 ppm (s, NCH₃); las señales del carbeno y los carbonilos no fueron detectadas debido a la baja solubilidad del compuesto; ³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): 41.0 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν (CO) 1894 (mf), 1819 cm⁻¹ (f). MS (ESI): m/z : 825.11 [$M+H$]⁺.

***cis*-[Mn{C(O)NBnC(AuPPh₃)NMe}(CO)₂(bipy)] (29e):**

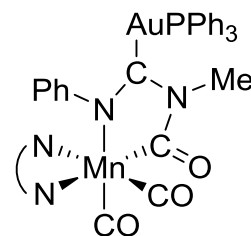
La formación de este compuesto se lleva a cabo de una manera similar a la del compuesto **29a** partiendo del complejo **6e** (0.10 g, 0.18 mmol), [AuCl(PPh₃)] (90 mg, 0.18 mmol) y KOH (0.20 g, 3.56 mmol). Rendimiento 80 mg (51 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.46 (d, ³ $J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.78 (d, ³ $J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.29-7.96 (m, 2H, H_D bipy), 7.79 (m, 2H, H_C bipy), 7.59-7.08 (22H, H_B bipy y Ph), 5.22 (d, ² $J_{\text{H,H}} = 15.5$



Hz, 1H, CH₂), 5.07 (d, ² $J_{\text{H,H}} = 15.5$ Hz, 1H, CH₂), 2.69 ppm (s, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 262.5 (s, NCO), 228.8 (s, CO), 154.1 (s, C₁ bipy), 153.2 (s, C₁ bipy), 143.1 (s, C_{ipso} Ph), 136.2 (s, C₅ bipy), 134.8 (s, C₅ bipy), 134.7-126.3 (Ph), 125.7 (s, C₄ bipy), 124.7 (s, C₄ bipy), 121.7 (s, C₂ bipy), 121.0 (s, C₂ bipy), 46.5 (s, CH₂), 43.9 ppm (s, NCH₃); la señal de uno de los carbonilos no fue detectada debido a la baja solubilidad del compuesto; ³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): 40.5 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν (CO) 1895 (mf), 1820 cm⁻¹ (f).

***cis*-[Mn{C(O)NMeC(AuPPh₃)NPh}(CO)₂(bipy)] (30a):**

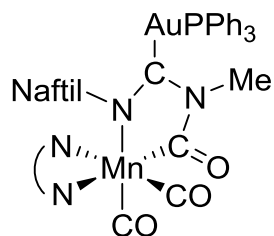
Una disolución del compuesto (0.17 g, 0.19 mmol) **29a** en THF (10 mL) se calienta a la temperatura de reflujo del disolvente durante 20 min y posteriormente se evapora a vacío. Mediante el lavado con dietil éter (2 x 5 mL) y hexano (5 mL) se obtiene un sólido negro. Rendimiento 144 mg (86 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.00 (d, ³ $J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.83 (d, ³ $J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, H_A bipy), 7.85-7.76 (2H, H_D y H_C bipy), 7.5-6.9 (21H, Ph,



H_D, H_C y H_B bipy), 6.68 (t, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, *p*-NPh), 6.54 (a, 1H, *o*-NPh), 5.50 (a, 1H, *o*-NPh), 3.42 ppm (s, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 250.5 (s, NCO), 227.7 (s, CO), 226.0 (s, CO), 208.0 (s, C-Au), 155.6 (s, C₁ bipy), 155.3 (s, C₁ bipy), 153.5 (s, C₅ bipy), 152.1 (s, C₅ bipy), 150.8 (s, C_{ipso} Ph), 149.1 (s, Ph), 136.8 (s, C₃ bipy), 135.8 (s, C₃ bipy), 134.1-124.8 (Ph), 123.8 (s, C₄ bipy), 122.9 (s, C₄ bipy), 120.6 (s, C₂ bipy), 120.2 (s, C₂ bipy), 31.7 ppm (s, NCH₃); ³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): 39.8 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1896 (mf), 1821 cm⁻¹ (f); IR (KBr): ν(C=O) 1581 cm⁻¹ (m). Anal. Calcd para C₃₉H₃₁AuMnN₄O₃P: C, 52.81; H, 3.53; N, 6.32. Encontrado: C, 53.12; H, 3.62; N, 6.16.

***cis*-[Mn{C(O)NMeC(AuPPh₃)NNaftil}(CO)₂(bipy)] (30c):**

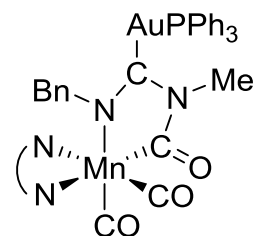
Para obtener este complejo se procede de igual manera que para el compuesto **30a**, con una disolución del compuesto **29c** (0.10 g, 0.12 mmol) en THF (10 mL). Rendimiento 95 mg (81 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 8.68 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, H_A bipy), 8.45 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, H_A bipy), 8.10 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2H, H_D bipy), 7.87-7.07 (26H, Naftil, Ph, H_C y H_B bipy), 3.50 ppm (s, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5



MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 155.7 (s, C₁ bipy), 153.1 (s, C₅ bipy), 136.8 (s, C₃ bipy), 135.7-125.1 (Ph), 124.7 (s, C₄ bipy), 120.9 (s, C₂ bipy), 43.1 ppm (s, NCH₃); las señales del carbeno y los carbonilos no fueron detectadas debido a la baja solubilidad del compuesto; ³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): 40.30 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1897 (mf), 1823 cm⁻¹ (f).

***cis*-[Mn{C(O)NMeC(AuPPh₃)NBn}(CO)₂(bipy)] (30e):**

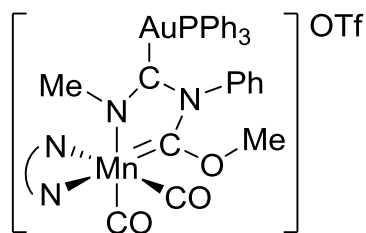
Una disolución del compuesto **29e** (0.10 g, 0.184 mmol) en THF (10 mL) se calienta a la temperatura de reflujo durante 1h 30 min. Finalizada la reacción, se evapora a vacío y se lava con hexano (2 x 5 mL) obteniéndose un sólido negro, que se purifica por precipitación mediante difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH₂Cl₂. Rendimiento 140 mg (87 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.12 (d, ³J_{HH}



= 4.8 Hz, 1H, H_A bipy), 7.65 (d, ³J_{HH} = 4.8 Hz, 1H, H_A bipy), 6.97 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, *p*-Bn), 7.56-7.09 (21H, H_D bipy, Ph y Bn), 6.78 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H_B bipy), 6.44 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H_B bipy), 4.77 (d, ²J_{HH} = 15.2 Hz, 1H, CH₂), 4.46 (d, ²J_{HH} = 15.2 Hz, 1H, CH₂), 3.51 ppm (s, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 249.5 (s, NCO), 156.4 (s, C₁ bipy), 155.9 (s, C₁ bipy), 153.7 (s, C₅ bipy), 152.8 (s, C₅ bipy), 141.9 (s, C_{ipso} Ph), 134.1-124.8 (C₃ bipy y Ph), 126.2 (s, C₄ bipy), 125.4 (s, C₄ bipy), 125.3 (s, C₂ bipy), 121.1 (s, C₂ bipy), 60.7 (s, CH₂), 32.1 ppm (s, NCH₃); las señales de los carbonilos y del carbeno no fueron detectadas debido a la baja solubilidad del compuesto; ³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): 40.6 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1895 (mf), 1820 cm⁻¹ (f).

***cis*-[Mn{C(OMe)NPhC(AuPPh₃)NMe}(CO)₂(bipy)]OTf (31a):**

A una disolución de **29a** (0.10 g, 0.11 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añade CH₃SO₃CF₃ (12 μL, d = 1.50 g/mL, 0.11 mmol). La mezcla se agita durante 5 min produciéndose un cambio de color en la disolución de negro a rojo. La disolución se evapora a sequedad y el residuo resultante se lava con dietil éter (3 x 3 mL) y hexano (3 x 2 mL). El compuesto se aísla



en forma de cristales rojos sensibles al aire por difusión lenta de dietil éter y hexano en una disolución del compuesto en CH₂Cl₂ a 273 K. Rendimiento 64 mg (54 %). ¹H NMR (300 MHz, acetona-d₆, 25°C): δ 9.44 (d, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 1H, H_A bipy), 8.70 (m, 3H, H_A y H_D bipy), 8.28 (m, 2H, H_C bipy), 7.84 (t, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, H_B bipy), 7.78 (t, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, H_B bipy), 7.65-7.03 (20H, Ph), 4.42 (s, 3H, OCH₃), 2.73 ppm (s, 3H,

NCH₃); ¹³C{¹H} MRN (75.5 MHz, acetona-d₆, 25°C): δ 278.2 (s, NCOMe), 226.1 (s, CO), 220.4 (s, CO), 213.1 (d, ²J_{CP} = 21.0 Hz, C-Au), 156.3 (s, C₁ bipy), 156.1 (s, C₁ bipy), 154.5 (s, C₅ bipy), 153.9 (s, C₅ bipy), 142.6 (s, C_{ipso} Ph), 139.9 (s, C₃ bipy), 139.3 (s, C₃ bipy), 134.7-123.1 (Ph y bipy), 64.3 (s, OCH₃), 43.1 ppm (s, NCH₃); ³¹P{¹H} NMR (121.4 MHz, acetona-d₆, 25°C): 39.8 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν CO) 1946 (mf), 1876 cm⁻¹ (f).

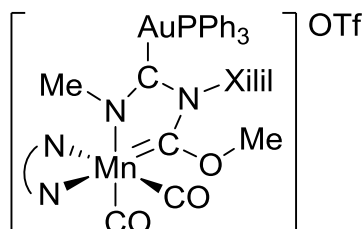
***cis*-[Mn{C(OMe)NXililC(AuPPh₃)NMe}(CO)₂(bipy)]OTf (31b):**

La formación de este compuesto se lleva

a cabo de una manera similar a la del compuesto **31a** empleando **29b** (0.10 g, 0.11 mmol) y CH₃SO₃CF₃ (12 μL, d = 1.50 g/mL, 0.11 mmol).

Rendimiento 70 mg (63 %). ¹H NMR (300 MHz, acetona-d₆, 25°C): δ 9.42 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, H_A bipy), 8.77 (t, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, H_A bipy), 8.71 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H_D bipy), 8.30 (d,

³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H_D bipy), 8.26 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H_C bipy), 7.82 (t, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 1H, H_B bipy), 7.72 (t, ³J_{HH} = 6.0 Hz, 1H, H_B bipy), 7.68-7.06 (18H, Xilil y Ph), 4.43 (s, 3H, OCH₃), 2.72 (s, 3H, NCH₃), 2.31 (s, 3H, CH₃ Xilil), 2.20 ppm (s, 3H, CH₃ Xilil); ³¹P{¹H} MRN (121.4 MHz, acetona-d₆, 25°C): 39.8 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1944 (mf), 1875 cm⁻¹ (f).

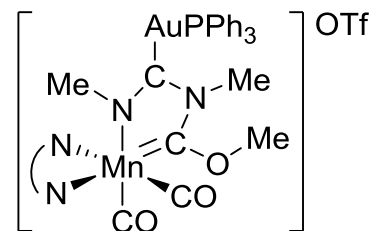


***cis*-[Mn{C(OMe)NMeC(AuPPh₃)NMe}(CO)₂(bipy)]OTf (31d):**

El procedimiento es análogo a la síntesis del complejo **31a** empleando **29d** (0.10 g, 0.12 mmol) y CH₃SO₃CF₃ (13 μL, d = 1.50 g/mL,

0.12 mmol). Rendimiento 70 mg (58 %). ¹H NMR (400 MHz, CH₂Cl₂, 25°C): δ 9.36 (d, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 1H, H_A bipy), 8.41 (a, 2H, H_A y H_D bipy), 8.26 (d, ³J_{HH} = 4.3 Hz, 1H, H_D bipy), 8.15 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H_C bipy), 7.80-7.50 (15H,

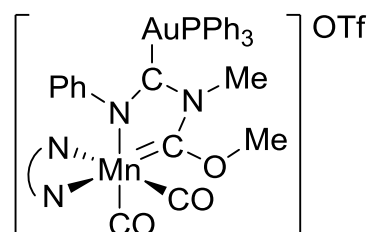
Ph), 7.38 (m, 2H, H_B bipy), 4.58 (s, 3H, OCH₃), 3.85 (s, 3H, NCH₃), 2.77 ppm (s, 3H, Mn-NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, acetona-d₆, 25°C): δ 277.4 (s, NCOMe), 226.4



(s, CO), 221.9 (s, CO), 211.2 (d, $^2J_{CP} = 226.3$ Hz, C-Au), 157.4 (s, C₁ bipy), 156.8 (s, C₁ bipy), 154.5 (s, C₅ bipy), 154.0 (s, C₅ bipy), 150.1 (s, C_{ipso} Ph), 139.3 (s, C₃ bipy), 139.2 (s, C₃ bipy), 135.9-121.4 (Ph y bipy), 64.3 (s, OCH₃), 43.6 (s, Mn-NCH₃), 36.8 ppm (s, NCH₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162.1 MHz, acetona-d₆, 25°C): 40.1 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 1944 (mf), 1872 cm⁻¹ (f). MS (ESI): m/z : 839.13 [M-CF₃SO₃]⁺.

cis-[Mn{C(OMe)NMeC(AuPPh₃)NPh}(CO)₂(bipy)]OTf (32a):

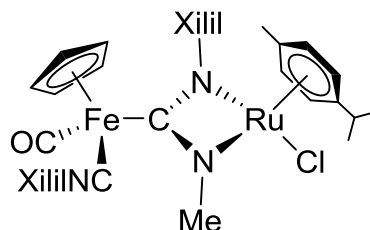
El procedimiento de síntesis es similar al del compuesto **31a** utilizando **30a** (0.10 g, 0.11 mmol) y CH₃SO₃CF₃ (μL, d = 1.50 g/mL, 0.11 mmol). Rendimiento 58 mg (47 %). ^1H NMR (300 MHz, acetona-d₆, 25°C): δ 8.99 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.51 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 1H, H_D bipy), 8.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 1H, H_C bipy), 8.09 (d, $^3J_{\text{HH}}$



= 7.9 Hz, 1H, H_D bipy), 7.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H_C bipy), 7.7- 7.2 (17H, Ph y H_B bipy), 7.03 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, *p*-NPh), 6.90 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 1H, *m*-NPh), 6.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 1H, *o*-NPh), 6.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, *m*-NPh), 5.64 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H, *o*-NPh), 4.60 (s, 3H, OCH₃), 3.86 ppm (s, 3H, NCH₃); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, acetona-d₆, 25°C): δ 277.7 (s, NCOMe), 226.5 (s, CO), 219.4 (s, CO), 213.4 (d, $^2J_{CP} = 34.0$ Hz, C-Au), 155.3 (s, C₁ bipy), 155.1 (s, C₁ bipy), 153.9 (s, C₅ bipy), 153.4 (s, C₅ bipy), 147.7 (s, C_{ipso} Ph), 139.2 (s, C₃ bipy), 137.7 (s, C₃ bipy), 134.7 - 122.9 (Ph y bipy), 63.9 (s, OCH₃), 36.7 ppm (s, NCH₃); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.4 MHz, acetona-d₆, 25°C): 39.0 ppm (s, PPh₃); IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 1946 (mf), 1876 cm⁻¹ (f).

[Fe(Cp)(CO)(CNXilil){CN(Xilil)Ru{Cl(*p*-cym)}NMe}] (33):

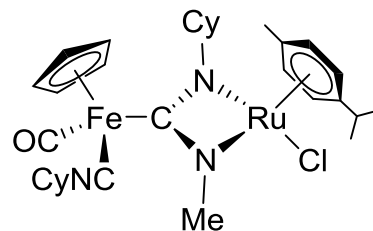
A una disolución del compuesto **16** (0.10 g, 0.23 mmol) en THF (12 mL) se le añade [Ru(*p*-cym)Cl₂]₂ (69 mg, 0.11 mmol) y LiN(SiMe₃)₂ (0.227 mL, 1M en hexano) y la mezcla resultante se agita durante 1 h a temperatura ambiente, obteniéndose una disolución naranja. El disolvente se evapora a sequedad y el residuo se extrae con hexano (3 x



5 mL). La disolución se filtra y el disolvente se evapora a vacío para obtener un sólido naranja. El complejo se obtiene como mezcla de dos diastereoisómeros (A y B), probablemente debido a la presencia de dos centros estereogénicos (Fe y Ru), en una relación 1:1. Rendimiento 145 mg (90 %). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25°C): Isómero A: 7.05 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, *m*-Xilil), 6.80-6.70 (3H, *m,p*-Xilil), 6.59 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, *p*-Xilil), 6.43 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, *m*-Xilil), 4.81 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, *p*-cym), 4.71-4.68 (2H, *p*-cym), 4.66 (s, 5H, Cp), 4.41 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, *p*-cym), 3.47 (s, 3H, NCH₃), 2.66 (s, 3H, CH₃ Xilil), 2.60 (hp, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, CH ^{*i*}Pr), 2.37 (s, 3H, CH₃ Xilil), 1.98 (s, 6H, CH₃ CNXilil), 1.63 (s, 3H, CH₃ *p*-cym), 1.13 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃ ^{*i*}Pr), 1.11 ppm (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃ ^{*i*}Pr); Isómero B: 7.30-7.25 (3H, *m,p*-Xilil), 6.82-6.70 (3H, *m,p*-Xilil), 4.87 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 1H; *p*-cym), 4.76-4.72 (2H, *p*-cym), 4.62 (s, 5H, Cp), 4.53 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1H, *p*-cym), 3.41 (s, 3H, NCH₃), 2.70 (s, 3H, CH₃ Xilil), 2.63 (hp, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, CH ^{*i*}Pr), 2.50 (s, 3H, CH₃ Xilil), 2.21 (s, 6H, CH₃ CNXilil), 1.72 (s, 3H, CH₃ *p*-cym), 1.14 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃ ^{*i*}Pr), 1.12 ppm (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃ ^{*i*}Pr); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): Isómero A: 219.0 (s, C_{carbeno}), 205.5 (s, CO), 178.6 (s, CNXilil), 150.9, 135.9, 135.4, 133.8, 130.0 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 128.3, 127.7, 137.3, 126.4, 123.1 (s, *m,p*-Xilil), 100.7, 93.8 (s, C_{ipso} *p*-cym), 86.5 (s, Cp), 80.4, 79.2 (s, *p*-cym), 41.5 (s, NCH₃), 31.3 (s, CH ^{*i*}Pr), 23.5, 22.4 (s, CH₃ Xilil), 21.1, 21.0 (s, CH₃ ^{*i*}Pr), 18.6 (s, CH₃ CNXilil), 17.7 ppm (s, CH₃ *p*-cym); Isómero B: 217.9 (s, C_{carbeno}), 208.2 (s, CO), 181.2 (s, CNXilil), 150.6, 136.5, 135.9, 134.4, 130.2 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 130.0-123.0, (s, *m,p*-Xilil), 100.5, 93.3 (s, C_{ipso} *p*-cym), 85.9 (s, Cp), 80.4, 79.9, 79.6, 79.4 (s, *p*-cym), 41.6 (s, NCH₃), 31.4 (s, CH ^{*i*}Pr), 23.4, 22.5 (s, CH₃ Xilil), 21.2, 20.7 (s, CH₃ ^{*i*}Pr), 18.8 (s, CH₃ CNXilil), 18.0 ppm (s, CH₃ *p*-cym); IR (CH₂Cl₂): ν(CN) 2102 (mf), ν(CO) 1950 cm⁻¹ (mf); IR (THF): ν(CN) 2097 (mf), ν(CO) 1953 cm⁻¹ (mf). Anal. Calcd para C₃₅H₄₀ClFeN₃ORu: C, 59.12; H, 5.67; N, 5.91. Encontrado: C, 58.51; H, 5.97; N, 5.87.

$$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNCy})\{\text{CN}(\text{Cy})\text{Ru}\{\text{Cl}(p\text{-cym})\}\text{NMe}\}] \text{ (34):}$$

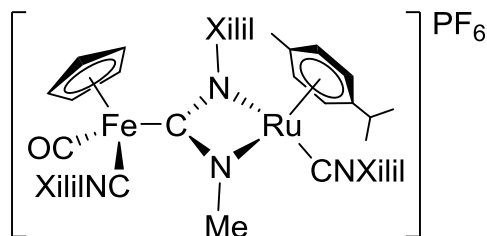
El procedimiento experimental es similar al del compuesto **33** empleando **17** (0.10 g, 0.25 mmol), $[\text{Ru}(p\text{-cym})\text{Cl}_2]_2$ (77 mg, 0.13 mmol) y $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.252 mL, 1M en hexano). El complejo también se obtiene como mezcla de dos diastereoisómeros (A y B) en una relación aproximadamente 1:1. Rendimiento 0.141 g (84%). ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6 , 25°C):



Isómero A: 5.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1H, *p*-cym), 5.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 1H, *p*-cym), 5.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 1H, *p*-cym), 4.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1H, *p*-cym), 4.60 (s, 5H, Cp), 3.77-3.74 (1H, CH Cy), 3.20-3.17 (1H, CH Cy), 3.11 (s, 3H, NMe), 2.69 (hp, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1H, CH ^iPr), 2.10 (s, 3H, CH_3 *p*-cym), 1.94-1.34 (20H, CH_2), 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3 ^iPr), 1.16 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3 ^iPr); Isómero B: 5.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1H, *p*-cym), 5.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 1H, *p*-cym), 5.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 1H, *p*-cym), 4.66 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 1H, *p*-cym), 4.61 (s, 5H, Cp), 3.77-3.74 (1H, CH Cy), 3.20-3.17 (1H, CH Cy), 3.08 (s, 3H, NMe), 2.69 (hp, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 1H, CH ^iPr), 2.10 (s, 3H, CH_3 *p*-cym), 1.94-1.34 (20H, CH_2), 1.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3 ^iPr), 1.16 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3H, CH_3 ^iPr). Como se puede observar, las señales de ^1H NMR de ambos compuestos son tan parecidas que, a excepción de la del resto NMe, son coincidentes para grupos homólogos; $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): Isómero A: 220.2 (s, $\text{C}_{\text{carbano}}$), 205.2 (s, CO), 165.9 (s, CNCy), 96.5, 96.1 (s, $\text{C}_{\text{ipso } p\text{-cym}}$), 84.9 (s, Cp), 81.7, 80.3, 80.1, 77.1 (s, *p*-cym), 62.8 (s, CH Cy), 43.2 (s, NCH₃), 36.9, 36.5, 33.5 (s, CH_2), 32.1 (s, CH ^iPr), 26.8, 26.7 (s, CH_2), 23.4, 21.8 (s, CH_3 ^iPr), 19.1 ppm (s, CH_3 *p*-cym); Isómero B: 219.8 (s, $\text{C}_{\text{carbano}}$), 205.1 (s, CO), 166.6 (s, CNCy), 96.7, 96.1 (s, $\text{C}_{\text{ipso } p\text{-cym}}$), 84.9 (s, Cp), 82.2, 80.2, 80.1, 76.9 (s, *p*-cym), 62.4 (s, CH Cy), 44.2 (s, NCH₃), 37.1, 36.7, 33.7 (s, CH_2), 32.3 (s, CH ^iPr), 26.9, 26.6 (s, CH_2), 29.7, 23.6 (s, CH_3 ^iPr), 21.4 ppm (s, CH_3 *p*-cym), IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN})$ 2131 (m), $\nu(\text{CO})$ 1941 cm^{-1} (mf); IR (THF): $\nu(\text{CN})$ 2128 (m), $\nu(\text{CO})$ 1942 cm^{-1} (mf).

[Fe(Cp)(CO)(CNXilil){CN(Xilil)Ru{(CNXilil)(*p*-cym)}NMe}]PF₆ (**35**):

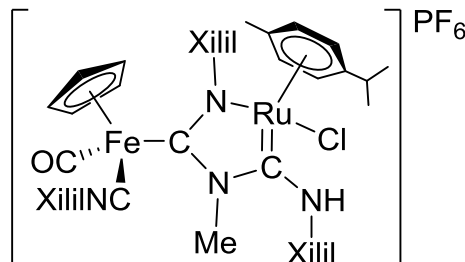
A una disolución del compuesto **33** (0.10 g, 0.14 mmol) en THF (12 mL) se le añade CNXilil (18 mg, 0.14 mmol) y TlPF₆ (49 mg, 0.14 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 15 min a temperatura ambiente. La disolución obtenida se filtra, se concentra hasta 2 mL y se



adiciona hexano (10 mL) causando la formación de un sólido naranja, correspondiente a la mezcla de dos diastereoisómeros en una relación aproximada de 1:1. Rendimiento 123 mg (92 %). ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆, 25°C): Isómero A: 7.30-6.85 (9H, *m,p*-Xilil), 5.71 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 1H, *p*-cym), 5.67 (d, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 1H, *p*-cym), 5.39 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, *p*-cym), 5.32 (d, ³J_{HH} = 6.3 Hz, 1H, *p*-cym), 4.70 (s, 5H, Cp), 3.27 (s, 3H, NCH₃), 2.44 (hp, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, CH ^{*i*}Pr), 2.39 (s, 6H, CH₃ CNXilil), 2.35, 2.20 (s, 3H, CH₃ Xilil), 2.08 (s, 6H, CH₃ CNXilil), 1.97 (s, 3H, CH₃ *p*-cym), 1.19 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃ ^{*i*}Pr), 1.11 ppm (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃ ^{*i*}Pr); Isómero B: 7.37-6.82 (9H, *m,p*-Xilil), 5.71 (dd, ³J_{HH} = 6.2, 3.5 Hz, 1H, *p*-cym), 5.67 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 1H, *p*-cym), 5.29 (2H, *p*-cym), 4.68 (s, 5H, Cp), 3.25 (s, 3H, NCH₃), 2.57 (s, 6H, CH₃ CNXilil), 2.43 (s, 3H, CH₃ Xilil), 2.28 (s, 6H, CH₃ CNXilil), 2.10 (s, 3H, CH₃ Xilil), 1.94 (s, 3H, CH₃ *p*-cym), 1.16 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃ ^{*i*}Pr), 1.09 ppm (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H, CH₃ ^{*i*}Pr); ¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ Isómero A: 216.4 (s, C_{carbeno}), 215.3 (s, CO), 175.4 (s, CNXilil), 148.8, 135.6, 135.0, 134.6, 134.3 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 129.9-125.3 (*m,p*-Xilil), 111.7, 105.5 (s, C_{ipso} *p*-cym), 90.5, 90.3, 89.9, 89.2 (s, *p*-cym), 85.0 (s, Cp), 44.2 (s, NCH₃), 31.3 (s, CH ^{*i*}Pr), 22.6, 21.2, 20.4 (s, CH₃ Xilil), 19.8, 19.7 (s, CH₃ CNXilil), 19.5, 19.0 (s, CH₃ ^{*i*}Pr), 18.9 ppm (s, CH₃ *p*-cym); Isómero B: 217.3 (s, C_{carbeno}), 215.5 (s, CO), 174.6 (s, CNXilil), 158.4, 148.6, 135.7, 135.3, 134.8, 134.8 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 130.0-125.4 (s, *m,p*-Xilil), 111.4, 105.4 (s, C_{ipso} *p*-cym), 90.5, 90.3, 89.9, 89.4 (s, *p*-cym), 84.8 (s, Cp), 44.1 (s, NCH₃), 31.7 (s, CH ^{*i*}Pr), 23.4, 22.6 (s, CH₃ Xilil), 20.8, 20.3 (s, CH₃ ^{*i*}Pr), 19.0 (s, CH₃ CNXilil), 18.6 ppm (s, CH₃ *p*-cym); IR (CH₂Cl₂): ν(CN) 2118 (mf), ν(CO) 1969 cm⁻¹ (m); IR (THF): ν(CN) 2114 (mf), ν(CO) 1963 cm⁻¹ (m). Anal. Calcd para C₄₄H₄₉F₆FeN₄OPRu: C, 55.53; H, 5.19; N, 5.89. Encontrado: C, 55.69; H, 4.99; N, 5.86.

$$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{NHXilil})\text{Ru}\{\text{Cl}(p\text{-cym})\}\text{NXilil}\}]\text{PF}_6 \text{ (37):}$$

A una disolución de **35** (0.10 g, 0.11 mmol) en THF (12 mL) se le añade una disolución acuosa de HCl (38 mL, 10 %, 0.11 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 h. La disolución se filtra y se concentra hasta 3 mL y se le añade hexano (6 mL) dando un sólido naranja, que se filtra y lava con hexano

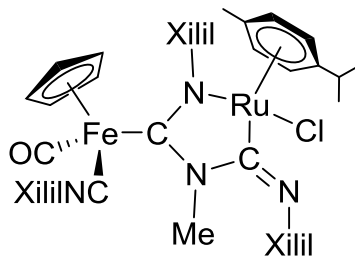


(2 x 5 mL). El sólido se disuelve en THF (3 mL) y se añade hexano (4 mL) y dietil éter (4 mL) produciendo la precipitación de un sólido naranja, el cual se filtra y seca a vacío. Mediante difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en THF se consiguen cristales válidos para su análisis mediante difracción de rayos X. Rendimiento 62 mg (60 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 8.35 (s, 1H, *NH*-Xilil), 7.45-6.94 (9H, *m,p*-Xilil), 4.89 (2H, *p-cym*), 4.87 (s, 5H, Cp), 4.17 (s, 3H, NMe), 4.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 1H, *p-cym*), 3.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 1H, *p-cym*), 2.61 (s, 3H, CH_3 Xilil), 2.56 (m, 1H, CH^iPr), 2.51 (s, 3H, CH_3 Xilil), 2.41 (s, 3H, CH_3 *p-cym*), 2.40 (s, 6H, CH_3 CNXilil), 1.72 (s, 6H, CH_3 Xilil), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 3H, CH_3^iPr), 1.03 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 3H, CH_3^iPr); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 219.8, 219.0 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 213.1 (s, CO), 172.5 (s, CNXilil), 157.5, 139.6, 138.5, 138.2, 135.5, 134.3 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 130.6-127.5 (s, *m,p*-Xilil), 127.3, 91.2 (s, C_{ipso} *p-cym*), 87.3, 86.1, 85.4, 84.8 (s, *p-cym*), 86.5 (s, Cp), 39.8 (s, NCH₃), 32.1 (s, CH^iPr), 23.2, 22.2 (s, CH_3^iPr), 20.8, 20.7, 19.7, 19.6 (s, CH_3 Xilil), 19.1 (s, CH_3 CNXilil), 18.3 ppm (s, CH_3 *p-cym*); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN})$ 2118 (mf), $\nu(\text{CO})$ 1983 cm^{-1} (m); IR (THF): $\nu(\text{CN})$ 2114 (mf), $\nu(\text{CO})$ 1975 cm^{-1} (m). Anal. Calcd para $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{ClF}_6\text{FeN}_4\text{OPRu}$: C, 53.48; H, 5.10; N, 5.67. Encontrado: C, 53.27; H, 5.17; N, 5.65.

$$[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})(\text{CNXilil})\{\text{CN}(\text{Me})\text{C}(\text{NXilil})\text{Ru}\{\text{Cl}(p\text{-cym})\}\text{NXilil}\}]\text{PF}_6 \text{ (38):}$$

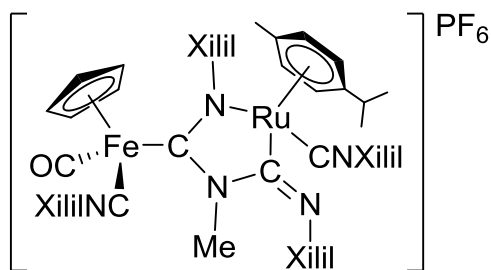
A una disolución del compuesto **35** (0.10 g, 0.11 mmol) en CH_2Cl_2 (12 mL) se le añade una disolución acuosa de HCl (38 μL , 10 %, 0.11 mmol), y la mezcla se agita durante 15 minutos. Posteriormente, la disolución resultante se agita junto con KOH (0.20 g, 3.56 mmol) durante otros 30 minutos. Después de evaporar el disolvente a sequedad, el compuesto se extrae en tolueno (2 mL) y se precipita con hexano (5 mL),

obteniéndose un sólido amarillo que se seca a vacío. Rendimiento 82 mg (93 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.25-6.86 (9H, *m,p*-Xilil), 4.84 (s, 5H, Cp), 4.81 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 1H, *p*-cym), 4.49 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 1H, *p*-cym), 3.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1H, *p*-cym), 3.85 (s, 3H, NMe), 3.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.1$ Hz, 1H, *p*-cym), 2.70 (s, 3H, CH_3 Xilil), 2.55 (hp, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, CH^iPr), 2.38 (s, 6H, CH_3 CNXilil), 2.28, 2.25, 1.76 (s, 9H, CH_3 Xilil), 1.60 (s, 3H, CH_3 *p*-cym), 1.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, CH_3^iPr), 1.02 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 3H, CH_3^iPr); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 215.2 (s, CO), 207.3 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 190.1 (s, C=N), 177.2 (s, CNXilil), 158.7, 153.3, 136.9, 135.4, 134.7, 128.5 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 129.6-120.9 (*m,p*-Xilil), 116.9, 92.6 (s, C_{ipso} *p*-cym), 87.4, 85.9, 85.9, 80.3 (s, *p*-cym), 86.6 (s, Cp), 40.5 (s, NCH₃), 31.1 (s, CH^iPr), 22.9, 22.1 (s, CH_3^iPr), 21.0, 20.9, 20.4, 20.1 (s, CH_3 Xilil), 19.1, 19.0 (s, CH_3 CNXilil), 18.9 ppm (s, CH_3 *p*-cym); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CN})$ 2110 (mf), $\nu(\text{CO})$ 1966 cm^{-1} (m).



[Fe(Cp)(CO)(CNXilil){CN(Me)C(NXilil)Ru{(CNXilil)(*p*-cym)}NXilil}]PF₆ (39):

A una disolución de los compuestos **35** (0.10 g, 0.11 mmol) y CNXilil (14 mg, 0.11 mmol) en CH_2Cl_2 (12 mL) se le añade NH_4PF_6 (17 mg, 0.11 mmol) y se agita durante 5 minutos. La mezcla resultante se filtra sobre tierra de diatomeas y se concentra hasta unos 3 mL. La adición de 6 mL de hexano conduce a la precipitación del compuesto como un sólido. Rendimiento 102 mg (90 %).



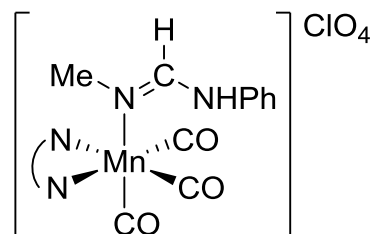
Rendimiento 102 mg (90 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 7.45-6.94 (12H, *m,p*-Xilil), 5.40 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, *p*-cym), 5.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, *p*-cym), 4.65 (s, 5H, Cp), 4.46 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, *p*-cym), 4.44 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, *p*-cym), 4.06 (s, 3H, NMe), 2.65 (m, 1H, CH^iPr), 2.59 (s, 6H, CH_3 CNXilil), 2.46 (s, 3H, CH_3 Xilil), 2.41 (s, 6H, CH_3 CNXilil), 2.23, 2.17 (s, 6H, CH_3 Xilil), 1.91 (s, 3H, CH_3 *p*-cym), 1.84 (s, 3H, CH_3 Xilil), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3^iPr), 1.04 ppm (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, CH_3^iPr); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 213.8 (s, CO), 211.3 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 183.6 (s, C=N), 173.1 (s,

CNXilil), 160.2 (s, CNXilil), 156.8, 151.9, 135.9, 132.5, 135.4, 135.2 (s, C_{ipso} y *o*-Xilil), 129.7-122.7 (*m,p*-Xilil), 122.8, 108.9 (s, C_{ipso}*p*-cym), 103.5, 98.4, 95.3, 88.4 (s, *p*-cym), 85.1 (s, Cp), 40.9 (s, NCH₃), 31.9 (s, CHⁱPr), 23.4, 22.7 (s, CH₃ⁱPr), 21.0, 20.8, 20.6, 20.1 (s; CH₃ Xilil), 19.6, 19.3 (s, CH₃ CNXilil), 19.1 ppm (s, CH₃ *p*-cym); IR (CH₂Cl₂): ν(CN) 2112(mf), ν(CO) 1979 cm⁻¹ (m).

3.3.3. Generación y captura de carbenos metala-N-heterocíclicos a partir de sus sales de metala-imidazolio precursoras

fac-[Mn{N(Me)=C(H)NHPH}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**40a**):

A una disolución del complejo **6a** (0.40 g, 0.76 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade Ag₂O (87 mg, 0.38 mmol) y se agita durante 3 h, manteniendo la disolución en ausencia de luz. La mezcla resultante se filtra, y se evapora el disolvente a vacío. El residuo obtenido se lava con dietil éter (2 x 5 mL) para dar un sólido amarillo. Rendimiento total 0.376 g (94 %). El

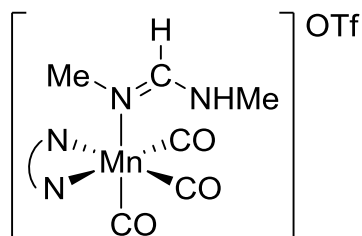


¹H NMR indica que se trata de una mezcla de dos isómeros (**40a** y **41**) en una relación 1:1. Se ha comprobado que el isómero **40a** es más insoluble que el isómero **41** en los disolventes orgánicos comunes, por lo que pudo ser obtenido de forma pura por difusión lenta de hexano en una disolución de la mezcla en diclorometano (20 % de rendimiento). El compuesto **41** no puede ser obtenido de forma pura a partir de esta mezcla de productos, pero si puede conseguirse puro y en muy alto rendimiento por protonación del compuesto **43**, como se describirá a continuación. Caracterización espectroscópica del complejo **40a**: ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.19 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H, H_A bipy), 8.33 (d, ³J_{HH} = 8.1 Hz, 2H, H_D bipy), 8.22 (td, ³J_{HH} = 7.9, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2H, H_C bipy), 7.83 (d, ³J_{HH} = 12.0 Hz, 1H, NH), 7.73 (ddd, ³J_{HH} = 7.4, 5.5, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, H_B bipy), 7.29 (t, ³J_(HH) = 7.9 Hz, 2H, *m*-Ph), 7.11 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, *p*-Ph), 7.06 (dd, ³J_{HH} = 12.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, =CH), 6.82 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, *o*-Ph), 2.65 ppm (d, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, acetona-d₆, 25°C): δ 156.8 (s, C₁ bipy), 155.2 (s, C₅ bipy), 154.9 (s, =CH), 153.7 (s, C_{ipso} Ph), 141.4 (s, C₃ bipy), 130.4, 128.9, 125.2 (s, Ph), 124.9 (s, C₄ bipy), 118.5 (s, C₂ bipy),

39.6 ppm (s, NCH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2037 (mf), 1944 (f), 1937 cm⁻¹ (h); IR (KBr): ν(NH) 3420 cm⁻¹ (m). MS (ESI): *m/z*: 429.08 [*M-CIO*₄]⁺.

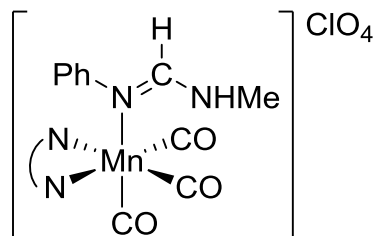
***fac*-[Mn{N(Me)=C(H)NHMe}(CO)₃(bipy)]OTf (40b):**

A una disolución del complejo **6d** (0.10 g, 0.19 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añade Ag₂O (20 mg, 0.09 mmol) y se agita, en ausencia de luz, durante 48 h. Posteriormente se filtra y se evapora el disolvente a vacío, obteniéndose un precipitado amarillo que se lava con dietil éter (2 x 5 mL) y se seca a vacío. Rendimiento 86 mg (86 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.13 (d, ³*J*_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H_A bipy), 8.31 (d, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 2H, H_D bipy), 8.19 (t, ³*J*_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H_C bipy), 7.71 (t, ³*J*_{HH} = 6.3 Hz, 2H, H_B bipy), 6.40 (d, ³*J*_{HH} = 11.2 Hz, 1H, =CH), 5.06 (a, 1H, NH), 2.72 (s, 3H, NCH₃), 2.32 ppm (s, 3H, Mn-NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 220.0 (s, CO), 217.7 (s, CO), 158.3 (s, =CH), 156.1 (s, C₁ bipy), 153.8 (s, C₅ bipy), 140.7 (s, C₃ bipy), 128.1 (s, C₄ bipy), 124.1 (s, C₂ bipy), 37.7 (s, Mn-NCH₃), 32.8 ppm (s, NCH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2037 (mf), 1947 (f), 1935 cm⁻¹ (h). MS (ESI): *m/z*: 367.07 [*M-CF*₃*SO*₃]⁺.



***fac*-[Mn{N(Ph)=C(H)NHMe}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (41):**

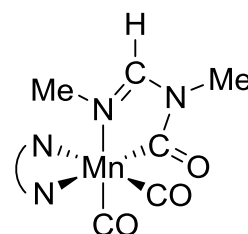
A una disolución del complejo **43** (0.10 g, 0.23 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añade HClO₄ de manera controlada hasta observar por IR la desaparición del complejo de partida. La mezcla resultante se filtra, se concentra hasta unos 2 mL y por precipitación con hexano (5 mL) se obtiene el compuesto como un sólido amarillo. Rendimiento 113 mg (92 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 8.91 (d, ³*J*_{HH} = 5.2 Hz, 2H, H_A bipy), 8.26 (d, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 2H, H_D bipy), 8.13 (t, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 2H, H_C bipy), 7.59 (t, ³*J*_{HH} = 5.9 Hz, 2H, H_B bipy), 7.17 (d, ³*J*_{HH} = 12.8 Hz, 1H, =CH), 7.10-6.98 (3H, *m,p*-Ph), 6.09 (m, 2H, *o*-Ph), 4.62 (a, 1H, NH), 2.80 ppm (d, ³*J*_{HH} = 4.3 Hz, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 220.0 (s, CO), 217.7 (s, CO), 158.3 (s, =CH), 156.1 (s, C₁ bipy), 153.8 (s, C₅ bipy), 140.7 (s, C₃ bipy), 128.1 (s, C₄ bipy), 124.1 (s, C₂ bipy), 37.7 (s, Mn-NCH₃), 32.8 ppm (s, NCH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2037 (mf), 1947 (f), 1935 cm⁻¹ (h). MS (ESI): *m/z*: 429.08 [*M-CIO*₄]⁺.



NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 220.0 (s, CO), 218.1 (s, CO), 159.2 (s, =CH), 155.9 (s, C₁ bipy), 153.9 (s, C₅ bipy), 144.4 (s, C_{ipso} Ph), 140.5 (s, C₃ bipy), 130.5, 128.1, 126.9 (s, Ph), 124.1 (s, C₄ bipy), 123.7 (s, C₂ bipy), 32.8 ppm (s, NCH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 2037 (mf), 1944 (f), 1937 cm⁻¹ (h); IR (KBr): ν(NH) 3420 cm⁻¹ (m). MS (ESI): *m/z*: 429.08 [*M-CIO*₄]⁺.

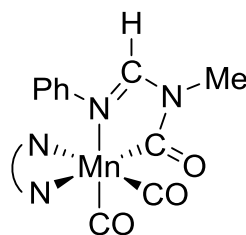
cis-[Mn{C(O)N(Me)C(H)NMe}(CO)₂(bipy)] (42):

Una disolución del compuesto **40b** (0.10 g, 0.19 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se trata con KOH (0.20 g, 3.56 mmol) mediante agitación vigorosa durante 2 h. A continuación se filtra la disolución, se concentra hasta unos 2 mL y por difusión lenta con hexano (4 mL) se obtienen cristales negros. Rendimiento 52 mg (73 %). ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 9.38 (a, 1H, H_A bipy), 8.78 (a, 1H, H_A bipy), 8.05 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 2H, H_D bipy), 7.84 (a, 2H, H_C bipy), 7.81 (s, 1H, =CH), 7.34 (t, ³J_{HH} = 5.7 Hz, 2H, H_B bipy), 3.03 (s, 3H, NCH₃), 2.27 ppm (s, 3H, Mn-NCH₃); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, -80°C): δ 9.25 (a, 1H, H_A bipy), 8.59 (a, 1H, H_A bipy), 8.03 (a, 2H, H_D bipy), 7.94-7.73 (3H, =CH y H_C bipy), 7.31 (a, 2H, H_B bipy), 2.97 (s, 3H, NCH₃), 2.18 ppm (s, 3H, Mn-NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 246.1 (a, NCO), 227.0 (a, CO), 225.1 (a, CO), 159.1 (s, =CH), 156.2 (s, C₁ bipy), 154.2 (a, C₅ bipy), 153.1 (a, C₅ bipy), 136.9 (a, C₃ bipy), 136.0 (a, C₃ bipy), 125.6 (s, C₄ bipy), 121.7 (s, C₂ bipy), 40.2 (s, Mn-NCH₃), 28.3 ppm (s, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -80°C): δ 248.0 (s, NCO), 226.3 (s, CO), 226.1 (s, CO), 158.6 (s, =CH), 155.3 (s, C₁ bipy), 155.0 (s, C₁ bipy), 153.8 (s, C₅ bipy), 152.3 (s, C₅ bipy), 137.0 (s, C₃ bipy), 136.1 (s, C₃ bipy), 125.9 (s, C₄ bipy), 125.2 (s, C₄ bipy), 121.6 (s, C₂ bipy), 121.3 (s, C₂ bipy), 40.3 (s, Mn-NCH₃), 28.8 ppm (s, NCH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1909 (mf), 1832 cm⁻¹ (f). MS (ESI): *m/z*: 367.07 [*M+H*]⁺.



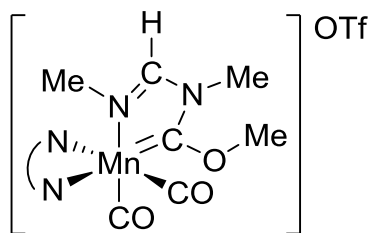
cis-[Mn{C(O)N(Me)C(H)NPh}(CO)₂(bipy)] (43):

Una mezcla de los isómeros **40a** y **41** (0.40 g, 0.76 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se trata con KOH (0.80 g, 14.24 mmol) mediante agitación vigorosa durante aproximadamente 10 min. A continuación se filtra la disolución y se concentra a vacío hasta unos 4 mL. La difusión lenta de hexano en la disolución anterior origina cristales de color negro. Rendimiento 0.198 g (61 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 8.94 (d, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 2H, H_A bipy), 7.88 (s, 1H, =CH), 7.67 (a, 4H, H_C y H_D bipy), 7.23 (a, 2H, H_B bipy), 6.82 (a, 3H, *m,p*-Ph), 6.12 (a, 2H, *o*-Ph), 3.12 ppm (s, 3H, NCH₃); ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, -80°C): δ 9.09 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H, H_A bipy), 8.63 (d, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 1H, H_A bipy), 7.85 (a, 2H, =CH y H_C bipy), 7.79 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H_C bipy), 7.46 (a, 2H, H_C y H_D bipy), 7.37 (m, 1H, H_B bipy), 7.12 (m, 1H, H_B bipy), 6.83-6.73 (3H, *m,p*-Ph), 6.05 (a, 2H, *o*-Ph), 3.10 ppm (s, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 236.2 (a, NCO), 226.3 (s, CO), 158.2 (s, =CH), 155.5 (s, C₁ bipy), 152.8 (s, C₅ bipy), 146.8 (s, C_{ipso} Ph), 135.8 (s, C₃ bipy), 128.1 (s, Ph), 124.8 (s, C₄ bipy), 124.3, 123.5 (s, Ph), 120.8 (s, C₂ bipy), 28.2 ppm (s, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, -80°C): δ 247.0 (s, NCO), 226.7 (s, CO), 225.8 (s, CO), 158.2 (s, =CH), 154.9 (s, C₁ bipy), 154.5 (s, C₁ bipy), 153.4 (s, C₅ bipy), 151.5 (s, C₅ bipy), 145.7 (s, C_{ipso} Ph), 136.9 (s, C₃ bipy), 135.2 (s, C₃ bipy), 127.9, 125.4 (s, Ph), 124.5 (s, C₄ bipy), 124.1 (s, C₄ bipy), 123.3 (s, Ph), 120.7 (s, C₂ bipy), 28.9 ppm (s, NCH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1912 (mf), 1835 cm⁻¹ (f). MS (ESI): *m/z*: 429.07 [M+H]⁺.



cis-[Mn{C(OMe)N(Me)C(H)NMe}(CO)₂(bipy)]OTf (44):

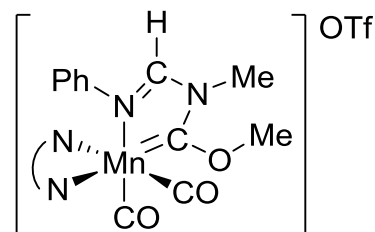
A una disolución del compuesto **42** (0.10 g, 0.27 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) se le añade CH₃SO₃CF₃ (30 μL, d = 1.50 g/mL, 0.27 mmol). La mezcla se agita durante 10 min a temperatura ambiente produciéndose un cambio de color en la disolución de negro a rojo. El disolvente se evapora a sequedad y el aceite resultante se lava con dietil éter (3 x 3 mL). La difusión lenta de una mezcla Et₂O/Hexano en una disolución del residuo en CH₂Cl₂



permite la obtención de cristales rojos. Rendimiento 127 mg (88 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 9.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.28 (a, 2H, H_A y H_D bipy), 8.20-8.06 (3H, =CH y H_C bipy), 7.60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H, H_B bipy), 7.52 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H, H_B bipy), 4.56 (s, 3H, OCH_3), 3.45 (s, 3H, NCH_3), 2.38 ppm (s, 3H, Mn-NCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 278.7 (s, NCOMe), 225.8 (s, CO), 218.5 (s, CO), 159.9 (s, =CH), 155.7 (s, C_1 bipy), 155.3 (s, C_1 bipy), 154.1 (s, C_5 bipy), 155.5 (s, C_5 bipy), 139.6 (s, C_3 bipy), 139.1 (s, C_3 bipy), 128.0 (s, C_4 bipy), 127.1 (s, C_4 bipy), 123.3 (s, C_2 bipy), 123.1 (s, C_2 bipy), 64.5 (s, OCH_3), 40.1 (s, Mn-NCH_3), 33.6 ppm (s, NCH_3); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1959 (mf), 1889 cm^{-1} (f). MS (ESI): m/z : 381.08 [$M\text{-CF}_3\text{SO}_3$] $^+$.

***cis*-[Mn{C(OMe)N(Me)C(H)NPh}(CO) $_2$ (bipy)]OTf (45):**

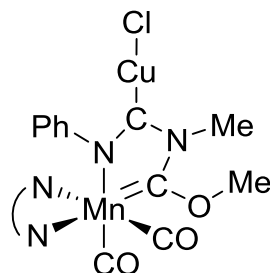
A una disolución del compuesto **43** (0.30 g, 0.70 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL) se le añade $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CF}_3$ (77 μL , $d = 1.50$ g/mL, 0.70 mmol). La mezcla se agita durante 5 min produciéndose un cambio de color en la disolución de negro a rojo. La disolución se evapora a sequedad y el aceite resultante se lava con dietil éter (3 x 3 mL). El residuo generado



se disuelve en CH_2Cl_2 (3 mL), se filtra y a la disolución roja así obtenida se le añaden 6 mL de hexano, lo que ocasiona la precipitación de un sólido rojo. Mediante difusión lenta de Et_2O /Hexano en una disolución saturada del compuesto en CH_2Cl_2 se obtienen cristales rojos. Rendimiento 0.282 mg (68 %). ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 9.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.28 (a, 1H, H_A bipy), 8.10 (s, 1H, =CH), 8.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, 1H, H_D bipy), 8.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1H, H_D bipy), 7.71 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.1$ Hz, 2H, H_C bipy), 7.60 (a, 1H, H_B bipy), 7.33 (m, 1H, H_B bipy), 6.94 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1H, $p\text{-Ph}$), 6.88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, $m\text{-Ph}$), 6.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2H, $o\text{-Ph}$), 4.64 (s, 3H, OCH_3), 3.56 ppm (s, 3H, NCH_3); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ 280.1 (s, NCOMe), 226.6 (s, CO), 218.2 (s, CO), 159.2 (s, =CH), 155.5 (s, C_1 bipy), 155.3 (s, C_1 bipy), 153.9 (s, C_5 bipy), 153.4 (s, C_5 bipy), 143.8 (s, C_{ipso} Ph), 139.7 (s, C_3 bipy), 138.5 (s, C_3 bipy), 129.1, 128.1 (s, Ph), 126.9 (s, C_4 bipy), 126.7 (s, C_4 bipy), 123.2 (s, Ph), 122.6 (s, C_2 bipy), 64.8 (s, OCH_3), 34.1 ppm (s, NCH_3); IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{CO})$ 1961 (mf), 1894 cm^{-1} (f). MS (ESI): m/z : 443.09 [$M\text{-CF}_3\text{SO}_3$] $^+$.

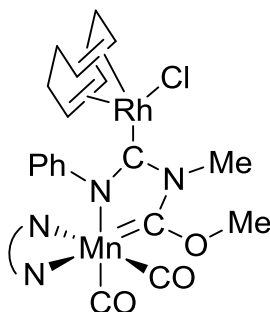
cis-[Mn{C(OMe)N(Me)C(CuCl)NPh}(CO)₂(bipy)] (46):

A una disolución del compuesto **45** (10 mg, 0.17 mmol) en THF (12 mL) se le añade CuCl (17 mg, 0.17 mmol) y LiN(SiMe₃)₂ (0.169 mL, 1M en hexano, 0.17 mmol) y la mezcla se agita durante 5 min. La disolución resultante se evapora a sequedad y el residuo obtenido se lava con hexano (2 x 5 mL). Se redisuelve en 2 mL de CH₂Cl₂, se filtra y por precipitación con hexano (6 mL) se obtiene un sólido de color rojo. Mediante difusión lenta de hexano en una disolución saturada del complejo en CH₂Cl₂ se obtienen cristales rojos aptos para su estudio mediante cristalografía de rayos X. Rendimiento 76 mg (84 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 8.97 (d, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 1H, H_A bipy), 8.19 (d, ³J_{HH} = 5.3 Hz, 1H, H_A bipy), 7.96 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H_C bipy), 7.88 (d, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H_D bipy), 7.59 (a, 2H, H_C y H_D bipy), 7.42 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 1H, H_B bipy), 7.18 (td, ³J_{HH} = 6.0, 2.5 Hz, 1H, H_B bipy), 6.79 (a, 5H, Ph), 4.51 (s, 3H, OCH₃), 3.78 ppm (s, 3H, NCH₃); ¹³C{¹H} NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 276.8 (s, NCOMe), 226.6 (s, CO), 221.6 (s, CO), 212.9 (s, C-Cu), 155.8 (s, C₁ bipy), 155.6 (s, C₁ bipy), 154.1 (s, C₅ bipy), 152.6 (s, C₅ bipy), 150.0 (s, C_{ipso} Ph), 138.5 (s, C₃ bipy), 137.0 (s, C₃ bipy), 128.4-121.8 (C_{2,4} bipy y Ph), 64.0 (s, OCH₃), 37.1 ppm (s, NCH₃); IR (CH₂Cl₂): ν(CO) 1939 (mf), 1866 cm⁻¹ (f).



cis-[Mn{C(OMe)N(Me)C(RhCl(COD))NPh}(CO)₂(bipy)] (47):

A una disolución del compuesto **45** (0.10 g, 0.17 mmol) en THF (12 mL) se le añade CuCl (17 mg, 0.17 mmol) y LiN(SiMe₃)₂ (0.169 mL, 1M en hexano, 0.17 mmol) y la mezcla se agita durante 5 min observándose un oscurecimiento de la disolución. A continuación se añade [Rh(COD)Cl]₂ (42 mg, 0.085 mmol) a la mezcla de reacción, se agita durante 15 min, se evapora el disolvente a sequedad, y se lava con hexano (2 x 3 mL). El residuo obtenido se redisuelve en CH₂Cl₂ (4 mL), obteniéndose una disolución roja que se filtra, se concentra hasta unos 2 mL y por precipitación con hexano (6 mL) se obtiene un sólido de color rojo. Rendimiento 83 mg (71 %). ¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): 9.00 (d,



$^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1H, H_A bipy), 8.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 1H, H_A bipy), 7.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H_C bipy), 7.78 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 1H, H_D bipy), 7.61-7.43 (3H, H_B, H_C y H_D bipy), 7.18 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.3$ Hz, 1H, H_B bipy), 6.85-6.62 (4H, Ph), 6.43 (a, 1H, *o*-Ph), 4.44 (a, 4H, =CH y OCH₃), 4.26 (s, 3H, NCH₃), 3.34 (a, 1H, =CH), 2.53 (a, 1H, =CH), 2.34 (a, 2H, CH₂), 2.01 (a, 1H, CH₂), 1.83 (a, 1H, CH₂), 1.50 (a, 2H, CH₂), 1.16 (a, 1H, CH₂), 1.02 ppm (a, 1H, CH₂); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.5 MHz, CD₂Cl₂, 25°C): δ 274.2 (s, NCOMe), 226.5 (s, CO), 222.6 (s, CO), 220.4 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 46.9$ Hz, C-Rh), 156.1 (s, C₁ bipy), 154.7 (s, C₁ bipy), 153.9 (s, C₅ bipy), 153.6 (s, C₅ bipy), 148.1 (s, C_{ipso} Ph), 137.7 (s, C₃ bipy), 136.4 (s, C₃ bipy), 128.6-123.5 (s, C₄ bipy y Ph), 121.4 (s, C₂ bipy), 121.0 (s, C₂ bipy), 96.3 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 5.6$ Hz, =CH), 95.3 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 6.1$ Hz, =CH), 66.9 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 14.8$ Hz, =CH), 66.7 (d, $^1J_{\text{RhC}} = 14.5$ Hz, =CH), 63.5 (s, OCH₃), 37.5 (s, NCH₃), 34.8, 30.7, 29.4, 28.5 ppm (s, CH₂); IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ 1933 (mf), 1860 cm⁻¹ (f).

4. CONCLUSIONES

En la presente memoria se recoge la síntesis de diversos complejos diaminocarbeno acíclicos (ADC) de Mn(I) y Fe(II), y el estudio de su reactividad, orientada principalmente hacia la generación de carbenos N-heterocíclicos conteniendo un átomo metálico dentro de su esqueleto, concretamente manganeso y rutenio, sustituyendo formalmente a un átomo de carbono del ciclo, lo que nos ha permitido acuñar el acrónimo MNHC para estos nuevos ligandos carbeno dentro de la bibliografía científica. Del análisis de los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. Los ligandos diaminocarbeno que contienen dos grupos N-H coordinados a metales de transición, como es el caso de *fac*-[Mn{C(NHR)(NHMe)}(CO)₃(bipy)]⁺ y [Fe(Cp)(CO)(CNR){C(NHR)(NHMe)}]⁺, parecen precursores adecuados para generar carbenos metala-N-heterocíclicos a través de diferentes reacciones de desprotonación-metalación, en ocasiones acompañadas de procesos de traslocalización de iones metálicos e implicando frecuentemente la adición nucleofílica de restos imínicos a ligandos carbonilo e isocianuro auxiliares.
2. Se ha comprobado que el proceso de acoplamiento de isocianuros coordinados con propargilamina para generar carbenos N-heterocíclicos descrito previamente en complejos de Mn(I), puede hacerse extensible a otros centros metálicos, tales como Fe(II).
3. Mediante el análisis de las frecuencias de tensión CO y CN de los ligandos carbonilo e isocianuro en el espectro de infrarrojo de los complejos [Fe(Cp)(CO)(CNR)(L)]⁺ (siendo L un diaminocarbeno acíclico, un carbeno N-heterocíclico de tipo imidazol-2-ilideno o un carbeno metala-N-heterocíclico conteniendo un átomo de rutenio) se puede concluir que los ligandos MNHC son más fuertes dadores de electrones que los carbenos ADC y NHC convencionales, lo que se evalúa a través del parámetro $\Delta_{\text{CN}} + \Delta_{\text{CO}}$, que mide la suma del descenso en las aludidas frecuencias respecto a un complejo con un ligando NHC de referencia.
4. Es posible transformar diaminocarbenos acíclicos coordinados a Mn(I) en sus tautómeros formamidina por simple tratamiento con Ag₂O, lo que abre una nueva vía de acceso a dichas moléculas con sustituyentes variados sobre los átomos de nitrógeno.
5. De un modo comparable a lo que ocurre con carbenos NHC convencionales, los carbenos MNHC se pueden generar mediante desprotonación de sales de metalimidazolío ([MNHC-H][CF₃SO₃]). Debido a su inestabilidad estos carbenos

no se pueden aislar ni detectar, pero si atrapar mediante adición de distintos fragmentos metálicos de Au(I), Rh(I) y Cu(I). A su vez, los complejos MNHC-Cu(I) pueden servir como agentes de transferencia del ligando carbeno a otros centros metálicos, mostrando en este sentido un comportamiento similar a los NHC clásicos.

6. Se han llevado a cabo cálculos DFT sobre los carbenos MNHC libres (conteniendo un átomo de manganeso en su esqueleto cíclico) que demuestran que son singlete en su estado fundamental, pero con una diferencia energética singlete-triplete (en torno a 26 kcal mol⁻¹) bastante inferior a la encontrada en carbenos de tipo imidazol-2-ilideno (en torno a 85 kcal mol⁻¹). A su vez, los MNHCs poseen valores más altos de afinidad protónica y pKa que los NHC convencionales, mostrando su alta basicidad.
7. La evaluación del parámetro electrónico de Tolman (TEP) a partir de las frecuencias de tensión CO de los ligandos carbonilo en el complejo *cis*-[Rh(Cl)(CO)₂(MNHC)] con un átomo de manganeso dentro del heterociclo, indica una vez más que los MNHC son dadores de electrones más fuertes que los carbenos de tipo imidazol-2-ilideno, situándolos a un nivel similar a los (alquil)(amino)carbeno cíclicos.

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Revisiones seleccionadas: (a) Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913. (b) Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39. (c) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (d) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (e) Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862. (f) Díaz-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (g) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746. (h) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 91. (i) Nelson, D. J.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6723. (j) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485.
2. (a) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940. (b) Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810.
3. (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.
4. Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755.
5. (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.
6. Marrot, S.; Kato, T.; Cossio, F. P.; Gornitzka, H.; Baceiredo, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2598.
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. Asay, M.; Donnadiou, B.; Baceiredo, A.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3949.
9. (a) Melaimi, M.; Parameswaran, O.; Donnadiou, B.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4792. (b) Fürstner, A.; Alcarazo, M.; Goddard, R.; Lehmann, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210. (c) Alcarazo, M.;

- Lehmann, C. W.; Anoop, A.; Thiel, W.; Fürstner, A. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295.
(d) Dyker, C. A.; Bertrand, G. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 265.
10. (a) Ruiz, J.; García, L.; Perandonos, B. F.; Vivanco, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3010. (b) Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; Vivanco, M.; Díaz, M. R.; García-Granda, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2129. (c) Ruiz, J.; García, L.; Vivanco, M.; Berros, A.; Van der Maelen, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, DOI: 10.1002/anie.201411647.
11. Ruiz, J.; García, L.; Mejuto, C.; F. Perandonos, B.; Vivanco, M. *Organometallics* **2012**, *31*, 6420.
12. (a) Herrmann, W. A.; Ofële, K.; Preysing, D.; Herdtweck, E.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 235. (b) Conejero, S. *An. Quím.* **2009**, *105*, 25. (c) Vignolle, J.; Cattoën, X.; Bourissou, D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3333. (d) Seo, H.; Roberts, B. P.; Abboud, K. A.; Merz, K. M.; Hong, S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4860. (e) Slaughter, L. M. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1802. (f) Boyarskiy, V. O.; Luzyanin, K. V.; Kukushkin, V. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 2029. (g) Boyarskiy, V. P.; Bokach, N. A.; Luzyanin, K. V.; Kukushkin, V. Y. *Chem. Rev.* **2015**, DOI: 10.1021/cr500380d.
13. Dumas, J. B. *Ann. Chim. Phys.* **1835**, *58*, 28.
14. Kirmse, W. *Carbene Chemistry*; Academic Press: **1964**, p. 5.
15. Geuther, A.; Herrmann, M. *Liebigs Ann. Chem.* **1855**, *95*, 211.
16. (a) Chugaev, L.; Skanavy-Grigorizeva, M. *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776. (b) Chugaev, L.; Skanavy-Grigorizeva, M.; Posniak, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 37.
17. Doering, W. von E.; Hoffmann, A. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.
18. Fischer, E. O; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580.
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.; Çetinkaya, B.; Çetinkaya, E.; Lappert, M. F. *J. Chem. Soc. Dalton Tran.* **1973**, 514.
21. (a) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185. (b) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Kuecuekbay, H.; Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 89. (c) Cetinkaya, B.; Hitchcock, P. B.; Kuecuekbay, H.; Lappert, M. F.;

- Al-Juaid, S. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *41*, C7. (d) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5467.
22. Igau, A.; Grutzmacher, H.; Baceiredo, A.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6463.
23. Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
24. Herrmann, W. A.; Elison, M.; Fischer, J.; Köcher, C.; Artus, G. R. *J. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2371.
25. (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.
26. (a) Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. L. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 884. (b) Budagumpi, S.; Haque, R. A.; Endud, S.; Rehman, G. U.; Salman, A. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4367.
27. (a) Hickey, J. L.; Ruhayel, R. A.; Barnard, P. J.; Baker, M. V.; Berners-Price, S. J.; Filipovska, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12570. (b) 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.
28. (a) Mercks, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903. (b) Visbal, R.; Gimeno, M. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3551.
29. Canal, J. P.; Ramnial, T.; Dickie, D. A.; Clyburne, J. A. C. *Chem. Comm.* **2006**, *17*, 1809.
30. Alder, R. W.; Allen, P. R.; Murray, M.; Orpen, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1121.
31. (a) Tomioka, H.; Iwamoto, E.; Itakura, H.; Hirai, K. *Nature* **2001**, *412*, 626. (b) Tomioka, H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 315. (c) Iwamoto, E.; Hirai, K.; Tomioka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14664. (d) Kawano, M.; Hirai, K.; Tomioka, H.; Ohashi, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2383. (e) Hirai, K.; Itoh, T.; Tomioka, H. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3275.
32. (a) Riera, V.; Ruiz, J. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 339. (b) Michelin, R. A.; Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F. C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 75.

- (c) Wanniarachchi, Y. A.; Slaughter, L. M. *Chem. Commun.* **2007**, 3294. (d) Wanniarachchi, Y. A.; Slaughter, L. M. *Organometallics* **2008**, 27, 1055. (e) Ruiz, J.; F. Perandones, B. *Organometallics* **2009**, 28, 830.
33. Frey, G. D.; Herdtweck, E.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2465.
34. (a) Denk, K.; Sirsch, P.; Herrmann, W. A. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 649, 219. (b) Hermann, W. A.; Öfele, K.; Preysing, D. V.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 684, 235.
35. Rosen, E. L.; Sanderson, M. D.; Saravanakumar, S.; Bielawski, C. W. *Organometallics* **2007**, 26, 5774.
36. Kremzow, D.; Seidel, G.; Lehmann, C. W.; Furstner, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 1833.
37. Snead, D. R.; Chiviriga, I.; Abboud, K. A.; Hong, S. *Org. Lett.* **2009**, 11, 3274.
38. (a) Michelin, R. A.; Bertani, R.; Mozzon, M.; Zanotto, L. *Organometallics* **1990**, 9, 1449. (b) Crociani, B.; Bianca, F. D.; Fontana, A.; Forsellini, E.; Bombieri, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 407.
39. Steinmetz, A. L.; Johnson, B. V. *Organometallics* **1983**, 2, 705.
40. 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.
41. Bartolomé, C.; Carrasco-Rando, M.; Coco, S.; Cordovilla, C.; Espinet, P.; Martín-Alvarez, J. M. *Organometallics* **2006**, 25, 2700.
42. (a) Ito, Y.; Hirao, T.; Saegusa, T. *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 2981. (b) Lazar, M.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10613.
43. Angelici, R. J.; Lazar, M. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9155.
44. (a) Parks, J. E.; Balch, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1974**, 71, 453. (b) Minghetti, G.; Baratto, L. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 102, 397. (c) Minghetti, G.; Bonati, F.; Banditelli, G. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1718.
45. Wanniarachchi, Y. A.; Subramaniam, S. S.; Slaughter, L. M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 3297.
46. Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Petersen, J. L.; Nolan, S. P. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 158.

47. (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.
48. Wang, H. M. J.; Lin, I. J. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
49. Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
50. Denk, M. K.; Hezarkhani, A.; Zheng, F. -L. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3527.
51. (a) Bedford, R. B.; Betham, M.; Bruce, D. W.; Danopoulos, A. A.; Frost, R. M.; Hird, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1104. (b) Blum, A. P.; Ritter, T.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2007**, *26*, 2122.
52. Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
53. (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. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 4700.
54. (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.
55. Furst, M. R. L.; Cazin, C. S. J. *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 6924.
56. (a) Ruiz, J.; Perandones, B. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298. (b) Ruiz, J.; Perandones, B. F. *Chem. Commun.* **2009**, 2741. (c) Ruiz, J.; Berros, A.; Perandones, B. F.; Vivanco, M. *Dalton Trans.* **2009**, 6999.
57. (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.
58. (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.

59. (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.
60. Cabeza, J. A.; del Río, I.; Sánchez-Vega, G.; Suárez, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 1831.
61. Baker, M. V.; Brown, D. H.; Hesler, V. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2007**, *26*, 250.
62. Mas-Marzá, E.; Sanaú, M.; Peris, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9961.
63. Burling, S.; Mahon, M. F.; Powel, R. E.; Whittlesey, M. K.; Williams, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13702.
64. Wang, X.; Chen, H.; Li, X. *Organometallics* **2007**, *26*, 4684.
65. (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.; Días, 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. (d) Brill, B.; Díaz, J.; Huertos, M. A.; López, R.; Pérez, J.; Riera, L. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584.
66. Sundberg, R. J.; Bryan, R. F.; Taylor, I. F. Jr.; Taube, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381.
67. (a) Lewis, J. C.; Widemann, S. H.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 35. (b) Tan, K. L.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202. (c) Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5332.
68. Araki, K.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *Organometallics* **2008**, *27*, 2176.
69. (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.
70. (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.
71. (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.
72. Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M. E. G.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8584.
73. Ruiz, J.; Perandones, B. F.; García, G.; Mosquera, M. E. G. *Organometallics*, **2007**, *26*, 5687.
74. (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.
75. (a) Beck, W.; Weigand, W.; Nagel, U.; Shaal, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 377. (b) Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 175. (c) Bertani, R.; Mozzón, M.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2809.
76. (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*, 3268. (c) Motschi, H.; Angelici, R. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1754.

77. Peris, E.; Crabtree, R. H. *C. R. Acad. Sci. Ser. Ilc* **2003**, *6*, 33.
78. Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Laponnaz, S.; César, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705.
79. (a) Kernbach, U.; Lügger, T.; Hahn, F. E.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 51. (b) Barluenga, J.; Aznar, F.; Weyershausen, B.; García-Granda, S.; Martín, E. *Chem. Commun.* **1996**, 2455. (c) Matthias, T.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 175. (d) Langenhahn, G.; Beck, G.; Zinner, D.; Lentz, D.; Herrschaft, B.; Fehlhammer, W. P. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2936. (e) Ruiz, J.; Perdandones, B. F. *Chem. Commun.* **2009**, 2741.
80. (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.
81. (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.
82. (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.
83. (a) Alcarazo, M.; Roseblade, S. J.; Cowley, A. R.; Fernández, R.; Brown, J. M.; Lassaletta, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3290. (b) Arnold, P. L.; Pearson, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 596. (c) Albrecht, M. *Chem. Commun.* **2008**, 3601. (d) Schuster, O.; Yang, L.; Raubenheimer, H. G.; Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445. (e) Adeco-Perez, E.; Rosenthal, A. J., Donnadiou, B.; Parameswaran, P.; Frenking, G.; Bertrand, G. *Science* **2009**, *326*, 556. (f) Guisado-Barrios, G.; Bouffard, J.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4759.
84. (a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Science* **2006**, *312*, 722. (b) DePinto, J. T.; Deprophetis, W. A.; Menke, J. L.; McMahan, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2308. (c) Green, M.; McMullin, C. L.; Morton, G. J. P.; Orpen, A. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 1476.

85. (a) Schmidbaur, H.; Costa, T.; Milewski-Mahrla, B.; Schubert, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 555. (b) Corberan, R.; Marrot, S.; Dellus, N.; Merceron-Saffon, N.; Kato, T.; Peris, E.; Baceiredo, A. *Organometallics* **2009**, *28*, 326. (c) El-Hellani, A.; Monot, J.; Tang, S.; Guillot, R.; Bour, C.; Gandon, V. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11493.
86. (a) Martin, D.; Melaimi, M.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Organometallics* **2011**, *30*, 5304. (b) Bissinger, P.; Braunschweig, H.; Damme, A.; Krummenacher, I.; Phukan, A. K.; Radacki, K.; Sugawara, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7360. (c) Ung, G.; Rittle, J.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G.; Peters, J. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8427. (d) Zhang, H.; Ouyang, Z.; Liu, Y.; Zhang, Q.; Wang, L.; Deng, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8432. (e) Martin, D.; Canac, Y.; Lavallo, V.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5023.
87. (a) Lavallo, V.; Canac, Y.; Donnadiou, B.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3488. (b) Martin, D.; Soleilhavoup, M.; Bertrand, G. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 389.
88. Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274.
89. (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.
90. Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10198.
91. (a) Ishida, Y.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 13585. (b) Krahulic, K. E.; Enright, G. D.; Parvez, M.; Roesler, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4142. (c) Präsang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182. (d) Forster, T. D.; Krahulic, K. E.; Tuononen, H. M.; McDonald, R.; Parvez, M.; Roesler, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6356. (e) Roth, T.; Vasilenko, V.; Benson, C. G. M.; Wadepohl, H.; Wright, D. S.; Gade, L. H. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2506.
92. Al-Rafia, I. S. M.; Goettel, J. T.; Lummis, P. A.; McDonald, R.; Ferguson, M. J.; Rivard, E. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *739*, 26.

93. Nikawa, H.; Nakahodo, T.; Tsuchiya, T.; Wakahara, T.; Rahman, G. M. A.; Akasaka, T.; Maeda, Y.; Liu, M. T. H.; Meguro, A.; Kyushin, S.; Matsumoto, H.; Mizorogi, N.; Nagase, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7567.
94. (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.
95. (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.
96. (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.
97. (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.
98. Alonso, F. J.; Riera, V.; Vivanco, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 39.
99. (a) Angelici, R. J. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 335. (b) Singh, M. M.; Angelici, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 163. (c) Ovchinnikov, M. V.; Guzei, I. A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 691.
100. (a) Crociani, B.; Boschi, T.; Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2021. (b) Chatt, R. J.; Richards, R. L.; Royston, G. H. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1433. (c) Belluco, U.; Michelin, R. A.; Uguagliati, P.; Crociani, B. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 565.
101. Mejuto Nieblas, Carmen. *Reactividad comparada de ligandos isocianuro y carbonilo coordinados frente a aminas*. Director: Francisco Javier Ruiz Pastor. Trabajo Fin de Máster. Universidad de Oviedo, Facultad de química, 2012.
102. Crociani, B. *Reactions of Coordinated Ligands*, (Ed. P. S. Braterman), Plenum Press, New York, **1986**, 553-638.
103. (a) Kweon, J. J.; Fu, R.; Kitchen, J. A.; Gor'Kov, P. L.; Brey, W. W.; Dalal, N. S. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5013. (b) Suwannakham, P.; Chaiwongwattana, S.; Sagarik, K. *Int. J. Quantum Chem.* **2015**, *115*, 486.

104. Vicente, J.; Chicote, M. T.; Guerrero, R.; Saura-Llamas, I. M.; Jones, P. G.; Ramírez de Arellano, M. C. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 638.
105. (a) Merces, L.; Labat, G.; Neels, A.; Ehlers, A.; Albrecht, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 5648. (b) Yu, I.; Wallis, C. J.; Patrick, B. O.; Diaconescu, P. L.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2010**, *29*, 6065.
106. (a) Szmuszkovicz, J.; Musser, J. H.; Laurian, L. G. *Tetrahedron Letters* **1978**, *19*, 701. (b) Müller, T. E.; Grosche, M.; Herdtweck, E.; Pleier, A. K.; Walter, E.; Yan, Y. K. *Organometallics* **2000**, *19*, 170. (c) Utsonomiya, M.; Kuwano, R.; Kawatsura, M.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5608.
107. Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M. E. G.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8584.
108. (a) Liu, T.; Darensbourg, M. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7008. (b) Song, L.-C.; Luo, X.; Wang, Y.-Z.; Gai, B.; Hu, Q.-M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 103. (c) Riener, K.; Haslinger, S.; Raba, A.; Höger, M. P.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2515.
109. Fernández Perandones, Bernabé. *Generación y reactividad de ligandos carbeno N-heterocíclicos y diaminocarbenos en complejos de manganeso(I)*. Director: Francisco Javier Ruiz Pastor. Tesis doctoral. Universidad de Oviedo, Facultad de química, 2008.
110. Moerdyk, J. P.; Bielawski, C. W. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4551.
111. (a) Benhamou, L.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2009**, *31*, 4720. (b) Benhamou, L.; Vujkovic, N.; César, V.; Gornitzka, H.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Organometallics* **2010**, *29*, 2616. (c) César, V.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11432. (d) César, V.; Tourneux, J.-C.; Vujkovic, N.; Brousses, R.; Lugan, N.; Lavigne, G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2349.
112. Lafrance, D.; Davis, J. L.; Dhawan, R.; Arndtsen, B. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1128.
113. García-Alonso, F. J.; Llamazares, A.; Riera, V.; Vivanco, M.; Díaz, M. R.; García-Granda, S. *J. Chem. Soc. Commun.* **1991**, *15*, 1058.
114. Dötz, K. H.; Stendel, J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227.

115. (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.
116. (a) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7545. b) Hahn, F. E.; Pau, M.; Paus, M.; Le Van, D.; Lügger, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5243. c) Larsen, A. O.; Leu, W.; Oberhuber, C. N.; Campbell, J. E.; Hoveydata, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11130.
117. Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162.
118. Poyatos, M.; Maisse-François, A.; Bellemin-Laponnaz, S.; Peris, E.; Gade, L. H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2713.
119. (a) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313. (b) Dorta, R.; Stevens, E. D.; Scott, N. M.; Costabile, C.; Cavallo, L.; Hoff, C. D.; Nolan, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2486. (c) Gusev, D. G. *Organometallics* **2009**, *28*, 6458.
120. Doonan, D. J.; Parks, J. E.; Balch, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2129.
121. (a) Baker, M. V.; Barnard, P. J.; Berners-Price, S. J.; Brayshaw, S. K.; Hickey, J. L.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5625. (b) Bertrand, B.; Bodio, E.; Richard, P.; Picquet, M.; Le Gendre, P.; Casini, A. *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 124.
122. Tapu, D.; Dixon, D. A.; Roe, C. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385.
123. Zhang, J.; Fu, J.; Su, X.; Qin, X.; Zhao, M.; Shi, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9625.
124. (a) Hu, X.; Castro-Rodríguez, I.; Olsen, K.; Meyer, K. *Organometallics* **2004**, *23*, 755. (b) Arnold, P. L.; Scarisbrick, A. C.; Blake, A. J.; Wilson, C. *Chem. Commun.* **2001**, 2340. (c) Tulloch, A. A. D.; Danopoulos, A. A.; Kleinhenz, S.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Eastham, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 2027. (d) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.
125. Raubenheimer, H. G.; Cronje, S.; Olivier, P. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 313.
126. Back, O.; Henry-Ellinger, M.; Martin, C. D.; Martin, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2939.

-
127. (a) Bernhammer, J. C.; Frison, G.; Huynh, H. V. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12892. (b) Phukan, A. K.; Guha, A. K.; Sarmah, S.; Dewhurst, R. D. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 11031. (c) Phukan, A. K.; Guha, A. K.; Sarmah, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 3238.
128. Lavallo, V.; Canac, Y.; Prasang, C.; Donnadiou, B.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670.
129. La basicidad de NHCs clásicos en agua y disolventes no acuosos ha sido calculada: Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8670.
130. Magill, A. M.; Yates, B. F. *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1205.
131. (a) Chianese, A. R.; Li, X.; Janzen, M. C.; Faller, J. W.; Crabtree, R. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 1663. (b) Kelly III, R. A.; Clavier, H.; Giudice, S.; Scott, N. M.; Stevens, E. D.; Bordner, J.; Samardjiev, I.; Hoff, C. D.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 202. (c) Wolf, S.; Plenio, H. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487.
132. Frisch, M. J. et al, *Gaussian-09 (revision B.01)*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, USA, 2010.
133. Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
134. Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. "Purification of Laboratory Chemicals". 5ª edición, Ed. Elsevier, Oxford **2003**.
135. Kaesz, H. D. *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 86.

6. APÉNDICE

Tabla 44. Datos cristalográficos del complejo **24**.

Fórmula empírica	C ₄₂ H ₃₉ AuFeN ₃ OP	
Masa molar	885.58	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	1.5418 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P21/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 14.9700(4) Å	α = 90.00°
	b = 11.9984(3) Å	β = 115.888(3)°
	c = 23.0740(6) Å	γ = 90.00°
Volumen	3728.56(19) Å ³	
Z	4	
Densidad calculada (ρ _{calcd})	1.602 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	511.103 mm ⁻¹	
F(000)	1792	
θ (°)	4.09 < θ < 70.69	
Reflexiones medidas	7042	
R final	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0991	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0477, wR2 = 0.1043	
GOF	1.114	

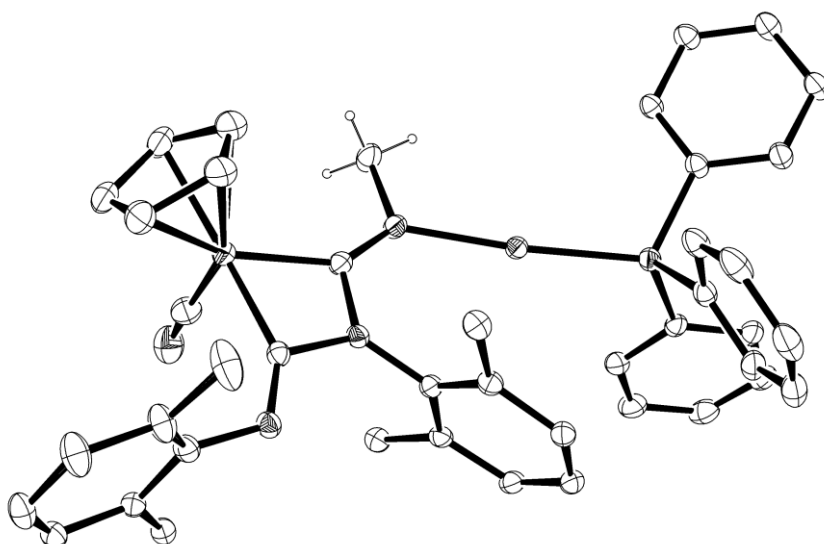


Tabla 45. Datos cristalográficos del complejo **27**.

Fórmula empírica	$C_{27}H_{28}ClFeN_3O_5$	
Masa molar	565.83	
Temperatura	293(2) K	
Longitud de onda	0.7107 Å	
Sistema cristalino	Ortorómbico	
Grupo espacial	$Pna21$	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 21.3524(9)$ Å	$\alpha = 90.00^\circ$
	$b = 9.1271(4)$ Å	$\beta = 90.00^\circ$
	$c = 30.4606(16)$ Å	$\gamma = 90.00^\circ$
Volumen	$5936.3(5)$ Å ³	
Z	4	
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.347 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	0.641 mm ⁻¹	
F(000)	2512	
θ (°)	$3.22 < \theta < 31.42$	
Reflexiones medidas	14588	
R final	R1 = 0.0859, wR2 = 0.1968	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1751, wR2 = 0.2631	
GOF	1.014	

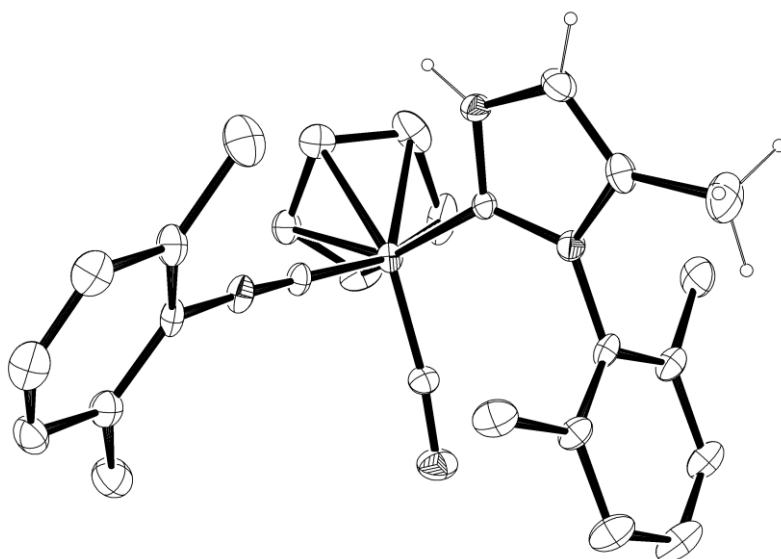


Tabla 46. Datos cristalográficos del complejo **29a**.

Fórmula empírica	$C_{39}H_{31}AuMnN_4O_3P$	
Masa molar	886.58	
Temperatura	110(2) K	
Longitud de onda	0.71070 Å	
Sistema cristalino	Ortorómbico	
Grupo espacial	$P_{2ac}/2ac$	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 26.968(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 8.413(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 16.7870(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$3808.7(10)$ Å ³	
Z	4	
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.694 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	4.405 mm ⁻¹	
F(000)	1912	
θ (°)	4.43 < θ < 25.81	
Reflexiones medidas	6864	
R final	R1 = 0.0744, wR2 = 0.1803	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1186, wR2 = 0.2062	
GOF	1.037	

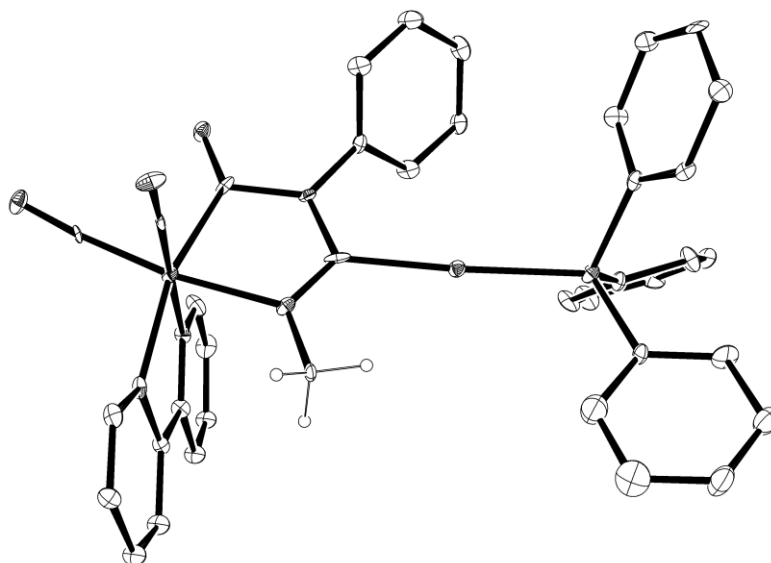


Tabla 47. Datos cristalográficos del complejo **29d**.

Fórmula empírica	$C_{31}H_{29}AuMnN_4O_3P$	
Masa molar	788.48	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71070 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	$P-1$	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 8.9298(13)$ Å	$\alpha = 66.159^\circ$
	$b = 13.2188(19)$ Å	$\beta = 84.248(2)^\circ$
	$c = 14.210(2)$ Å	$\gamma = 86.049(2)^\circ$
Volumen	$1525.7(4)$ Å ³	
Z	2	
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.795 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	5.311 mm ⁻¹	
F(000)	808	
θ (°)	$1.57 < \theta < 27.10$	
Reflexiones medidas	6700	
R final	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0642	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0467, wR2 = 0.0691	
GOF	1.034	

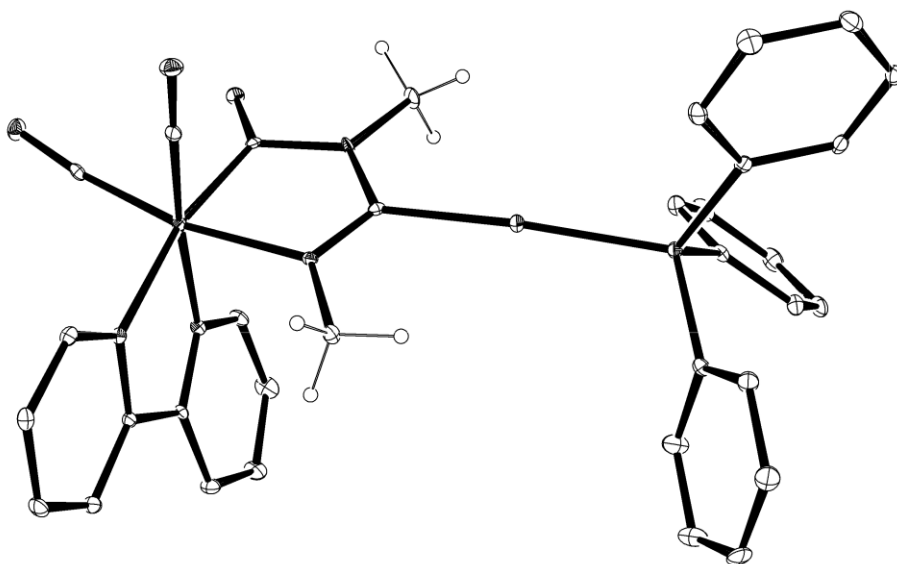


Tabla 48. Datos cristalográficos del complejo **31a**.

Fórmula empírica	$C_{41}H_{34}AuF_3MnN_4O_6PS$	
Masa molar	1050.09	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71070 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	$P2_1/n$	
Dimensiones de la celdilla unidad	$a = 8.8220(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 29.9167(12)$ Å	$\beta = 96.612(2)^\circ$
	$c = 16.4151(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	$4303.5(3)$ Å ³	
Z	4	
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.622 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	3.846 mm ⁻¹	
F(000)	2072	
θ (°)	$1.42 < \theta < 271.49$	
Reflexiones medidas	4928	
R final	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1037	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0940, wR2 = 0.1172	
GOF	1.041	

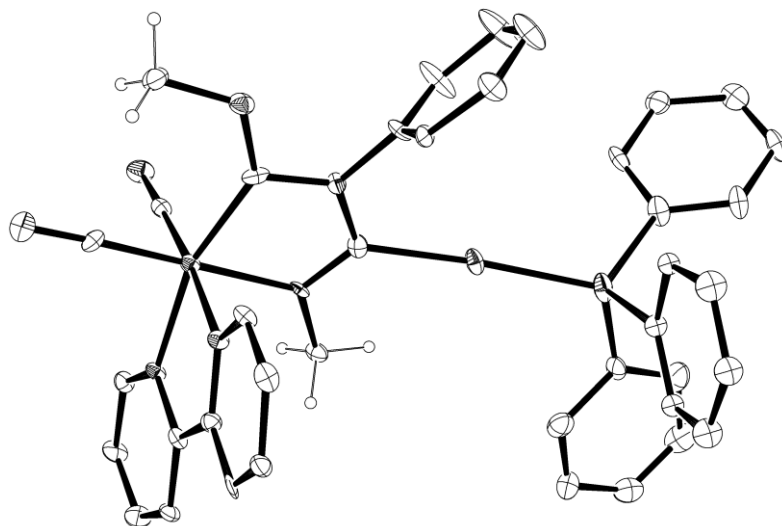


Tabla 49. Datos cristalográficos del complejo **32a**.

Fórmula empírica	C ₄₁ H ₃₄ AuF ₃ MnN ₄ O ₆ PS	
Masa molar	1050.09	
Temperatura	100 K	
Longitud de onda	0.71070 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	<i>P</i> -1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 13.7695(8) Å	α = 109.283°
	b = 14.1039(9) Å	β = 103.518(3)°
	c = 14.3676(10) Å	γ = 113.027(2)°
Volumen	2202.2(3) Å ³	
Z	2	
Densidad calculada (ρ _{calcd})	1.584 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	3.76 mm ⁻¹	
F(000)	1036	
θ (°)	12.7 < θ < 17.2	
Reflexiones medidas	7454	
R final	R1 = 0.063, wR2 = 0.129	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1208, wR2 = 0.1292	
GOF	0.990	

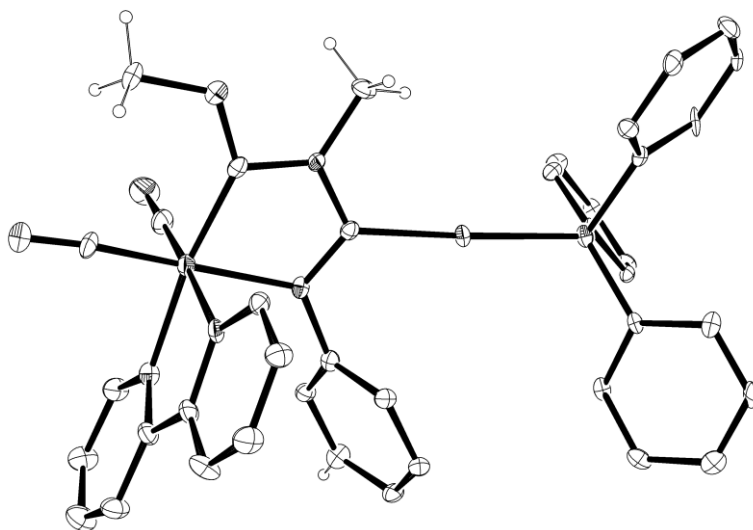


Tabla 50. Datos cristalográficos del complejo **35**.

Fórmula empírica	C ₄₄ H ₄₉ F ₆ FeN ₄ OPRu	
Masa molar	951.78	
Temperatura	119.9(1) K	
Longitud de onda	1.5418 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 10.2798(19) Å	$\alpha = 102.774^\circ$
	b = 12.567(1) Å	$\beta = 99.633(7)^\circ$
	c = 16.933(2) Å	$\gamma = 92.700(7)^\circ$
Volumen	2095(4) Å ³	
Z	2	
Densidad calculada (ρ_{calcd})	1.509 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	6.620 mm ⁻¹	
F(000)	976	
θ (°)	4 < θ < 71	
Reflexiones medidas	7821	
R final	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1131	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0939, wR2 = 0.1327	
GOF	0.913	

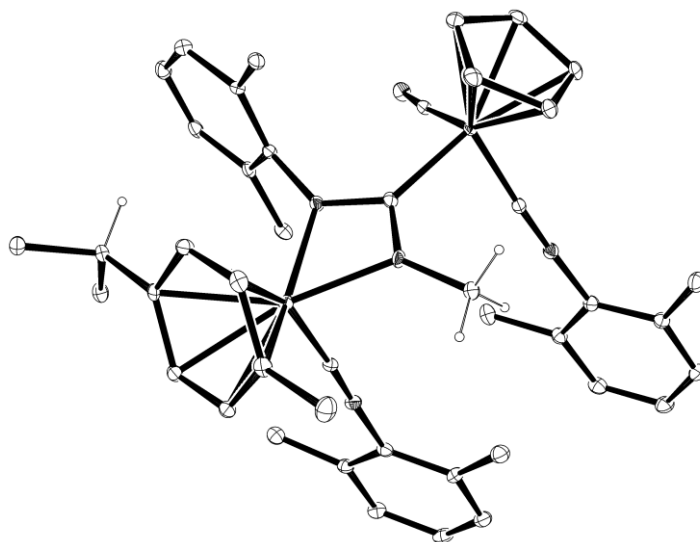


Tabla 51. Datos cristalográficos del complejo **37**.

Fórmula empírica	C ₄₄ H ₅₀ ClF ₆ FeN ₄ OPRu	
Masa molar	988.24	
Temperatura	150.0(1) K	
Longitud de onda	0.71070 Å	
Sistema cristalino	Ortorómbico	
Grupo espacial	Pna21	
Dimensiones de la celda unidad	a = 25.0135(6) Å	α = 90.00°
	b = 10.8950(3) Å	β = 90.00°
	c = 17.0457(4) Å	γ = 90.00°
Volumen	46.453(2) Å ³	
Z	4	
Densidad calculada (ρ _{calcd})	1.516 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	0.797 mm ⁻¹	
F(000)	3184	
θ (°)	3 < θ < 31	
Reflexiones medidas	8454	
R final	R1 = 0.0611, wR2 = 0.0902	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0910, wR2 = 0.0998	
GOF	1.054	

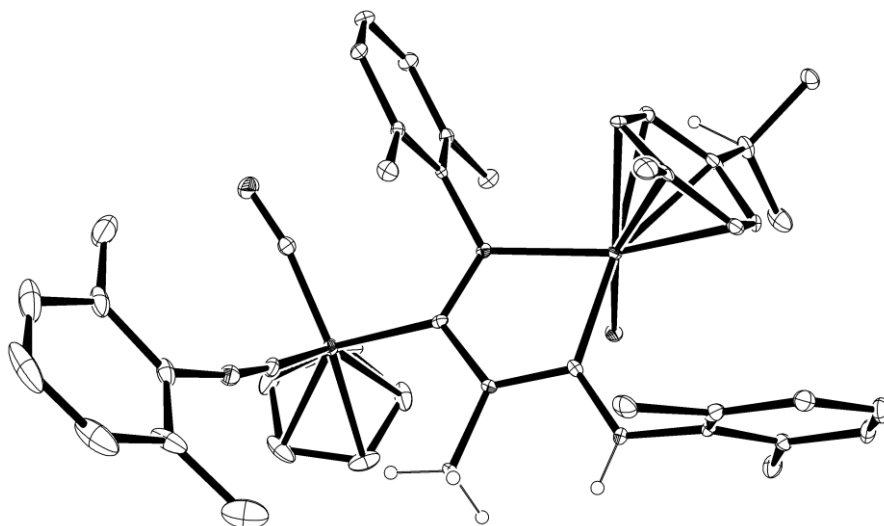


Tabla 52. Datos cristalográficos del complejo **40a**.

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₁₈ ClMnN ₄ O ₇	
Masa molar	528.78	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P21/c	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8.3541(4) Å	α = 90°
	b = 25.7610(16) Å	β = 109.177(2)°
	c = 10.6548(5) Å	γ = 90°
Volumen	2165.8(2) Å ³	
Z	4	
Densidad calculada (ρ _{calcd})	1.622 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	0.786 mm ⁻¹	
F(000)	1080	
θ (°)	2.56 < θ < 2720.59	
Reflexiones medidas	4435	
R final	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0878	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0949, wR2 = 0.1047	
GOF	1.001	

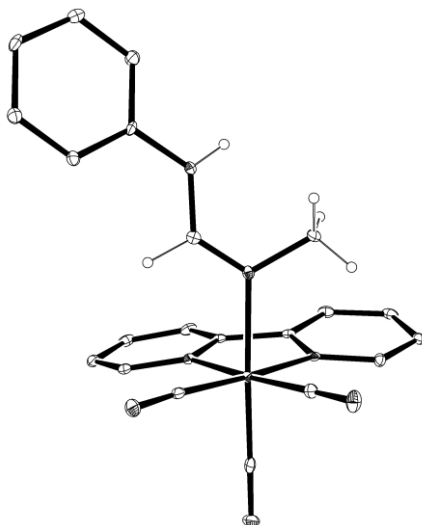


Tabla 53. Datos cristalográficos del complejo **43**.

Fórmula empírica	C ₂₁ H ₁₇ MnN ₄ O ₃	
Masa molar	428.33	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Ortorómbico	
Grupo espacial	<i>Pbca</i>	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 8.9472(3) Å	α = 90°
	b = 1718.27(7) Å	β = 90°
	c = 2824.51(10) Å	γ = 90°
Volumen	4342.4(3) Å ³	
Z	8	
Densidad calculada (ρ _{calcd})	1.31 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	0.635 mm ⁻¹	
F(000)	1760	
θ (°)	2.37 < θ < 26.42	
Reflexiones medidas	5344	
R final	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1038	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0807, wR2 = 0.1168	
GOF	1.094	

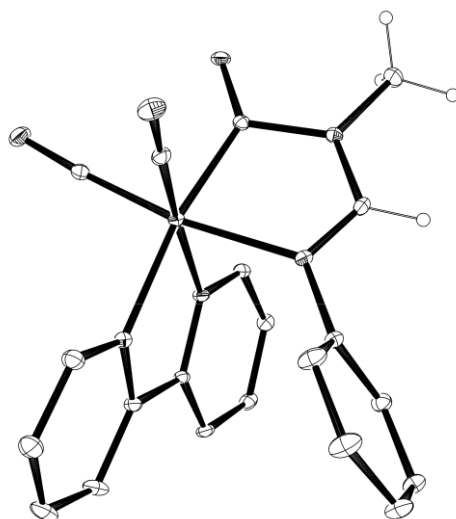


Tabla 54. Datos cristalográficos del complejo **45**.

Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₀ F ₃ MnN ₄ O ₆ S	
Masa molar	597.75	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Triclínico	
Grupo espacial	P-1	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 10.4531(15) Å	α = 83.880(8)°
	b = 11.4155(17) Å	β = 70.273(7)°
	c = 11.7492(18) Å	γ = 70.129(7)°
Volumen	1241.1(3) Å ³	
Z	2	
Densidad calculada (ρ _{calcd})	1.599 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	0.688 mm ⁻¹	
F(000)	606.9	
θ (°)	2.36 < θ < 27.96	
Reflexiones medidas	6426	
R final	R1 = 0.0635, wR2 = 0.1581	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.1702	
GOF	1.043	

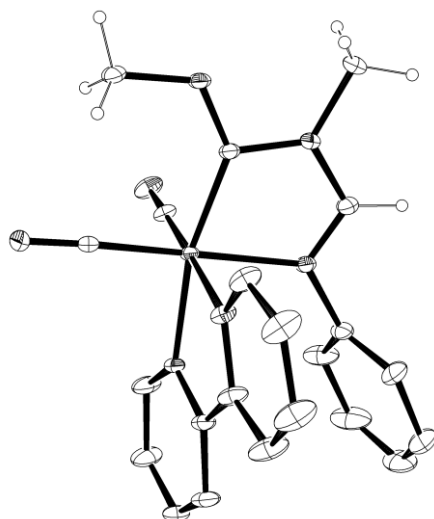


Tabla 55. Datos cristalográficos del complejo **46**.

Fórmula empírica	C ₂₂ H ₁₉ ClCuMnN ₄ O ₃	
Masa molar	541.34	
Temperatura	100(2) K	
Longitud de onda	0.71073 Å	
Sistema cristalino	Monoclínico	
Grupo espacial	P21/n	
Dimensiones de la celdilla unidad	a = 9.7449(3) Å	α = 90°
	b = 14.7644(4) Å	β = 95.3990(10)°
	c = 15.2694(4) Å	γ = 90°
Volumen	2187.18(11) Å ³	
Z	4	
Densidad calculada (ρ _{calcd})	1.644 mg/m ³	
Coefficiente de absorción (μ)	1.704 mm ⁻¹	
F(000)	1096	
θ (°)	2.51 < θ < 37.74	
Reflexiones medidas	11786	
R final	R1 = 0.0319, wR2 = 0.0906	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0933	
GOF	1.075	

