



Universidad de Oviedo

Universidá d'Uviéu

University of Oviedo

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Reactividad de imidazoles y triazoles coordinados a fragmentos metálicos: formación de enlaces C-C o M-C

Tesis Doctoral

Programa de Doctorado: Síntesis y Reactividad Química

Sergio Fombona Corrionero

2020



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Reactividad de imidazoles y triazoles coordinados a fragmentos metálicos: formación de enlaces C-C o M-C	Inglés: Reactivity of imidazoles and triazoles coordinated to metal fragments: formation of C-C or M-C bonds
2.- Autor	
Nombre: Sergio Fombona Corriero	DNI/Pasaporte/NIE: 7
Programa de Doctorado: Síntesis y Reactividad Química	
Órgano responsable: Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. Universidad de Oviedo	

RESUMEN (en español)

En la presente Memoria se estudia fundamentalmente la desprotonación de N-alquilimidazoles o N-alquiltriazoles coordinados a fragmentos organometálicos catiónicos. Estos complejos metálicos podrían considerarse análogos a las sales de azolio correspondientes (imidazolio o triazolio), y su desprotonación da lugar a especies muy reactivas con un átomo de carbono muy nucleófilo. Ligeras modificaciones en la esfera de coordinación de los complejos metálicos afectan enormemente la evolución de los productos de desprotonación. Así, la desprotonación de los compuestos derivados del fragmento $\{Mo(\eta^3\text{-metalilo})(CO)_2\}$ con ligandos N-alquilimidazol y bipyridinas en disposición *cis* puede dar lugar, en función de los sustituyentes de la bipyridina (en posiciones 4 y 4') y del imidazol, a dos tipos diferentes de productos de acoplamiento C-C y desaromatización de la α -diimina, o a productos imidazol-2-ilo, que son precursores directos de complejos con ligandos carbeno N-heterocíclicos (NHCs). Ambos tipos de productos presentan una gran novedad e interés, los primeros debido a su relación con los procesos de hidrogenación de fueles, y los segundos dado que los NHCs han adquirido una gran relevancia como ligandos en catálisis y organocatalizadores de numerosas transformaciones orgánicas. Con el mismo fragmento metálico de Mo(II) cuando en lugar de un imidazol el ligando N-heterocíclico que se desprotona es un 1,2,3-triazol, tiene lugar un acoplamiento C-C intermolecular dando lugar a productos diméricos cíclicos, en los que se produce también la desaromatización de un ligando bipyridina o fenantrolina. Dado el carácter intermolecular de estas reacciones, el transcurso de las mismas es completamente diferente cuando se llevan a cabo en presencia de otros fragmentos metálicos. Se observan así distintos tipos de reactividad, como la desaromatización intermolecular de un ligando fenantrolina coordinado a un complejo de Re(I), el ataque a un carbonilo del complejo $[Fe(CO)_5]$, o la formación de complejos triazol-5-ilideno N-metalados de varios metales (Ag, Au, Cu o Pd).

RESUMEN (en Inglés)

In this Dissertation, the deprotonation of N-alkylimidazoles or N-alkyltriazoles coordinated to cationic organometallic fragments is mainly studied. These metal complexes could be regarded as analogous to the corresponding azolium salts (imidazolium or triazolium), and their deprotonation afford highly reactive species with a very nucleophilic carbon atom. Slight modifications in the coordination sphere of metal complexes dramatically affects the outcome of deprotonation products. Thus, the deprotonation of compounds derived from the $\{Mo(\eta^3\text{-methallyl})(CO)_2\}$ fragment with N-alkylimidazole and bipyridine ligands in *cis* arrangement can lead, depending on the substituents of the bipyridine (at 4 and 4' positions) to two different types of C-C coupling products and α -diimine dearomatization, or to imidazol-2-yl products, which are straight precursors of complexes with N-heterocyclic carbene ligands (NHCs). Both types of products display great novelty and interest, the former due to their relationship with hydrodenitrogenation processes of fuels, and the latter as NHCs have acquired great relevance as ligands in catalysis and as organocatalysts for numerous organic transformations. For the same Mo(II) metal fragment, when the N-heterocyclic ligand to be deprotonated is a 1,2,3-triazole, an intermolecular C-C coupling occurs affording cyclic dimeric products, in which the dearomatization of a bipyridine or phenanthroline ligand has also occurred. Given the intermolecular nature of these reactions, their course is completely different when the deprotonation reactions are carried out in the presence of other metal fragments. Thus, different types of reactivity are observed, such as the intermolecular dearomatization of a phenanthroline ligand coordinated to a Re(I) complex, the attack on a carbonyl of the complex $[Fe(CO)_5]$, or the formation of N-metalated triazol-5-ylidene complexes of various metals (Ag, Au, Cu or Pd).

*A la mujer que me otorgó la vida,
a quien me tuvo en su barriga y trajo esta familia.
A mi primera amiga y médica de cabecera, yo tu hijo,
tú el cobijo que me protegió de todo lo que hay fuera.*

David Martínez (Rayden), *Mi primera palabra*

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

A la Dra. Lucía Riera, por su dedicación, apoyo y paciencia a lo largo de este camino. Al Dr. Julio Pérez, por haber apostado por mí y haberme hecho un hueco en su grupo de investigación. A ambos, gracias por la formación que me han proporcionado y todas las enseñanzas que he aprendido de ellos.

Al Ministerio de Economía y Competitividad, por los Proyectos MINECO, y al Principado de Asturias, por el Proyecto GRUPIN y la concesión de una beca predoctoral Severo Ochoa, que han permitido la realización de esta tesis doctoral.

A las Unidades de Resonancia Magnética Nuclear y Difracción de Rayos X de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, por el apoyo técnico prestado durante la realización de este trabajo.

A los Dres. Ramón López, Isabel Menéndez y Jesús Díaz por haber llevado a cabo los cálculos computacionales que se incluyen en esta Memoria.

A todos los compañeros de laboratorio, de pasillo y de Departamento con los que he compartido estos años y que han hecho que nunca me vaya a olvidar de esta época de mi vida, con una mención especial a Melodie, Fani y Luchy.

A Mai, por ser mucho más que una compañera de trabajo. Alguien especial que derrocha energía y alegría, contagiando a los que tiene alrededor. De mayor quiero ser como tú.

A mis amigos 'de Deva' y posteriores incorporaciones; Enol, Miguel, Giorgio, Silvia, Laura, Dani, Alba, Sergio, Alberto, Belén y Paula. Porque todo lo que hemos vivido en estos más de 10 años solo lo sabemos nosotros. Sólo deseo que nunca os vayáis de mi vida.

A Ramón Flores, por lo que he podido aprender a su lado y su amabilidad y comprensión en todo momento.

A Rebe, por ser una bella persona de la que he podido aprender muchas cosas y que siempre está si necesito alguien que me escuche.

A Javi, por ser un buen amigo, ya sea para reírse de cualquier cosa o cruzar toda España en busca de momentos inolvidables. Qué difícil resulta congeniar tan bien y compartir tantas aficiones con otra persona.

A Tiri y Jony, gracias por haber estado siempre ahí, aunque creo que siguen pensando que mi trabajo consiste en 'explotar cosas'. Son esos amigos que te conectan con el niño que todos llevamos dentro y que no debemos dejar desaparecer.

A Marcos, porque, a pesar de que los caminos de nuestra vida se hayan ido separando en estos últimos años, ha sido una gran influencia en mí, y parte de lo que soy se lo debo a él.

A Luisa y Rafa, gracias por acogerme como a un hijo y ser mi segunda familia. Sois increíbles.

A mi familia. A mi madre. A mis hermanas, Cris y Silvia, y a mi hermano Miguel. A mi sobrino Alberto. Sin vosotros nada de esto habría sido posible. Sois todo lo que un hijo, un hermano y un tío pueden desear. Mil gracias por todo, por los buenos y los malos momentos, por el apoyo incondicional. Siempre juntos.

A Isa. No tengo palabras que me permitan describir el amor y gratitud que siento hacia ti. Eres más de lo que habría podido desear nunca, gracias por acompañarme y querer compartir la vida conmigo. Todo es mucho mejor cuando estás cerca.

Gracias a todos

ÍNDICE

Lista de abreviaturas empleadas	V
INTRODUCCIÓN	1
1. Activación de ligandos <i>N</i> -heterocíclicos	3
2. Relación entre ligandos <i>N</i> -alquilimidazol y carbenos <i>N</i> -heterocíclicos (NHC)	16
– <i>Procesos de tautomerización entre complejos con ligandos imidazol e imidazol-2-ilideno</i>	19
OBJETIVOS	25
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
CAPÍTULO 1	31
1.1. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (2, 3) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	36
– <i>Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-}^i\text{Bu}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (2, 3) frente a una base fuerte y posteriormente frente a un electrófilo</i>	40
1.2. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{X}_2\text{-N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ ($\text{X}_2\text{-N-N} = 4,4'\text{-X}_2\text{-bipy}$; 4,7-Cl ₂ -phen) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	48
1.2.1. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (6-9) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	48
– <i>Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (6, 7) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf</i>	50
– <i>Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (8, 9) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf</i>	61
1.2.2. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (12, 13) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	68
– <i>Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (12, 13) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf</i>	70
1.3. Estudio teórico de las reacciones de desprotonación de los complejos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$	78
1.4. Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (16, 18) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	84
– <i>Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (16, 18)</i>	87
– <i>Reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (16, 18) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf</i>	89

CAPÍTULO 2	93
2.1. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Htz})]\text{OTf}$ (20)	97
2.2. Síntesis del complejo triazolato terminal $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-tz})]$ (21)	99
2.3. Empleo del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-tz})]$ (21) como metaloligando	103
2.4. Empleo de 2-cloro-1-metilimidazol como ligando <i>N</i> -heterocíclico	116
CAPÍTULO 3	119
3.1. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,4\text{-Metz})]\text{OTf}$ (29) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	124
– <i>Reactividad del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,4\text{-Metz})]\text{OTf}$ (29) frente a una base fuerte y posteriormente frente a un electrófilo</i>	125
3.2. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (30 , 33) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes	130
– <i>Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (30, 33) frente a una base fuerte</i>	134
– <i>Reactividad del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (30) frente a una base fuerte en presencia de otros fragmentos metálicos</i>	145
PARTE EXPERIMENTAL	171
ASPECTOS GENERALES	173
Condiciones generales de reacción	173
Técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos	174
Cálculos computacionales	175
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 1	177
Síntesis de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})]$ (1)	177
Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (2)	177
Reacción de 1 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 2a	178
Reacción de 1 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de MeOTf. Síntesis de 2b	179
Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (3)	180
Reacción de 3 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 3a	181
Reacción de 3 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de MeOTf. Síntesis de 3b	183
Síntesis de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})]$ (4)	184
Síntesis de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Cl}_2\text{-bipy})]$ (5)	185
Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (6)	185
Reacción de 6 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Síntesis de 6.1a	186
Reacción de 6 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf a temperatura ambiente	187
Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Cl}_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (7)	188

Reacción de 7 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf a -78 °C. Síntesis de 7.1a	189
Reacción de 7 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf a temperatura ambiente	190
Síntesis de [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (4,4'-Br ₂ -bipy)(<i>N</i> -MesIm)]OTf (8)	191
Reacción de 8 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 8a	191
Síntesis de [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (4,4'-Cl ₂ -bipy)(<i>N</i> -MesIm)]OTf (9)	192
Reacción de 9 con KN(SiMe ₃) ₂ . Caracterización espectroscópica en disolución de 10	193
Reacción de 9 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 10a	194
Síntesis de [MoCl(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (4,7-Cl ₂ -phen)] (11)	195
Síntesis de [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (4,7-Cl ₂ -phen)(<i>N</i> -MeIm)]OTf (12)	196
Reacción de 12 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf	197
Síntesis de [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (4,7-Cl ₂ -phen)(<i>N</i> -MesIm)]OTf (13)	198
Reacción de 13 con KN(SiMe ₃) ₂ . Caracterización espectroscópica en disolución de 14	199
Reacción de 13 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 14a	200
Síntesis de [Re(OTf)(CO) ₃ (4,4'-Br ₂ -bipy)] (15)	201
Síntesis de [Re(CO) ₃ (4,4'-Br ₂ -bipy)(<i>N</i> -MeIm)]OTf (16)	202
Reacción de 16 con KN(SiMe ₃) ₂ . Caracterización espectroscópica en disolución de 17	203
Síntesis de [Re(CO) ₃ (4,4'-Br ₂ -bipy)(<i>N</i> -MesIm)]OTf (18)	203
Reacción de 18 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 18a	204
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 2	207
Síntesis de [Mo(OTf)(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (bipy)] (19)	207
Síntesis de [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (bipy)(1,2,3-Htz)]OTf (20)	207
Síntesis de [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (bipy)(1,2,3-tz)] (21)	208
Síntesis de [{Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (bipy)}(μ-1,2,3-tz){Re(CO) ₃ (bipy)}]BAR' ₄ (22)	209
Síntesis de [{Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (bipy)} ₂ (μ-1,2,3-tz)]OTf (23)	210
Síntesis de [{Re(CO) ₃ (bipy)} ₂ (μ-1,2,3-tz)]OTf (24)	211
Síntesis de [{Re(CO) ₃ (phen)} ₂ (μ-1,2,3-tz)]OTf (25)	212
Síntesis de [{Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (bipy)}(μ-1,2,3-tz){BEt ₃ }] (26)	212
Síntesis de [Re(CO) ₃ (bipy)(2-Cl-MeIm)]OTf (27)	213
Reacción de 27 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 28	214
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 3	215
Síntesis de [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (bipy)(1,2,4-Metz)]OTf (29)	215
Reacción de 29 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 29a	215
Reacción de 29 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de MeOTf. Síntesis de 29b	216
Síntesis de 1-metil-1,2,3-triazol (1,2,3-Metz)	217
Síntesis de [Mo(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (30)	218
Reacción de 30 con KN(SiMe ₃) ₂ . Síntesis de 31	219
Reacción de 30 con KN(SiMe ₃) ₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 31a	220
Síntesis de [Mo(OTf)(η ³ -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (phen)] (32)	221

Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (33)	221
Reacción de 33 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis de 34	222
Reacción de 30 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$. Síntesis de 35	223
Reacción de 30 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. Síntesis de 36	224
Reacción de 30 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$. Síntesis de 37	225
Reacción de 30 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de AgOTf . Síntesis de 38	226
Reacción de 30 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de CuOTf . Síntesis de 39	227
Reacción de 38 o 39 con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$. Síntesis de 40	228
CONCLUSIONES	231
BIBLIOGRAFÍA	235
Apéndice 1. Datos cristalográficos de los compuestos caracterizados por difracción de rayos X de monocristal	247
Apéndice 2. Publicaciones derivadas de los resultados incluidos en esta Memoria	271

LISTA DE ABREVIATURAS EMPLEADAS

$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$	η^3 -alilo
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$	η^3 -metalilo; 2-metilalilo
BAr'⁴	tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato
bipy	2,2'-bipiridina
4,4'-Br₂-bipy	4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina
Bu	<i>n</i> -butilo
'Bu	<i>tert</i> -butilo
4,4'-'Bu₂-bipy	4,4'-di- <i>tert</i> -butil-2,2'-bipiridina
Bz	bencilo
4,4'-Cl₂-bipy	4,4'-dicloro-2,2'-bipiridina
2-Cl-MeIm	2-cloro-1-metilimidazol
4,7-Cl₂-phen	4,7-dicloro-1,10-fenantrolina
cod	1,5-ciclooctadieno
Cp*	η^5 -pentametilciclopentadienilo
CuAAC	cicloadición entre azidas y alquinos catalizada por cobre
DFT	teoría del funcional de la densidad
Et	etilo
HDN	hidrodesnitrogenación
1,2,3-Htz	1 <i>H</i> -1,2,3-triazol
Im	imidazolato
IR	infrarrojo
Me	metilo
MEP	potencial electrostático molecular
Mes	mesitilo; 2,4,6-trimetilfenilo
1,2,3-Metz	1-metil-1,2,3-triazol
1,2,4-Metz	1-metil-1,2,4-triazol
MIC	carbeno <i>N</i> -heterocíclico mesoiónico
NBO	orbitales naturales de enlace
NHC	carbeno <i>N</i> -heterocíclico
4,4'-(NMe₂)₂-bipy	4,4'-bis(dimetilamino)-2,2'-bipiridina
<i>N</i>-MeIm	<i>N</i> -metilimidazol
<i>N</i>-MesIm	<i>N</i> -mesitilimidazol
nNHC	carbeno <i>N</i> -heterocíclico normal

N-RIm	<i>N</i> -alquilimidazol
N-RIm*	<i>N</i> -alquilimidazol desprotonado
OAc	acetato
4,4'-(OMe)₂-bipy	4,4'-dimetoxi-2,2'-bipiridina
OTf	triflato; trifluorometanosulfonato
<i>p</i>-cym	<i>p</i> -cimeno; 4-isopropiltolueno
Ph	fenilo
phen	1,10-fenantrolina
ⁱPr	isopropilo
ⁿPr	<i>n</i> -propilo
py	piridina
RMN	resonancia magnética nuclear
silox	tri(<i>terc</i> -butil)siloxo
t. a.	temperatura ambiente
terpy	2,2':6',2''-terpiridina
THF	tetrahidrofurano
1,2,3-tz	1,2,3-triazolato

Abreviaturas empleadas para RMN

δ	desplazamiento químico
d	doblete
dd	doblete de dobletes
Hz	hertzios
<i>J</i>	constante de acoplamiento
m	multiplete
ppm	partes por millón
QC	carbono cuaternario
s	singulete
Sbr	singulete ancho
t	triplete
TMS	tetrametilsilano

Introducción

1. ACTIVACIÓN DE LIGANDOS N-HETEROCÍCLICOS

Las piridinas son *N*-heterociclos aromáticos muy importantes.¹ Una de las principales razones de su relevancia se debe a su presencia en una gran cantidad de sistemas naturales, así como en moléculas artificiales con actividad fisiológica. Son heterociclos electrónicamente pobres, en los que uno de los grupos CH del benceno ha sido sustituido por un átomo de nitrógeno, más electronegativo. Por lo tanto, las piridinas reaccionan con nucleófilos, los cuales atacan principalmente a las posiciones *orto* o *para*, con mayor carácter electrofílico.

La adición de nucleófilos a piridinas se conoce desde hace mucho tiempo.² Un ejemplo es el reactivo de Lansbury, formado como el producto de la reacción entre una piridina e hidruro de litio y aluminio (LiAlH₄), que ha sido empleado como un agente reductor selectivo en química orgánica.³ En 1999, Hensen y colaboradores consiguieron caracterizar estructuralmente el reactivo de Lansbury, cuya fórmula es [Li(piridina)₄][Al(1,4-dihidropiridina)₄] (Figura 1).⁴

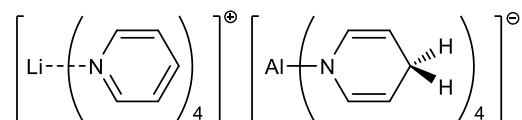


Figura 1. Estructura del reactivo de Lansbury

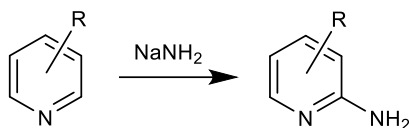
¹ Ver, por ejemplo: (a) A. T. Balaban, D. C. Oniciu, A. R. Katritzky, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2777. (b) J. Reedijk, *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, Reino Unido, **1987**, Vol. 2, Capítulo 13.2, pp. 73-98.

² K. Murakami, S. Yamada, T. Kaneda, K. Itami, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9302 y referencias allí citadas.

³ El reactivo de Lansbury se emplea para reducir, de forma selectiva, cetonas y aldehídos en presencia de ácidos carboxílicos y ésteres, ver: P. T. Lansbury, J. O. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2236.

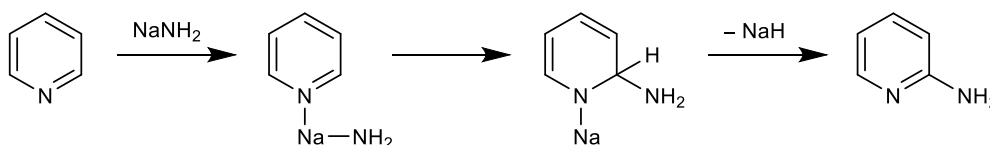
⁴ K. Hensen, A. Lemke, T. Stumpf, M. Bolte, H. Fleischer, C. R. Pulham, R. O. Gould, S. Harris, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4700.

Otro ejemplo clásico de la reactividad entre piridinas y nucleófilos es la aminación de Chichibabin, que consiste en la reacción de una piridina con amiduro de sodio para formar una 2-aminopiridina (Esquema 1).⁵



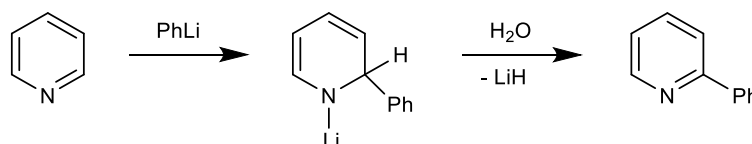
Esquema 1. Aminación de Chichibabin

En el Esquema 2 se muestra el mecanismo propuesto para esta reacción. En una primera etapa se produce la coordinación de la piridina (py) al centro metálico, seguida de la adición del nucleófilo a la posición C2 del heterociclo, lo que da lugar a un intermedio no aromático (aducto de Meisenheimer). Finalmente, se produce la rearomatización del *N*-heterociclo formando la 2-aminopiridina. Dransfield y colaboradores publicaron en 2011 el único estudio teórico realizado, hasta donde nosotros sabemos, sobre el mecanismo de la reacción de Chichibabin, encontrando que en el camino de reacción más favorable se produce la eliminación de dihidrógeno, en lugar de hidruro de sodio como se ha considerado tradicionalmente.⁶



Esquema 2. Mecanismo inicialmente propuesto para la reacción de Chichibabin

Las piridinas también reaccionan con compuestos organolitados dando lugar a piridinas alquiladas principalmente en C2. La reacción entre piridina y PhLi para generar 2-fenilpiridina fue uno de los primeros ejemplos descritos (Esquema 3). En algunos casos, el empleo de un exceso del reactivo organometálico da lugar a piridinas di- y trialquiladas.⁷



Esquema 3. Reacción entre piridina y fenil-litio

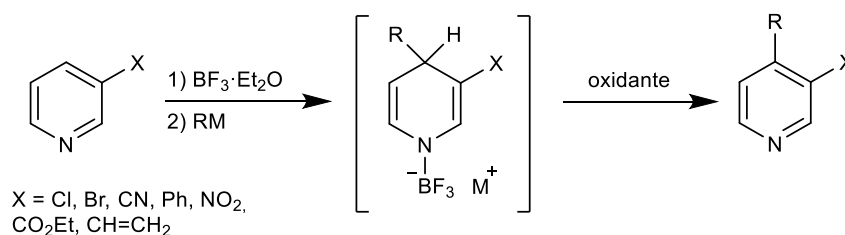
⁵ C. K. McGill, A. Rappa, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1988**, 44, 1.

⁶ A. Rudnitskaya, B. Török, T. Dransfield, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 963, 191.

⁷ R. F. Francis, W. Davis, J. T. Wisener, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 59.

Este tipo de reacciones ocurren mediante un mecanismo similar al descrito para la reacción de Chichibabin. En primer lugar, la piridina se coordina al centro metálico, aumentando la electrofilia de la misma. A continuación, el grupo alquilo migra a la posición C2 del heterociclo formando un aducto no aromático y, finalmente, tiene lugar la rearomatización de la piridina a través de una oxidación.

Si previamente a la adición del agente organolitado la piridina ya se encuentra coordinada a un ácido de Lewis cabe esperar que la primera etapa del mecanismo, que consiste en la coordinación de la piridina al litio, se encuentre impedida. Efectivamente, Knochel y colaboradores observaron que la coordinación de BF_3 a una piridina cambia drásticamente el resultado de la reacción de la misma frente a nucleófilos.⁸ A pesar de que el trifluoruro de boro hace que la piridina sea aún más pobre electrónicamente, impide la coordinación de esta al litio, magnesio o cinc, por lo que la reacción transcurre mediante otro mecanismo. Así, estos autores encontraron que, en lugar del producto de sustitución en C2, se obtiene una elevada regioselectividad hacia la posición C4 del anillo piridínico (Esquema 4).



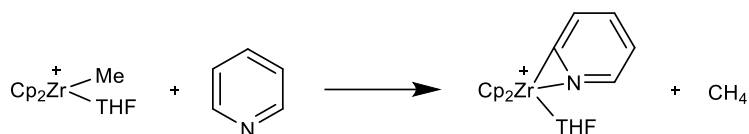
Esquema 4. Reacción de acoplamiento cruzado oxidante de piridinas mediada por BF_3

Estos resultados nos hacen plantearnos si la coordinación de una piridina a un fragmento metálico de un metal de transición podría dar lugar a nuevos patrones de reactividad. De hecho, las piridinas forman complejos con gran variedad de metales de transición, coordinándose casi sin excepciones a través de su átomo de nitrógeno. No obstante, la activación de estos ligandos resulta muy poco frecuente y, en los pocos ejemplos que se conocen, suelen participar fragmentos metálicos muy reactivos de los primeros grupos de transición, o del bloque f.

Por ejemplo, la activación de un enlace C-H de una piridina mediada por un metal de los primeros grupos de transición suele dar lugar a un aducto $\kappa^2(\text{N,C})$ -piridilo. Jordan

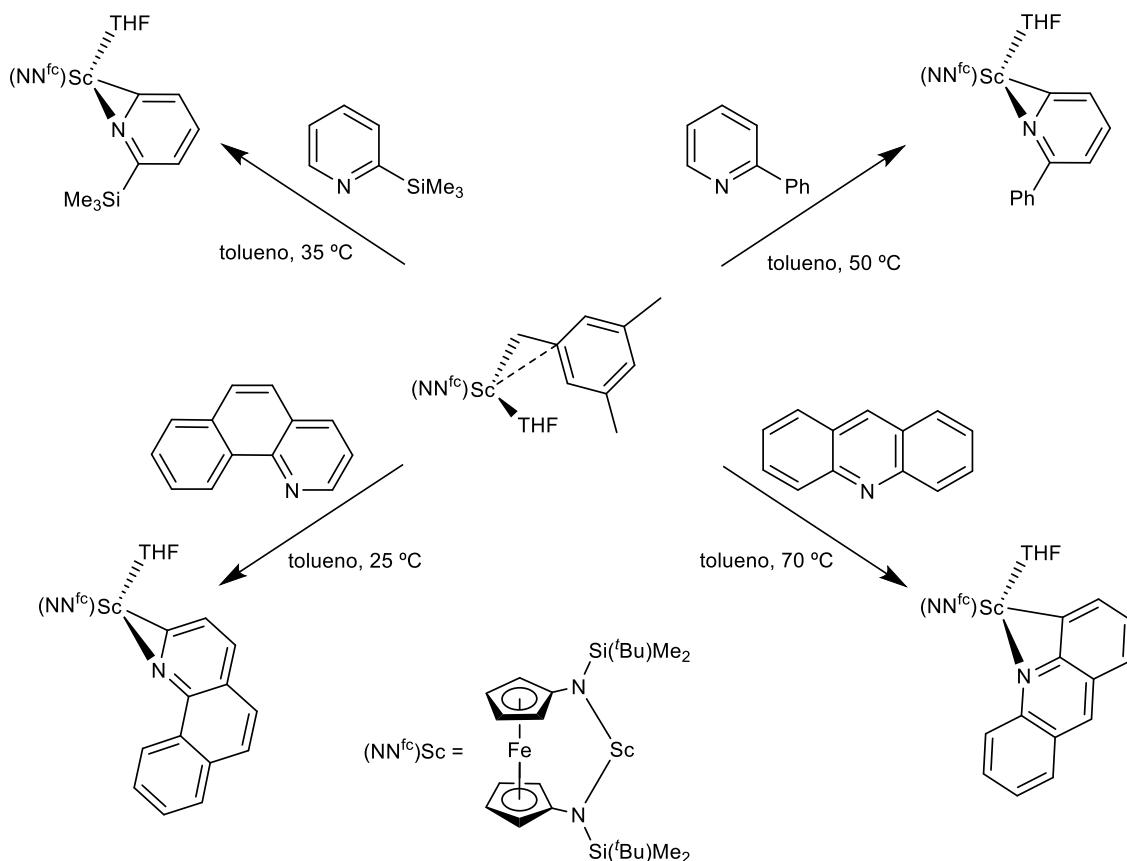
⁸ (a) Q. Chen, T. León, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8746. (b) Q. Chen, X. M. du Jourdin, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4958.

y colaboradores describieron uno de los primeros ejemplos que se conocen, en el que emplean un compuesto de circonio altamente reactivo (Esquema 5).⁹



Esquema 5. Reacción de activación de una piridina y formación de un aducto $\kappa^2(N,C)$ -piridilo

Diaconescu y colaboradores han encontrado una gran variedad de activaciones de este tipo de *N*-heterociclos aromáticos en complejos alquilo de metales del grupo 3.¹⁰ En el Esquema 6 se muestran algunos ejemplos en los que han conseguido activar piridinas y otros ligandos relacionados obteniéndose especies $\kappa^2(N,C)$ -piridilo.

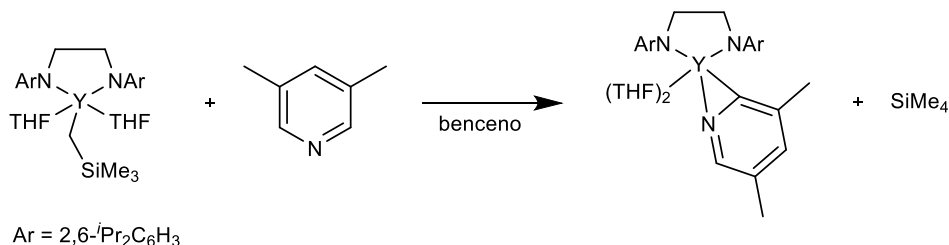


Esquema 6. Activación de piridinas empleando un complejo de Sc(III)

⁹ R. F. Jordan, S. A. Guram, *Organometallics* **1990**, *9*, 2116.

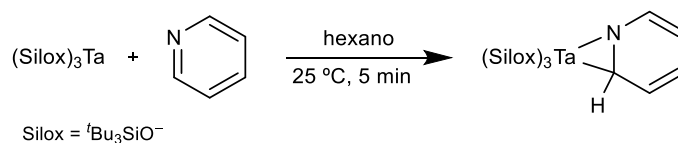
¹⁰ P. L. Diaconescu, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1352 y referencias allí citadas.

Más recientemente, Mashima y colaboradores han aislado y caracterizado un aducto $\kappa^2(N,C)$ -piridilo formado entre 3,5-dimetilpiridina y un complejo alquilo de itrio (Esquema 7).¹¹



Esquema 7. Activación de 3,5-dimetilpiridina mediada por un complejo de Y(III)

En el Esquema 8 se muestra un ejemplo significativamente diferente a los comentados hasta el momento, en el que Wolczanski y colaboradores consiguen la activación de una piridina empleando el complejo [Ta(^{*t*}Bu₃SiO)₃].¹² En esta ocasión se obtiene un complejo con un ligando $\kappa^2(N,C)$ -piridina, en el que dicho ligando no resulta desprotonado y, por tanto, pierde la aromaticidad.



Esquema 8. Activación de una piridina mediada por un complejo de Ta(III)

Este tipo de coordinación $\kappa^2(N,C)$ debilita el enlace C-N de la piridina, lo que aumenta la electrofilia del átomo de carbono coordinado al centro metálico y, por tanto, su reactividad frente a nucleófilos. Así, a pesar de la elevada fortaleza del enlace C-N en heterociclos aromáticos, existen unos pocos ejemplos en los que fragmentos metálicos de los primeros grupos de transición en estado de oxidación alto han conseguido provocar la ruptura de este tipo de enlaces.

Las reacciones de activación de enlaces C-N en heterociclos aromáticos presentan un gran interés debido a su relación con los procesos de hidrogenación (HDN) de fueles y petróleos.¹³ La HDN es un proceso fundamental en el refinado industrial de

¹¹ Y. Shibata, H. Nagae, S. Sumiya, R. Rochat, H. Tsurugi, K. Mashima, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5394.

¹² D. R. Neithamer, L. Párkányi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421.

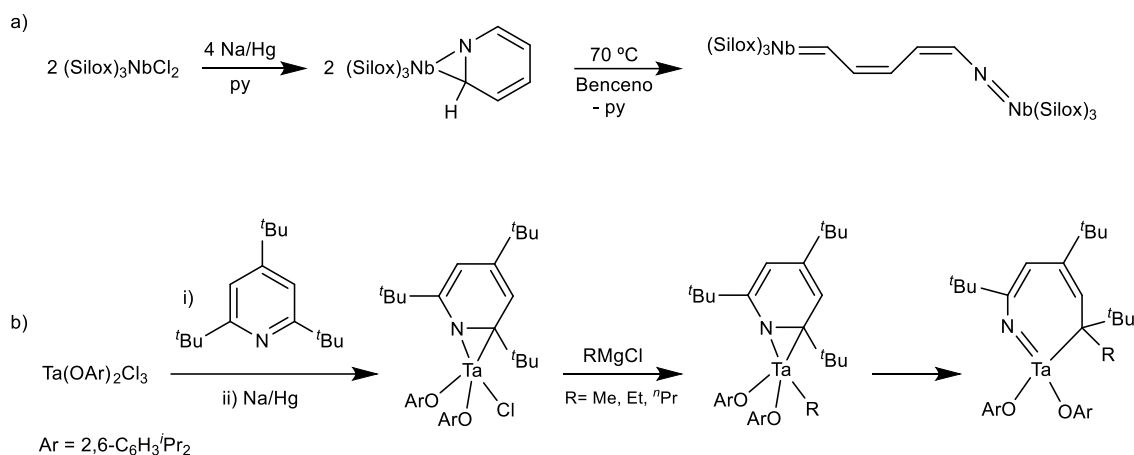
¹³ (a) G. H. C. Prado, Y. Rao, A. de Klerk, *Energy Fuels* **2017**, *31*, 14. (b) M. Bachrach, T. J. Marks, J. M. Notestein, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1455. (c) E. Furimsky, F. E. Massoth, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2005**, *47*, 297. (d) K. J. Weller, P. A. Fox, S. D. Gray, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3139.

fueles, cuyo objetivo es eliminar los compuestos orgánicos nitrogenados de los combustibles y obtener así productos hidrocarbonados que no contengan nitrógeno. De esta forma se consigue eliminar o reducir lo máximo posible las emisiones de óxidos de nitrógeno a la atmósfera en la posterior combustión de los fueles, y evitar también el envenenamiento de los catalizadores empleados en reacciones posteriores dentro del procesado del petróleo. En la industria, la catálisis es heterogénea y son necesarias elevadas presiones y temperaturas como consecuencia de la gran estabilidad de los anillos de piridina. Debido a estas condiciones drásticas, la naturaleza de los procesos elementales que ocurren sobre la superficie del catalizador aún no está clara. Por ello, estudiar y comprender el mecanismo por el cual enlaces C-N fuertes de sustratos aromáticos, como la piridina, se pueden romper en condiciones homogéneas constituye una excelente oportunidad para mejorar o sintetizar catalizadores más eficaces para los procesos de HDN. Además, su importancia se está incrementando en los últimos años debido a la creciente tendencia a emplear como fuentes de energía alternativas otros recursos naturales, como la biomasa, cuyo contenido en nitrógeno es mayor que en el petróleo.

Los trabajos de Wolczanski¹⁴ y de Wigley¹⁵ constituyen la mayoría de los pocos ejemplos bien determinados en los que tiene lugar la ruptura de un enlace C-N de un anillo piridínico mediada por un metal de transición en condiciones suaves y fase homogénea. En los trabajos de ambos grupos se produce, en primer lugar, la coordinación $\kappa^2(N,C)$ del sustrato piridínico a un centro metálico del grupo 5, y un posterior calentamiento (Esquema 9a), o migración de un grupo alquilo del metal a la piridina (Esquema 9b), provocan la apertura del anillo *N*-heterocíclico.

¹⁴ (a) J. B. Bonanno, A. S. Veige, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173. (b) T. S. Kleckley, J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247.

¹⁵ (a) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1998**, *17*, 322. (b) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 225. (c) K. J. Weller, S. D. Gray, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1995**, *14*, 5588. (d) K. D. Allen, M. A. Bruck, S. D. Gray, R. P. Kingsborough, D. P. Smith, K. J. Weller, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3315. (e) S. D. Gray, K. J. Weller, M. A. Bruck, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678. (f) S. D. Gray, D. P. Smith, M. A. Bruck, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462.



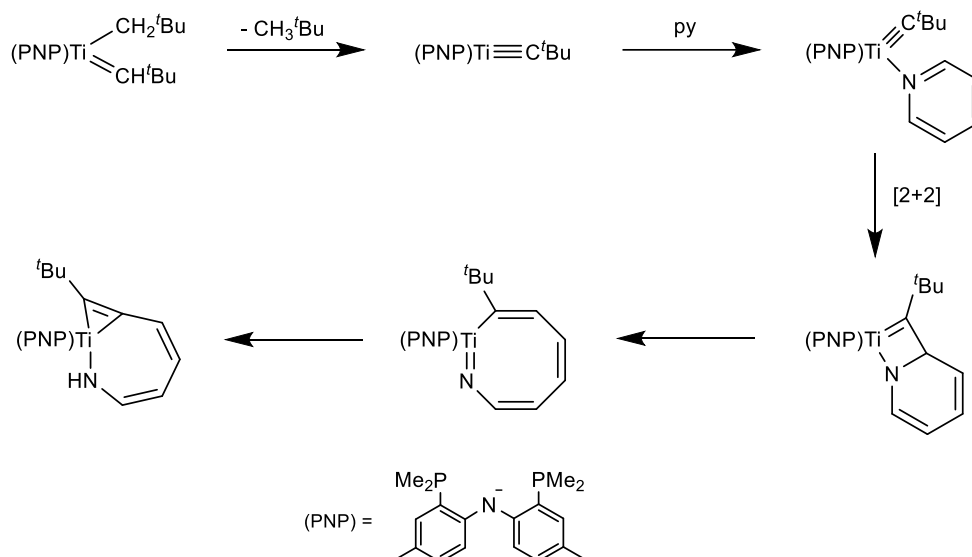
Esquema 9. Ejemplos de apertura de anillos piridínicos por ruptura de enlaces C-N mediada por fragmentos metálicos

En 2006, Mindiola publicó la activación y ruptura de un enlace C-N de una piridina en un medio no reductor y a temperatura ambiente (t. a.), como se muestra en el Esquema 10.¹⁶ Basándose en cálculos teóricos y en los resultados experimentales, se propuso que la apertura de la piridina está promovida por la formación de un intermedio alquilideno de titanio, altamente reactivo. En este proceso tiene lugar una cicloadición [2+2] entre un enlace C=N aromático y el enlace triple Ti≡C del alquilidino metálico formado en la primera etapa de la reacción. Posteriormente, el mismo grupo describió la desnitrógenación de la piridina con estos complejos de titanio mediante la adición de un electrófilo, lo que da lugar a derivados de benceno.¹⁷ Más recientemente, estos autores también lograron, empleando el mismo tipo de compuestos, la ruptura de enlaces C-N de ligandos bicíclicos aromáticos como la quinolina o isoquinolina, que aún son más difíciles de activar que las piridinas monocíclicas.¹⁸

¹⁶ B. C. Bailey, H. Fan, J. C. Huffman, M. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6798.

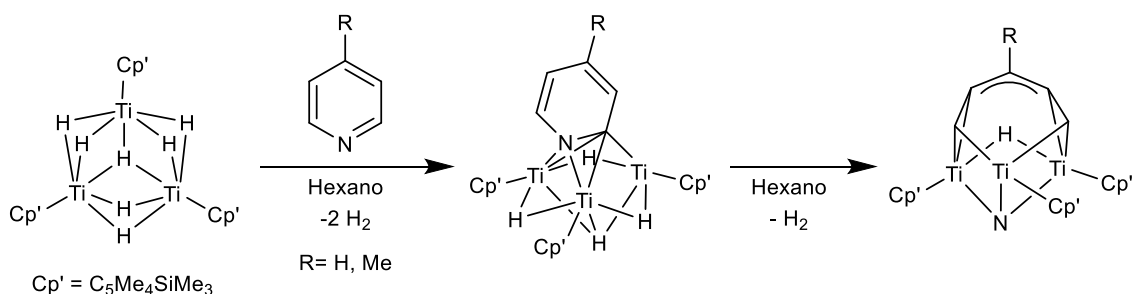
¹⁷ A. R. Fout, B. C. Bailey, J. Tomaszewski, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12640.

¹⁸ S. Baek, T. Kurogi, D. Kang, M. Kamitani, S. Kwon, D. P. Solowey, C. Chen, M. Pink, P. J. Carroll, D. J. Mindiola, M. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12804.



Esquema 10. Reactividad de piridina con un complejo alquilidino de titanio estudiada por Mindiola

También cabe mencionar los resultados de Hou y colaboradores, quienes publicaron la extracción del átomo de nitrógeno de una piridina o quinolina empleando el complejo trinuclear de titanio que se muestra en el Esquema 11, lográndose la ruptura de los dos enlaces C-N de estos heterociclos aromáticos.¹⁹



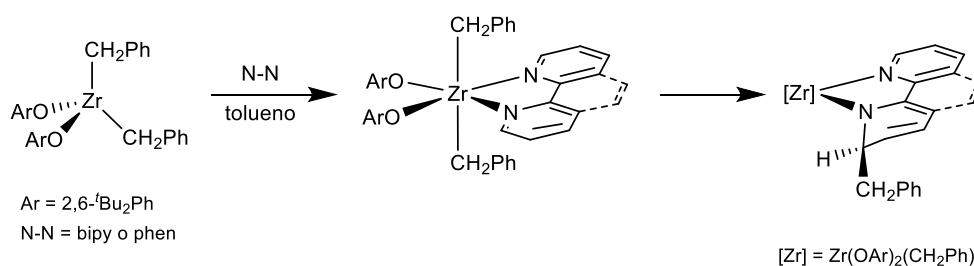
Esquema 11. Apertura de una piridina mediada por un complejo polihidruro trinuclear de titanio

Las aplicaciones y el estudio de la reactividad de complejos metálicos con piridinas monodentadas, coordinadas a través de su átomo de nitrógeno, pueden verse dificultados por la labilidad de las mismas. Por el contrario, los ligandos polidentados piridínicos forman complejos metálicos robustos, que son muy estables frente a posibles reacciones de sustitución del ligando. En concreto, la 2,2'-bipiridina (bipy) y 1,10-

¹⁹ S. Hu, G. Luo, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1866.

fenantrolina (phen) se coordinan, casi sin excepciones,²⁰ como ligandos bidentados formando anillos quelatos de cinco miembros muy estables. Debido a su marcado carácter inerte y a su robustez, son excelentes ligandos auxiliares que estabilizan al fragmento metálico y dirigen la reactividad del complejo hacia otros ligandos, siendo muy empleados en química de coordinación²¹ y en procesos catalíticos.²² Como consecuencia de estas propiedades, no es de extrañar que la activación de este tipo de ligandos coordinados a fragmentos metálicos resulte extremadamente inusual.²³

En 1989, Rothwell y colaboradores describieron la activación de los ligandos bipy y phen coordinados a un fragmento de Zr(IV), en los que se produce la migración intramolecular de un grupo bencilo desde el centro metálico a una posición *orto* de la α -diimina, lo que provoca la pérdida de aromaticidad de dicho ligando (Esquema 12).²⁴



Esquema 12. Activación de un ligando bipy o phen mediada por un complejo de Zr(IV)

Posteriormente, Theopold y colaboradores publicaron un ejemplo de otro tipo de desaromatización, en el que tiene lugar la migración de un grupo alquilo del metal al carbono cuaternario C2 de una bipy coordinada a un fragmento de Cr(III) (Esquema 13).²⁵ En este caso, a diferencia del descrito por Rothwell, el producto fue suficientemente

²⁰ (a) W. Shaonan, W. Zhuo, B. Yinwei, C. Chen, L. Kun, Z. Bolin, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 4408 y referencias allí citadas. (b) B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 308. (c) S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4380. (d) G. W. Bushnell, K. R. Dixon, M. A. Khan, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 1367.

²¹ (a) A. P. Smith, C. L. Fraser, *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, Reino Unido, **2004**, Vol. 1, Capítulo 1.1, pp. 1-23. (b) C. R. Luman, F. N. Castellano, *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, Reino Unido, **2004**, Vol. 1, Capítulo 1.2, pp. 25-39. (c) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, 34, 1.

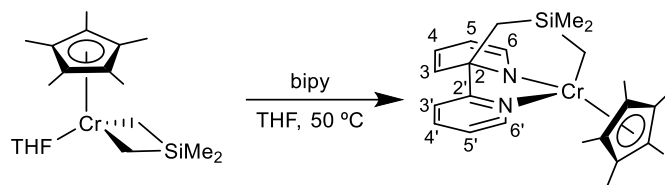
²² Ver, por ejemplo: (a) D. C. Grills, M. Z. Ertem, M. McKinnon, K. T. Ngo, J. Rochford, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 374, 173. (b) N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 761. (c) J. K. Hurst, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 313.

²³ R. Arévalo, M. Espinal-Viguri, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *Adv. Organomet. Chem.* **2016**, 65, 47 y referencias allí citadas.

²⁴ L. M. Kobriger, A. K. McMullen, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1989**, 8, 77.

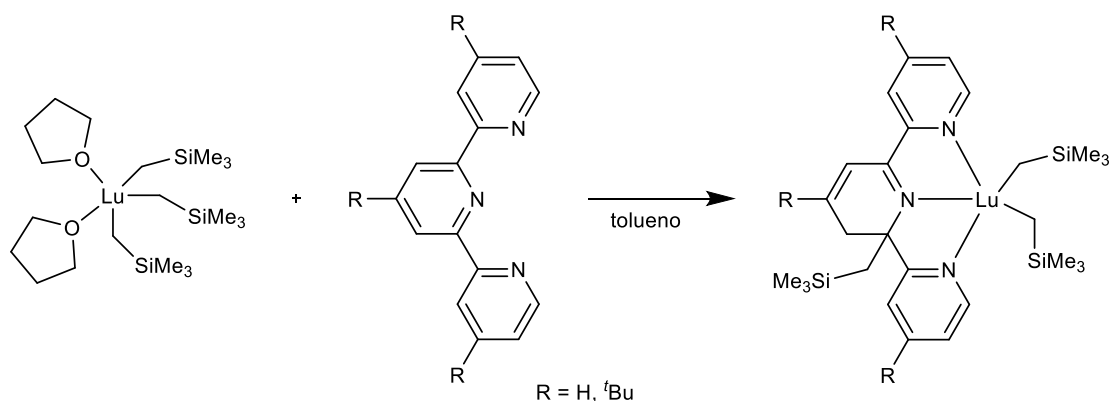
²⁵ S. Leelasubcharoen, K. Lam, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **2001**, 20, 182.

estable para ser caracterizado en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.



Esquema 13. Alquilación de una biperidina coordinada a un fragmento de Cr(III), donde se muestra el esquema de numeración del ligando 2,2'-biperidina

En 2006, Kiplinger publicó el primer ejemplo en el que se produce la activación de un ligando 2,2':6',2''-terpiridina (terpy) coordinado a un fragmento metálico.²⁶ En este caso, la migración 1,3 de un grupo trimetilsililo, unido inicialmente a un fragmento de lutecio, provoca la pérdida de aromaticidad de la terpy, como se observa en el Esquema 14.



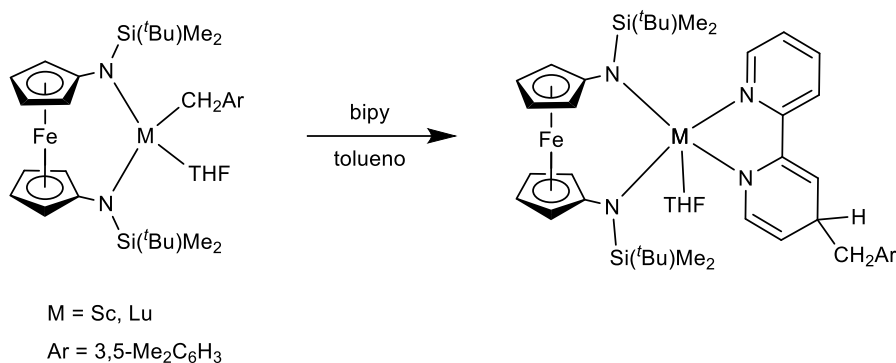
Esquema 14. Activación y desaromatización de una terpiridina

En 2010, Diaconescu publicó una reacción en la que tiene lugar la migración de un grupo alquilo al carbono C4 de una bipy (Esquema 15).²⁷ Los autores proponen que inicialmente se produce una migración 1,3 del grupo alquilo del metal al carbono C2 de la bipy, como ocurre en la reacción descrita por Kiplinger que acabamos de comentar (Esquema 14) y, posteriormente, una isomerización daría lugar al producto alquilado en C4, termodinámicamente más estable. Más recientemente, Hill y colaboradores también

²⁶ K. C. Jantunen, B. L. Scott, P. J. Hay, J. C. Gordon, J. L. Kiplinger, *J. Am. Soc. Chem.* **2006**, *128*, 6322.

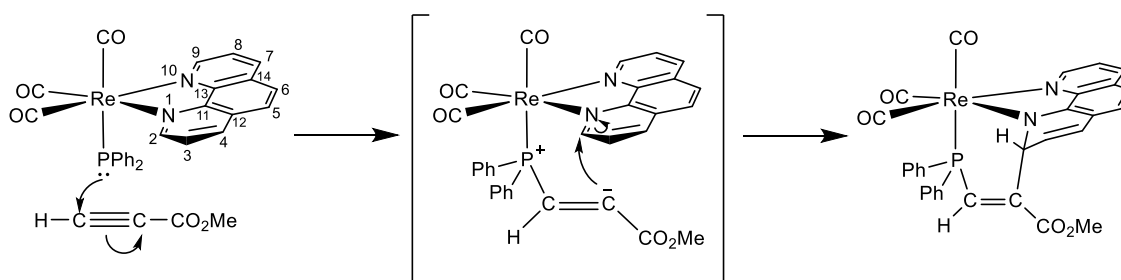
²⁷ K. L. Miller, B. N. Williams, D. Benitez, C. T. Carver, K. R. Ogilby, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 342.

han descrito la desaromatización de ligandos bipy, phen y terpy, coordinados a un átomo de magnesio, mediante la migración de un hidruro o de un grupo alquilo.²⁸



Esquema 15. Alquilación de un ligando bipy en el carbono C4 en un fragmento de Sc(III) o Lu(III)

Las reacciones de desaromatización de ligandos bipy o phen (o terpy) que acabamos de describir tienen en común que en todas ellas se produce la migración de un grupo alquilo o hidruro del metal al ligando. En 2005, nuestro grupo de investigación describió la activación de un ligando fenantrolina en el complejo *fac*-[Re(PPh₂)(CO)₃(phen)], constituyendo un ejemplo muy diferente a los descritos hasta el momento. Dicho complejo reacciona con acetilenos activados, como propiolato de metilo, generando presumiblemente un átomo de carbono muy reactivo, que ataca nucleofílicamente a uno de los carbonos en posición *orto* de la phen (C2 o C9), dando lugar a su desaromatización (Esquema 16).²⁹



Esquema 16. Reacción del complejo [Re(PPh₂)(CO)₃(phen)] con propiolato de metilo, donde se muestra el esquema de numeración del ligando 1,10-fenantrolina

²⁸ C. Weetman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Polyhedron* **2016**, *103*, 115.

²⁹ L. Cuesta, E. Hevia, D. Morales, J. Pérez, V. Riera, E. Rodríguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2005**, 116.

Este tipo de reactividad tiene un alto grado de novedad, puesto que se trata del primer ejemplo en el que se produce la activación de un ligando bipy o phen de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃(N-N)} (N-N= bipy, phen), a pesar de que dicho fragmento metálico ha sido extensamente estudiado. Las principales razones de que los complejos [ReX(CO)₃(N-N)] hayan sido objeto de numerosos estudios son sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas³⁰ y su elevada estabilidad, dado que en su mayoría son estables en condiciones atmosféricas, compatibles con medio acuoso y considerablemente inertes frente a la sustitución de ligandos. Estos complejos, además, participan en procesos de activación catalítica de CO₂,³¹ se han empleado en química supramolecular³² y como agentes anticancerígenos.³³

Unos años más tarde, nuestro grupo de investigación describió la activación de los ligandos bipy y phen en complejos del mismo fragmento *fac*-{Re(CO)₃} en los que hay además un *N*-alquilimidazol (*N*-RIm) coordinado (a lo largo de la Memoria se empleará el término *N*-alquilimidazol de manera extensiva, para indicar tanto sustituyentes alquilo como arilo en el nitrógeno del heterociclo). Así, la reacción de los compuestos [Re(CO)₃(N-N)(*N*-RIm)]OTf (N-N= bipy, phen; R= Me, Mes (mesitilo, 2,4,6-trimetilfenilo); OTf= triflato, trifluorometanosulfonato) con una base fuerte provoca la desprotonación del grupo CH central del ligando imidazol que, mediante el ataque nucleofílico intramolecular a uno de los carbonos en posición *orto* de la bipy (C6) o de la phen (C2), da lugar a un nuevo acoplamiento C-C con la consecuente desaromatización del anillo piridínico involucrado (Esquema 17).³⁴

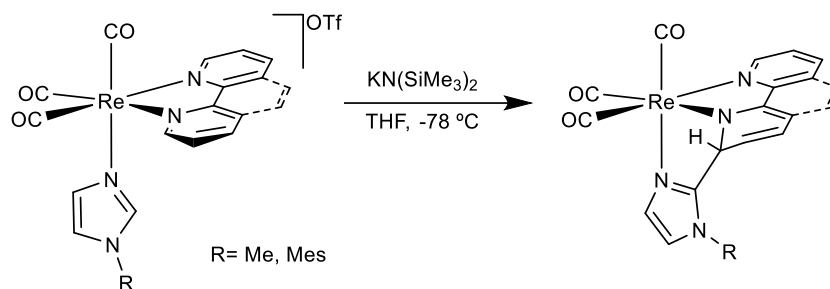
³⁰ (a) A. Kumar, S.-S. Sun, A. J. Lees, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 29, 1. (b) R. A. Kirgan, B. P. Sullivan, D. P. Rillema, *Top. Curr. Chem.* **2007**, 281, 45. (c) D. R. Striplin, G. A. Grosby, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 211, 163. (d) K. S. Schanze, D. B. MacQueen, T. A. Perkins, L. A. Cabana, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 63.

³¹ (a) A. Ge, B. Rudshiteyn, P. E. Videla, C. J. Miller, C. P. Kubiak, V. S. Batista, T. Lian, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 1289. (b) Y. Kuramochi, O. Ishitani, H. Ishida, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 373, 333. (c) G. Sahara, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5096. (d) K. A. Grice, C. P. Kubiak, *Adv. Inorg. Chem.* **2014**, 66, 163. (e) H. Takeda, K. Koike, T. Morimoto, H. Inumaru, O. Ishitani, *Adv. Inorg. Chem.* **2011**, 63, 137.

³² Ver, por ejemplo: (a) K. S. Kisel, A. S. Melnikov, E. V. Grachova, A. J. Karttunen, A. Doménech-Carbó, K. Y. Monakhov, V. G. Semenov, S. P. Tunik, I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 1988. (b) X. Deng, J. Albero, L. Xu, H. García, Z. Li, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 8276.

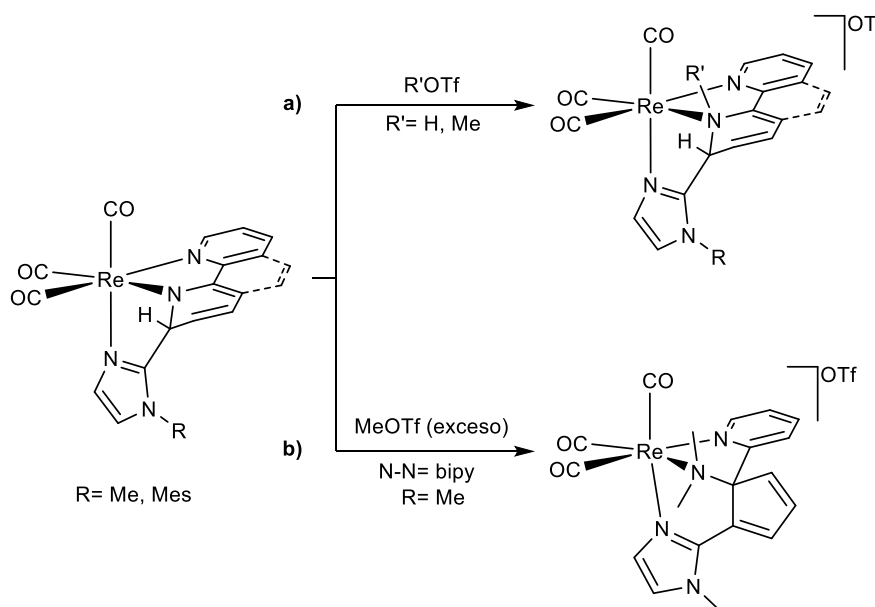
³³ Ver, por ejemplo: (a) F. Wang, J. Liang, H. Zhang, Z. Wang, Q. Wan, C. Tan, L. Ji, Z. Mao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 13123. (b) C. C. Konkankit, A. P. King, K. M. Knopf, T. L. Southard, J. J. Wilson, *ACS Med. Chem. Lett.* **2019**, 10, 822. (c) S. C. Marker, S. N. MacMillan, W. R. Zipfel, Z. Li, P. C. Ford, J. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 1311. (d) K. M. Knopf, B. L. Murphy, S. N. MacMillan, J. M. Baskin, M. P. Barr, E. Boros, J. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 14302. (e) L. C. Lee, K. Leung, K. K. Lo, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 16357.

³⁴ M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5662.



Esquema 17. Reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ frente a una base fuerte

Los complejos neutros obtenidos tras la desprotonación del ligando *N*-alquilimidazol reaccionan con electrófilos como ácido tríflico (HOTf) o triflato de metilo (MeOTf), dando lugar a la protonación o metilación, respectivamente, del átomo de nitrógeno del anillo piridínico desaromatizado (Esquema 18a). Hay que señalar que el intermedio neutro generado tras la desprotonación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ reacciona con un exceso de MeOTf, lo que produce una doble metilación del átomo de nitrógeno del anillo piridínico desaromatizado y provoca la apertura de dicho anillo (Esquema 18b). Esta reacción constituye el primer ejemplo en el que tiene lugar la ruptura de un enlace C-N de un heterociclo aromático mediada por un metal de transición en un bajo estado de oxidación y en condiciones suaves de reacción.



Esquema 18. Reactividad de los derivados neutros generados tras la desprotonación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ frente a electrófilos

2. RELACIÓN ENTRE LIGANDOS *N*-ALQUILIMIDAZOL Y CARBENOS *N*-HETEROCÍCLICOS (NHC)

Los imidazoles (Figura 2a) son *N*-heterociclos aromáticos que se encuentran presentes en multitud de productos naturales como, por ejemplo, las purinas, la histamina y la histidina. Posiblemente, esta es una de las principales razones por la cual los imidazoles han sido extensamente empleados en química médica.³⁵ Además, su tamaño, relativamente pequeño, y sus propiedades electrónicas (son σ -dadores y π -aceptores) los convierten en buenos ligandos para una gran variedad de fragmentos metálicos, así que la química de coordinación de los imidazoles ha sido ampliamente estudiada. Las sales de *N*-alquilimidazolio (Figura 2b) también han sido muy empleadas, por ejemplo, como líquidos iónicos.³⁶ Una manera sencilla para acceder a dichas sales es mediante la alquilación de un *N*-alquilimidazol y, a su vez, la desprotonación del carbono C2 de una sal de imidazolio es una de las rutas sintéticas más empleadas en la preparación de imidazol-2-ilidenos, que son los carbenos *N*-heterocíclicos más comunes (Figura 2c).

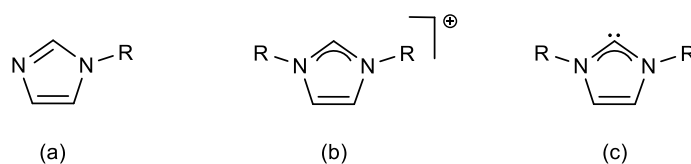


Figura 2. Estructura de: (a) un *N*-alquilimidazol, (b) una sal de imidazolio y (c) un imidazol-2-ilideno

Los NHCs pueden definirse como especies heterocíclicas que contienen un carbono carbénico y, al menos, un átomo de nitrógeno en la estructura del anillo. Debido a la posibilidad de aislarlos como especies libres y a su afinidad por los centros metálicos (son ligandos muy σ -dadores), la relevancia de los carbenos NHC ha aumentado enormemente en las tres últimas décadas.³⁷

³⁵ (a) Y. Fan, X. Jin, Z. Huang, H. Yu, Z. Zeng, T. Gao, L. Feng, *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *150*, 347. (b) N. Shalmali, Md. R. Ali, S. Bawa, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2018**, *18*, 142. (c) I. Ali, M. N. Lone, H. Y. Aboul-Enein, *MedChemComm* **2017**, *8*, 1742. (d) L. Zhang, X. Peng, G. L. V. Damu, R. Geng, C. Zhou, *Med. Res. Rev.* **2014**, *34*, 340.

³⁶ (a) S. K. Singh, A. W. Savoy, *J. Mol. Liq.* **2020**, *297*, 112038. (b) H. Abushammala, J. Mao, *Polymers* **2020**, *12*, 195. (c) F. Javed, F. Ullah, M. R. Zakaria, H. Md. Akil, *J. Mol. Liq.* **2018**, *271*, 403.

³⁷ Revisiones seleccionadas: (a) S. Kuwata, F. E. Hahn, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9642. (b) H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457. (c) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 95. (d) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485. (e) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862. (f) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (g) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595. (h) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247. (i) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (j) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.

Los carbenos *N*-heterocíclicos fueron propuestos por primera vez en 1960,³⁸ y unos años más tarde, en 1968, Wanzlick³⁹ y Öfele⁴⁰ sintetizaron y aislaron, en trabajos independientes, los primeros complejos de mercurio y cromo con un ligando de este tipo. Sin embargo, no fue hasta 1991 cuando Arduengo consiguió aislar y caracterizar completamente, incluyendo su estructura de rayos X, un carbeno *N*-heterocíclico libre (Figura 3).⁴¹ Este hecho provocó que la química de los carbenos experimentase un gran auge, ya que hasta entonces se consideraba a los carbenos como especies intrínsecamente inestables que podían, como mucho, ser interceptadas en medios de reacción o detectadas espectroscópicamente a baja temperatura.

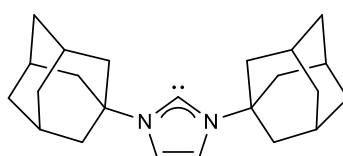


Figura 3. Primer carbeno NHC libre aislado

Inicialmente, la estabilidad del carbeno representado en la Figura 3 se atribuyó a la presencia de dos grupos adamantilo, muy voluminosos, como sustituyentes de los dos nitrógenos del ciclo, que impedirían la dimerización del carbeno. Trabajos posteriores en los que los grupos adamantilo fueron reemplazados por sustituyentes con menos impedimentos estéricos demostraron que los factores electrónicos también juegan un papel fundamental en la estabilización de los carbenos libres.⁴²

Dado que se trata de ligandos fuertemente dadores y voluminosos, los NHC se han considerado comparables, en sus propiedades como ligandos, a las trialkil- o triarilfosfinas. Por ello, los carbenos NHC están presentes en gran número de complejos metálicos empleados en la catálisis de reacciones orgánicas, incluyendo la reacción de Heck, reacciones de acoplamiento cruzado (como las reacciones de Suzuki-Miyaura),

³⁸ H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 494.

³⁹ H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141.

⁴⁰ K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.

⁴¹ A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.

⁴² A. J. Arduengo, H. V. Rasika Días, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5530.

metátesis de olefinas, etc.⁴³ Por otro lado, los NHC no coordinados también han mostrado tener una gran aplicabilidad como organocatalizadores.⁴⁴

Los carbenos *N*-heterocíclicos pueden clasificarse atendiendo a diferentes criterios. Generalmente, se conocen como NHC normales (nNHC) aquellos carbenos que tienen, al menos, una forma resonante en la que no es necesario dibujar cargas formales. Por el contrario, los NHC mesoiónicos (MIC)⁴⁵ no pueden representarse mediante una estructura resonante sin separación de cargas formales (Figura 4), lo que les confiere una capacidad dadora de densidad electrónica aún mayor que la de los correspondientes NHCs normales.

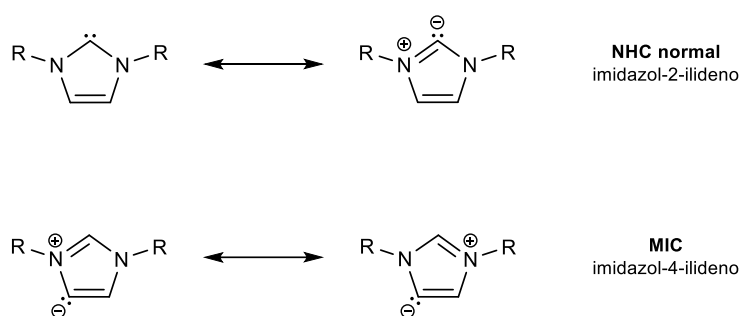


Figura 4. Estructuras resonantes de un imidazol-2-ilideno (NHC normal) y de un imidazol-4-ilideno (NHC mesoiónico)

Otro tipo de clasificación de los NHCs se basa en la presencia o ausencia de heteroátomos adyacentes al carbono carbénico. Así, un NHC que no está directamente enlazado a ningún heteroátomo se denomina carbeno remoto, mientras que si tiene uno o dos heteroátomos adyacentes será un carbeno no remoto. Obviamente, esta división es complementaria a la descrita anteriormente, de forma que puede haber carbenos normales

⁴³ (a) Q. Zhao, G. Meng, S. P. Nolan, M. Szostak, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1981. (b) K. Nagao, H. Ohmiya, *Top. Curr. Chem.* **2019**, *377*, 35. (c) E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988. (d) D. Janssen-Müller, C. Schleppehorst, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4845. (e) D. Zhao, L. Candish, D. Paul, F. Glorius, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5978.

⁴⁴ (a) O. Hollóczki, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4885. (b) X. Chen, Z. Gao, S. Ye, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 690. (c) A. T. Davies, A. D. Smith, *Recent advances in N-heterocyclic carbene organocatalysis* (Eds.: S. P. Nolan, S. J. C. Cazin) en *Science of Synthesis, N-heterocyclic Carbenes in Catalytic Organic Synthesis* **2017**, *2*, 395-442. (d) D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307. (e) S. Dwivedi, S. Gupta, S. Das, *Curr. Organocatal.* **2014**, *1*, 13. (f) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606. (g) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988.

⁴⁵ Revisiones seleccionadas: (a) S. C. Sau, P. K. Hota, S. K. Mandal, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1233. (b) A. Vivancos, C. Segarra, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493. (c) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445. (d) M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 3601.

remotos y carbenos MIC remotos, así como carbenos normales no remotos y carbenos MIC no remotos (Figura 5).

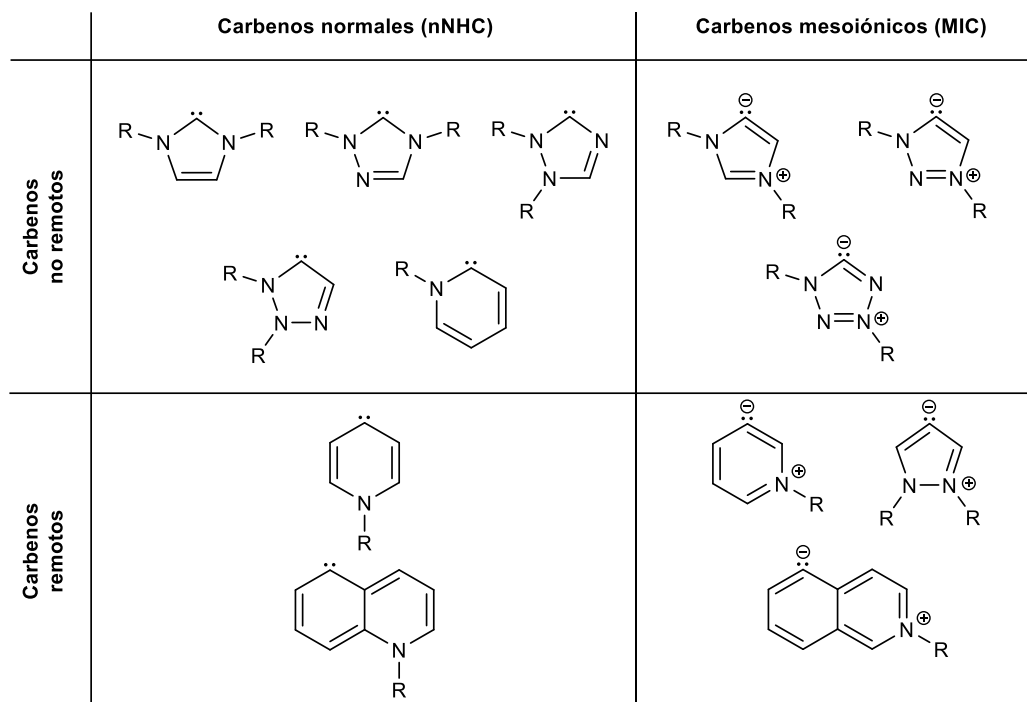


Figura 5. Ejemplos de los distintos tipos de carbenos NHC

– *Procesos de tautomerización entre complejos con ligandos imidazol e imidazol-2-ilideno*

Teniendo en cuenta la relación que existe entre los ligandos *N*-alquilimidazol e imidazol-2-ilideno, resulta llamativa la escasa atención que se ha prestado a los procesos de interconversión entre los complejos con ambos tipos de ligandos (Figura 6). En 2002, Sini, Eisenstein y Crabtree publicaron un estudio computacional sobre la preferencia de un ligando imidazol a coordinarse por el átomo de nitrógeno o por el átomo de carbono central (Figura 6), encontrando que el modo de coordinación tiene una fuerte dependencia de la naturaleza del fragmento metálico.⁴⁶

⁴⁶ G. Sini, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602.

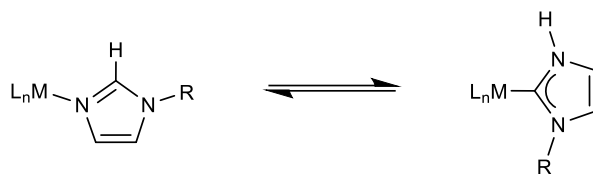
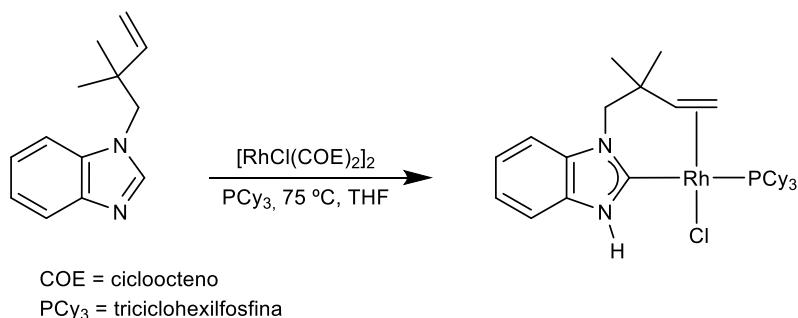


Figura 6. Tautomerización de un ligando *N*-alquilimidazol a un carbeno NH-NHC

Los procesos en los que tiene lugar la tautomerización de un ligando *N*-heterocíclico a un carbeno NH-NHC son muy poco frecuentes tanto para imidazoles y otros azoles, como para otros heterociclos aromáticos, como las piridinas.^{37a,37c} El primer ejemplo de un proceso de este tipo es el publicado por Sundberg y Taube en 1974, en el que se obtienen complejos NH-NHC de Ru(II) por la tautomerización de un ligando imidazol, empleando un ácido como catalizador.⁴⁷ Este tipo de tautomerización, promovida por un ácido, también ha sido empleada con otros imidazoles funcionalizados (xantinas).⁴⁸

Otro tipo de tautomerización de un ligando *N*-alquilimidazol a NH-NHC es la promovida por la formación de un anillo quelato. En 1997, Houlton describió la *C*-metalación de una adenina, funcionalizada con una etilendiamina como sustituyente de uno de los átomos de nitrógeno, a través de la formación de un quelato.⁴⁹ Unos años más tarde, Bergman y colaboradores publicaron la tautomerización, promovida por la formación de quelatos, de derivados de bencimidazol empleando complejos de Rh(I), tal y como se muestra en el Esquema 19.⁵⁰



Esquema 19. Tautomerización de un bencimidazol a un ligando NHC mediada por un complejo de Rh(I)

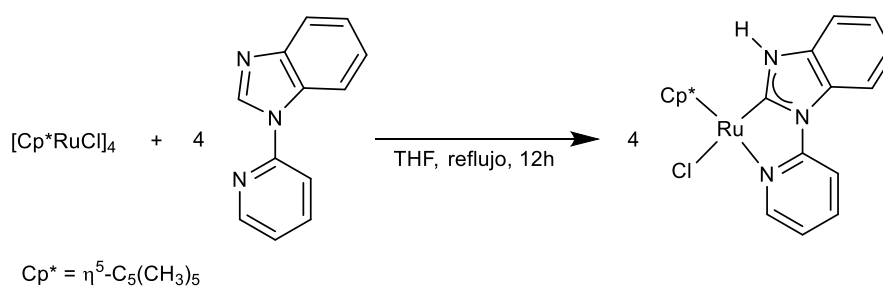
⁴⁷ R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381.

⁴⁸ (a) A. Johnson, L. A. O'Connell, M. J. Clarke, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *210*, 151. (b) M. J. Clarke, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1397. (c) H. J. Krentzien, M. J. Clarke, H. Taube, *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 143.

⁴⁹ C. Price, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, N. H. Rees, A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1762.

⁵⁰ K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202.

Este tipo de tautomerizaciones también pueden conseguirse empleando imidazoles *N*-sustituídos con grupos que puedan coordinarse al centro metálico, como piridinas o fosfinas. Estos grupos no solo promueven la tautomerización del imidazol por la formación de un quelato, sino que también estabilizan los complejos NH-NHC resultantes. En 2008, Kuwata publicó la tautomerización de un bencimidazol, con una piridina como sustituyente en uno de los nitrógenos, empleando un complejo de rutenio(II), como se muestra en el Esquema 20.⁵¹ Ese mismo año, Grotjahn describió una reacción análoga empleando un imidazol con una fosfina como sustituyente, mediada por un complejo de iridio(III).⁵² En los últimos años se han descrito otros ejemplos de este tipo de tautomerización para sintetizar complejos NH-NHC.^{37a,53}



Esquema 20. Tautomerización de un bencimidazol a un ligando NH-NHC en un complejo de Ru(II) favorecida por la formación de un quelato

Un tipo de tautomerización de ligandos *N*-alquilimidazol a carbenos NH-NHC, completamente diferente, es el promovido por la acción consecutiva de una base y un ácido externos.⁵⁴ Un ejemplo de este tipo de procesos, encontrado en nuestro grupo de investigación, se muestra en el Esquema 21. Los compuestos de molibdeno (II) de fórmula $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (R= Me, Mes) reaccionan con una base fuerte produciendo la desprotonación del grupo CH central del imidazol, que experimenta un cambio en el modo de coordinación de *N* a *C*-coordinado, obteniéndose el correspondiente complejo imidazol-2-ilo (Esquema 21). El posterior tratamiento de estos

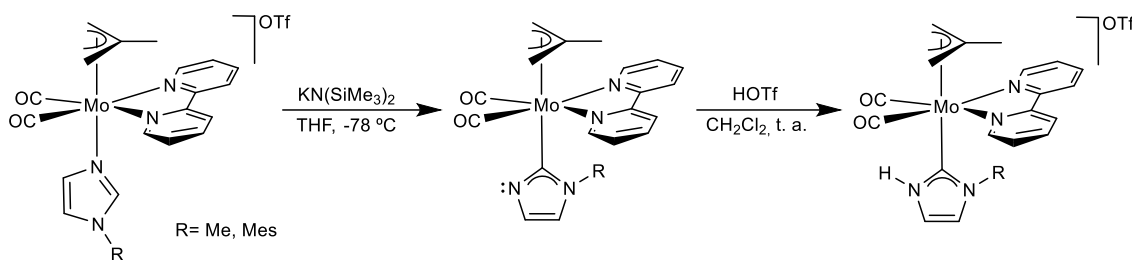
⁵¹ K. Araki, S. Kuwata, T. Ikariya, *Organometallics* **2008**, *27*, 2176.

⁵² V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200.

⁵³ (a) C. Mühlen, J. Linde, L. Rakers, T. T. Y. Tan, F. Kampert, F. Glorius, F. E. Hahn, *Organometallics* **2019**, *38*, 2417. (b) C. Dutta, S. S. Rana, J. Choudhury, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10674.

⁵⁴ (a) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6409. (b) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495. (c) J. Ruiz, Á. Berros, B. F. Perandones, M. Vivanco, *Dalton Trans.* **2009**, 6999. (d) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, A. Menéndez-Velázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530. (e) J. Ruiz, B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298.

compuestos con HOTf da lugar a la protonación del átomo de nitrógeno no sustituido, formándose los correspondientes complejos NH-NHC.⁵⁵



Esquema 21. Tautomerización de un ligando *N*-RIm a NH-NHC por la acción consecutiva de una base y un ácido

Los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ presentan cierta analogía con los derivados de renio $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ comentados en la primera parte de esta Introducción, ya que son compuestos catiónicos, pseudooctaédricos, en los que los ligandos imidazol y bipy están en disposición *cis*. Sin embargo, la reactividad de ambos tipos de compuestos, de renio o molibdeno, frente a la base fuerte $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ es completamente diferente. Mientras que los primeros daban lugar a la formación de los productos de acoplamiento C-C y desaromatización de los ligandos bipy o phen (Esquema 17), con molibdeno se obtienen complejos imidazol-2-ilo (Esquema 21). Teniendo en cuenta estos resultados experimentales, se llevó a cabo un estudio teórico para intentar esclarecer los factores que determinan la diferencia de comportamiento de los compuestos de molibdeno con respecto a los de renio.⁵⁵ Los resultados pusieron de manifiesto que, en el caso de los compuestos de Mo(II), el camino de reacción que conduce a la formación de los complejos imidazol-2-ilo (Figura 7, ruta B) está energéticamente más favorecido que el correspondiente a la formación de los productos de acoplamiento C-C (Figura 7, ruta A). Los resultados teóricos están, por tanto, de acuerdo con los resultados experimentales, si bien ponen de manifiesto que la diferencia entre ambos caminos de reacción es pequeña (3.5 kcal/mol).

⁵⁵ M. Brill, J. Díaz, M. A. Huertos, R. López, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584.

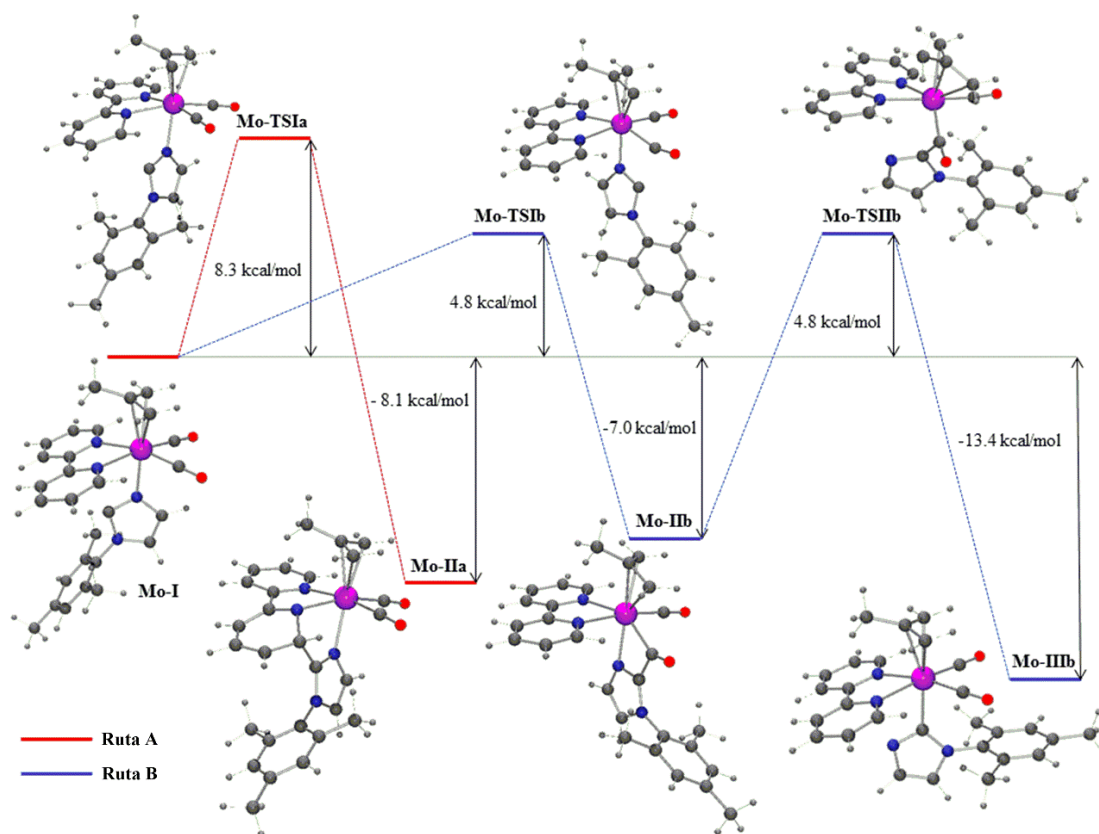


Figura 7. Perfiles de reacción para la evolución del producto de desprotonación de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$

Estos resultados indican, por tanto, que pequeñas variaciones en el fragmento metálico podrían originar un cambio en la reactividad de los mismos frente a bases fuertes. De hecho, en los últimos años, nuestro grupo de investigación ha continuado con el estudio de las reacciones de desprotonación de ligandos *N*-alquilimidazol coordinados a fragmentos metálicos, obteniendo una rica y variada reactividad. Así, se han encontrado patrones de reactividad que no contaban con precedentes bibliográficos, como adiciones nucleofílicas a ligandos piridínicos con la consecuente desaromatización,⁵⁶ productos de acoplamiento C-C con otros ligandos (nitrilos, isonitrilos, iminas...),⁵⁷ reacciones de apertura *N*-heterocíclica^{34,54d,58} o la formación de productos imidazol-2-ilo.^{54a,54b,55,59}

⁵⁶ (a) S. Fombona, M. Espinal-Viguri, M. A. Huertos, J. Díaz, R. López, M. I. Menéndez, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17160. (b) M. E. Viguri, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5732. (c) M. E. Viguri, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, I. Ara, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20326.

⁵⁷ (a) A. Cebollada, M. E. Viguri, J. Pérez, J. Díaz, R. López, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2580. (b) M. E. Viguri, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12974.

⁵⁸ M. Espinal-Viguri, S. Fombona, D. Álvarez, J. Díaz, M. I. Menéndez, R. López, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9253.

⁵⁹ M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9530.

Asimismo, se han llevado a cabo reacciones en las que se desprotona un grupo metilo de un ligando SMe_2 , PMe_3 o α -metil-*N*-heterociclo, en lugar de un *N*-alquilimidazol, dando lugar a la activación y desaromatización de ligandos bipy o phen coordinados al mismo fragmento metálico.⁶⁰

En la presente Memoria se recogen los resultados obtenidos al llevar a cabo las reacciones de desprotonación de ligandos *N*-alquilimidazol, y otros azoles, coordinados a fragmentos carbonílicos de Mo(II) y Re(I). Los resultados obtenidos se pueden englobar en los dos grandes tipos de reactividad descritos en esta Introducción:

- i. activación de ligandos bipy o phen presentes en el fragmento metálico;
- ii. formación de complejos metálicos con ligandos imidazol-2-ilo o azolilos análogos, precursores directos de ligandos carbeno *N*-heterocíclico.

⁶⁰ (a) R. Arévalo, L. Riera, J. Pérez, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4249. (b) R. Arévalo, M. I. Menéndez, R. López, I. Merino, L. Riera, J. Pérez, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17972. (c) R. Arévalo, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3546. (d) R. Arévalo, J. Pérez, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6785.

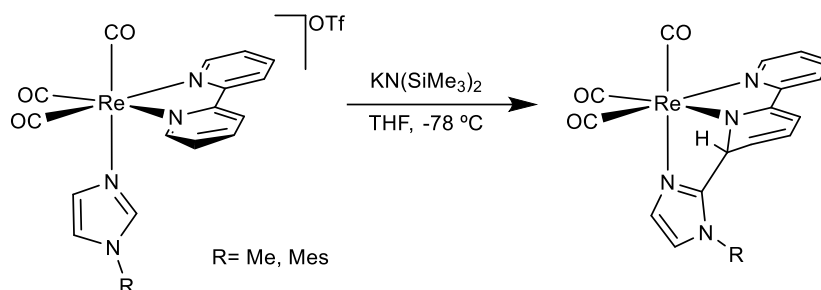
Objetivos

1. Estudiar el efecto que tiene la presencia de sustituyentes de distinta naturaleza electrónica en las posiciones 4 y 4' de un ligando 2,2'-bipiridina, y en las posiciones 4 y 7 de 1,10-fenantrolina, en la reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ frente a la base fuerte $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Estudios previos con los compuestos de renio (I) de fórmula $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ habían mostrado que esta reactividad es muy sensible a ligeras variaciones en el fragmento metálico.
2. Estudiar la reactividad de complejos catiónicos derivados del fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{N-N})\}$ (N-N= bipy, phen) con un ligando azol diferente de *N*-alquilimidazol, tales como los derivados de 1,2,3-triazol o 1,2,4-triazol.

Resultados y discusión

CAPÍTULO 1

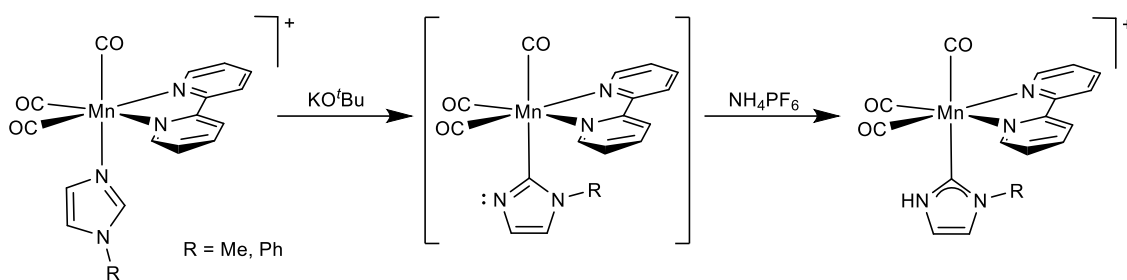
Como ya se ha comentado en la Introducción, la reacción de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}$) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ da lugar a la desprotonación del grupo CH central del ligando N -alquilimidazol.³⁴ La especie así generada, que contiene un carbono muy nucleofílico, resulta demasiado reactiva para ser aislada y ataca al carbono C6 del ligando bipyridina, produciendo un nuevo enlace C-C y la consecuente desaromatización del anillo piridínico involucrado (Esquema 1.1).



Esquema 1.1. Reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ frente a una base fuerte

Esta reactividad contrasta con la encontrada por Ruiz y colaboradores para los compuestos análogos de manganeso $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(N\text{-RIm})]\text{ClO}_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$).^{54e} En este caso, la acción consecutiva de una base y un ácido externos dan lugar a la tautomerización del ligando N -alquilimidazol, que pasa de N - a C -coordinado, obteniéndose complejos NH-NHC (Esquema 1.2). Estos autores proponen que, tras la adición de la base, se forma un intermedio imidazolilo, si bien no pudieron aislarlo, probablemente debido a su baja estabilidad. Tras la posterior adición de NH_4PF_6 se

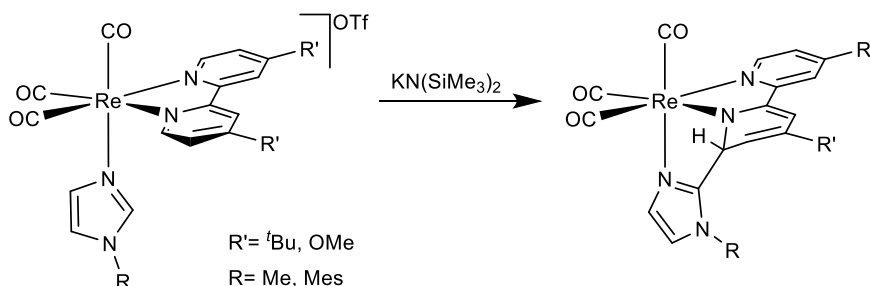
produce la protonación del nitrógeno sin sustituyentes, formándose el correspondiente complejo NH-NHC.



Esquema 1.2. Reactividad de los compuestos $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(N\text{-RIm})]\text{ClO}_4$ frente a una base y un ácido

Teniendo en cuenta la gran diferencia encontrada entre la reactividad de los complejos de Re(I) y Mn(I), nuestro grupo decidió estudiar si la presencia de sustituyentes, de diferentes características electrónicas, en las posiciones 4 y 4' de la bipy ($4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy}$) podría dar lugar a nuevos tipos de reactividad al enfrentar los complejos de Re(I) a una base fuerte.^{56a,58}

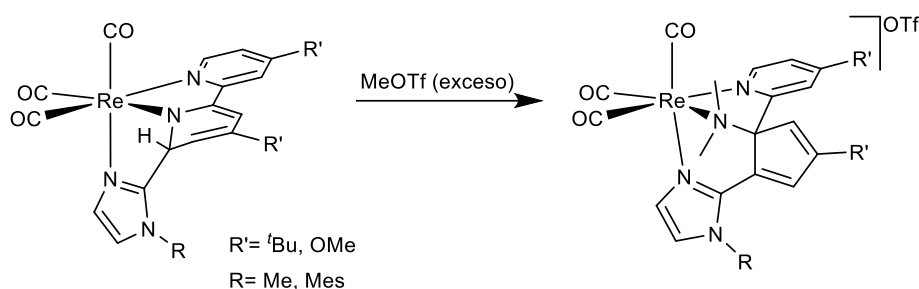
En primer lugar, se emplearon sustituyentes moderadamente dadores (^tBu, OMe). La reacción de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})\text{OTf}]$ ($\text{R}' = \text{}^t\text{Bu, OMe}$; $\text{R} = \text{Me, Mes}$) frente a la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ da lugar a la desprotonación del grupo CH central del imidazol, que ataca al carbono C6 de la bipy (Esquema 1.3). Así, se obtienen los productos de acoplamiento C-C entre el imidazol y la bipyridina, con la consecuente desaromatización del anillo piridínico involucrado, al igual que sucedía con los derivados análogos que tienen coordinada una bipy sin sustituyentes.



Esquema 1.3. Reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})\text{OTf}]$ ($\text{R}' = \text{}^t\text{Bu, OMe}$; $\text{R} = \text{Me, Mes}$) frente a la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$

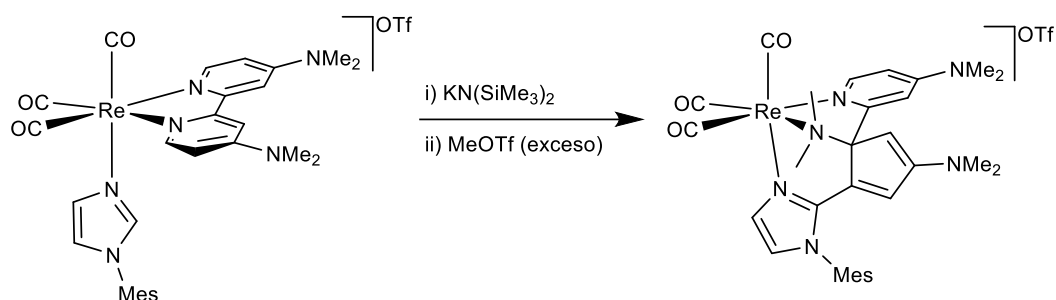
Los complejos neutros generados tras la desprotonación reaccionan con un exceso de MeOTf, dando lugar a dos metilaciones sucesivas y a la ruptura del enlace C-N del

anillo desaromatizado (Esquema 1.4). En el caso de los compuestos análogos con una bipyridina sin sustituir, únicamente se observaba la ruptura de la bipyridina para el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(N\text{-MeIm})]\text{OTf}$, mientras que para el derivado con $N\text{-MesIm}$ se obtenía el producto de acoplamiento monometilado en el nitrógeno, sin que se llegara a producir la ruptura del enlace C-N, ni siquiera empleando exceso de MeOTf (Esquema 18 de la Introducción). Esto indica que la presencia de los sustituyentes metoxi o *terc*-butilo en las posiciones 4 y 4' de la bipy no sólo no evita el ataque nucleofílico al carbono *orto* de la bipyridina, sino que confiere una reactividad adicional a los compuestos, puesto que se obtienen los productos de apertura heterocíclica también con el ligando $N\text{-MesIm}$, con menor carácter nucleofílico que el $N\text{-MeIm}$. Presumiblemente, la localización remota de los sustituyentes OMe o $t\text{Bu}$ no genera impedimentos estéricos, y la densidad electrónica aportada por los mismos hace que el producto de acoplamiento C-C sea más reactivo frente a electrófilos y, por tanto, frente a MeOTf .



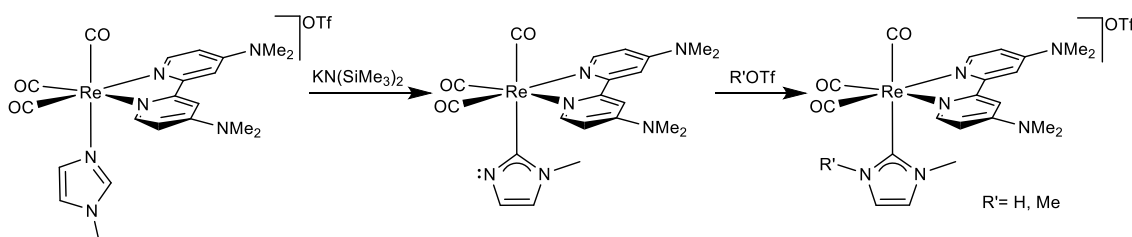
Esquema 1.4. Reactividad de las especies neutras generadas tras la desprotonación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ frente a MeOTf en exceso

Seguidamente se emplearon sustituyentes dimetilamino, aún más dadores, en las posiciones 4 y 4' de la bipyridina, encontrando una reactividad diferente dependiendo del ligando $N\text{-RIm}$ ($N\text{-MeIm}$ o $N\text{-MesIm}$). Para el complejo con $N\text{-MesIm}$, la reactividad encontrada es análoga a la que acabamos de describir para los complejos con $4,4'\text{-}t\text{Bu}_2\text{-bipy}$ y $4,4'\text{-(OMe)}_2\text{-bipy}$. Es decir, tras la desprotonación del grupo CH central del $N\text{-MesIm}$, la reacción con MeOTf en exceso da lugar a la formación del producto de acoplamiento C-C y apertura del anillo piridínico (Esquema 1.5).



Esquema 1.5. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'-(\text{NMe}_2)_2\text{-bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ frente a una base fuerte y posterior adición de un exceso de MeOTf

Por el contrario, el compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'-(\text{NMe}_2)_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ reacciona con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y, tras la desprotonación del grupo CH central del imidazol, se produce un cambio en la coordinación de dicho ligando de *N*- a *C*-coordinado. De esta manera, se forma un complejo imidazol-2-ilo en lugar del producto de acoplamiento C-C entre el imidazol y la bipyridina (Esquema 1.6). Estos resultados permiten proponer que los sustituyentes dimetilamino incrementan notablemente la densidad electrónica de la bipy, de forma que desfavorecen significativamente el ataque del carbono nucleófilo generado *in situ* a la bipy, produciéndose la tautomerización del ligando imidazol-2-ilo de *N*- a *C*-coordinado. La posterior reacción del complejo imidazol-2-ilo con HOTf o MeOTf produce la protonación o metilación, respectivamente, del átomo de nitrógeno sin sustituyentes del ligando imidazol-2-ilo, dando lugar a los correspondientes carbenos *N*-heterocíclicos.



Esquema 1.6. Reactividad del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'-(\text{NMe}_2)_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ frente a una base fuerte y posterior adición de un electrófilo

A la vista de los resultados obtenidos, se llevó a cabo un estudio computacional que ayudase a comprender el distinto comportamiento observado en la desprotonación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ ($\text{R}' = \text{'Bu}, \text{NMe}_2$; $\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}$).⁵⁸ Los resultados pusieron de manifiesto que la reactividad de dichos complejos de Re(I) frente a una base fuerte depende de un balance delicado entre factores cinéticos y

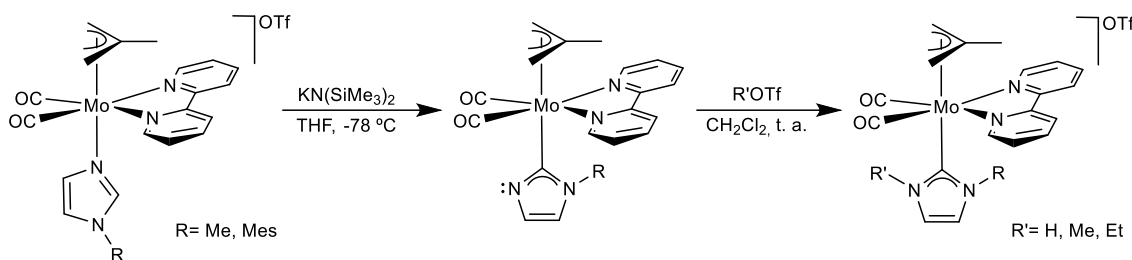
termodinámicos. En general, las barreras energéticas necesarias para la formación de los productos de acoplamiento C-C son menores que las necesarias para la formación de los productos imidazol-2-ilo, y estos últimos siempre son los productos termodinámicamente más estables. La presencia de sustituyentes dadores en las posiciones 4 y 4' de la bipy incrementa la densidad electrónica de este ligando y, por tanto, desfavorece el ataque de un nucleófilo sobre el mismo y la formación de productos de acoplamiento C-C. Para estos mismos sustituyentes, la energía necesaria para la formación del producto imidazol-2-ilo también es considerablemente elevada, y este camino de reacción solo resulta favorable para la especie $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'-(\text{NMe}_2)_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$. Así, los compuestos con un ligando 4,4'-bis(dimetilamino)-2,2'-bipiridina se encuentran en una zona límite en la que la formación de uno u otro producto depende de la naturaleza del *N*-alquilimidazol empleado. En el caso del derivado con *N*-MeIm, el átomo de carbono desprotonado del imidazol tiene mayor densidad electrónica que su análogo con un sustituyente mesitilo, lo cual favorece la formación del producto imidazol-2-ilo. Por el contrario, al emplear el ligando *N*-MesIm, la formación del producto de acoplamiento C-C es más favorable, tal y como se observa experimentalmente.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que los sustituyentes de la bipy no sólo afectan a las características electrónicas de este ligando, sino que la bipy transfiere, en gran medida, parte de esa densidad electrónica al metal, haciéndolo más rico y desfavoreciendo, por tanto, la formación de complejos imidazol-2-ilo. Esto está en concordancia con el trabajo teórico realizado por Cundari y colaboradores, quienes estudiaron la influencia que tienen los sustituyentes en posiciones 4 y 4' de la bipy en la reactividad de complejos de Rh(III).⁶¹

Una vez que nuestro grupo de investigación comprobó que la naturaleza de los sustituyentes en posiciones 4 y 4' del ligando bipy afecta decisivamente a la reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ frente a una base fuerte, decidimos extender este estudio a los compuestos análogos de Mo(II) de fórmula general $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$. Como ya se ha comentado en la Introducción, nuestro grupo había encontrado que los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (R= Me, Mes) reaccionan con una base fuerte y, tras la desprotonación del grupo CH central del ligando *N*-RIm, el imidazolilo cambia su modo

⁶¹ D. R. Pahls, J. T. Groves, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, *Organometallics* **2014**, *33*, 1936.

de coordinación de *N*- a *C*- coordinado. La posterior adición de un electrófilo da lugar a la formación de los correspondientes carbenos NHC (Esquema 1.7).⁵⁵



Esquema 1.7. Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ frente a una base fuerte y posterior adición de un electrófilo

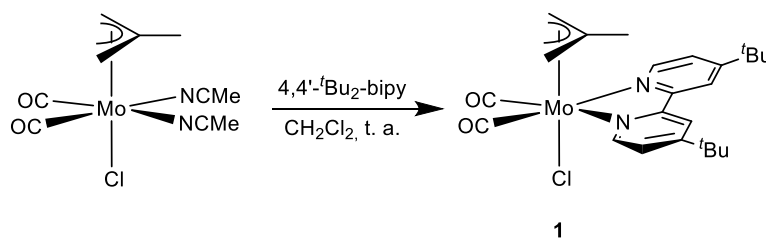
La presencia de sustituyentes de distinta naturaleza electrónica en las posiciones 4 y 4' de la bipy podrían afectar a la reactividad frente a una base fuerte de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (R = Me, Mes). Por un lado, sustituyentes dadores de densidad electrónica podrían hacer al centro metálico suficientemente rico para evitar la formación de los complejos imidazol-2-ilo. Por otro lado, sustituyentes que retiran densidad electrónica podrían hacer que la bipy sea más susceptible de experimentar un ataque nucleofílico, dando lugar a la formación de productos de acoplamiento C-C y desaromatización de la α -diimina. Los resultados obtenidos de este estudio se encuentran recogidos en el presente Capítulo.

1.1. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (**2**, **3**) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes⁵⁸

La adición de un ligero exceso de 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina a una disolución del complejo $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ⁶² en diclorometano da lugar, al cabo de 30 minutos a temperatura ambiente, a la formación del compuesto $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})]$ ⁶³ (**1**) de manera rápida y en buen rendimiento, debido a la labilidad de los ligandos acetonitrilo (Esquema 1.8).

⁶² H. Tom Dieck, H. Friedel, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 375.

⁶³ Los compuestos análogos $[\text{MoX}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})_2]$ (X = Cl, Br) se encuentran publicados, ver: (a) M. S. Saraiva, C. D. Nunes, V. Félix, A. P. C. Ribeiro, C. Nieto de Castro, M. J. Calhorda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3922. (b) C. W. Rodrigues, C. Limberg, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2004**, 2734.

Esquema 1.8. Síntesis del compuesto **1**

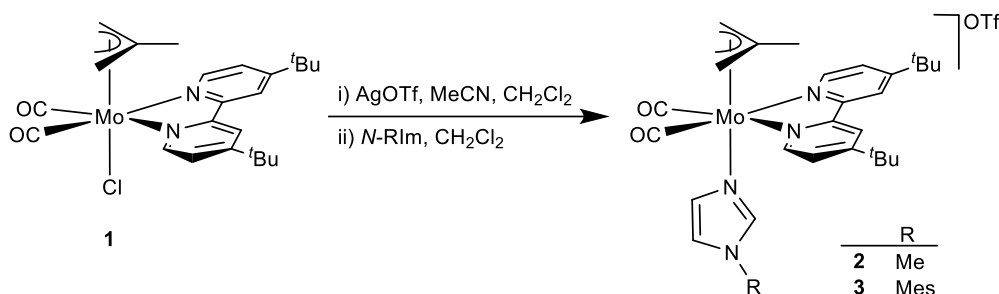
En el espectro de infrarrojo (IR) del compuesto **1** se observan dos bandas anchas e intensas, a 1947 y 1862 cm^{-1} , características para compuestos de Mo(II) con dos ligandos CO en disposición *cis*.

Los compuestos de tipo $[\text{MoX}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2(\text{N-N})]$ se han considerado tradicionalmente especies pseudo-octaédricas,⁶⁴ estableciendo así la aproximación de que el ligando η^3 -alilo ocupa una sola posición de coordinación. Teniendo en cuenta esta premisa, podemos considerar que en el compuesto **1** los ligandos η^3 -metalilo y Cl se encuentran en disposición mutuamente *trans* respecto al plano ecuatorial, constituido por la bipyridina y los dos carbonilos (Esquema 1.8), con lo que se puede apreciar claramente que la molécula presenta un plano de simetría. En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **1** se observa, en la zona aromática, un conjunto de tres señales para el ligando diimina, cada una de las cuales integra por dos átomos de hidrógeno. Esto es consistente con la existencia del plano de simetría que acabamos de mencionar, que hace equivalentes entre sí a los dos anillos piridínicos de la bipy. En la zona alifática se encuentra el patrón típico para un ligando $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ (η^3 -metalilo) simétrico y estático, de forma que los dos grupos CH_2 son equivalentes, observándose una señal para los dos hidrógenos *syn* y otra para los dos hidrógenos *anti* del mismo. Además, a 1.42 ppm se observa un singulete que integra por 18 hidrógenos y que corresponde a los dos grupos *tert*-butilo en posiciones 4 y 4' de la bipy. El espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **1** es consistente con la geometría propuesta y mostrada en el Esquema 1.8, de manera que, por ejemplo, se encuentra una única señal para los dos ligandos CO (a 227.5 ppm) debido a la simetría de la molécula.

A una disolución del compuesto **1** en CH_2Cl_2 se añade un ligero exceso de AgOTf y unas gotas de acetonitrilo y, tras una hora de agitación protegida de la luz, la mezcla de reacción se filtra a través de tierra de diatomeas para eliminar el AgCl formado. La

⁶⁴ (a) B. J. Brisdon, A. A. Woolf, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 291. (b) B. J. Brisdon, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 125, 225.

reacción se lleva a cabo en presencia de acetonitrilo para favorecer la disolución del triflato de plata en el medio de reacción, así como la coordinación del mismo sustituyendo al cloruro, que precipita como cloruro de plata. Posteriormente se añade la cantidad equimolar de un *N*-alquilimidazol (*N*-MeIm, *N*-MesIm) a la disolución obtenida tras la filtración, lo que da lugar a la formación de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**2**) o $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**3**) tras una hora de reacción. En ellos, el ligando acetonitrilo ha sido desplazado de la esfera de coordinación del molibdeno por el correspondiente imidazol (Esquema 1.9). Los nuevos compuestos se obtienen en buen rendimiento y como únicos productos organometálicos de la reacción.



Esquema 1.9. Síntesis de los compuestos **2** y **3**

En el espectro de IR en la zona ν_{CO} de los compuestos **2** y **3** se observan dos bandas (a 1950 y 1866 cm^{-1} para **2**; a 1953 y 1870 cm^{-1} para **3**), correspondientes al fragmento *cis*-dicarbonílico. Cabe destacar que la diferencia de frecuencia entre estas bandas y las del complejo precursor **1** (a 1947 y 1862 cm^{-1}) es menor de la que cabría esperar al pasar de un complejo neutro a uno catiónico. En general, la transformación de un complejo neutro en uno catiónico provoca un aumento en la frecuencia de las bandas de vibración ν_{CO} . La razón es que al disminuir la densidad electrónica del centro metálico hay una menor retrodonación del mismo al orbital antienlazante π^* del CO, que se traduce en una mayor fortaleza del enlace C-O y una mayor frecuencia de su banda de tensión. Sin embargo, los imidazoles tienen gran capacidad para actuar como σ -dadores, lo cual contrarresta la deficiencia electrónica del complejo catiónico respecto a la del complejo precursor neutro, de manera que el efecto en la frecuencia de las bandas no es muy pronunciado.

El espectro de ^1H -RMN de los compuestos **2** y **3** confirma la incorporación de un ligando *N*-alquilimidazol a la esfera de coordinación del molibdeno. Así, además de las

señales correspondientes a una bipyridina y a un ligando η^3 -metalilo simétricos, se observan, para cada compuesto, tres señales (entre 7.43 y 6.15 ppm) que integran cada una por un átomo de hidrógeno y que asignamos a los tres grupos CH del anillo de imidazol. Para el compuesto **2** se encuentra, además, un singulete (a 3.59 ppm) que corresponde al sustituyente metilo del imidazol. Para el compuesto **3**, donde el sustituyente del nitrógeno del imidazol es un grupo mesitilo, se observa un singulete (a 6.98 ppm) que corresponde a los dos hidrógenos aromáticos en posición *meta* del mesitilo, así como dos singuletes (a 2.33 y 1.73 ppm), uno del doble de intensidad que el otro, que corresponden a los grupos metilo de dicho ligando.

A modo de ejemplo, en la Figura 1.1 se muestra el espectro de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 del compuesto **2**.

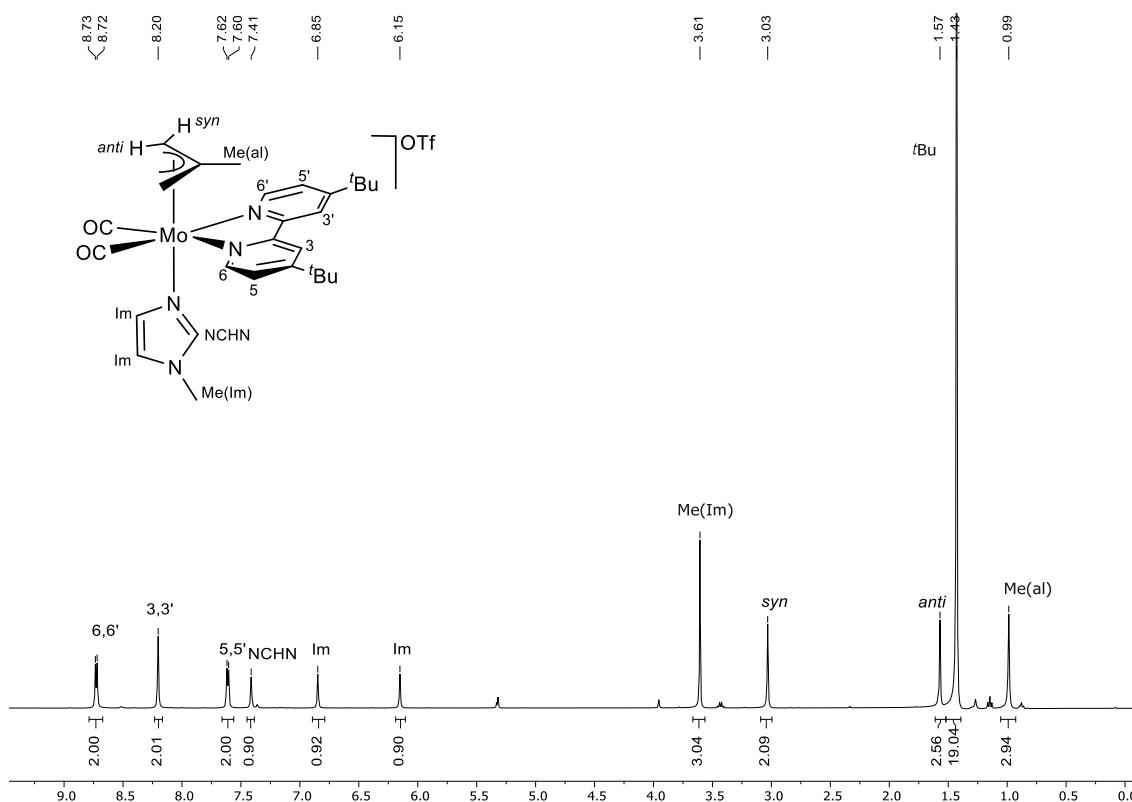


Figura 1.1. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **2** en CD_2Cl_2 ⁶⁵

Los espectros de ^{13}C -RMN de los compuestos **2** (Figura 1.2) y **3** son consistentes con la geometría propuesta, observándose, por ejemplo, una única señal para los

⁶⁵ De aquí en adelante, se empleará la notación mostrada en las Figuras 1.1 y 1.2 para describir los sistemas η^3 -metalilo, bipy y *N*-alquilimidazol en los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. La abreviatura QC se emplea para asignar los carbonos cuaternarios.

carbonilos (a 225.8 ppm para **2** y a 225.7 ppm para **3**), así como el patrón correspondiente a una bipy y a un ligando η^3 -metalilo simétricos.

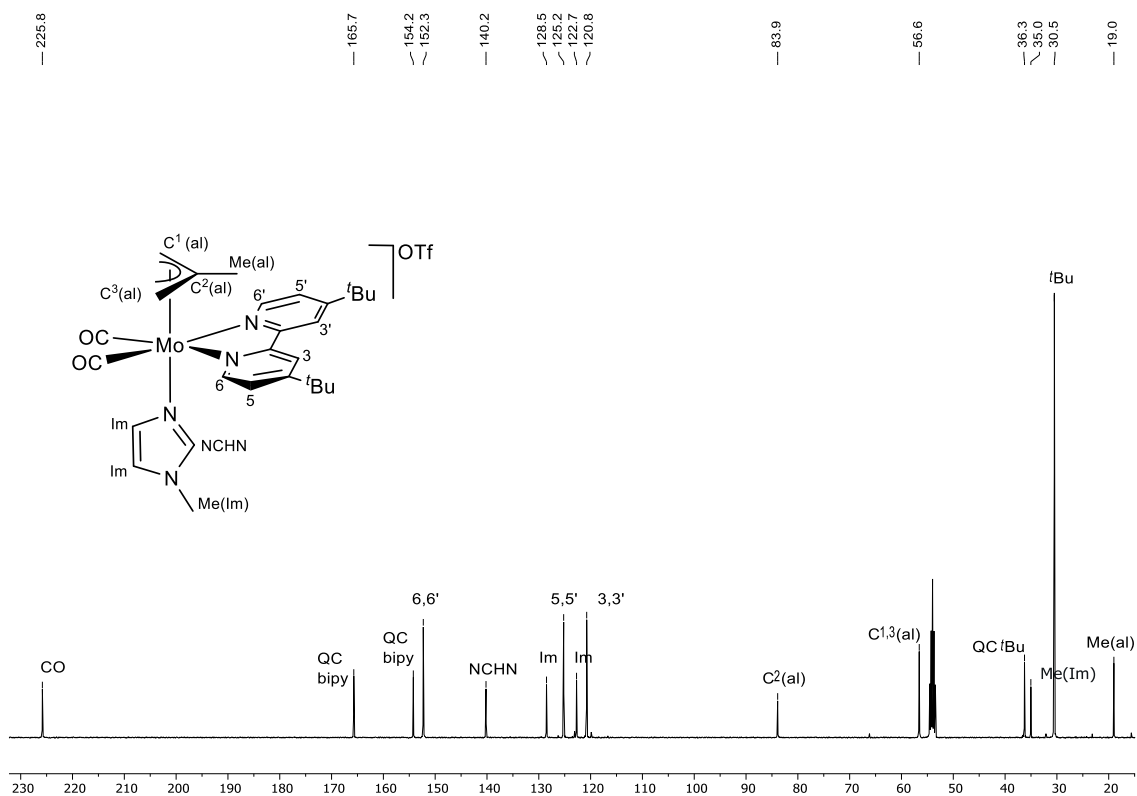
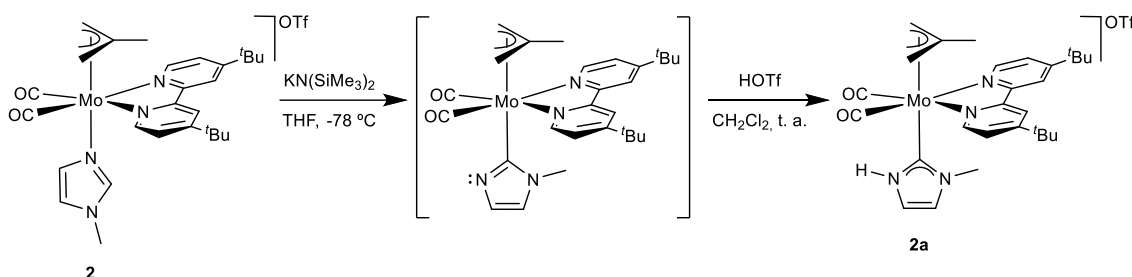


Figura 1.2. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **2** en CD_2Cl_2

– *Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (**2**, **3**) frente a una base fuerte y posteriormente frente a un electrófilo*

A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**2**) en THF se adiciona, a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), un ligero exceso de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. El color de la disolución, inicialmente naranja, cambia a marrón de manera instantánea. Tras la adición de la base, en el espectro de IR se observan las bandas correspondientes a **2** (a 1946 y 1866 cm^{-1}), así como la aparición de dos nuevas bandas (a 1923 y 1836 cm^{-1}). Esta disminución en la frecuencia de las bandas concuerda con la formación de un complejo neutro a partir de uno catiónico. Se deja que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y, tras 15 minutos de agitación, sólo se observan las bandas correspondientes al producto neutro en el espectro de IR. La baja estabilidad del mismo no permitió su aislamiento y caracterización, por lo que se hizo reaccionar *in situ* con un electrófilo para intentar obtener así un producto más estable. Tras evaporar el

disolvente, la adición de un ligero exceso de ácido triflico en CH_2Cl_2 dio lugar a la variación de las bandas ν_{CO} hacia frecuencias más altas en el espectro de IR, como es de esperar al reaccionar con un sustrato electrofílico. Se produce así la formación del compuesto **2a** (Esquema 1.10) cuyo espectro de IR muestra dos bandas ν_{CO} a 1948 y 1861 cm^{-1} .



Esquema 1.10. Reactividad del compuesto **2** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf

El espectro de ^1H -RMN del nuevo compuesto **2a** en CD_2Cl_2 (Figura 1.3) muestra las señales típicas de un ligando bipyridina y un ligando η^3 -metalilo simétricos, y, muy significativamente, sólo se observan dos singuletes (a 7.00 y 6.74 ppm) que corresponden a dos grupos CH del anillo de imidazol, así como un singulete ancho y de baja intensidad a 10.19 ppm característico de un grupo NH. Esto permite proponer que la base desprotona el grupo CH central del ligando *N*-MeIm, originando un ligando 2-imidazolilo que pasa de *N*- a *C*- coordinado. La posterior adición de HOTf da lugar a la protonación del átomo de nitrógeno que no presentaba ningún sustituyente formándose el complejo catiónico **2a**, con un ligando carbeno NH, *N*-heterocíclico (NH-NHC), como se muestra en el Esquema 1.10.

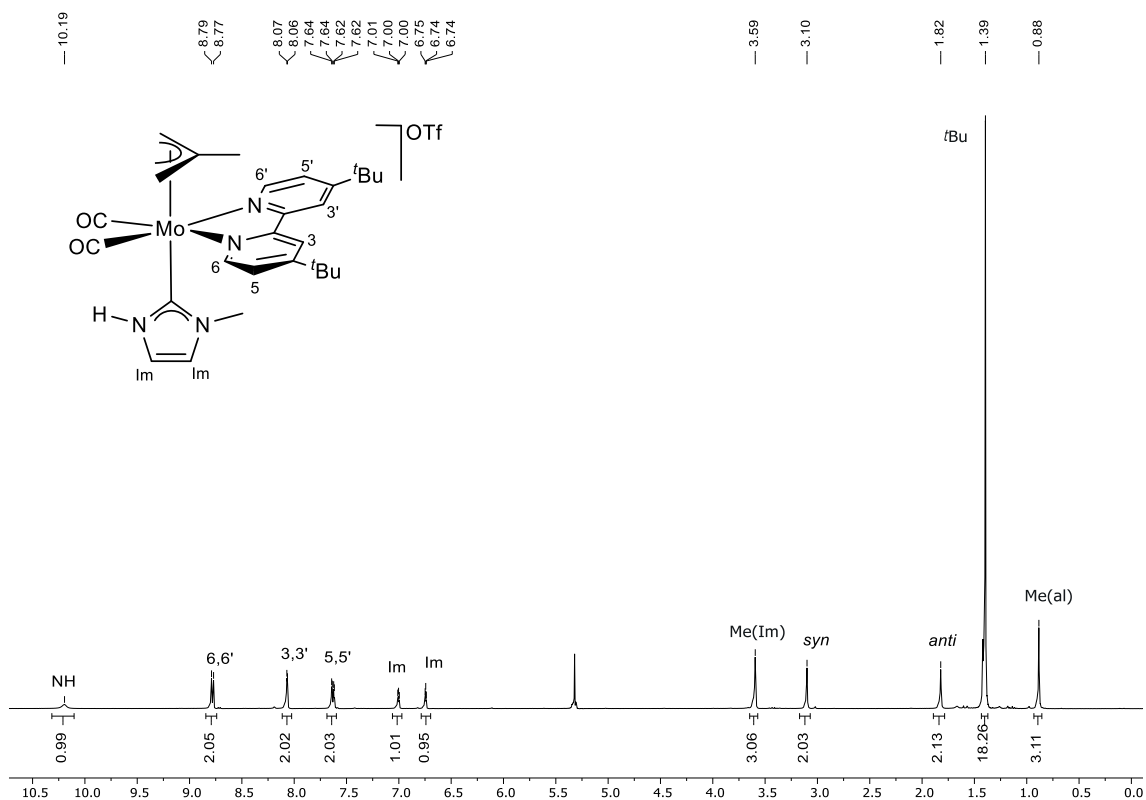


Figura 1.3. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del compuesto **2a** en CD_2Cl_2

El espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ de **2a** (Figura 1.4) muestra sólo una señal para los dos ligandos carbonilo (a 226.3 ppm), así como para los dos carbonos terminales del ligando η^3 -metalilo (a 58.9 ppm), indicando que se mantiene el plano de simetría antes mencionado. Indudablemente, la señal más característica de este espectro es la correspondiente al átomo de carbono carbénico, unido directamente al átomo de molibdeno. Se trata de un singulete de baja intensidad, cuyo desplazamiento químico (185.2 ppm) es similar al encontrado en la bibliografía para compuestos de Mo(II) con ligandos NHC.^{55,66}

⁶⁶ (a) Z. Wang, X. Song, L. Jiang, T. T. Lin, M. K. Schreyer, J. Zhao, T. S. A. Hor, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, 7, 395. (b) Z. Wang, L. Jiang, D. Khairunnisa, B. Mohamed, J. Zhao, T. S. A. Hor, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293-294, 292 y referencias allí citadas.

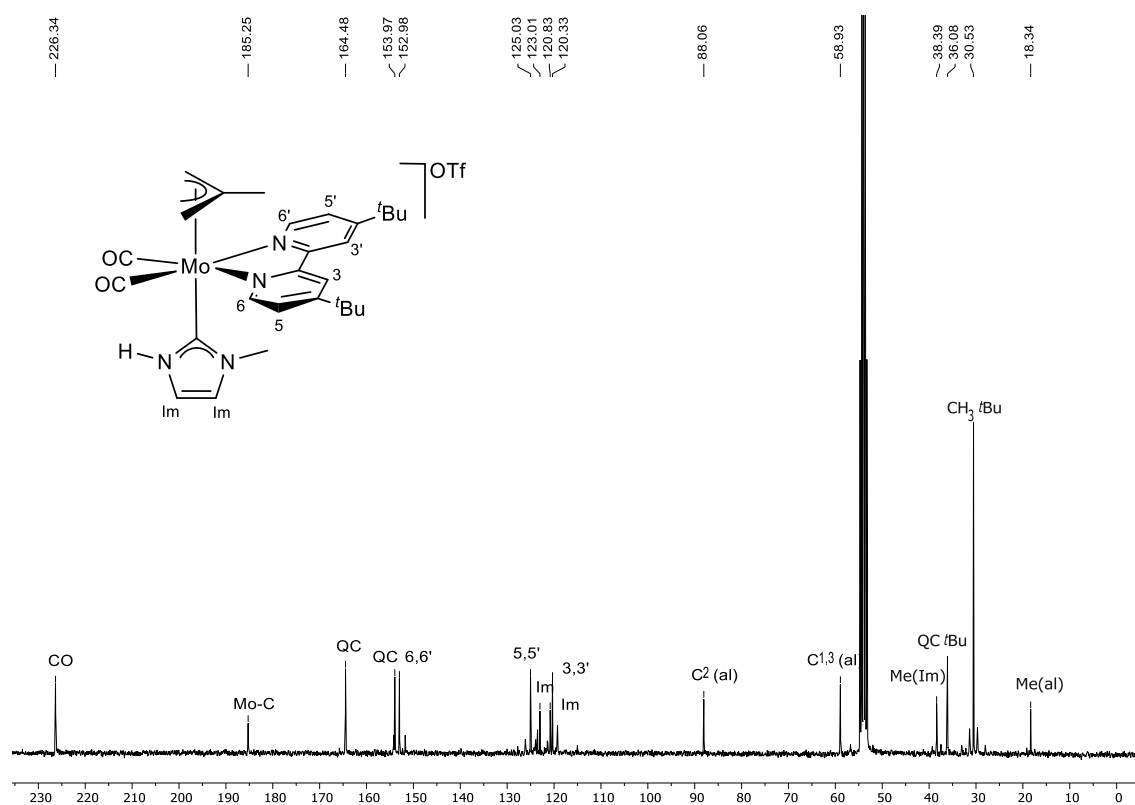


Figura 1.4. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **2a** en CD_2Cl_2

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **2a** en diclorometano a temperatura ambiente dio lugar a la formación de cristales de color rojo, uno de los cuales se empleó para determinar la estructura en estado sólido de este compuesto mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 1.5 se muestra una representación gráfica de la estructura del catión presente en **2a**, y en la Tabla 1.1 se recogen las distancias y ángulos de enlace seleccionados.

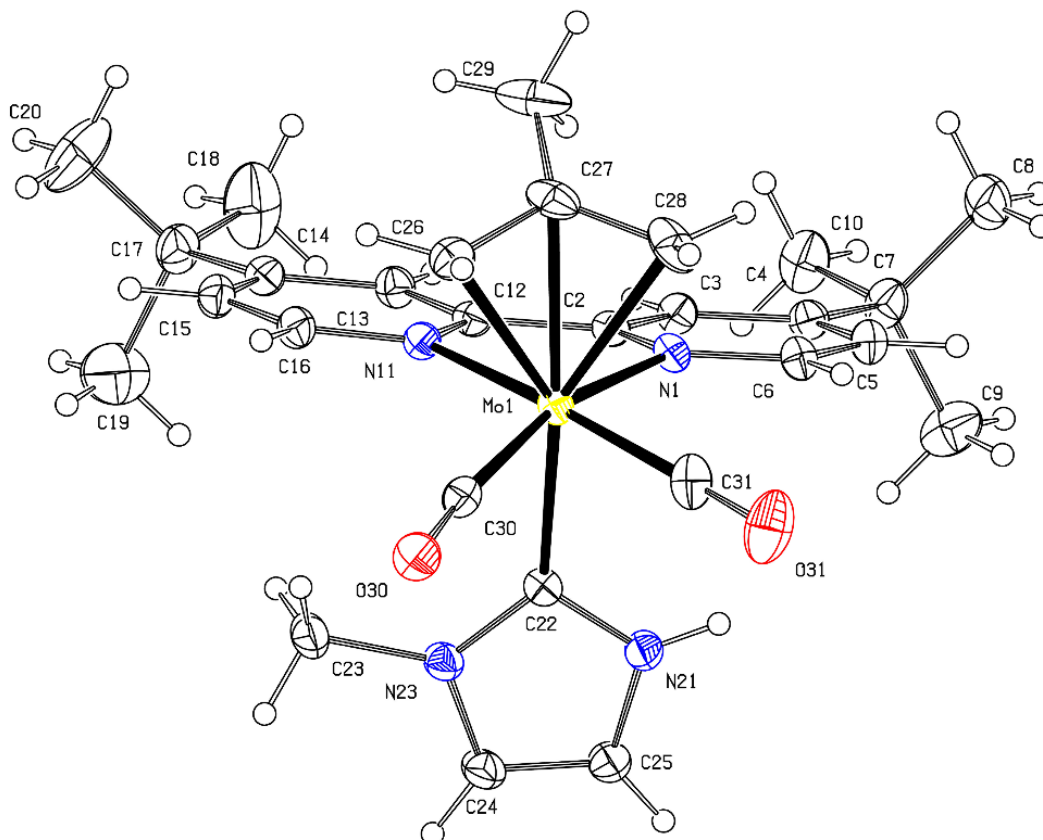


Figura 1.5. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **2a**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(22)	2.228(4)	N(23)-C(22)	1.355(5)
Mo(1)-C(30)	1.957(4)	N(23)-C(24)	1.383(5)
Mo(1)-C(31)	1.967(5)	C(25)-C(24)	1.338(6)
Mo(1)-N(1)	2.232(3)	N(21)-C(25)	1.376(5)
Mo(1)-N(11)	2.246(3)	N(21)-C(22)	1.345(5)

Ángulos de enlace (°)			
O(30)-C(30)-Mo(1)	173.8(3)	C(30)-Mo(1)-C(22)	84.4 (2)
O(31)-C(31)-Mo(1)	179.0(4)	C(31)-Mo(1)-C(22)	88.2(2)
C(22)-Mo(1)-N(1)	81.3(2)	N(21)-C(22)-N(23)	103.8(3)
C(22)-Mo(1)-N(11)	82.2(2)		

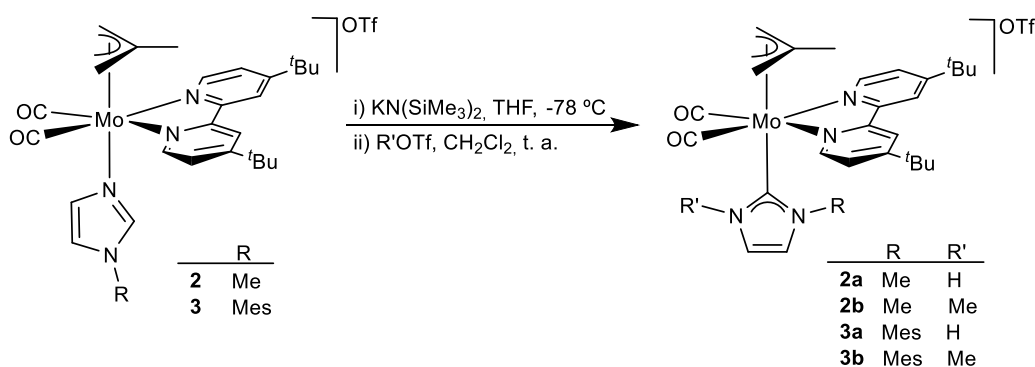
Tabla 1.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **2a**

La estructura de **2a** en estado sólido coincide con la deducida a partir de sus datos espectroscópicos en disolución, observándose la presencia de un ligando NHC

coordinado al fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ a través del átomo de carbono central (C22). Dicho ligando no simétrico posee un sustituyente metilo en uno de sus átomos de nitrógeno (N23) y un hidrógeno en el otro (N21), el cual, debido a la calidad de los datos cristalográficos, ha podido ser refinado y no posicionado. La distancia Mo1-C22, de 2.228(4) Å, es análoga a las de otros complejos NHC de Mo(II) caracterizados estructuralmente;^{55,66} y la deslocalización electrónica encontrada en el anillo heterocíclico es también típica para este tipo de ligandos (siendo todas las distancias dentro del ciclo intermedias entre enlaces sencillos y dobles).

En este punto hay que mencionar que los carbenos NH-NHC son mucho menos habituales que los NHC “clásicos”, con sustituyentes alquilo o arilo en ambos átomos de nitrógeno, lo que se debe principalmente a que no es posible sintetizarlos empleando el método más común, que consiste en la desprotonación de una sal de imidazolio. En nuestro caso hemos logrado la síntesis de un ligando de este tipo a partir de un complejo con un ligando *N*-alquilimidazol, es decir, considerando la reacción global, se ha producido la tautomerización de un *N*-MeIm a un NH-NHC mediante la adición consecutiva de una base y un ácido. El interés de los NH-NHCs radica principalmente en su posible funcionalización posterior, o en el empleo del grupo NH en procesos catalíticos o de reconocimiento molecular.^{37a,37c}

De manera análoga a la reacción con HOTf que acabamos de comentar, se llevó a cabo la reacción del derivado neutro obtenido tras la desprotonación del compuesto **2** con triflato de metilo (MeOTf), obteniéndose el nuevo compuesto **2b** (Esquema 1.11). En el espectro de IR se observa claramente la formación de un complejo catiónico, ya que se produce un aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} (de 1923 y 1836 cm^{-1} hasta 1945 y 1862 cm^{-1}).



Esquema 1.11. Reactividad de los compuestos **2** y **3** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de un electrófilo

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **2b** en CD_2Cl_2 se encuentra una única señal que integra por dos hidrógenos para los dos grupos CH del imidazol (a 6.87 ppm), así como una señal que integra por seis hidrógenos (a 3.42 ppm) y que corresponde a los dos grupos metilo del carbeno *N*-heterocíclico, lo que demuestra inequívocamente la formación de un ligando NHC simétrico con grupos metilo en ambos átomos de nitrógeno. En el espectro de ^{13}C -RMN se observa la señal correspondiente al carbono carbénico Mo-C a 186.8 ppm.

Análogamente a lo descrito para el compuesto **2**, se lleva a cabo la reacción de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**3**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF. El seguimiento de la reacción por espectroscopia de IR indica la formación de un complejo neutro, observándose únicamente dos bandas en la zona ν_{CO} (1929 y 1848 cm^{-1}), a menor frecuencia que para el precursor (1949, 1867 cm^{-1}). En este caso, tampoco fue posible el aislamiento y caracterización de esta especie neutra debido a su baja estabilidad, por lo que se hizo reaccionar *in situ* con HOTf o MeOTf, observando mediante espectroscopia de IR la formación de **3a** y **3b** respectivamente, ya que el patrón correspondiente a la unidad *cis*- $\{\text{Mo}(\text{CO})_2\}$ se mantiene, mientras que la frecuencia de las bandas aumenta (hasta 1946 y 1865 cm^{-1} para **3a**, y hasta 1944 y 1864 cm^{-1} para **3b**), debido a la formación de complejos catiónicos (Esquema 1.11).

Los datos de RMN en disolución (^1H -RMN, ^{13}C -RMN, 2D-COSY y 2D-HSQC) indican que la reactividad del compuesto **3** con un ligando *N*-MesIm coordinado es análoga a la encontrada para el complejo con *N*-MeIm (**2**), formándose los correspondientes carbenos NHC.

La estructura en estado sólido del compuesto **3a** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal, mostrándose en la Figura 1.6 una representación gráfica del catión. En la Tabla 1.2 se recogen los parámetros estructurales (distancias y ángulos de enlace) más significativos de la misma.

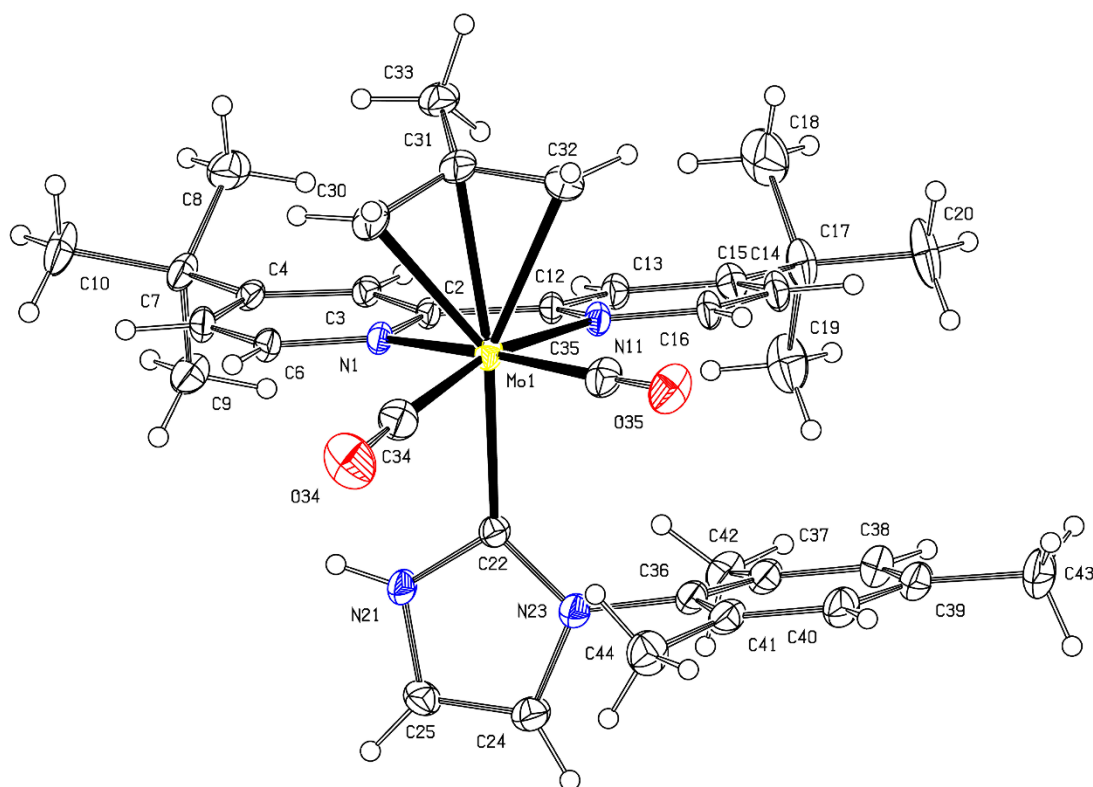


Figura 1.6. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **3a**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(22)	2.247(4)	N(23)-C(22)	1.357(6)
Mo(1)-C(34)	1.965(6)	N(23)-C(24)	1.402(6)
Mo(1)-C(35)	1.967(5)	C(25)-C(24)	1.338(7)
Mo(1)-N(1)	2.240(3)	N(21)-C(25)	1.376(6)
Mo(1)-N(11)	2.216(4)	N(21)-C(22)	1.351(6)

Ángulos de enlace (°)			
O(34)-C(34)-Mo(1)	176.3(5)	C(34)-Mo(1)-C(22)	81.2(2)
O(35)-C(35)-Mo(1)	178.1(4)	C(35)-Mo(1)-C(22)	92.9(2)
C(22)-Mo(1)-N(1)	81.3(2)	N(21)-C(22)-N(23)	103.3(4)
C(22)-Mo(1)-N(11)	85.4(2)		

Tabla 1.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **3a**

En la Figura 1.6 puede apreciarse que el complejo catiónico de **3a** es isoestructural con el encontrado en el compuesto **2a**, siendo las distancias y ángulos de enlace muy

similares en ambos. De hecho, la distancia Mo-C(carbeno) es, dentro de la precisión de los datos, indistinguible (2.228(4) Å en **2a** y 2.247(4) Å en **3a**).

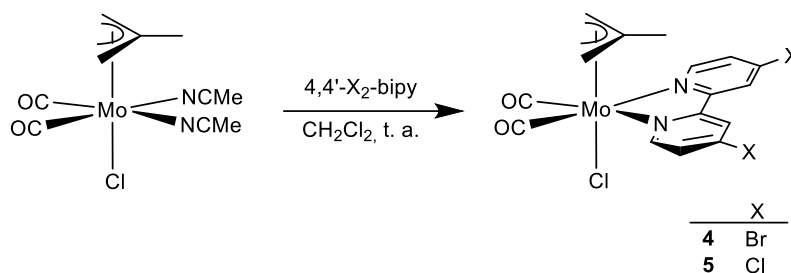
Los resultados obtenidos indican que la presencia de grupos *terc*-butilo en las posiciones 4 y 4' de la bipyridina no altera la reactividad de los complejos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(N\text{-RIm})]^+$ frente a bases fuertes, pues, como ya hemos comentado anteriormente, la desprotonación de los complejos análogos con 2,2'-bipyridina da lugar igualmente a los complejos 2-imidazolilo.⁵⁵ En el caso de los compuestos **2** y **3**, los grupos *t*Bu aumentan la densidad electrónica de la bipyridina, desfavoreciendo el ataque nucleofílico por parte del imidazol desprotonado sobre dicho ligando. Sin embargo, la presencia de estos sustituyentes en las posiciones 4 y 4' de la diimina no aporta suficiente densidad electrónica al centro metálico como para evitar la formación de un ligando imidazol-2-ilo.

Decidimos entonces continuar nuestro estudio empleando sustituyentes que aportaran el efecto contrario, es decir, retirasen densidad electrónica e hiciesen, por tanto, a la bipy más susceptible de experimentar un ataque nucleófilo.

1.2. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{X}_2\text{-N-N})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ ($\text{X}_2\text{-N-N} = 4,4'\text{-X}_2\text{-bipy}$; $4,7\text{-Cl}_2\text{-phen}$) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes

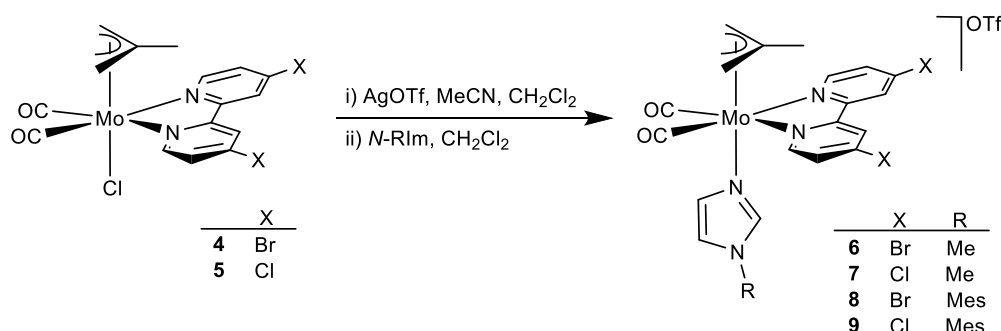
1.2.1. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (**6-9**) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes^{56a}

Los compuestos $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})]$ ($\text{X} = \text{Br}$, **4**; Cl , **5**) se preparan de igual manera que su análogo con 4,4'-*t*Bu₂-bipy, a partir de una disolución de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en diclorometano y un ligero exceso de 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridina o 4,4'-dicloro-2,2'-bipyridina. Los compuestos **4** y **5** se obtienen en buen rendimiento (91% y 92%, respectivamente) como únicos productos de reacción (Esquema 1.12).



Esquema 1.12. Síntesis de los compuestos **4** y **5**

La adición de un ligero exceso de AgOTf y unas gotas de acetonitrilo a una disolución de los compuestos **4** o **5** en CH₂Cl₂ causa la precipitación de AgCl (insoluble en el medio de reacción), que se filtra a través de tierra de diatomeas. Posteriormente, se añade un ligero exceso de un *N*-alquilimidazol (*N*-MeIm o *N*-MesIm) a la disolución resultante, lo que da lugar, tras una hora de reacción, a la formación de los compuestos [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-X₂-bipy)(*N*-RIm)]OTf (**6-9**, Esquema 1.13). Estos compuestos fueron caracterizados espectroscópicamente en disolución mediante IR y RMN, así como mediante análisis elemental (C, H, N, ver Parte Experimental).



Esquema 1.13. Síntesis de los compuestos **6-9**

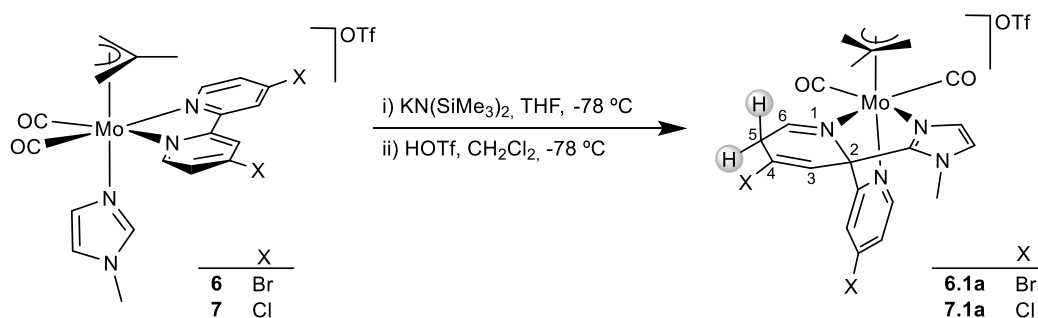
En los espectros de IR de los compuestos **6-9** se observan dos bandas en la zona ν_{CO} a frecuencias casi idénticas para todos los compuestos (1955, 1873 cm⁻¹ para **6** y 1956, 1874 cm⁻¹ para **8**, por ejemplo). Cabe destacar que dichas bandas ν_{CO} aparecen a frecuencias ligeramente mayores que las correspondientes a los compuestos análogos con una bipyridina sin sustituyentes (1951, 1867 cm⁻¹ para el derivado con *N*-MeIm y 1954, 1869 cm⁻¹ para el derivado con *N*-MesIm).⁵⁵ Este hecho pone de manifiesto que los sustituyentes Br y Cl en las posiciones 4 y 4' de la bipy afectan no solo a las características electrónicas de la propia α -diimina, sino de todo el complejo, de manera que en los compuestos **6-9** el centro metálico es menos rico en densidad electrónica que en los

compuestos análogos con una bipy sin sustituyentes y, por tanto, la π -retrodonación del metal a los ligandos CO también es menor.

Los espectros de ^1H -RMN de los compuestos **6-9** son análogos a los ya descritos para los compuestos **2** y **3**, observándose la existencia de un plano de simetría que hace equivalentes las dos mitades de la molécula, y la presencia de un ligando *N*-alquilimidazol por fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})\}$. Los espectros de ^{13}C -RMN también son consistentes con la estructura y estequiometría propuestas (ver Parte Experimental).

– *Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**6**, **7**) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf*

Los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**6**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Cl}_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**7**), disueltos en THF, reaccionan a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) con un ligero exceso de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, observándose en ambos casos que el color rojo de la disolución se aclara considerablemente. El seguimiento de la reacción por espectroscopia infrarroja indica que ambas reacciones son prácticamente instantáneas y muestra, en cada caso, dos bandas en la zona de los carbonilos a frecuencias menores que las del complejo de partida. Debido a la baja estabilidad de estos complejos neutros no fue posible su aislamiento y caracterización, por lo que decidimos hacerlos reaccionar *in situ* con un electrófilo para obtener productos más estables. Tras la evaporación del disolvente, la adición de un ligero exceso de ácido triflico en CH_2Cl_2 a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) provoca el aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} en ambos casos, reflejando la formación de los complejos catiónicos **6.1a** y **7.1a** (Esquema 1.14).



Esquema 1.14. Reactividad de los compuestos **6** y **7** frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf a $-78\text{ }^\circ\text{C}$

La difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución concentrada del compuesto **6.1a** en diclorometano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dio lugar a la formación de cristales de color rojo, uno de los cuales se empleó para su determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Los resultados indicaron que **6.1a** es una sal constituida por un anión triflato y un complejo metálico con carga positiva. Una representación gráfica del catión se muestra en la Figura 1.7, y en la Tabla 1.3 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

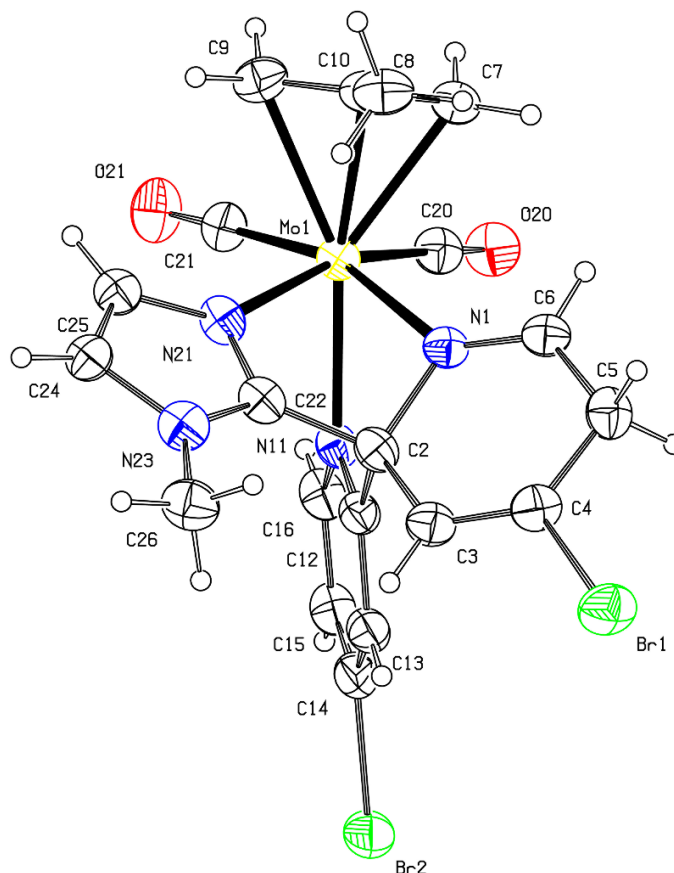


Figura 1.7. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **6.1a**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(21)	1.946(9)	C(2)-C(3)	1.50(2)
Mo(1)-C(20)	1.959(9)	C(3)-C(4)	1.30(2)
Mo(1)-N(21)	2.221(6)	C(4)-C(5)	1.50(2)
Mo(1)-N(11)	2.235(7)	C(5)-C(6)	1.50(2)
Mo(1)-N(1)	2.280(6)	N(1)-C(6)	1.26(2)
N(1)-C(2)	1.51(2)	N(11)-C(12)	1.33(2)
C(2)-C(22)	1.52(2)	C(13)-C(12)	1.40(2)
C(2)-C(12)	1.52(2)		

Ángulos de enlace (°)			
C(6)-N(1)-C(2)	120.9(7)	C(22)-C(2)-C(3)	116.1(7)
C(6)-N(1)-Mo(1)	133.8(6)	C(22)-C(2)-C(12)	106.2(6)
C(2)-N(1)-Mo(1)	104.7(4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.8(8)
N(1)-C(2)-C(22)	104.1(7)	C(6)-C(5)-C(4)	111.8(7)
C(3)-C(2)-C(12)	111.1(7)	N(11)-Mo(1)-N(1)	70.1(2)
N(1)-C(2)-C(3)	115.0(7)	N(11)-C(12)-C(13)	123.5(8)
N(1)-C(2)-C(12)	103.1(6)		

Tabla 1.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **6.1a**

Como puede observarse en la Figura 1.7, el complejo catiónico está formado por un fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ al que está coordinado un ligando tridentado *N*-dador en disposición facial. La formación de este ligando tiene lugar como consecuencia del acoplamiento C-C entre el imidazol y la bipyridina. En primer lugar, la adición de la base provocaría la desprotonación del carbono central del imidazol (C22) que, en este caso, no atacaría al metal (obteniéndose el correspondiente 2-imidazolilo, como hemos visto que ocurría con los derivados con ^tBu), sino sobre el carbono C2 de uno de los anillos de la bipy. Como resultado, dicho anillo resulta desaromatizado, perdiendo la planicidad. Posteriormente, tras la adición de ácido tríflico se produce la protonación del carbono C5, obteniéndose un complejo catiónico con triflato como contraión.

Las distancias N1-C2 (1.51(2) Å) y C2-C3 (1.50(2) Å) son típicas de enlaces sencillos N-C y C-C respectivamente, así como el nuevo enlace formado C2-C22 (1.52(2) Å). Además, los ángulos de enlace en torno al carbono C2 indican que su geometría es aproximadamente tetraédrica (Tabla 1.3), como es de esperar al presentar el carbono C2 una hibridación sp^3 tras el ataque nucleófilo. Otro aspecto significativo de esta estructura es la hibridación sp^3 del átomo de carbono C5 como consecuencia de la protonación, mientras que el átomo de nitrógeno N1, con hibridación sp^2 , presenta una geometría plana (la suma de los ángulos alrededor del mismo es de 359.4°). Las distancias de enlace C4-C5 y C5-C6 (1.50(2) Å en ambos casos), corresponden claramente a enlaces C-C sencillos, mientras que las distancias de enlace N1-C6 y C3-C4 (de 1.26(2) Å y 1.30 (2) Å respectivamente) son de enlaces dobles, lo que refleja la localización electrónica y la pérdida de aromaticidad del anillo. Por el contrario, el otro anillo piridínico permanece inalterado, aunque cabe mencionar que se coloca en disposición *trans* respecto al η^3 -metalilo, mientras que en el compuesto de partida el ligando que ocupa esta posición es

el imidazol. Esto indica que la reacción de acoplamiento C-C está acompañada por una rotación de los grupos *N*-heterocíclicos, probablemente para minimizar los efectos estéricos del nuevo ligando formado.

Cabe mencionar que los complejos derivados del fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\}$ presentan con frecuencia procesos fluxionales en disolución. En particular, el que consiste en la rotación de la cara formada por el alilo y los dos carbonilos respecto a la otra cara trigonal del pseudooctaedro es un proceso que ha sido extensamente estudiado, y se conoce como “trigonal twist”.^{64a,67}

En el complejo catiónico de **6.1a** se observa un hecho especialmente llamativo y es que, como consecuencia de la reorganización geométrica que acabamos de comentar, los dos anillos procedentes de la bipyridina dejan de ser coplanarios y se disponen formando un ángulo diedro de 75.5°.

Los espectros de RMN en disolución obtenidos para el compuesto **6.1a** concuerdan con la geometría que acabamos de describir. El patrón de señales en el espectro de ¹H-RMN indica que el producto no posee un plano de simetría (Figura 1.8). Tras la desaromatización de uno de los anillos de 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridina no hay ninguna operación de simetría que relacione los hidrógenos de ambos anillos de la bipy ni los hidrógenos *syn* y *anti* del metalilo, obteniéndose por tanto una señal para cada uno de ellos. La señal más informativa del espectro de ¹H-RMN es la correspondiente al CH₂ del anillo de bipy desaromatizado, que se encuentra en la zona alifática, a 3.50 ppm. El espectro 2D-COSY muestra para esta señal dos acoplamientos con hidrógenos aromáticos, correspondientes a los hidrógenos en posiciones 6 y 3 del anillo desaromatizado (a 8.33 y 7.38 ppm respectivamente). Los hidrógenos en posiciones 6', 3' y 5' del anillo piridínico intacto aparecen en la zona de hidrógenos aromáticos (a 8.96, 7.98 y 7.76 ppm respectivamente). Los dos grupos CH del *N*-MeIm se encuentran a desplazamientos químicos usuales (7.45 y 7.01 ppm). Como hemos comentado, debido a la pérdida del plano de simetría se observa una señal para cada hidrógeno *syn* y *anti* del metalilo, aunque, en este caso, las señales de los hidrógenos *syn* están muy próximas y se solapan (a 3.24 ppm). Los dos hidrógenos *anti* sí aparecen resueltos, observándose dos

⁶⁷ (a) D. E. Ryan, D. J. Cardin, F. Hartl, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 83 y referencias allí citadas. (b) J. W. Faller, D. A. Haitko, R. D. Adams, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1654.

señales diferentes (a 1.43 y 1.41 ppm). Por último, las señales correspondientes a los grupos CH₃ del *N*-MeIm y del metalilo se encuentran a 3.74 y 1.52 ppm, respectivamente.

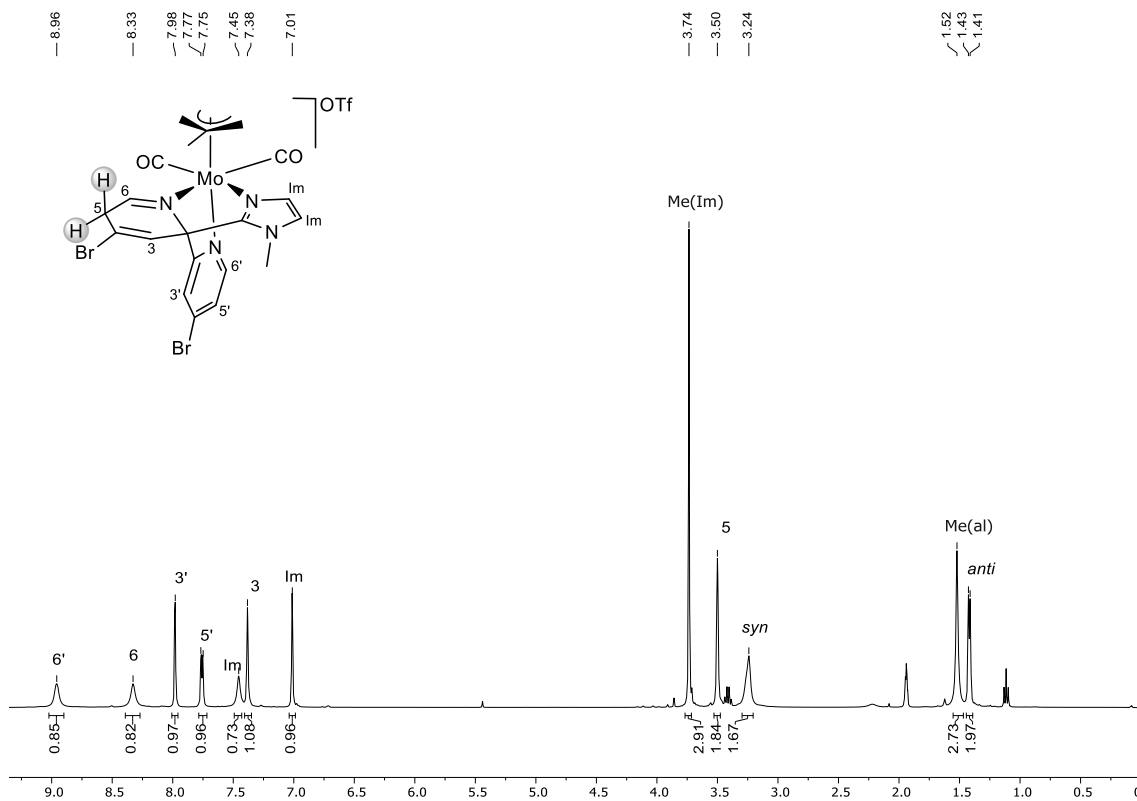


Figura 1.8. Espectro de ¹H-RMN del compuesto **6.1a** en CD₃CN⁶⁸

En el espectro de ¹³C-RMN del compuesto **6.1a** se observa una señal para cada carbonilo del complejo (a 228.3 y 228.0 ppm) debido a la pérdida de simetría. A su vez, se encuentra una señal para cada carbono del ligando 4,4'-Br₂-bipy, observándose en la zona de carbonos alifáticos una señal que corresponde al carbono 2 del anillo atacado (a 71.4 ppm). Además, a 38.2 ppm se encuentra la señal que pertenece carbono 5 del mismo anillo. Un experimento DEPT-135 confirmó que se trata de un grupo CH₂, al observarse en antifase al resto de las señales del espectro (grupos CH y CH₃).

Los espectros de RMN registrados para el compuesto **7.1a** son análogos a los descritos para el compuesto **6.1a**, observándose en ambos compuestos la misma reactividad frente a una base y un ácido fuertes.

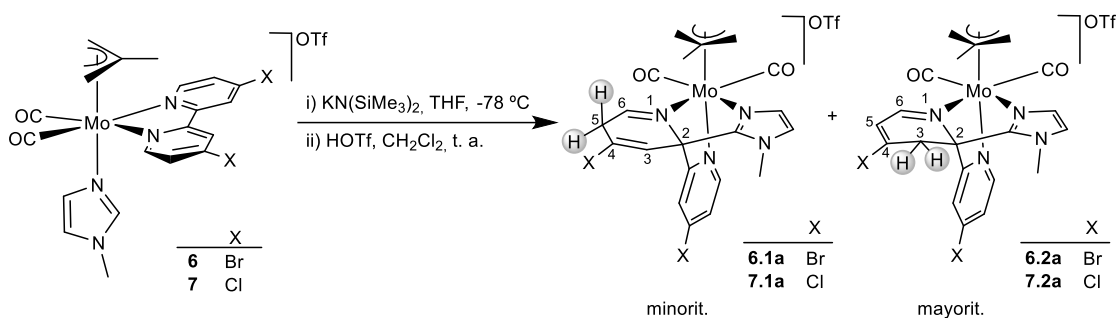
Si bien resulta sorprendente que el ataque nucleofílico por parte del imidazol desprotonado tenga lugar sobre el carbono C2 de la bipy (pues en los resultados previos

⁶⁸ Los espectros de RMN en disolución de los compuestos **6.1a,b** y **7.1a,b** se registraron en CD₃CN, debido a que su solubilidad en CD₂Cl₂ no es suficiente para caracterizarlos mediante ¹³C-RMN.

con el fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$ dicho ataque se producía sobre el átomo de carbono C6 de la bipy, como ya hemos comentado), ataques nucleófilos sobre este carbono (C2) habían sido observados también en nuestro grupo de investigación al desprotonar un grupo CH_3 de un ligando SMe_2 coordinado a $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$,^{60d} y por Theopold y colaboradores, que describieron un ejemplo en el que tiene lugar un ataque nucleofílico intramolecular sobre el carbono C2 de una bipy en un complejo de $\text{Cr}(\text{III})$.²⁵

También cabe destacar que en la reacción de los compuestos **6** y **7** con una base fuerte no se ha detectado ningún ataque nucleofílico al ligando η^3 -metalilo, a pesar de que los compuestos de tipo $[\text{MoX}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\text{L}_2]$ intervienen frecuentemente en procesos de alquilación alílica. Son especialmente relevantes los estudios realizados por Trost y colaboradores,⁶⁹ que en 1982 publicaron el empleo de complejos de molibdeno en reacciones de sustitución alílica, tanto a nivel estequiométrico como catalítico.^{69c}

Cuando en la secuencia de reacciones que acabamos de describir, de desprotonación-protonación de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})(N\text{-MeIm})]\text{OTf}$ ($\text{X} = \text{Br}$, **6**; Cl , **7**), la adición de ácido triflúrico se lleva a cabo a temperatura ambiente, en lugar de a -78°C , se observa mediante espectroscopia de RMN, en ambos casos, la formación de una mezcla de dos compuestos (Esquema 1.15).



Esquema 1.15. Reactividad de los compuestos **6** y **7** frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf a temperatura ambiente

El producto minoritario de la mezcla corresponde, en ambos casos, a los compuestos **6.1a** y **7.1a** ya descritos. Debido a la obtención de estos compuestos como únicos productos de reacción a baja temperatura, fue posible elucidar los datos espectroscópicos de los nuevos compuestos **6.2a** y **7.2a** a partir de los espectros de RMN de las mezclas. Dichos datos espectroscópicos son muy similares a los de los compuestos

⁶⁹ (a) B. M. Trost, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 185. (b) B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104. (c) B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5543.

de protonación en C5 (**6.1a** y **7.1a**), pero, en estos casos, el multiplete correspondiente al CH₂ del anillo de bipy desaromatizado (a 4.08 ppm, tanto en **6.2a** como **7.2a**) se acopla en el espectro 2D-COSY con solo un hidrógeno, correspondiente al de la posición 5 del mismo anillo (en los compuestos **6.1a** y **7.1a** el grupo CH₂, en la posición 5 del anillo desaromatizado, muestra en los espectros 2D-COSY una correlación con los hidrógenos en posiciones 3 y 6 del mismo anillo). Esta correlación nos permite proponer una estructura análoga a la de los compuestos **6.1a** y **7.1a** pero en la cual la protonación tiene lugar en el carbono 3 del anillo atacado (Esquema 1.15).

En el caso del derivado con 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina, la difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de la mezcla de **6.1a** y **6.2a** en diclorometano a -20 °C dio lugar a la formación de cristales de color rojo del compuesto mayoritario **6.2a**, uno de los cuales se empleó para la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Los resultados indicaron que se trata de una sal constituida por un anión triflato y un complejo metálico con carga positiva. Una representación gráfica del catión se muestra en la Figura 1.9, y en la Tabla 1.4 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

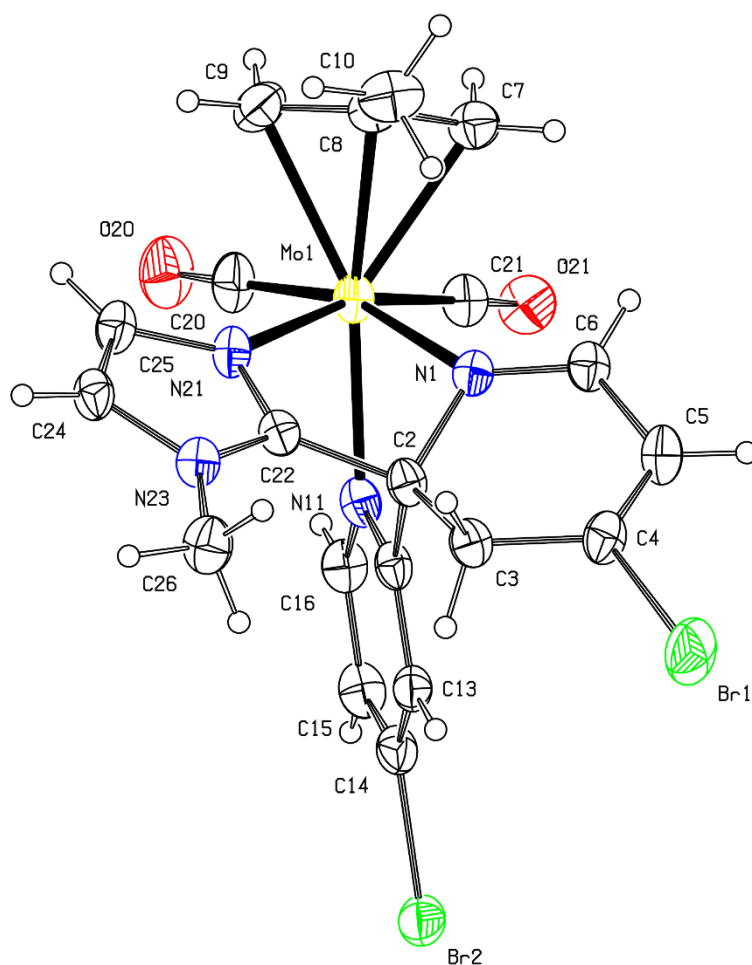


Figura 1.9. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **6.2a**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(21)	1.95(2)	C(2)-C(3)	1.53(2)
Mo(1)-C(20)	1.96(2)	C(3)-C(4)	1.47(2)
Mo(1)-N(21)	2.218(7)	C(4)-C(5)	1.31(2)
Mo(1)-N(11)	2.239(7)	C(5)-C(6)	1.46(2)
Mo(1)-N(1)	2.260(7)	N(1)-C(6)	1.28(2)
N(1)-C(2)	1.50(2)	N(11)-C(12)	1.36(2)
C(2)-C(22)	1.53(2)	C(13)-C(12)	1.36(2)
C(2)-C(12)	1.54(2)		

Ángulos de enlace (°)			
C(6)-N(1)-C(2)	118.3(7)	C(22)-C(2)-C(3)	114.6(7)
N(1)-C(2)-C(22)	103.7(7)	C(22)-C(2)-C(12)	106.7(6)
C(3)-C(2)-C(12)	113.5(7)	C(4)-C(3)-C(2)	112.3(7)
N(1)-C(2)-C(3)	114.0(6)	N(11)-Mo(1)-N(1)	70.2(3)
N(1)-C(2)-C(12)	103.1(7)	N(11)-C(12)-C(13)	123.3(8)

Tabla 1.4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **6.2a**

Como puede observarse en la Figura 1.9, el complejo catiónico del compuesto **6.2a** tiene una estructura muy similar a la descrita para **6.1a**, formándose un ligando tridentado *N*-dador tras el acoplamiento C-C entre el carbono central del imidazol y el carbono C2 de la bipyridina. Sin embargo, en este caso, las distancias de enlace C2-C3, de 1.53(2) Å, y C3-C4, de 1.47(2) Å, correspondientes a enlaces C-C sencillos, indican que la protonación ha tenido lugar en el carbono C3. A su vez, las distancias de enlace N1-C6 y C4-C5 (de 1.28(2) Å y 1.31(2) Å respectivamente) son claramente indicativas de enlaces dobles, reflejando la localización electrónica y la pérdida de aromaticidad del anillo. Además, como ocurre con el compuesto **6.1a**, en este caso también se observa una rotación de los grupos *N*-heterocíclicos, de manera que el imidazol ocupa una posición ecuatorial y el anillo inalterado de la bipy se coloca en *trans* respecto al ligando η^3 -metalilo.

El compuesto **7.2a** también pudo ser caracterizado en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal, obteniéndose cristales rojos del mismo a partir de la difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución concentrada de la mezcla de **7.1a** y **7.2a** en diclorometano. En la Figura 1.10 se muestra una representación gráfica del catión presente en **7.2a**, y en la Tabla 1.5 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

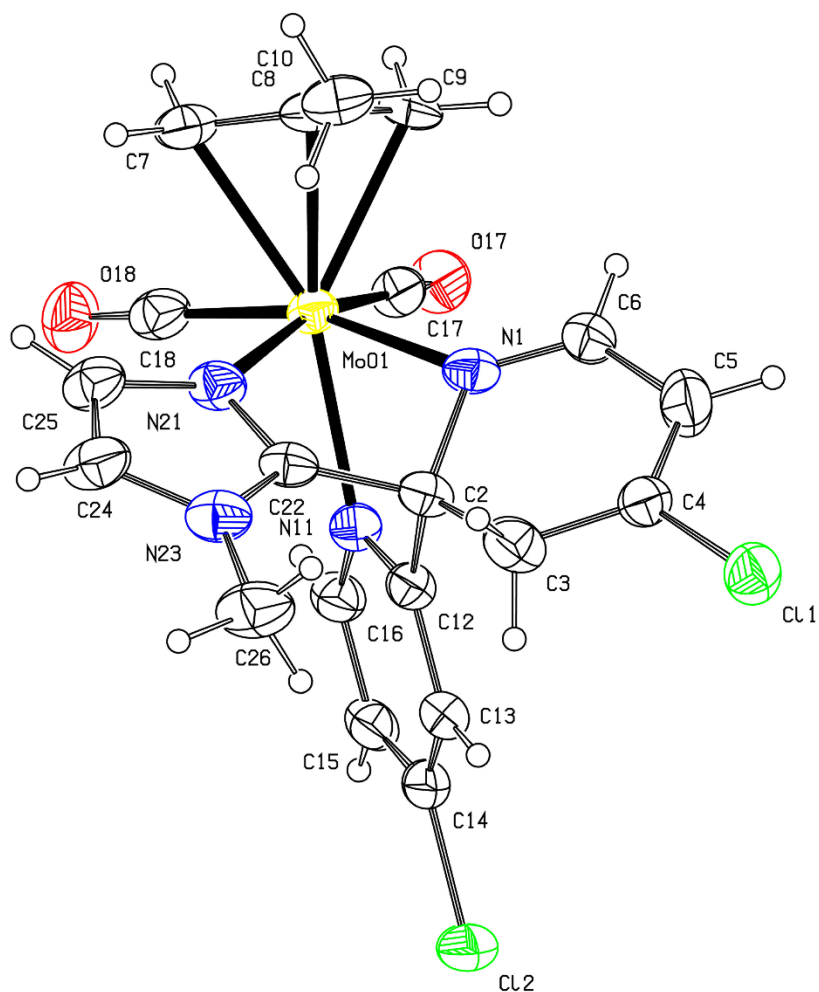


Figura 1.10. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **7.2a**

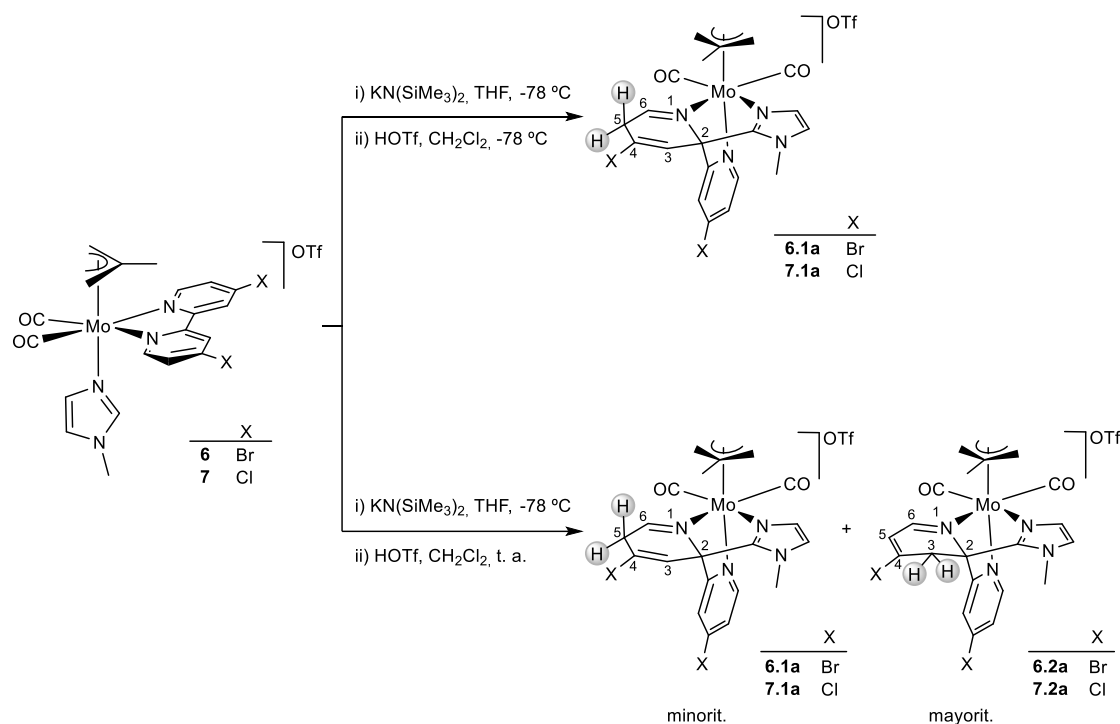
Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(17)	1.96(2)	C(2)-C(3)	1.52(2)
Mo(1)-C(18)	1.970(9)	C(3)-C(4)	1.41(2)
Mo(1)-N(21)	2.222(6)	C(4)-C(5)	1.34(2)
Mo(1)-N(11)	2.268(6)	C(5)-C(6)	1.45(2)
Mo(1)-N(1)	2.256(6)	N(1)-C(6)	1.26(2)
N(1)-C(2)	1.502(9)	N(11)-C(12)	1.34(2)
C(2)-C(22)	1.52(2)	C(13)-C(12)	1.37(2)
C(2)-C(12)	1.54(2)		

Ángulos de enlace (°)			
C(6)-N(1)-C(2)	118.5(6)	C(22)-C(2)-C(3)	113.2(7)
N(1)-C(2)-C(22)	104.9(6)	C(22)-C(2)-C(12)	106.2(6)
C(3)-C(2)-C(12)	114.9(7)	C(4)-C(3)-C(2)	115.8(7)
N(1)-C(2)-C(3)	114.7(6)	N(1)-Mo(1)-N(11)	69.1(2)
N(1)-C(2)-C(12)	101.8(6)	N(11)-C(12)-C(13)	123.1(7)

Tabla 1.5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **7.2a**

El complejo catiónico perteneciente a **7.2a** es isoestructural con respecto al compuesto **6.2a**, tal y como puede observarse en la Figura 1.10. Las distancias y ángulos de enlace son muy similares en ambos casos, teniendo lugar el mismo acoplamiento C-C entre el imidazol y la bipyridina, así como la protonación en el carbono C3 tras la adición de HOTf.

Por tanto, estos resultados indican que la reacción de desprotonación y posterior protonación a temperatura ambiente de los compuestos **6** y **7** da lugar, en cada caso, a una mezcla de dos isómeros con protonación en los carbonos C5 (minoritario, **6.1a** y **7.1a**) y C3 (mayoritario, **6.2a** y **7.2a**) del anillo atacado (Esquema 1.16). Esto parece indicar, por lo tanto, que los productos de protonación en C5 son los isómeros de control cinético, mientras que los productos de protonación en C3 son de control termodinámico y no se obtienen cuando la reacción con ácido tríflico tiene lugar a baja temperatura.



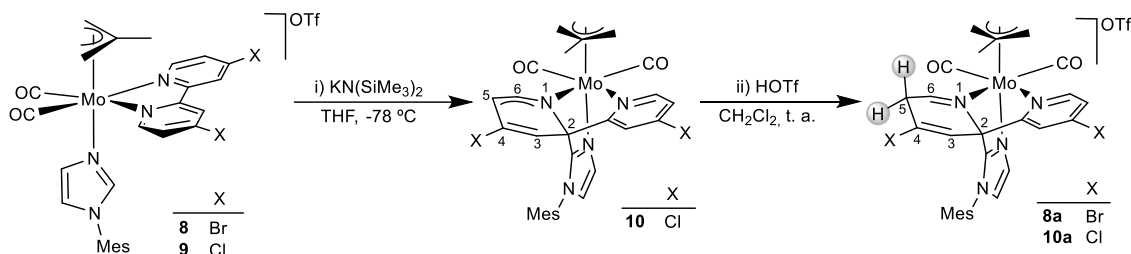
Esquema 1.16. Reactividad de los compuestos **6** y **7** frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf

– Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**8**, **9**) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf

Del mismo modo a cómo se ha descrito para los compuestos con *N*-MeIm, los análogos con *N*-MesIm, $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**8**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Cl}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**9**), reaccionan a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) con un ligero exceso de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. El seguimiento de la reacción por espectroscopia de IR en la zona ν_{CO} indica, en ambos casos, la formación de un complejo neutro de manera prácticamente instantánea, debido a la disminución de la frecuencia de las bandas de los carbonilos respecto al producto de partida (de $1954, 1874\text{ cm}^{-1}$ a $1937, 1850\text{ cm}^{-1}$ para **8**). En el caso del derivado con $4,4'\text{-Cl}_2\text{-bipy}$, este producto neutro (**10**) pudo ser caracterizado espectroscópicamente en disolución mediante RMN a 253 K (Esquema 1.17).

Para ello, una disolución de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en tolueno fue llevada a sequedad y el residuo sólido fue disuelto en THF-d_8 y la disolución resultante enfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, esta disolución se añadió mediante una cánula a una disolución de la

cantidad equimolar del compuesto **9** en THF- d_8 y enfriada a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$). Esta mezcla de reacción, filtrada a un tubo de RMN y mantenida a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se empleó para la caracterización del compuesto **10**.



Esquema 1.17. Reactividad de los compuestos **8** y **9** frente a una base fuerte y posterior adición de HOTf

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **10** (Figura 1.11) se observan seis señales distintas para la bipy y una señal diferente para cada grupo metilo del mesitilo, lo que indica la falta de simetría de la molécula. Además, las señales correspondientes a los hidrógenos H3 y H5 de la bipyridina se observan a campos muy altos (4.24 y 4.15 ppm respectivamente), lo que permite proponer que ha tenido lugar una desaromatización de dicho ligando. Significativamente, solo se observan las señales de dos grupos CH del ligando imidazol, a 7.01 y 6.91 ppm, de manera que el grupo CH central del imidazol ha sido desprotonado.

En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **10** se observan a campos muy altos las señales que corresponden a los carbonos C3 y C5 (a 95.5 y 87.6 ppm, respectivamente), así como otra señal a 75.1 ppm, que podemos asignar como un carbono cuaternario basándonos en un experimento 2D-HSQC.

Todo ello indica que, tras la desprotonación del grupo CH central del imidazol, se produce un ataque nucleofílico de este ligando sobre el carbono C2 de la bipy, lo que da lugar a la formación de un nuevo enlace C-C y la consecuente desaromatización del anillo piridínico atacado (Esquema 1.17).

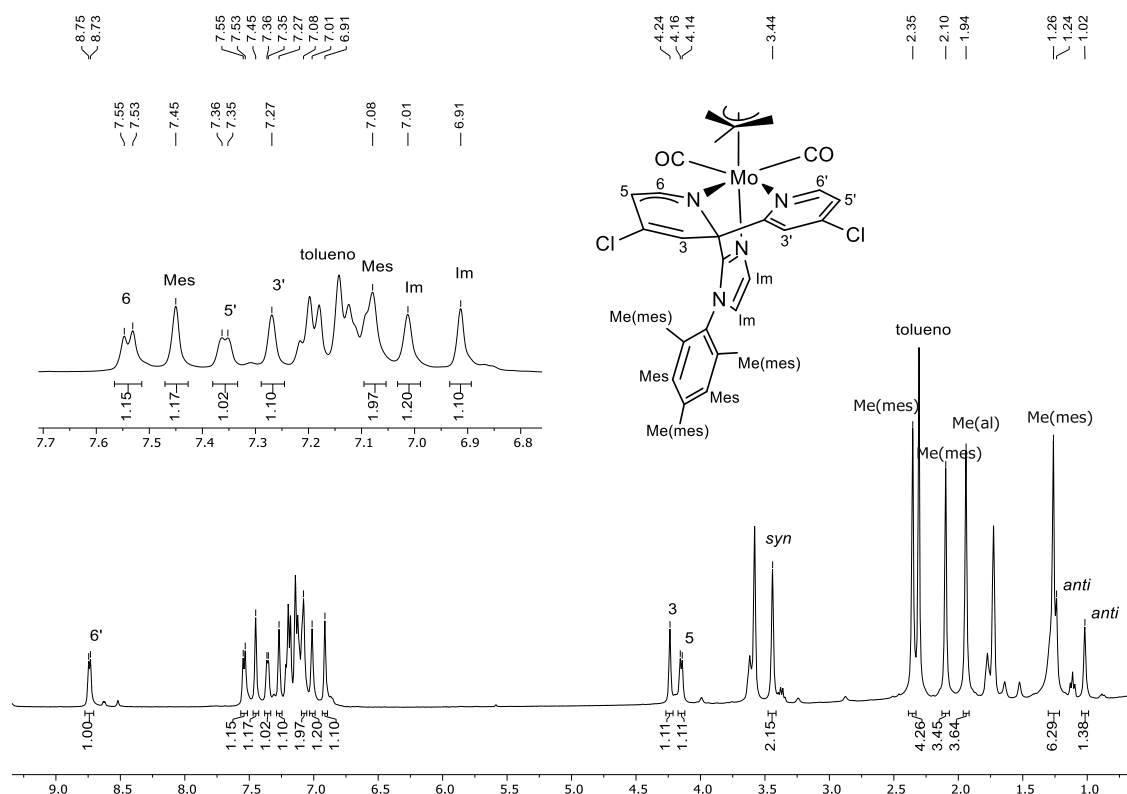


Figura 1.11. Espectro de ¹H-RMN del compuesto **10** en THF-d₈ a 253 K

Tras la reacción de desprotonación de los compuestos **8** y **9**, en ambos casos los derivados neutros se hicieron reaccionar *in situ* con HOTf, observándose un aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} en los espectros de IR, lo que refleja la formación de sendos complejos catiónicos **8a** y **10a** respectivamente (Esquema 1.17). Estos compuestos pudieron ser aislados y caracterizados mediante espectroscopia de RMN en disolución.

En ambos casos, el patrón de las señales es análogo al de los derivados con *N*-MeIm con protonación en el átomo de carbono C5. Se observa así en el espectro de ¹H-RMN, muy significativamente, un multiplete (a 3.63 ppm para **8a** y 3.55 ppm para **10a**) que corresponde al grupo CH₂ del anillo de bipy desaromatizado. En los espectros 2D-COSY se observa claramente un acoplamiento de este grupo CH₂ con los hidrógenos de las posiciones 6 y 3 del mismo anillo en ambos casos.

En el espectro de ¹³C-RMN se observa, para cada compuesto, la pérdida de simetría de la molécula, con señales diferentes para los carbonilos y para cada carbono de la molécula. La señal correspondiente al carbono C2 de la bipy aparece muy apantallada (a 70.8 ppm para **8a** y a 71.0 ppm para **10a**), debido al carácter sp³ de dicho átomo. A su vez, el grupo CH₂ del anillo desaromatizado presenta una señal, a 37.8 ppm para **8a** y a

35.8 ppm para **10a**, siendo identificada inequívocamente la naturaleza de estos grupos CH₂ al realizar los experimentos DEPT-135 y observar estas señales en la fase opuesta a los demás grupos CH de la bipy.

Mediante la difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **8a** en diclorometano a -20 °C se obtuvieron cristales de color rojo. Uno de ellos se empleó para determinar su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 1.12 se representa gráficamente el catión encontrado en el compuesto **8a** y en la Tabla 1.6 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

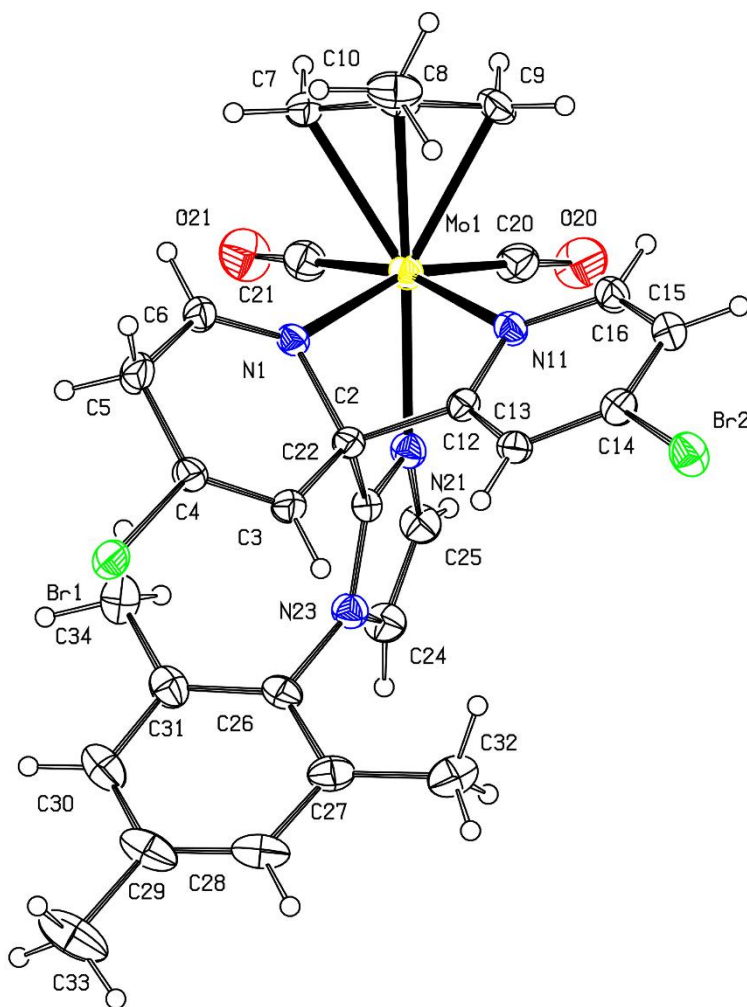


Figura 1.12. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **8a**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(21)	1.954(5)	C(2)-C(12)	1.54(2)
Mo(1)-C(20)	1.955(5)	C(2)-C(3)	1.499(5)
Mo(1)-N(21)	2.185(3)	C(3)-C(4)	1.327(6)
Mo(1)-N(11)	2.286(3)	C(4)-C(5)	1.460(6)
Mo(1)-N(1)	2.273(3)	C(5)-C(6)	1.481(6)
N(1)-C(2)	1.507(5)	N(11)-C(12)	1.351(5)
C(2)-C(22)	1.517(5)	C(13)-C(12)	1.383(6)

Ángulos de enlace (°)			
C(6)-N(1)-C(2)	119.4(3)	C(22)-C(2)-C(12)	106.1(3)
N(1)-C(2)-C(22)	102.3(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(4)
C(3)-C(2)-C(12)	112.4(3)	N(1)-Mo(1)-N(11)	71.3(2)
C(3)-C(2)-N(1)	115.9(3)	N(11)-C(12)-C(13)	122.5(4)
C(3)-C(2)-C(22)	114.1(3)	N(1)-C(2)-C(12)	104.9(3)

Tabla 1.6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **8a**

El complejo catiónico representado en la Figura 1.12 contiene un fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ al que está coordinado un ligando tridentado resultante del acoplamiento C-C entre el carbono central del imidazol y el C2 de la bipyridina, de manera análoga a lo que ocurre para los compuestos con *N*-MeIm. En este caso resulta protonado el carbono C5 del anillo atacado, dando lugar a la formación de un grupo CH_2 . Los parámetros estructurales encontrados en el catión de **8a** son muy similares a los ya comentados para la estructura del complejo catiónico presente en **6.1a**, y reflejan claramente la desaromatización del anillo piridínico involucrado, así como la protonación de un grupo CH originalmente aromático. Esta estructura presenta, no obstante, una diferencia considerable con respecto a la de **6.1a**, y es que en este caso el ligando *trans* al η^3 -metalilo continúa siendo el *N*-MesIm, es decir, la formación del producto de acoplamiento C-C no va acompañada de una rotación de los grupos *N*-dadores. Esto puede deberse al mayor impedimento estérico del sustituyente mesitilo en comparación con el metilo (presente en **6.1a**). Como consecuencia, en este caso, si bien la bipy pierde su planicidad al resultar desaromatizada, el ángulo diedro entre los dos anillos piridínicos es mucho menor, de 51.4° (mientras que el ángulo diedro de **6.1a** era de 75.5°).

De manera complementaria, se llevó a cabo un análisis de los orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas en inglés)⁷⁰ de los átomos del ligando bipy para los complejos neutros $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-RIm}^*)]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}$)⁷¹ generados tras la desprotonación del imidazol en los compuestos de partida, así como para los productos de acoplamiento C-C obtenidos tras el ataque nucleofílico del imidazol al carbono C2 de la bipy ($\mathbf{P}_{\text{Im-c2}}$). A modo de ejemplo, en la Figura 1.13 se muestran las estructuras optimizadas de ambos derivados con $N\text{-MesIm}^*$. Los resultados del análisis NBO se encuentran recogidos en la Tabla 1.7, donde puede observarse que la carga NBO para el átomo C6 de la bipy es de $0.08 e$ en ambos compuestos de partida desprotonados (con $N\text{-MeIm}^*$ o $N\text{-MesIm}^*$), mientras que la carga NBO del átomo C2 tiene un valor de $0.24 e$, también en ambos casos. Por tanto, la posición más favorecida para un ataque nucleofílico del carbono central del imidazol es el carbono C2 de la bipy, con una carga NBO más positiva. Esto da lugar a la barrera cinética de menor energía, que es el factor determinante en la formación de los productos observados.

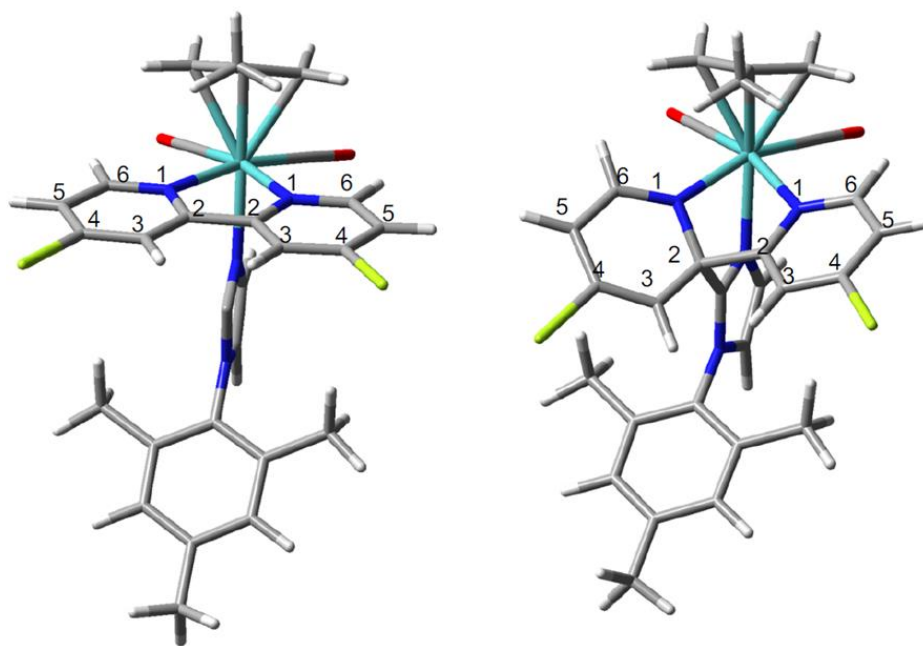


Figura 1.13. Estructuras optimizadas de los complejos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm}^*)]$ (izquierda) y de $\mathbf{P}_{\text{Im-c2}}$ (derecha) en las que se muestra la numeración empleada

⁷⁰ Los cálculos computacionales incluidos en esta Memoria han sido llevados a cabo por el Dr. Ramón López y la Dra. M. Isabel Menéndez, ambos de la Universidad de Oviedo, y el Dr. Jesús Díaz, de la Universidad de Extremadura.

⁷¹ De aquí en adelante, se empleará el símbolo * para identificar a los ligandos $N\text{-RIm}$ cuyo grupo CH central ha sido desprotonado.

Átomo	[Mo(η^3 -C ₄ H ₇)(CO) ₂ (4,4'-Br ₂ -bipy)(<i>N</i> -RIm*)]		P_{Im-c2}	
	<i>N</i> -MeIm	<i>N</i> -MesIm	<i>N</i> -MeIm	<i>N</i> -MesIm
N1	-0.40	-0.40	-0.53	-0.54
C2	0.24	0.24	0.05	0.06
C3	-0.26	-0.24	-0.36	-0.35
C4	-0.10	-0.10	-0.08	-0.08
C5	-0.23	-0.26	-0.46	-0.47
C6	0.08	0.08	0.08	0.09

Tabla 1.7. Cargas NBO (en e) de los átomos del ligando 4,4'-Br₂-bipy en los complejos [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Br₂-bipy)(*N*-RIm*)] y **P_{Im-c2}** en THF

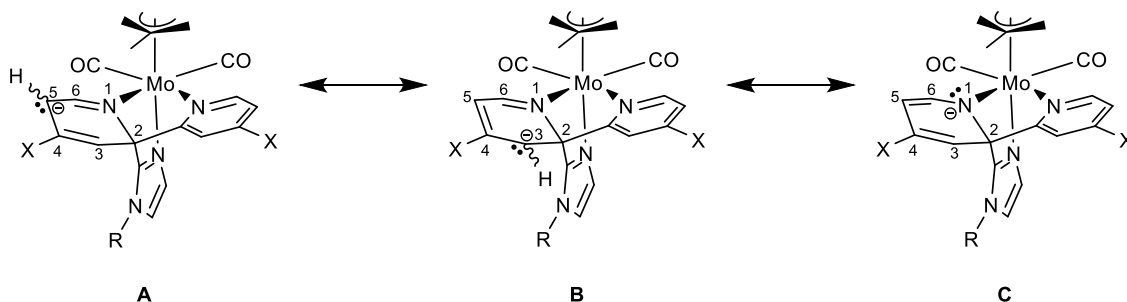
Todos los intentos para localizar los estados de transición de la protonación de los intermedios neutros resultaron infructuosos, por lo que la discusión de la formación de los productos protonados se basa en sus energías relativas (Tabla 1.8). Si bien la protonación del átomo de nitrógeno del anillo desaromatizado (N1) sería cinéticamente la más favorable, pues es este átomo el que presenta una mayor carga NBO en el producto de acoplamiento **P_{Im-c2}** (de -0.53 y -0.54 e para *N*-MeIm y *N*-MesIm, respectivamente; Tabla 1.7), los productos de protonación en C3 y C5 son considerablemente más estables (Tabla 1.8). Así, por ejemplo, para el *N*-MeIm los productos de protonación en C3 y C5 son 10.8 y 8.8 kcal/mol más estables, respectivamente, que el que resultaría tras la protonación del nitrógeno. Y, de hecho, son los productos que experimentalmente se obtienen. En el caso del *N*-MesIm la situación es similar, aunque en este caso solo se obtiene el producto de protonación en C5 debido, probablemente, al mayor impedimento estérico del sustituyente mesitilo.

	Especie	ΔG (kcal/mol)
<i>N</i> -MesIm	P_{Im-c2}-N1-H	0.0
	P_{Im-c2}-C3-H	-6.6
	P_{Im-c2}-C5-H	-8.6
<i>N</i> -MeIm	P_{Im-c2}-N1-H	0.0
	P_{Im-c2}-C3-H	-10.8
	P_{Im-c2}-C5-H	-8.8

Tabla 1.8. Energías de Gibbs relativas (ΔG), incluyendo la corrección de dispersión, para los posibles productos de protonación

Considerando conjuntamente los resultados teóricos y experimentales podemos proponer que la gran capacidad electrón-atractora de los sustituyentes bromuro o cloruro hace que las formas **A** y **B** mostradas en el Esquema 1.18 sean las que más contribuyen (en ese orden) a la estructura del producto neutro de acoplamiento C-C (**P_{Im-C2}**), en comparación con la forma resonante más convencional, **C**, que tiene el par de electrones no compartido sobre el átomo de nitrógeno de tipo amido del anillo desaromatizado. De acuerdo con esto, los átomos de carbono C3 y C5 presentan una densidad de carga electrónica elevada (-0.35 y -0.47 *e* respectivamente en el caso del complejo con *N*-MesIm y 4,4'-Br₂-bipy, por ejemplo; Tabla 1.7), lo que contribuye a que la protonación de dichos átomos se encuentre favorecida.

Los datos experimentales de RMN del derivado neutro **10**, resultante de la desprotonación de [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)(*N*-MesIm)]OTf (**9**), que pudo ser caracterizado en disolución a baja temperatura, son consistentes con esta propuesta y la naturaleza zwitteriónica de estos derivados, observándose las señales correspondientes a los hidrógenos H3 y H5 a 4.24 y 4.15 ppm, respectivamente en el espectro de ¹H-RMN.



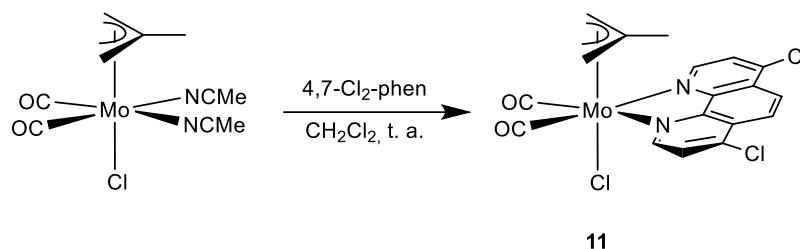
Esquema 1.18. Formas resonantes propuestas de los productos de acoplamiento carbono-carbono **P_{Im-C2}**

1.2.2. Síntesis de los compuestos [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,7-Cl₂-phen)(*N*-RIm)]OTf (**12**, **13**) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes⁵⁸

Continuamos nuestro estudio sobre la influencia de la naturaleza de los sustituyentes en el esqueleto de α -diiminas empleando 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina (4,7-Cl₂-phen).

El compuesto [MoCl(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,7-Cl₂-phen)] (**11**) se prepara de la misma forma que los complejos análogos con 2,2'-bipiridinas 4,4'-disustituidas, añadiendo, en

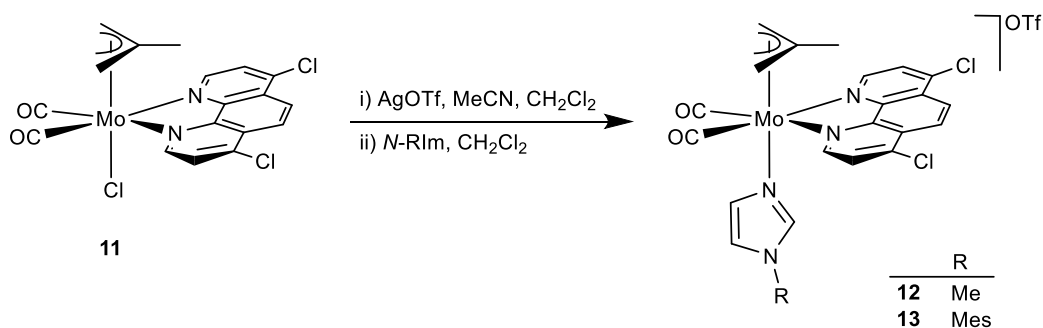
este caso, un ligero exceso de 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina a una disolución de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en diclorometano (Esquema 1.19).



Esquema 1.19. Síntesis del compuesto **11**

En el espectro de IR del compuesto **11** en CH_2Cl_2 se observan dos bandas anchas e intensas en la zona de los carbonilos (a 1953 y 1871 cm^{-1}). Los espectros de RMN en disolución del compuesto **11** muestran la existencia de un plano de simetría que hace equivalentes a las dos mitades de la molécula. Así, en el espectro de ^1H -RMN se observan las señales típicas de una fenantrolina y de un ligando η^3 -metalilo simétricos. En el espectro de ^{13}C -RMN, además de las señales pertenecientes a dichos ligandos, se encuentra una sola señal correspondiente a los dos carbonilos del complejo.

La adición de un ligero exceso de AgOTf y unas gotas de acetonitrilo sobre una disolución del compuesto **11** en diclorometano, da lugar a la formación del complejo con un ligando lábil acetonitrilo, que es fácilmente desplazado por el imidazol correspondiente, formándose los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(N\text{-MeIm})]\text{OTf}$ (**12**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**13**, Esquema 1.20). Estos compuestos se obtienen en buen rendimiento (81 y 80% respectivamente) y como únicos productos organometálicos de la reacción.



Esquema 1.20. Síntesis de los compuestos **12** y **13**

En el espectro de IR en la zona ν_{CO} de los compuestos **12** y **13** se observan dos bandas (a 1957 y 1875 cm^{-1} para **12**; a 1959 y 1877 cm^{-1} para **13**), correspondientes al fragmento *cis*-dicarbonílico. El ligero aumento en la frecuencia de estas bandas respecto a las del complejo precursor $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})]$ (1953 y 1871 cm^{-1}) concuerda con la formación de complejos catiónicos.

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los compuestos **12** y **13** son consistentes con la geometría propuesta, mostrando la existencia de un plano de simetría en la molécula y la incorporación de un ligando *N*-RIm por cada fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})\}$, como puede verse en la Parte Experimental.

– *Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (**12**, **13**) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf*

A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$ (**12**) en THF se adiciona a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) un ligero exceso de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, observándose un cambio inmediato en el color de la disolución de naranja a rojo. Mediante espectroscopia de IR se observa un descenso en la frecuencia de las bandas en la zona de los carbonilos, lo cual concuerda con la formación de un complejo neutro. Dicho complejo resultó ser demasiado inestable para poder aislarlo y caracterizarlo, por lo que, tras la evaporación del disolvente, añadimos *in situ* una disolución de HOTf en diclorometano para obtener un producto más estable. Esto provocó el aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} (desde 1930 y 1842 cm^{-1} hasta 1951 y 1867 cm^{-1}), reflejando la formación de un complejo catiónico.

Mediante espectroscopia de RMN se observó que, en realidad, la reacción de desprotonación/protonación de **12** da lugar a una mezcla de dos compuestos (**12.1a** y **12.2a**), cuyas estructuras se discutirán a continuación.

Mediante la difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de la mezcla de los compuestos **12.1a** y **12.2a** en diclorometano se obtuvieron cristales de color rojo. Uno de ellos se empleó para obtener su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 1.14 se representa gráficamente la estructura del catión encontrado en el compuesto **12.1a** y en la Tabla 1.9 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

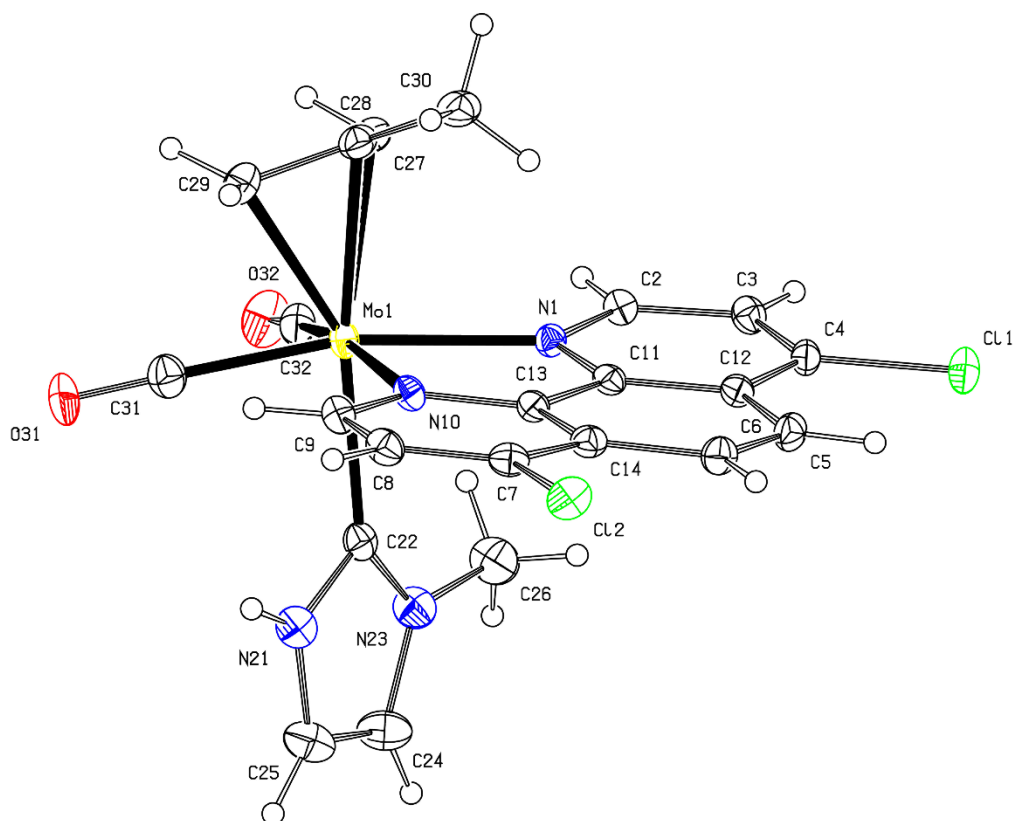


Figura 1.14. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **12.1a**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(22)	2.242(3)	N(23)-C(22)	1.357(4)
Mo(1)-C(31)	1.972(3)	N(23)-C(24)	1.382(5)
Mo(1)-C(32)	1.953(3)	C(25)-C(24)	1.336(5)
Mo(1)-N(1)	2.249(2)	N(21)-C(25)	1.366(5)
Mo(1)-N(10)	2.255(2)	N(21)-C(22)	1.354(4)

Ángulos de enlace (°)			
O(31)-C(31)-Mo(1)	177.1(3)	C(31)-Mo(1)-C(22)	83.5(2)
O(32)-C(32)-Mo(1)	176.9(3)	C(32)-Mo(1)-C(22)	86.3(2)
C(22)-Mo(1)-N(1)	85.1(2)	N(21)-C(22)-N(23)	103.2(3)
C(22)-Mo(1)-N(10)	83.1(2)		

Tabla 1.9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **12.1a**

Como puede observarse en la Figura 1.14, el compuesto **12.1a** tiene una geometría pseudo-octaédrica en torno al átomo de molibdeno. El plano ecuatorial está formado por el ligando 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina y los dos ligandos carbonilo. Se observa también cómo las posiciones apicales las ocupan el ligando η^3 -metalilo y un carbeno *N*-heterocíclico, coordinado al molibdeno a través del carbono central C22. La distancia Mo1-C22 (2.242(3) Å) es similar a la encontrada en los compuestos **2a** y **3a** (de 2.228(4) Å y 2.247(4) Å, respectivamente), así como en otros compuestos NHC con este mismo fragmento metálico,⁵⁵ encontrándose dentro del intervalo normal de distancias establecido para complejos NHC de Mo(II) [d(Mo-C): 2.143(2) – 2.285(9) Å].⁶⁶

La estructura de rayos X del compuesto **12.1a** nos permite proponer que, tras la desprotonación del grupo CH central del imidazol del compuesto **12**, tiene lugar la formación de un ligando imidazol-2-ilo, que pasa de *N*- a *C*-coordinado. Posteriormente, la reacción con HOTf da lugar a la protonación del átomo de nitrógeno sin sustituyente, formándose un carbeno NH-NHC.

Afortunadamente, la difusión lenta de hexano sobre una mezcla de **12.1a** y **12.2a** en diclorometano, enriquecida en el segundo, dio lugar a la formación de cristales de dicho compuesto, permitiendo la determinación de su estructura cristalina. En la Figura 1.15 se representa gráficamente el catión encontrado y en la Tabla 1.10 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

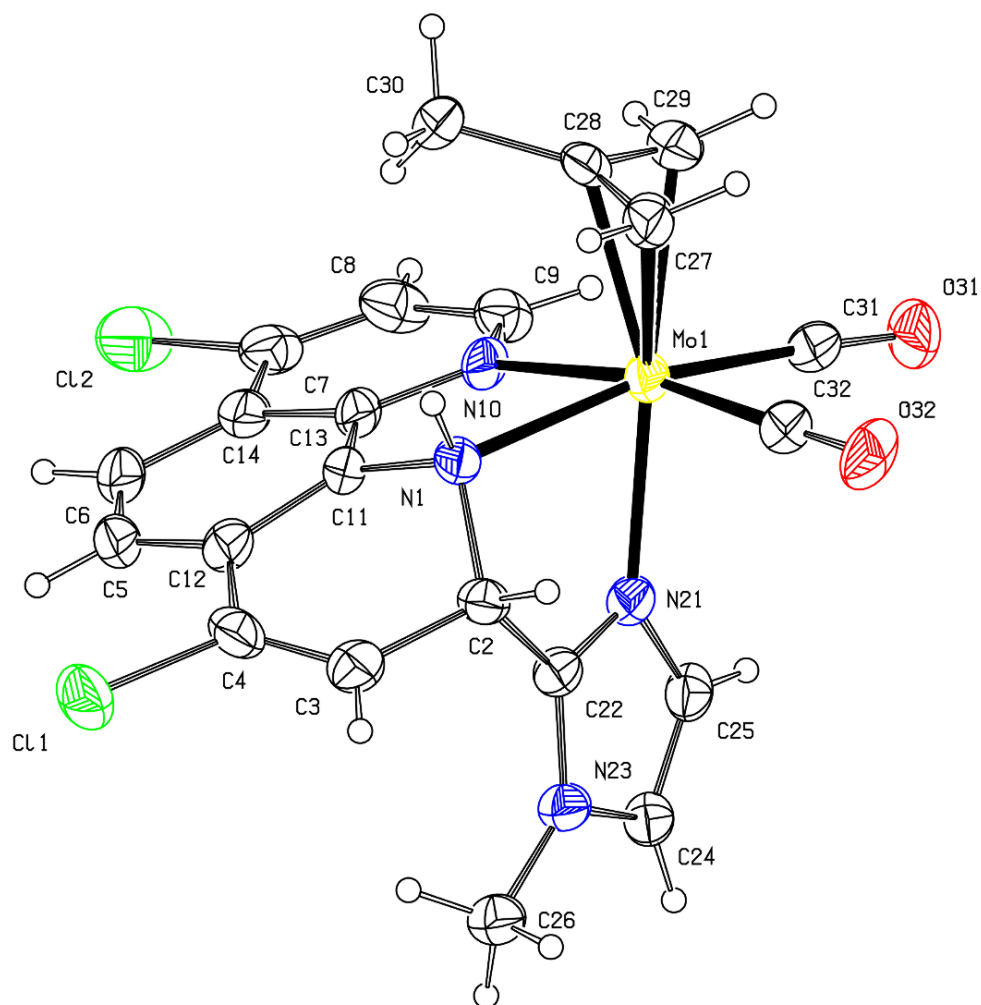


Figura 1.15. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **12.2a**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(31)	1.98(2)	C(24)-C(25)	1.35(2)
Mo(1)-C(32)	1.99(2)	C(25)-N(21)	1.39(2)
Mo(1)-N(21)	2.229(7)	N(1)-C(2)	1.52(2)
Mo(1)-N(10)	2.248(7)	C(2)-C(3)	1.50(2)
Mo(1)-N(1)	2.250(8)	C(3)-C(4)	1.31(2)
N(21)-C(22)	1.31(2)	C(4)-C(12)	1.48(2)
C(22)-N(23)	1.36(2)	C(12)-C(11)	1.39(2)
N(23)-C(24)	1.36(2)	C(11)-N(1)	1.46(2)

Ángulos de enlace (°)			
Mo(1)-C(31)-O(31)	176.4(9)	N(21)-C(22)-C(2)	119.9(8)
Mo(1)-C(32)-O(32)	177.1(9)	C(3)-C(2)-N(1)	112.0(8)
N(21)-Mo(1)-N(10)	82.9(3)	C(3)-C(2)-C(22)	117.5(8)
N(21)-Mo(1)-N(1)	70.6(3)	C(22)-C(2)-N(1)	102.5(8)
N(1)-Mo(1)-N(10)	74.9(3)	C(2)-N(1)-Mo(1)	110.6(6)
N(21)-C(22)-N(23)	110.2(8)	C(11)-N(1)-Mo(1)	111.9(6)
N(23)-C(22)-C(2)	129.9(9)	C(2)-N(1)-(C11)	108.3(7)

Tabla 1.10. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **12.2a**

La estructura del catión presente en el compuesto **12.2a** corresponde a un fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ al que se encuentra coordinado un ligando tridentado *N*-dador en disposición facial. Dicho ligando tridentado se forma como consecuencia del ataque nucleofílico del imidazol, una vez desprotonado, sobre el carbono C2 del ligando 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina,⁷² que resulta desaromatizado. Cabe destacar que el acoplamiento C-C que se produce en el compuesto **12.2a** es distinto al encontrado anteriormente en las reacciones de desprotonación de compuestos análogos con 4,4'-dihalo-2,2'-bipiridinas, en donde el imidazol desprotonado se adiciona al carbono cuaternario C2 de la bipy (que sería el carbono C11 o C13 en phen).

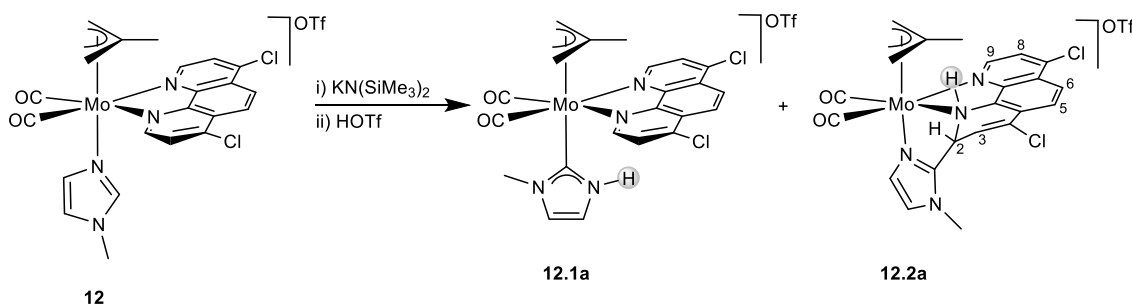
Las distancias de enlace N1-C2 y N1-C11 (1.52(2) y 1.46(2) Å, respectivamente), así como los ángulos de enlace alrededor del átomo N1, reflejan que la geometría de dicho átomo es aproximadamente tetraédrica. Tras la reacción con HOTf, la protonación tiene lugar en el átomo de nitrógeno N1, que pasa de ser un nitrógeno de tipo imino (en **12**) a convertirse en un grupo amino en **12.2a**. Esto contrasta con la reactividad encontrada para los compuestos análogos con un ligando 4,4'-Cl₂-bipy, donde la protonación tiene lugar en un átomo de carbono del anillo desaromatizado de la bipy (C3 o C5), mientras que el átomo de nitrógeno de dicho anillo presenta una hibridación sp² y una geometría plana.

Como ya discutimos anteriormente, las formas resonantes que más contribuirían a la estructura de los productos neutros que se forman tras el acoplamiento C-C entre el imidazol y el ligando 4,4'-X₂-bipy son aquellas en las que el par de electrones no compartido se situaría sobre el átomo de carbono C3 o C5 (Esquema 1.18), lo que

⁷² Nótese que la numeración del ligando 1,10-fenantrolina difiere de la del ligando 2,2'-bipiridina (ver Esquema 1.20).

favorecería que la protonación tenga lugar en una de esas dos posiciones. Por el contrario, en el caso de la 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina, el par de electrones no compartido estaría principalmente sobre el átomo de nitrógeno N1, que tras la adición del ácido triflórico daría lugar a su protonación.

Todo ello parece indicar que, tras la reacción del compuesto **12** con la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ también tiene lugar un ataque nucleofílico del carbono central del imidazol desprotonado a un carbono en posición *orto* de la fenantrolina (C2), lo que conlleva la formación de un nuevo enlace C-C y la desaromatización del anillo piridínico atacado. La posterior reacción con HOTf da lugar a la protonación del nitrógeno de dicho anillo de fenantrolina (Esquema 1.21).



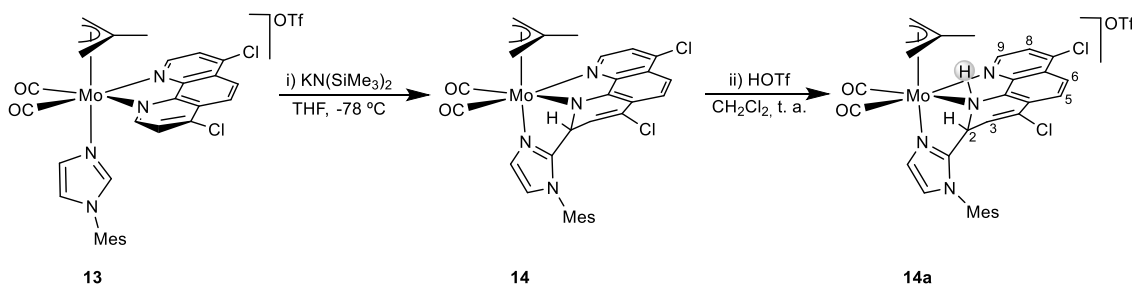
Esquema 1.21. Reactividad del compuesto **12** frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf

Los datos espectroscópicos en disolución de los compuestos **12.1a** y **12.2a** son consistentes con las estructuras de rayos X obtenidas para ambos compuestos. El compuesto **12.1a** presenta espectros de RMN que muestran que la simetría del compuesto precursor **12** se mantiene. En el espectro de ^1H -RMN se observan las señales típicas de un ligando fenantrolina y un ligando η^3 -metalilo simétricos y, además, se encuentran dos singuletes para los grupos CH del ligando NHC, así como un singulete ancho y de baja intensidad (a 10.70 ppm), que pertenece al grupo NH de dicho carbeno. En el espectro de ^{13}C -RMN podemos destacar como señal más característica la correspondiente al átomo de carbono carbénico, que aparece a 184.4 ppm. Este desplazamiento químico es similar al de otros compuestos de Mo(II) con ligandos NHC descritos en la bibliografía,^{55,66} así como al de los complejos Mo(NHC) descritos en esta Memoria (**2a,b** y **3a,b**).

Por su parte, en el espectro de ^1H -RMN del compuesto **12.2a** se observa claramente la pérdida de simetría de la molécula, de manera que se encuentra una señal para cada uno de los grupos CH del ligando fenantrolina, así como las señales correspondientes a un η^3 -metalilo asimétrico. Además, los hidrógenos 3 y 2 de la phen se

encuentran muy apantallados (a 6.93 y 5.50 ppm, respectivamente), lo que refleja la desaromatización que tiene lugar en este ligando tras el ataque nucleofílico del imidazol desprotonado. La señal correspondiente al grupo NH no se observa, probablemente debido al ensanchamiento cuadrupolar del átomo de nitrógeno o al carácter prótico de este grupo. En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **12.2a** se encuentra una señal para cada uno de los carbonilos (a 227.0 y 224.4 ppm), debido a la ausencia de simetría en la molécula. Asimismo, se observa una señal para cada átomo de carbono de la fenantrolina, apareciendo a 57.2 ppm la señal más apantallada de dicho ligando, que corresponde al átomo de carbono atacado por el imidazol (C2).

El compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**13**) reacciona a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) con un ligero exceso de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ dando lugar a la formación prácticamente instantánea de un complejo neutro (**14**, Esquema 1.22). La mayor estabilidad del compuesto **14** al contener un grupo mesitilo en lugar de metilo, debido a una combinación de efectos estéricos (es más voluminoso) y electrónicos (el grupo mesitilo es más electrón-atractor que el metilo, por lo que una vez realizada la desprotonación, ayuda de manera más eficaz a redistribuir la densidad electrónica, estabilizando así la especie neutra generada), permitió su caracterización en disolución a 253 K mediante espectroscopia de RMN.



Esquema 1.22. Reactividad del compuesto **13** frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf

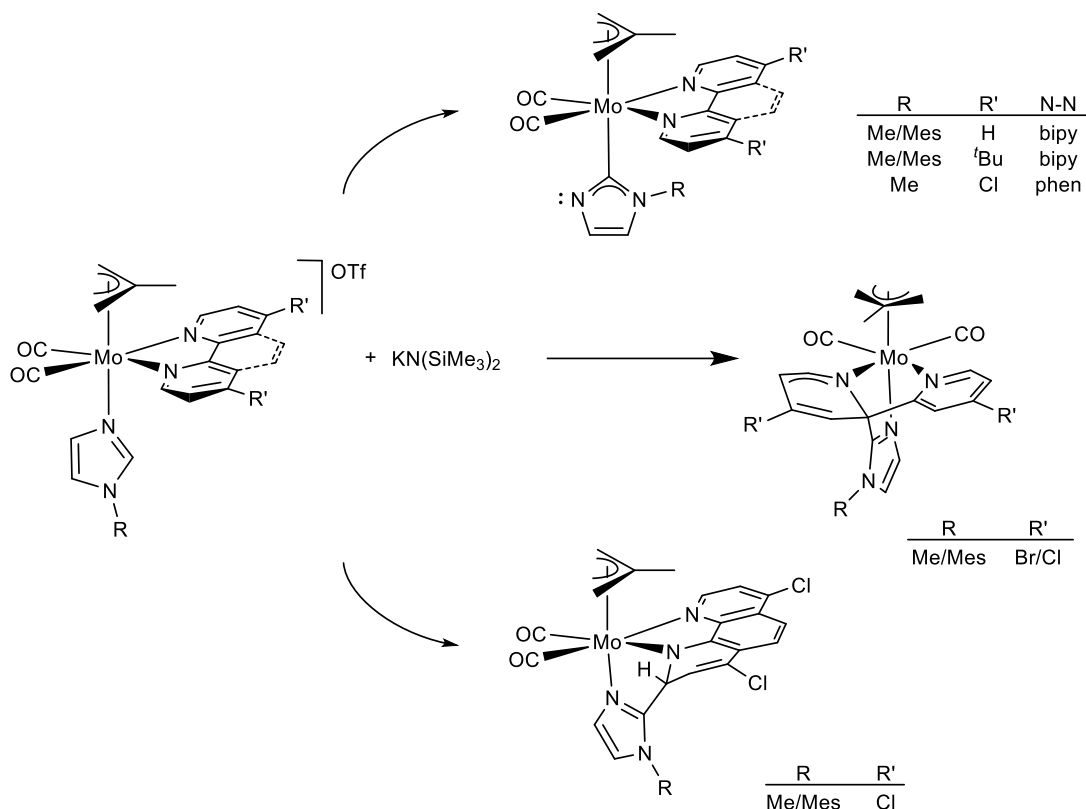
En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **14** se observa la pérdida de la simetría de la molécula, encontrándose una señal para cada hidrógeno de la fenantrolina y del $N\text{-MesIm}$, así como para el sistema metalilo y los grupos CH_3 del mesitilo. Significativamente, los hidrógenos del anillo atacado de la fenantrolina aparecen a campos muy altos (5.40 y 4.70 ppm), lo que es consistente con la pérdida de aromaticidad. Asimismo, en el espectro de ^{13}C -RMN puede destacarse, a 62.7 ppm, la señal correspondiente al carbono *orto* atacado de la fenantrolina, que ahora presenta una

hibridación sp^3 . Estos datos permiten proponer que para el *N*-MesIm se produce el producto de acoplamiento C-C, análogo al que ocurre en la formación del complejo **12.2a**, ya descrito.

Tras hacer reaccionar al compuesto **14** con una disolución de HOTf en diclorometano se produce un aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR, reflejando la formación del complejo catiónico **14a** (Esquema 1.22). Este compuesto pudo ser aislado como único producto de la reacción y caracterizado mediante espectroscopia de RMN.

Los espectros de RMN en disolución del compuesto **14a** muestran patrones de señales análogos a los encontrados para el complejo precursor **14**, observándose por tanto la presencia de un ligando 4,7-Cl₂-phen asimétrico y desaromatizado, por lo que podemos proponer que, tras la reacción con ácido triflico, la protonación tiene lugar en el átomo de nitrógeno del anillo atacado (no observándose indicios de haberse formado un grupo CH₂ por protonación de un CH del anillo piridínico desaromatizado).

Las reacciones descritas hasta ahora en el presente Capítulo reflejan la gran influencia que tienen los sustituyentes en las posiciones 4 y 4' de bipy, o posiciones 4 y 7 de phen, en la reactividad de los compuestos del tipo [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(N-N)(*N*-RIm)]OTf (N-N= bipy, 4,4'-*t*Bu₂-bipy, 4,4'-Br₂-bipy, 4,4'-Cl₂-bipy, 4,7-Cl₂-phen; R= Me, Mes) frente a una base fuerte (Esquema 1.23). En el caso de la biperidina no sustituida, o con grupos *tert*-butilo en posiciones 4 y 4', se produce la formación de complejos imidazol-2-ilo. Sin embargo, la presencia de halogenuros en las posiciones 4 y 4' de la bipy aumenta el carácter electrofílico de dicho ligando, lo que favorece que el carbono central del imidazol, una vez desprotonado, ataque al carbono C2 de la biperidina, formándose productos de acoplamiento C-C. En el caso de la 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina, la reactividad frente a una base fuerte se encuentra en una zona límite, en la que la naturaleza de los productos obtenidos depende del sustituyente del ligando *N*-alquilimidazol. Así, la desprotonación del compuesto con *N*-MeIm da lugar a una mezcla de ambos tipos de productos; el complejo imidazol-2-ilo y el producto de acoplamiento C-C con el carbono C2 de la fenantrolina. Por otro lado, en la desprotonación del derivado con *N*-MesIm solo se obtiene el producto de ataque a la phen.



Esquema 1.23. Resumen de la reactividad encontrada experimentalmente al desprotonar los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (N-N= bipy, 4,4'-^tBu₂-bipy, 4,4'-Br₂-bipy, 4,4'-Cl₂-bipy, 4,7-Cl₂-phen; R= Me, Mes)

1.3. Estudio teórico de las reacciones de desprotonación de los complejos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$

Como hemos discutido a lo largo de este Capítulo, la evolución de los productos de desprotonación de los compuestos con ligandos *N*-alquilimidazol de fórmula $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ está muy influenciada por los sustituyentes que presente el ligando bipy o phen. Teniendo en cuenta los resultados experimentales descritos hasta el momento, nos pareció interesante llevar a cabo cálculos computacionales de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) que nos ayudasen a comprender esta diferencia de comportamiento encontrada experimentalmente para compuestos tan similares.

Se han estudiado tres posibles caminos de reacción y, en todos los casos, los compuestos de partida empleados son los resultantes de la desprotonación del grupo CH central del ligando *N*-alquilimidazol de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$, habiendo estudiado los complejos con *N*-MeIm y *N*-MesIm. A estos

compuestos se le asigna valor 0 de energía, y el resto de las energías serán relativas respecto a estos compuestos iniciales. Los caminos de reacción considerados son los siguientes (véase Figura 1.16):

- **A1:** formación del producto de acoplamiento C-C entre el carbono central del imidazol desprotonado (C_{Im}) y el carbono C6 de la bipy o C2 de la phen (**P_{A1}**).
- **A2:** formación del producto de acoplamiento C-C entre C_{Im} y el carbono C2 de la bipy o C11 de la phen (**P_{A2}**).
- **B:** formación del producto imidazol-2-ilo mediante un mecanismo en dos pasos. En primer lugar, se produce el ataque nucleofílico del carbono C_{Im} a un carbonilo en disposición *cis*, obteniéndose el intermedio **I_B**. En un segundo paso, se forma el producto imidazol-2-ilo (**P_B**).

En el caso de los compuestos $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy)(N-RIm)]OTf$ ($R = Me, Mes$), nuestro grupo de investigación había encontrado⁵⁵ que la formación de los productos imidazol-2-ilo es la ruta más favorable, lo cual concuerda con los resultados experimentales obtenidos. Los compuestos descritos en esta memoria con 4,4'-*t*Bu₂-bipy también dan lugar a este tipo de productos tras la reacción con una base fuerte.

Los cálculos DFT realizados para los compuestos que contienen 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina en lugar de bipy, $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(4,4'-Br_2-bipy)(N-RIm)]OTf$ (Figura 1.16), muestran que para el compuesto con *N*-MeIm, por ejemplo, la ruta A2, que da lugar al producto de acoplamiento C-C con el carbono C2 de la bipy, es 4.8 kcal/mol más favorable que la ruta A1 (que daría lugar al producto de acoplamiento con el carbono C6 de la bipy) y 3.0 kcal/mol que la ruta B, que conduciría al complejo imidazol-2-ilo (**P_B**). Por tanto, el producto más favorable es el que resulta del ataque del carbono C_{Im} del imidazol al carbono cuaternario C2 de la bipy, dando lugar al consecuente producto de acoplamiento C_{Im} -C2 (**P_{A2}**). Los valores de energía obtenidos en el estudio del complejo con *N*-MesIm dan lugar a conclusiones análogas.

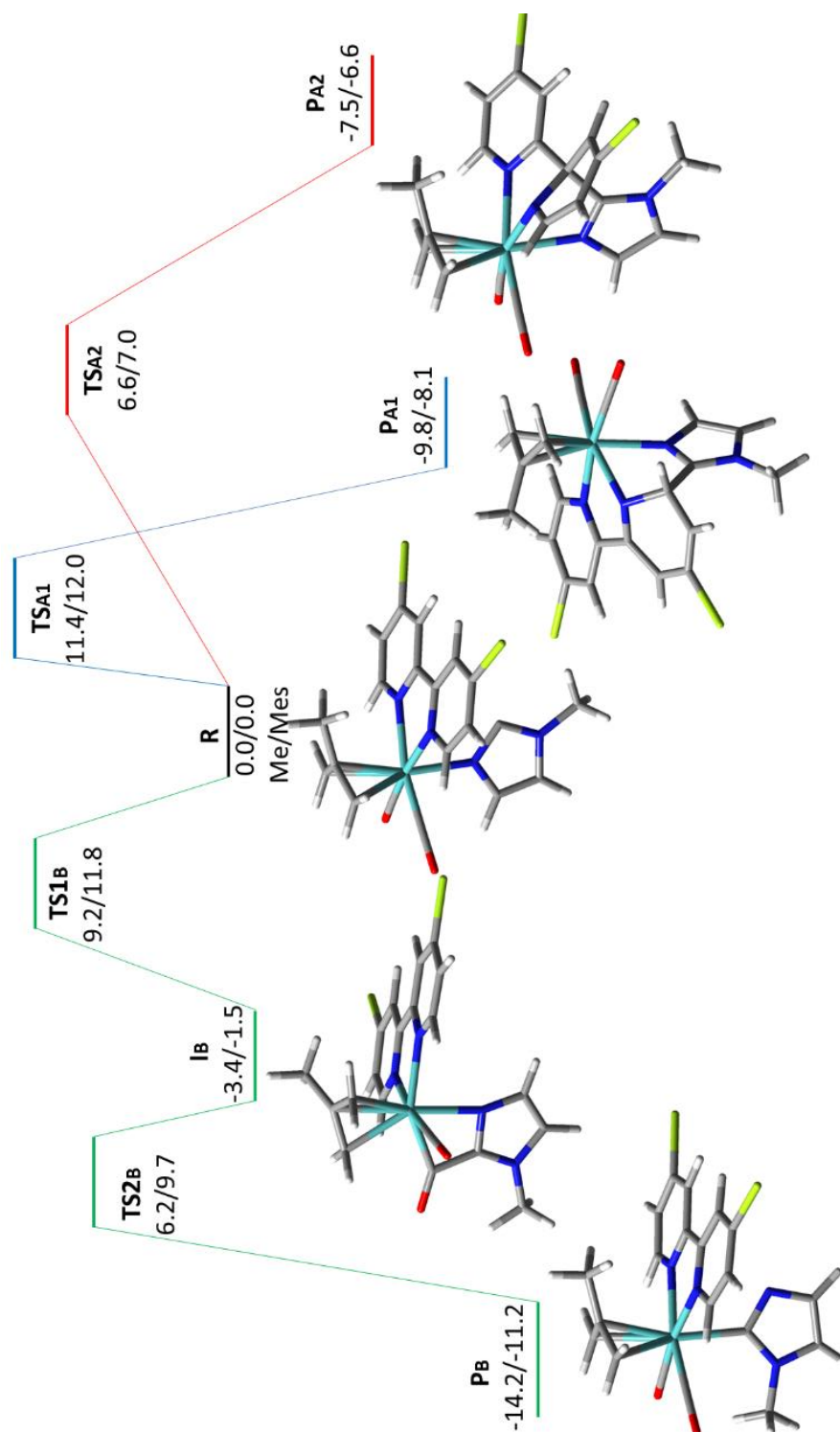


Figura 1.16. Perfiles de energías de Gibbs en disolución de THF (kcal/mol) para la evolución de los productos de desprotonación de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (R= Me, **6**; Mes, **8**)

En los cálculos DFT llevados a cabo para los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (véase Figura 1.17) se puede destacar que la mayor rigidez de la fenantrolina, respecto a la bipy, desfavorece particularmente que el ataque nucleofílico del imidazol desprotonado tenga lugar sobre el carbono cuaternario C11 (ruta A2 en la Figura 1.17). En el caso del complejo con *N*-MesIm, la barrera energética que debe superarse para la formación del producto imidazol-2-ilo (**P_B**, 9.5 kcal/mol) es significativamente mayor que la correspondiente a la formación de productos de acoplamiento C-C (**P_{A1}**, 5.1 kcal/mol; **P_{A2}**, 6.3 kcal/mol), lo que nos permite descartar la formación de este producto. Estos datos, conjuntamente con la mayor estabilidad del producto de acoplamiento C_{Im}-C2 (**P_{A1}**, -16.5 kcal/mol) respecto al producto de acoplamiento C_{Im}-C11 (**P_{A2}**, -10.3 kcal/mol), nos permiten proponer la formación del producto **P_{A1}**, tal y como se ha observado experimentalmente (compuesto **14**).

En cuanto al complejo con *N*-MeIm, las barreras energéticas de las tres rutas estudiadas son muy similares. Sin embargo, la mayor estabilidad de los productos imidazol-2-ilo (**P_B**, -15.5 kcal/mol) y de acoplamiento C-C con el carbono C2 (**P_{A1}**, -13.9 kcal/mol) sería la responsable de la formación de estos dos tipos de producto. Experimentalmente se ha observado, tras la adición de un ácido fuerte, la formación de una mezcla del carbeno NHC (producto de tipo **P_B**, compuesto **12.1a**) y del producto de acoplamiento C_{Im}-C2 (**P_{A1}**, compuesto **12.2a**), lo que es consistente con el estudio teórico.

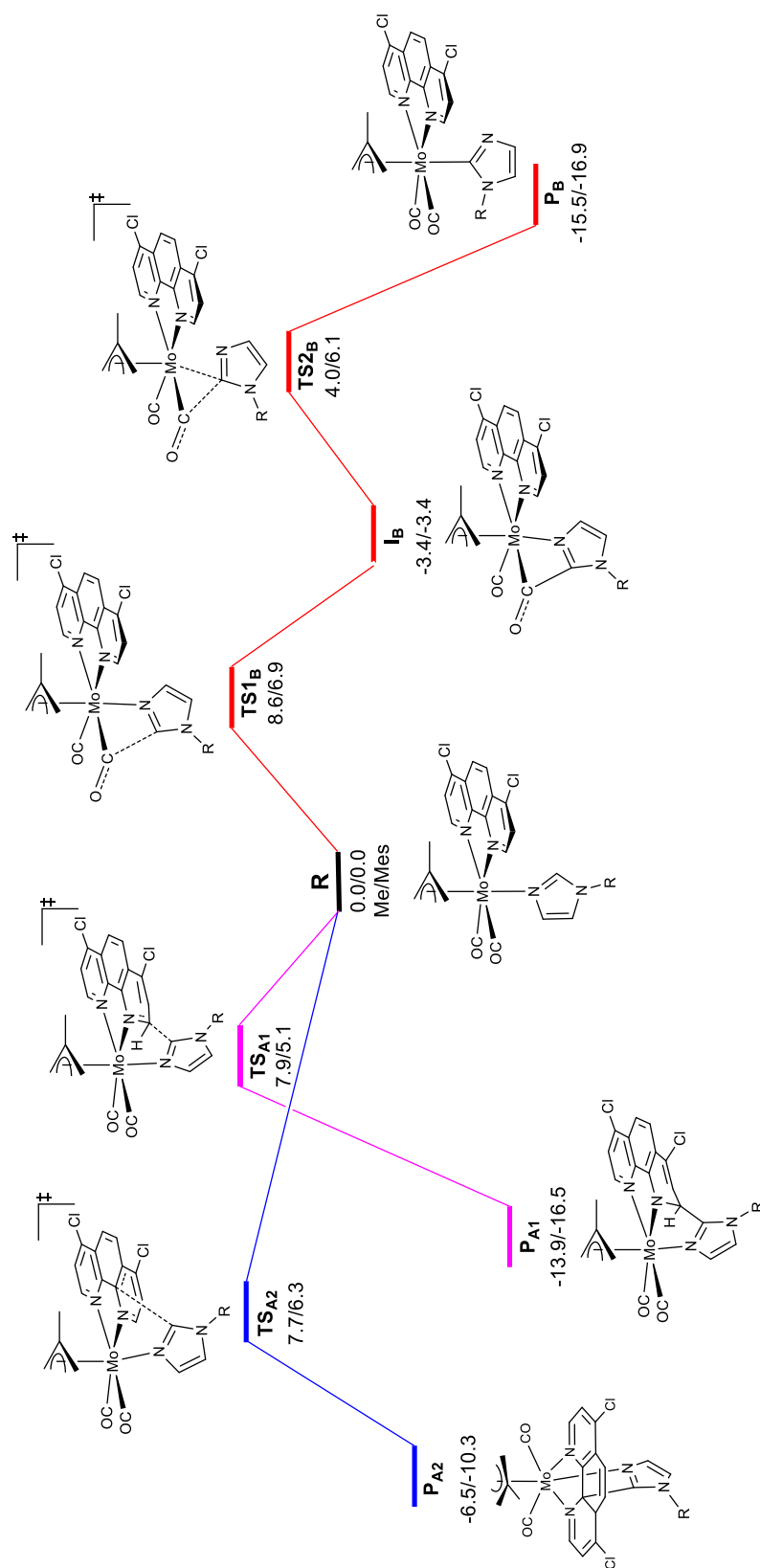


Figura 1.17. Perfiles de energías de Gibbs en disolución de THF (kcal/mol) para la evolución de los productos de desprotonación de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (R= Me, **12**; Mes, **13**)

Como hemos visto a lo largo del presente Capítulo, los sustituyentes en los ligandos bipy o phen tienen un efecto muy pronunciado en la reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ frente a una base fuerte. La presencia de sustituyentes $t\text{Bu}$ en las posiciones 4 y 4' de la bipy aumenta la densidad electrónica de la α -diimina, lo cual hace que el ataque nucleofílico a la misma se encuentre más desfavorecido y se obtengan los productos imidazol-2-ilo. Por el contrario, el efecto electrón-atractor de los sustituyentes Br y Cl en posiciones 4 y 4' de la bipyridina hace que este ligando sea más pobre electrónicamente y que, en consecuencia, el ataque nucleofílico sobre la bipy sea más favorable, dando lugar al producto de acoplamiento C-C con el carbono C2 de la bipy, con la consecuente desaromatización del anillo atacado. Por último, los compuestos con el ligando 4,7-Cl₂-phen se encuentran en una zona límite y la naturaleza de los productos depende del sustituyente del ligando *N*-alquilimidazol, de manera que con *N*-MeIm se obtienen los productos de acoplamiento C_{Im}-C2 e imidazol-2-ilo, mientras que en el caso del ligando *N*-MesIm solo se observa la formación del producto de acoplamiento con el carbono C2 de la phen.

La influencia electrónica de estos sustituyentes se observa claramente en los mapas de potencial electrostático molecular (MEP) de los complejos desprotonados $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(\text{N-MeIm}^*)]$ ($\text{R}' = t\text{Bu, H, Br}$; Figura 1.18). Así, se aprecia claramente un aumento de la densidad electrónica (mayor tonalidad verde) de los anillos de la bipy en el complejo con 4,4'- $t\text{Bu}_2$ -bipy con respecto al de los complejos con bipy o 4,4'-Br₂-bipy, en este orden, lo que se debe al mayor carácter dador de los grupos *tert*-butilo. Consistentemente, en el complejo con 4,4'-Br₂-bipy, el ligando bipy presenta un tono más azulado en el MEP, ya que tiene menor densidad electrónica que en los otros complejos debido a que los grupos Br retiran densidad electrónica. Además, como ya hemos comentado anteriormente, la presencia de sustituyentes en las posiciones 4 y 4' de la bipy no solo afecta a las características electrónicas de este ligando, sino de todo el complejo. Cuanto más rica electrónicamente sea la bipy, más densidad electrónica transferirá al centro metálico y este, a su vez, a los ligandos carbonilo debido a su carácter π -aceptor. Así, los ligandos carbonilo presentan un color rojo más intenso (mayor densidad electrónica) para el complejo con 4,4'- $t\text{Bu}_2$ -bipy que para el que contiene la 2,2'-bipyridina y, por supuesto, que para el que tiene 4,4'-Br₂-bipy, ya que la retrodonación del centro metálico hacia los ligandos CO disminuye en ese orden.

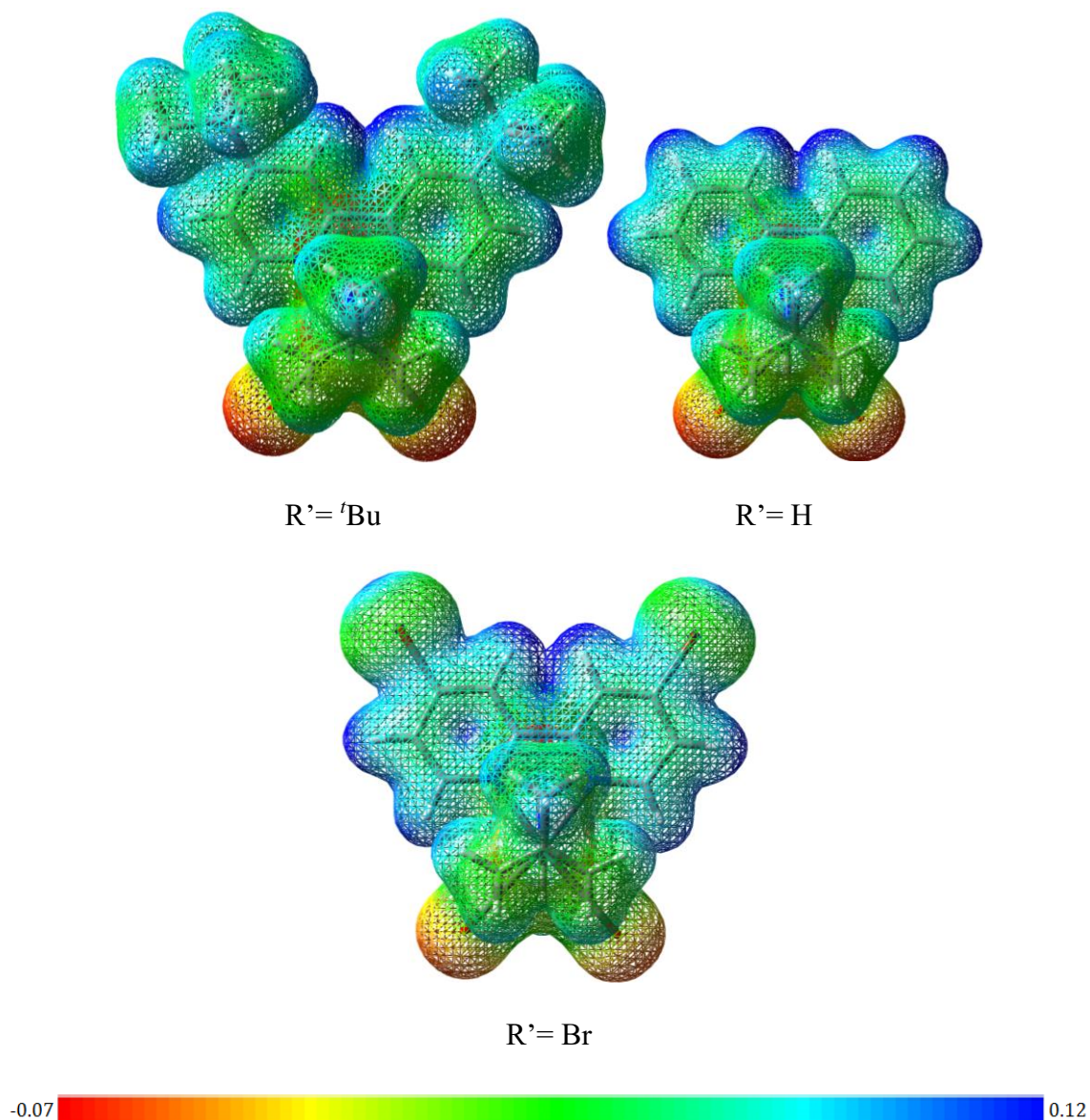


Figura 1.18. Mapas de potencial electrostático molecular (MEP) de los complejos desprotonados $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(N\text{-MeIm}^*)]$ ($\text{R}' = \text{tBu}, \text{H}, \text{Br}$)

1.4. Síntesis de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (16, 18) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes⁵⁸

Teniendo en cuenta el estudio teórico discutido en el apartado anterior, se podría proponer que los distintos patrones de reactividad encontrados dependen de un compromiso entre factores cinéticos y termodinámicos. En general, las barreras energéticas que deben superarse para la formación de los productos de acoplamiento C-C son menores que las correspondientes para la formación de los productos imidazol-2-ilo y, en concreto, el ataque al carbono C2 de la bipy es más favorable que el que tiene

lugar en el carbono *orto* C6. Sin embargo, al comparar las energías relativas de los productos formados se observa que, en general, los productos de acoplamiento C_{Im}-C6 son más estables que los correspondientes a un acoplamiento C_{Im}-C2, y los productos imidazol-2-ilo siempre son los más estables termodinámicamente.

Los cálculos DFT realizados para estudiar la evolución de los productos de desprotonación de los compuestos [Re(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)(*N*-RIm)]OTf (R= Me, Mes) (Figura 1.19) muestran que la ruta más favorable es la que corresponde al acoplamiento C_{Im}-C2 (A2). Por ejemplo, para *N*-MeIm, este camino de reacción es 2.0 kcal/mol y 7.8 kcal/mol más favorable que las rutas A1 y B, respectivamente. Sin embargo, el hecho más significativo es que, en este caso, los sustituyentes Br en posiciones 4 y 4' hacen que la estabilidad del producto **P_{A2}** aumente notablemente respecto a los complejos análogos con sustituyentes dimetilamino o *terc*-butilo.⁵⁸ Por ello, empleando la 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina, la reacción de desprotonación parece estar controlada por factores cinéticos, de manera que los productos esperados, en base a los cálculos teóricos, son aquellos en los que tiene lugar un ataque nucleofílico sobre el carbono C2 de la bipy (**P_{A2}**).

Estos resultados teóricos, que predicen la formación de un producto de acoplamiento C-C diferente a los obtenidos hasta el momento para los compuestos de fórmula [Re(CO)₃(4,4'-R'₂-bipy)(*N*-RIm)]OTf (R'= H, ^tBu, OMe, NMe₂; R= Me, Mes), nos motivaron a estudiar experimentalmente la reactividad de los compuestos [Re(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)(*N*-RIm)]OTf (R= Me, Mes) frente a una base fuerte.

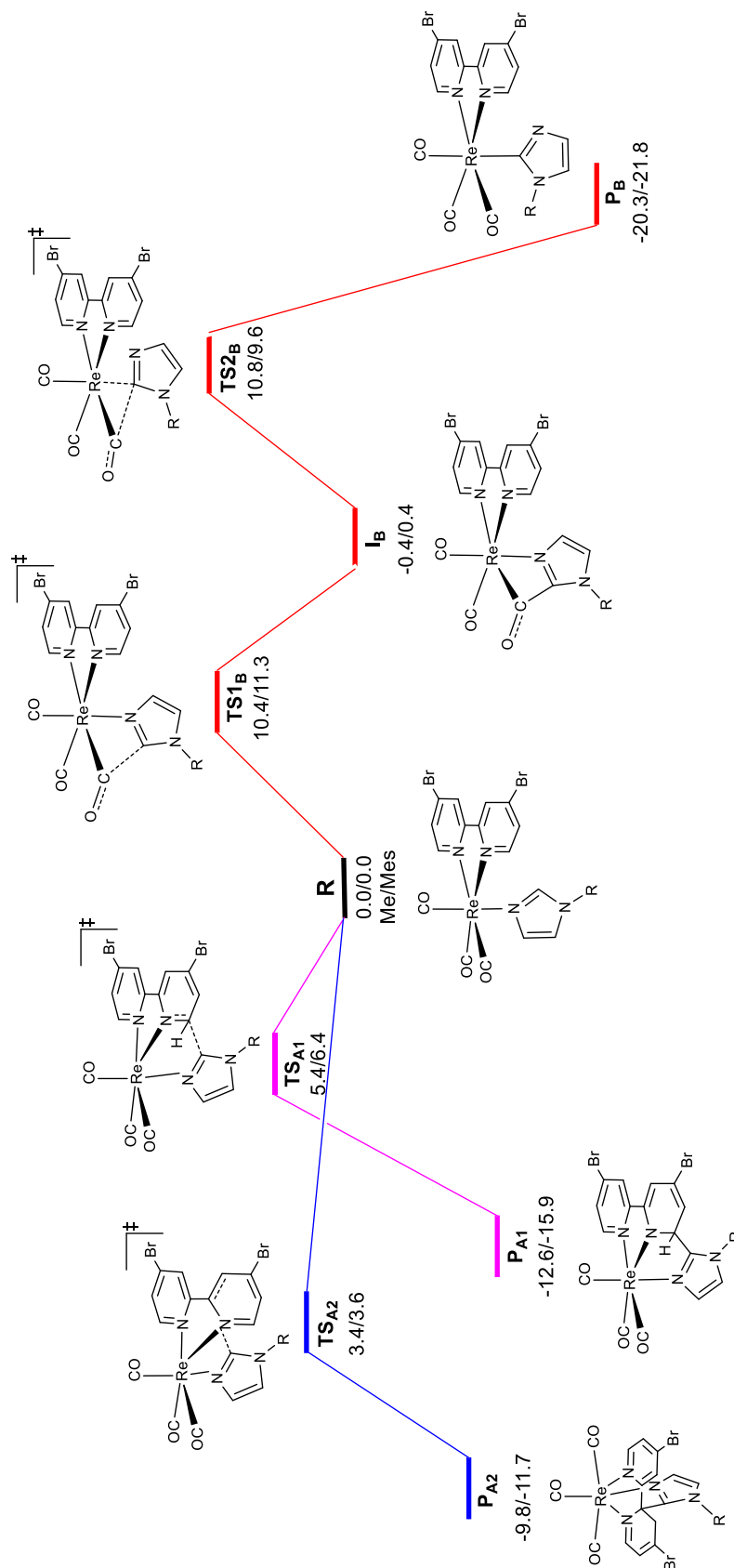
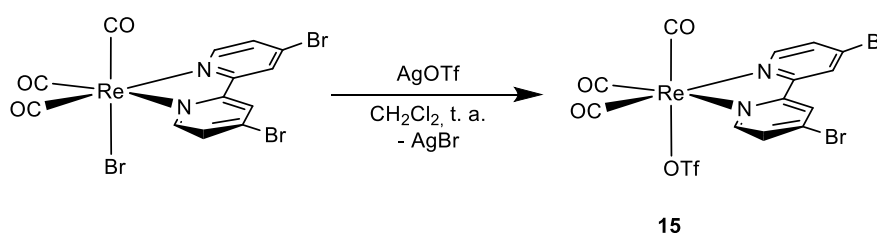


Figura 1.19. Perfiles de energías de Gibbs en disolución de THF (kcal/mol) para la evolución de los productos de desprotonación de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (R= Me, Mes)

– Síntesis de los compuestos $[Re(CO)_3(4,4'-Br_2-bipy)(N-RIm)]OTf$ (**16**, **18**)

A una disolución del compuesto $[ReBr(CO)_3(4,4'-Br_2-bipy)]^{73}$ en diclorometano se le añade un ligero exceso de triflato de plata. Tras una agitación de 3 horas protegida de la luz precipita AgBr, insoluble en el medio de reacción, formándose $[Re(OTf)(CO)_3(4,4'-Br_2-bipy)]$ (**15**) con un rendimiento del 90% (Esquema 1.24).

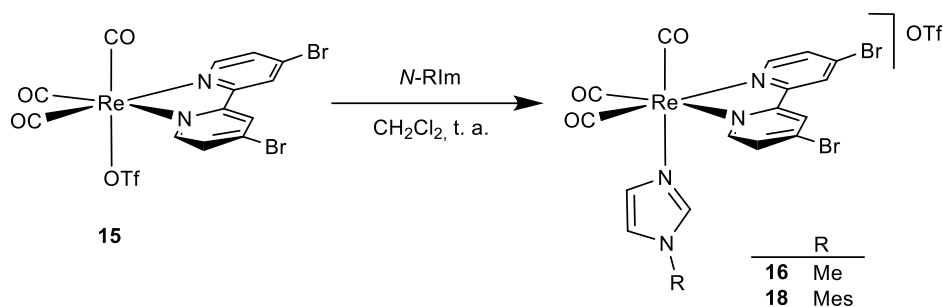


Esquema 1.24. Síntesis del compuesto **15**

En el espectro de IR del compuesto **15** se observan las bandas típicas para un fragmento tricarbónílico en el que los ligandos CO se encuentran en una disposición facial (a 2038, 1939 y 1919 cm^{-1}). Los espectros de RMN del compuesto **15** muestran la existencia de un plano de simetría que hace equivalentes a las dos mitades de la molécula. Así, en el espectro de 1H -RMN del compuesto **15** se observan únicamente tres señales, que integran por dos hidrógenos cada una y que corresponden al ligando 4,4'- Br_2 -bipy. En el espectro de ^{13}C -RMN, además de las señales pertenecientes a dicho ligando, se encuentran dos señales para los CO, una de doble intensidad que la otra (a 195.8 y 191.1 ppm).

La siguiente etapa de la ruta sintética consiste en la reacción del complejo **15** con un ligero exceso del *N*-alquilimidazol correspondiente (*N*-MeIm, *N*-MesIm) en diclorometano, obteniéndose, al cabo de 24 horas, los compuestos $[Re(CO)_3(4,4'-Br_2-bipy)(N-MeIm)]OTf$ (**16**) o $[Re(CO)_3(4,4'-Br_2-bipy)(N-MesIm)]OTf$ (**18**) (Esquema 1.25). Ambos compuestos fueron caracterizados espectroscópicamente en disolución mediante IR y RMN, así como mediante análisis elemental (C, H, N, ver Parte Experimental).

⁷³ Y. Kang, A. Ito, E. Sakuda, N. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 574.

Esquema 1.25. Síntesis de los compuestos **16** y **18**

En los espectros de IR de los compuestos **16** y **18** se observan dos bandas en la zona ν_{CO} (a 2034, 1927 cm^{-1} para **16**; a 2036, 1931 cm^{-1} para **18**), a frecuencias ligeramente inferiores que las del complejo triflato precursor (a 2038, 1939 y 1919 cm^{-1}). Como ya hemos comentado, la transformación de un complejo neutro en uno catiónico provoca, por lo general, un aumento en la frecuencia de las bandas de vibración ν_{CO} . Sin embargo, en este caso se observa el efecto contrario. Esto se debe a que el ligando triflato retira mucha densidad electrónica y además los imidazoles empleados tienen gran carácter dador, lo cual contrarresta la pérdida de densidad electrónica al pasar de un complejo neutro a uno catiónico.

En los espectros de ^1H -RMN de los compuestos **16** y **18** se observa un conjunto de tres señales para la bipy, cada una de las cuales integra por dos átomos de hidrógeno, lo que es consistente con la existencia de un plano de simetría en la molécula. También se encuentran las señales correspondientes a los ligandos *N*-MeIm o *N*-MesIm, respectivamente. El espectro de ^1H -RMN del compuesto **16** se muestra en la Figura 1.20. Los espectros de ^{13}C -RMN son consistentes con la geometría propuesta, observándose, además de las señales de los ligandos *N*-alquilimidazol, dos señales para los tres ligandos CO (una de doble intensidad que la otra) y las señales correspondientes a una bipy simétrica.

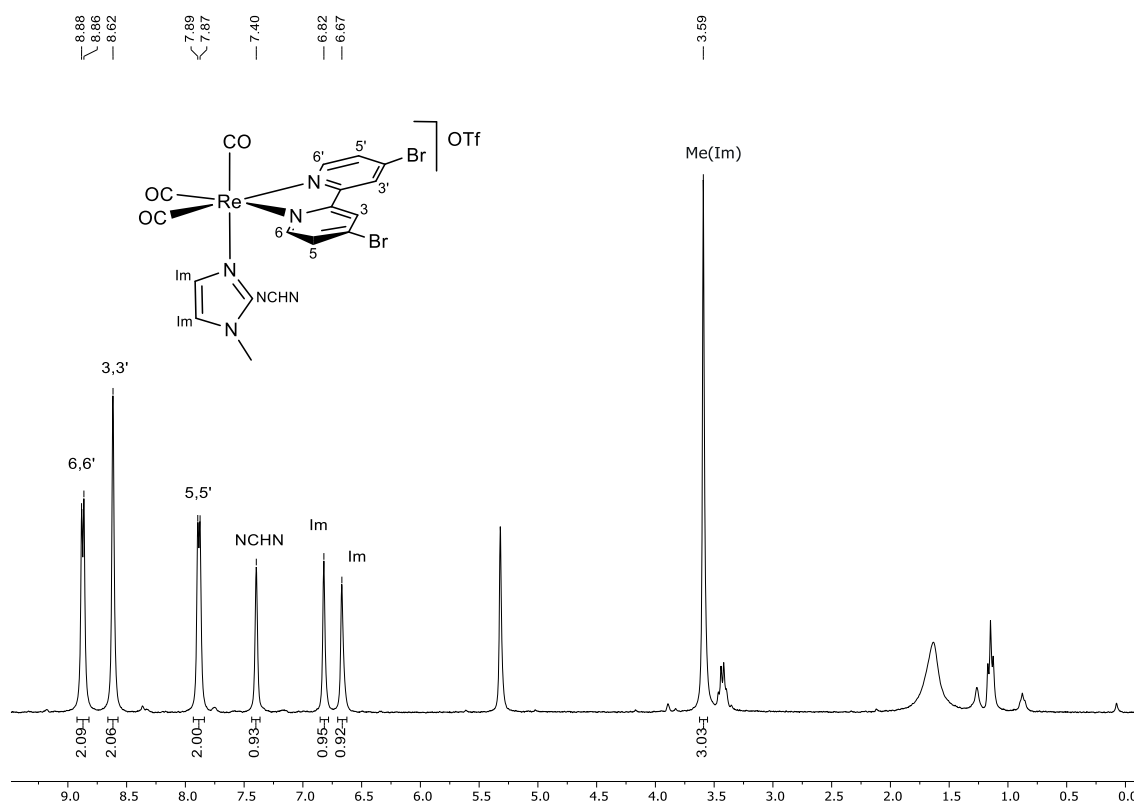
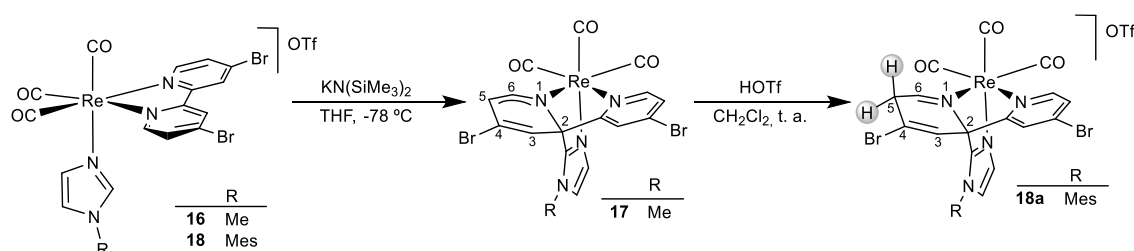


Figura 1.20. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **16** en CD_2Cl_2

– Reactividad de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (**16**, **18**) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf

A una disolución del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-MeIm})]\text{OTf}$ (**16**) en THF se adiciona a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) un ligero exceso de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, observándose que el color amarillo de la disolución cambia a rojo de forma instantánea. El seguimiento de la reacción por espectroscopia infrarroja en la zona ν_{CO} indica la formación de un complejo neutro (**17**), como muestra el descenso de la frecuencia de las bandas, que aparecen a 2012 , 1908 y 1895 cm^{-1} en THF (Esquema 1.26). El nuevo compuesto **17** se caracterizó mediante RMN en disolución a 253 K .



Esquema 1.26. Reactividad de los compuestos **16** y **18** frente a una base fuerte y posterior adición de HOTf

El espectro de ^1H -RMN del compuesto **17** muestra la pérdida de simetría de la molécula, encontrándose una señal diferente para cada hidrógeno de la bipyridina. Además, las señales a 6.68, 5.77 y 4.32 ppm, que asignamos a los hidrógenos H6, H3 y H5 de la bipy, respectivamente, son claramente indicativas de que se ha producido la desaromatización de uno de los anillos piridínicos de la α -diimina. En el espectro de ^{13}C -RMN, las señales correspondientes a dichos grupos CH aparecen a 152.9, 95.3 y 91.8 ppm respectivamente. Un experimento 2D-HMBC mostró la existencia de una correlación a dos enlaces entre el hidrógeno H3 de la bipy (a 5.77 ppm) y una señal de carbono a 78.9 ppm, asignada como carbono cuaternario en un experimento DEPT-135. Esto nos permite asignar dicha señal (a 78.9 ppm) al carbono C2 de la bipy, y el desplazamiento químico de la misma indica que el ataque nucleofílico ha tenido lugar en esta posición, como predijeron los cálculos computacionales comentados en el apartado anterior.

El compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**18**) reacciona de manera análoga con la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), cambiando el color de la disolución de amarillo a rojo y generándose un compuesto neutro. A continuación, se añade *in situ* una disolución de ácido triflico en diclorometano, lo cual provoca un aumento de la frecuencia de las bandas ν_{CO} , y, por tanto, la formación de un nuevo complejo catiónico (Esquema 1.26), **18a**.

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **18a** (Figura 1.21) se observa claramente la pérdida de simetría de la molécula, debido a la desaromatización de un anillo de la bipy. Esto, junto con los resultados obtenidos al llevar a cabo los experimentos DEPT-135 y 2D-HMBC, permiten proponer que el ataque nucleofílico tiene lugar en el carbono C2 del anillo desaromatizado, análogamente a lo que ocurría con el derivado neutro con *N*-MeIm (**17**). Por otra parte, el espectro de ^1H -RMN muestra un multiplete que integra por dos átomos de hidrógeno a 3.58 ppm, correspondiente a un grupo CH_2 (de acuerdo con el experimento de DEPT-135). Este grupo, resultante de la reacción de protonación con HOTf, se encuentra situado en el anillo piridínico desaromatizado (2D-COSY), en las posiciones 3 o 5. Experimentos NOE selectivos parecen indicar que la protonación tiene lugar en el átomo de carbono C5, pues al irradiar selectivamente el grupo CH_2 (a 3.58 ppm), se observa una correlación espacial con el hidrógeno H6 del anillo atacado (a 8.35 ppm). Dicha correlación no se observa cuando se irradia la otra señal desapantallada del anillo desaromatizado, a 5.69 ppm. Esto nos permite proponer que la protonación ha

tenido lugar en el grupo C5-H del anillo desaromatizado, y que la señal a 5.69 ppm corresponde al grupo C3-H del mismo.

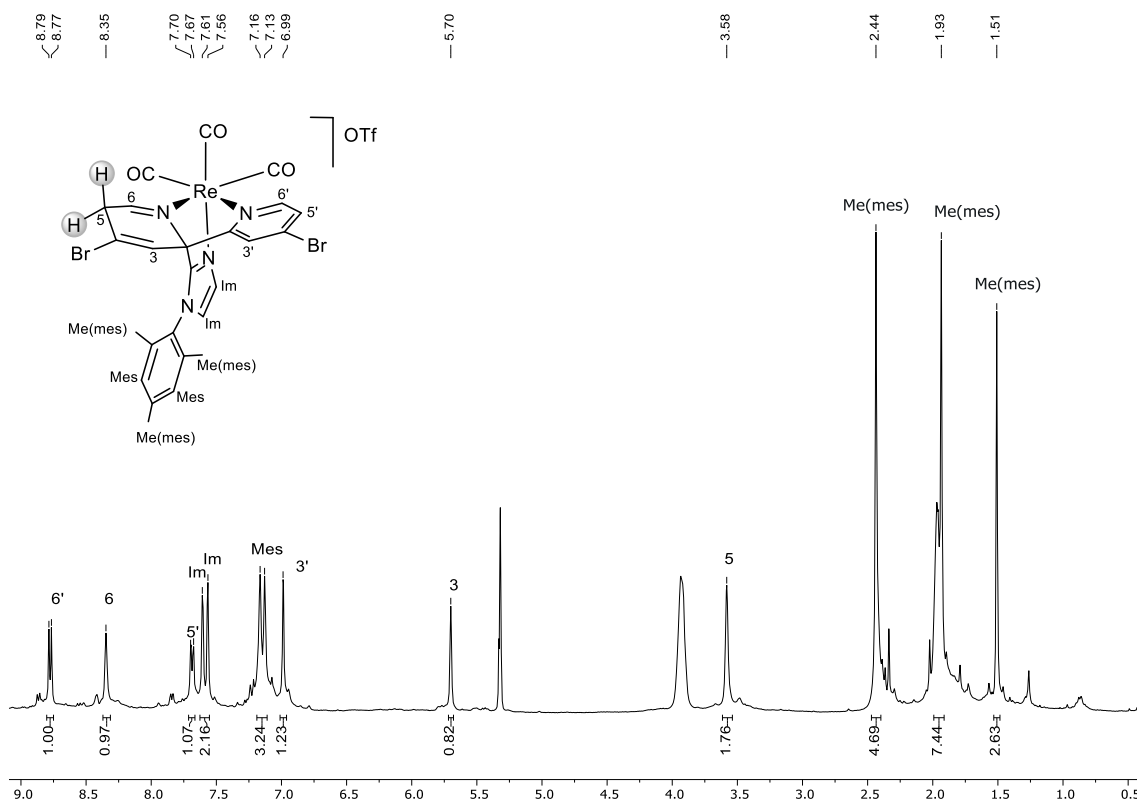


Figura 1.21. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **18a** en CD_2Cl_2

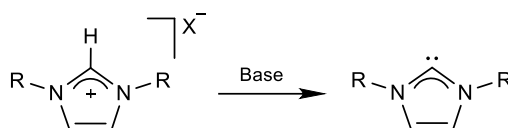
Tal y como predijeron los cálculos DFT realizados, la reacción de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}$) frente a una base fuerte da lugar a la formación de los productos de acoplamiento C-C entre el imidazol y el carbono C2 de la 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina. Además, estos resultados corroboran que la presencia de halogenuros en las posiciones 4 y 4' de la bipiridina aumenta la estabilidad de los productos de acoplamiento $\text{C}_{\text{Im}}\text{-C}_2$ y, de hecho, son los que se obtienen al llevar a cabo las reacciones de desprotonación de los compuestos de $\text{Mo}(\text{II})$ y $\text{Re}(\text{I})$ con ligandos 4,4'-dihalo-2,2'-bipiridinas.

Como hemos visto a lo largo del presente Capítulo, la elección de los sustituyentes en posiciones 4 y 4' del ligando 2,2'-bipiridina (o en posiciones 4 y 7 de 1,10-fenantrolina), así como del sustituyente del ligando *N*-alquilimidazol, permite controlar la naturaleza de los productos obtenidos en las reacciones de desprotonación de complejos de tipo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ o $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$. De esta forma, se ha encontrado una rica y variada reactividad entre la que se encuentran la

formación de dos tipos diferentes de productos de acoplamiento C-C, o la formación de complejos con ligandos carbeno NHC.

CAPÍTULO 2

Como comentamos en la Introducción, los carbenos *N*-heterocíclicos son extensamente utilizados como ligandos en Química Organometálica. Los NHC presentan una alta capacidad para modular sus características estéricas y electrónicas, lo que los convierte en ligandos muy interesantes en catálisis homogénea. Además, los NHC libres también tienen una gran aplicabilidad como organocatalizadores. El método más general y más ampliamente empleado para preparar los carbenos NHC más populares, los imidazol-2-ilidenos, consiste en el tratamiento de sales de imidazolio con bases fuertes. La carga positiva sobre el catión imidazolio convierte al grupo CH central en suficientemente ácido, y su desprotonación genera el correspondiente carbeno *N*-heterocíclico (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Método más general de síntesis de imidazol-2-ilidenos

Resulta interesante destacar la analogía que puede establecerse entre una sal de imidazolio y un complejo catiónico con un ligando *N*-alquilimidazol (Figura 2.1). Estos complejos pueden considerarse como sales de imidazolio *N*-metaladas, es decir, que presentan un fragmento metálico como sustituyente en uno de sus átomos de nitrógeno.

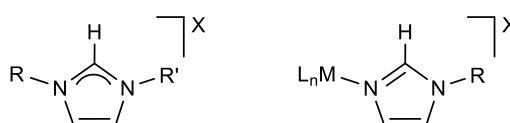


Figura 2.1. Analogía entre una sal de imidazolio y un complejo metálico catiónico con un ligando *N*-alquilimidazol

En los últimos años, una de las líneas de investigación de nuestro grupo se ha centrado precisamente en el estudio de la desprotonación de dichas sales de imidazolio metaladas, en particular las que presentan un fragmento organometálico de Re(I) o Mo(II) como sustituyente. Estos compuestos de partida se preparan mediante rutas sintéticas sencillas a partir de reactivos comerciales, se obtienen en buen rendimiento, son estables y pueden ser completamente caracterizados. El estudio de su reactividad frente a bases fuertes ha dado lugar a patrones de reactividad de diversa naturaleza, muchos de los cuales no contaban con precedentes en la bibliografía.²³ Se ha encontrado, además, que ligeras modificaciones en la esfera de coordinación del fragmento metálico (tales como la presencia o no de sustituyentes en ligandos bipy o phen, o la naturaleza del sustituyente del imidazol) pueden originar un cambio drástico en la reactividad de estas especies. Entre dicha reactividad se encuentra la formación de complejos metálicos con carbenos NHC como ligandos mediante la acción consecutiva de una base y un ácido fuertes,^{54a,54b,54d,55,59} que solo contaba con un precedente bibliográfico.^{54e}

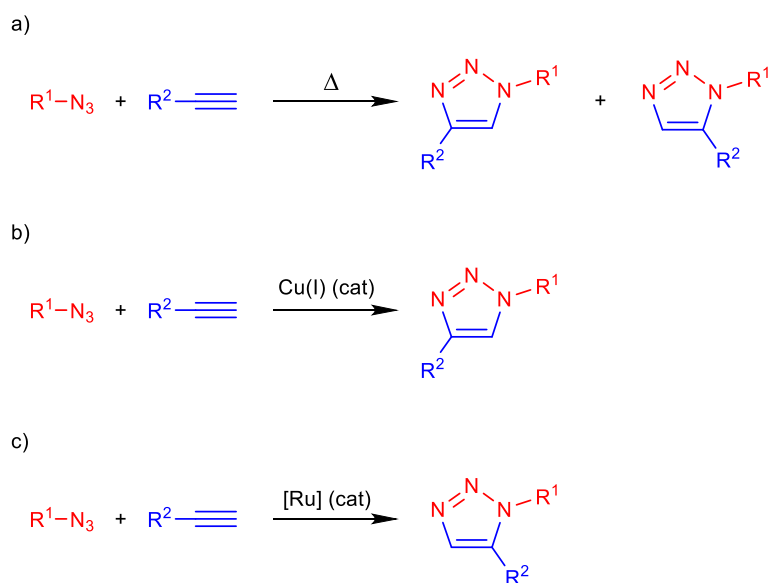
A la vista de los resultados encontrados con ligandos *N*-alquilimidazol, decidimos extender el estudio a otros azoles que no tengan un grupo CH flanqueado por dos átomos de nitrógeno, de manera que la desprotonación de este ligando se produzca en una posición mesoiónica del anillo. Si bien es cierto que dicha desprotonación resultará en principio más difícil debido al menor carácter ácido del grupo CH, de producirse podría dar lugar a la formación de carbenos mesoiónicos, en general más reactivos que los NHC convencionales y que podrían generar nuevos patrones de reactividad. Nos planteamos así utilizar ligandos 1,2,3-triazol, comenzando el estudio con el compuesto más sencillo de esta familia, el 1*H*-1,2,3-triazol (1,2,3-Htz).

La química relacionada con derivados de 1,2,3-triazol se ha expandido enormemente en las últimas dos décadas. Estos compuestos se sintetizan a partir de la cicloadición 1,3-dipolar entre un alquino y una azida (Esquema 2.2a), una reacción no selectiva desarrollada por Huisgen a principios de los años 60.⁷⁴ En 2002, Sharpless y Meldal encontraron, de forma independiente, una versión de esta reacción catalizada por cobre (CuAAC, por su siglas en inglés),⁷⁵ pudiendo obtenerse 1,2,3-triazoles 1,4-disustituidos de manera regioselectiva, en condiciones suaves y con alto rendimiento

⁷⁴ R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357.

⁷⁵ (a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
(b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.

(Esquema 2.2b). Tres años más tarde, fue descrita la versión de esta reacción catalizada por rutenio (RuAAC),⁷⁶ que da lugar a 1,2,3-triazoles 1,5-disustituidos, también de manera selectiva (Esquema 2.2c). Estas versiones catalizadas de la reacción, en especial CuAAC, constituyen los ejemplos más representativos de la química *click*. Además, la posibilidad de acceder fácilmente a 1,2,3-triazoles, de forma regioselectiva y con gran tolerancia de grupos funcionales ha producido un auge en el empleo de este tipo de ligandos en Química de Coordinación y Organometálica.⁷⁷



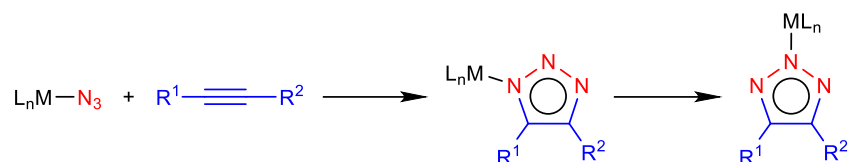
Esquema 2.2. Síntesis de 1,2,3-triazoles mediante la cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos: (a) síntesis de Huisgen, (b) versión catalizada por cobre (CuAAC), (c) versión catalizada por rutenio (RuAAC)

Por otra parte, la versión inorgánica de la cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen, también conocida como *iClick*, consiste en la reacción entre complejos azida y alquinos, dando lugar a complejos con ligandos 1,2,3-triazolato 4,5-disustituidos (Esquema 2.3).⁷⁸

⁷⁶ L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998.

⁷⁷ (a) D. Schweinfurth, L. Hettmanczyk, L. Suntrup, B. Sarkar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 554. (b) P. I. P. Elliott, *Organomet. Chem.* **2014**, *39*, 1. (c) J. D. Crowley, D. A. McMorran, *Top. Heterocycl. Chem.* **2012**, *28*, 31.

⁷⁸ (a) K. Peng, V. Mawamba, E. Schulz, M. Löhr, C. Hagemann, U. Schatzschneider, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11508. (b) P. Schmid, M. Maier, H. Pfeiffer, A. Belz, L. Henry, A. Friedrich, F. Schönfeld, K. Edkins, U. Schatzschneider, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13386. (c) W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1599 y referencias allí citadas.



Esquema 2.3. Reacción de un complejo azida con un alquino

Los ligandos 1,2,3-triazolato (1,2,3-tz) terminales pueden coordinarse a un centro metálico a través de los átomos de nitrógeno N1 o N2 (Figura 2.2a). En la mayoría de los casos, se observa la coordinación por el nitrógeno N2, lo cual se atribuye a factores estéricos, ya que los carbonos C4 y C5 suelen tener sustituyentes. No obstante, también existen ejemplos de triazolatos coordinados a través del nitrógeno N1.^{78c,79,80} En la cicloadición entre un complejo azida y un alquino se cree que primero se forma el isómero con el triazolato coordinado por el nitrógeno N1, producto cinético de la reacción, y que después se transforma en el producto termodinámicamente más estable, con el triazolato coordinado por el nitrógeno N2, habiendo sido observada esta isomerización mediante RMN en algunos casos.^{78a,78c} La estabilidad del producto final depende de factores estéricos y electrónicos, de manera que pequeñas modificaciones en los ligandos pueden alterar la preferencia entre la coordinación por el nitrógeno N1 o N2.^{78c}

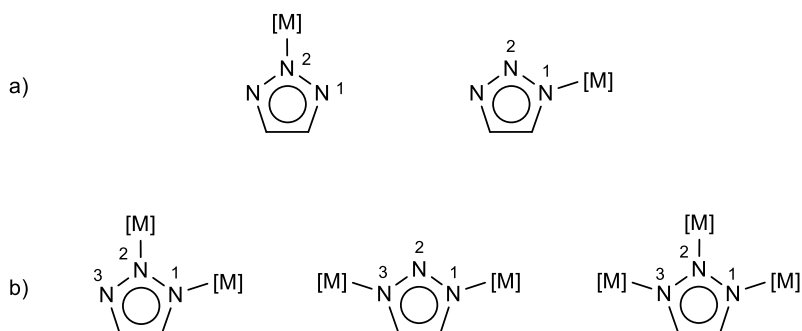


Figura 2.2. Posibles modos de coordinación de un ligando 1,2,3-triazolato: (a) terminal, (b) actuando como puente entre varios centros metálicos

Los ligandos 1,2,3-triazolato poseen tres átomos de nitrógeno potencialmente dadores, por lo que pueden actuar como puentes entre dos o más centros metálicos presentando distintos modos de coordinación (Figura 2.2b).^{78c,81} Debido a esta elevada

⁷⁹ I. Sánchez-Sordo, J. Díez, E. Lastra, M. P. Gamasa, *Organometallics* **2019**, *38*, 1168.

⁸⁰ (a) U. E. I. Horvath, L. Dobrzańska, C. E. Strasser, W. Bouwer, G. Joone, C. E. J. van Rensburg, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *111*, 80. (b) H. Duan, S. Sengupta, J. L. Petersen, N. G. Akhmedov, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12100. (c) K. Nomiyama, R. Noguchi, K. Ohsawa, K. Tsuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4101.

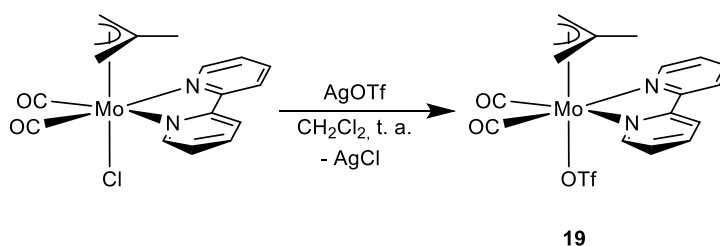
⁸¹ B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522.

capacidad coordinativa, los ligandos 1,2,3-triazolato también han sido ampliamente utilizados en la generación de polímeros y *metal-organic frameworks* (MOFs).⁸²

En este Capítulo se recogen los resultados obtenidos al emplear el 1*H*-1,2,3-triazol como ligando, coordinado al fragmento {Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)}, y estudiar su reactividad frente a una base fuerte. En comparación con la gran cantidad de complejos metálicos descritos con ligandos 1,2,3-triazol sintetizados a partir de la química *click*, resulta llamativo los pocos ejemplos que existen de complejos discretos con un ligando 1*H*-1,2,3-triazol coordinado.⁸³ Asimismo, la gran mayoría de complejos con ligandos 1,2,3-triazolato terminales descritos en la bibliografía se preparan a partir de la cicloadición [3+2] entre complejos azida y alquinos, siendo muy escaso el número de complejos de este tipo preparados a partir de la desprotonación del 1,2,3-Htz libre.⁸⁰

2.1. Síntesis del compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Htz)]OTf (**20**)

La reacción del compuesto [MoCl(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)]⁸⁴ con un ligero exceso de triflato de plata en CH₂Cl₂ da lugar, tras una hora de reacción y una posterior filtración, al compuesto [Mo(OTf)(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)] (**19**, Esquema 2.4). En el espectro de IR del compuesto **19** se observan dos bandas en la zona ν_{CO} , correspondientes a un fragmento *cis*-{Mo(CO)₂}, a 1961 y 1879 cm⁻¹. El compuesto **19** se aisló como un sólido de color rojo y fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear en disolución y análisis elemental (ver Parte Experimental).



Esquema 2.4. Síntesis del compuesto **19**

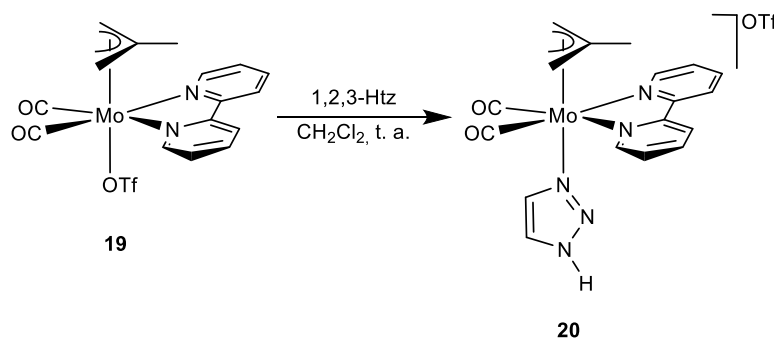
⁸² (a) J. Zhang, Y. Zhang, J. Lin, X. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001. (b) G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485.

⁸³ M. Y. Antipin, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, Y. A. Belousov, V. N. Babin, N. S. Kochetkova, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 229.

⁸⁴ B. J. Brisdon, G. F. Griffin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1999.

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **19** se observan, en la zona aromática, cuatro señales que pertenecen a una bipyridina e integran por dos hidrógenos cada una de ellas, lo cual es consistente con la existencia de un plano de simetría en la molécula. En la zona alifática aparecen tres singuletes que corresponden a los hidrógenos *syn*, a los hidrógenos *anti* y al grupo CH_3 de un sistema metalilo que también es simétrico. El espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **19** es consistente con la geometría propuesta, observándose una única señal para los dos ligandos carbonilo, a 225.3 ppm, así como cinco señales correspondientes a una bipyridina simétrica. A campos más altos se observan tres señales que pertenecen al ligando η^3 -metalilo simétrico.

La adición de un ligero exceso de 1*H*-1,2,3-triazol sobre una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**19**) en CH_2Cl_2 da lugar, tras una hora de agitación, a la formación del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Htz})]\text{OTf}$ (**20**). En esta reacción, el 1,2,3-triazol desplaza al triflato de la primera esfera de coordinación del metal, que pasa a ser el contraanión del compuesto catiónico resultante (Esquema 2.5). El compuesto **20** se obtiene como único producto de la reacción y en buen rendimiento (92%).



Esquema 2.5. Síntesis del compuesto **20**

El compuesto **20** se caracterizó mediante métodos espectroscópicos en disolución (IR y resonancia magnética nuclear) y mediante análisis elemental.

En el espectro de IR de la especie **20** se observan dos bandas en la zona de los carbonilos, a 1954 y 1871 cm^{-1} , lo que supone una disminución de la frecuencia respecto a las bandas del compuesto **19**. Este hecho se debe a que el ligando triflato retira mucha densidad electrónica y, además, el carácter dador del triazol contrarresta la pérdida electrónica que tiene lugar al pasar de un complejo neutro a uno catiónico.

El espectro de ^1H -RMN del compuesto **20** confirma la incorporación de un ligando NH-1,2,3-triazol a la esfera de coordinación del molibdeno (Figura 2.3). La señal más desapantallada del espectro es un singlete ancho a 14.64 ppm, que corresponde al grupo NH del 1H-1,2,3-triazol. También se observan las señales correspondientes a una bipyridina simétrica, que integran por dos átomos de hidrógeno cada una (a 8.81, 8.23, 8.11 y 7.54 ppm), así como dos singletes para los grupos CH del ligando triazol, a 8.25 y 7.80 ppm, que integran por un átomo de hidrógeno cada uno. Por último, también se observa el patrón típico para un sistema metalilo estático y simétrico. El espectro de ^{13}C -RMN es consistente con la formación del compuesto **20** y con la geometría propuesta. Las señales correspondientes al ligando 1,2,3-Htz incorporado aparecen a 137.7 y 125.4 ppm.

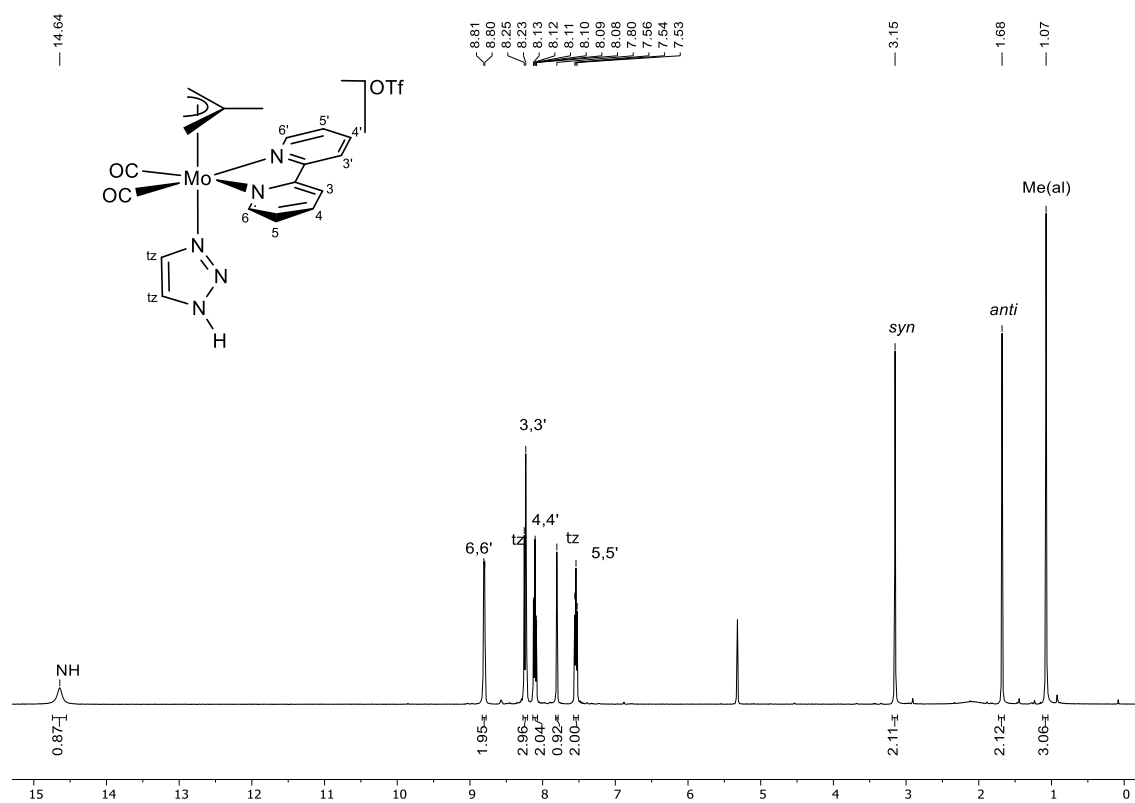
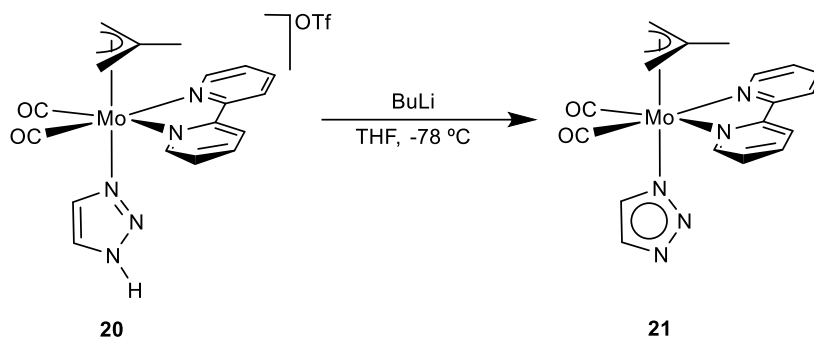


Figura 2.3. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **20** en CD_2Cl_2

2.2. Síntesis del complejo triazolato terminal $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-tz})]$ (**21**)

Una vez sintetizado el compuesto **20**, con un ligando 1,2,3-Htz coordinado al centro metálico, llevamos a cabo el estudio de su reactividad frente a una base fuerte.

La reacción del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Htz})]\text{OTf}$ (**20**) con un ligero exceso de BuLi, en THF y a baja temperatura ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), se produce de manera prácticamente instantánea, tal y como se observa mediante espectroscopia infrarroja. Las bandas en la zona ν_{CO} aparecen a frecuencias menores ($1949, 1864\text{ cm}^{-1}$) que las del precursor ($1953, 1872\text{ cm}^{-1}$), lo que es consistente con la formación de un complejo neutro (**21**, Esquema 2.6). No obstante, cabe mencionar que dicha disminución de la frecuencia de las bandas no es tan pronunciada como cabría esperar al pasar de un complejo catiónico a uno neutro. El compuesto **21** fue caracterizado mediante RMN en disolución a 253 K para evitar la descomposición de la muestra durante el registro del espectro de ^{13}C -RMN (que requiere de un tiempo de adquisición mucho mayor).



Esquema 2.6. Síntesis del compuesto **21**

El espectro de ^1H -RMN de la especie **21** resulta muy similar al descrito anteriormente para su precursor catiónico. Así, se observa un patrón de cuatro señales aromáticas, que integra cada una de ellas por dos átomos de hidrógeno, y que pertenecen a una bipy simétrica, así como dos señales que integran por un hidrógeno cada una, correspondientes a los grupos CH del triazolato. La diferencia más significativa es la ausencia de la señal correspondiente al grupo NH, que evidencia la desprotonación de este grupo. En cuanto al espectro de ^{13}C -RMN, las señales registradas también son concordantes con la estructura propuesta para el compuesto **21**.

Algunos grupos de investigación han observado, mediante RMN en disolución a temperatura variable, procesos de tautomería anular con ligandos 1,2,3-triazolato coordinados a oro (I)^{80b,80c} o litio,⁸⁵ en los que se produce un intercambio rápido entre los isómeros con el 1,2,3-triazolato coordinado por el nitrógeno N1 o N2. Para comprobar la posible existencia de un proceso dinámico en disolución para el compuesto **21**, realizamos

⁸⁵ M. Pulst, H. Elgabarty, D. Sebastiani, J. Kressler, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1430.

un experimento de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 a temperatura variable, entre 253 y 298 K. Durante dicho experimento no encontramos ningún cambio en las señales del espectro, por lo que podemos descartar la existencia de un proceso dinámico en disolución para el compuesto **21** en ese rango de temperaturas.

La difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución concentrada del compuesto **21** en THF a baja temperatura ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) dio lugar a la formación de cristales de color rojo de dicho compuesto. Uno de estos cristales fue empleado para caracterizar la estructura en estado sólido del compuesto **21** mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.4 se representa la estructura del complejo neutro **21**, y en la Tabla 2.1 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

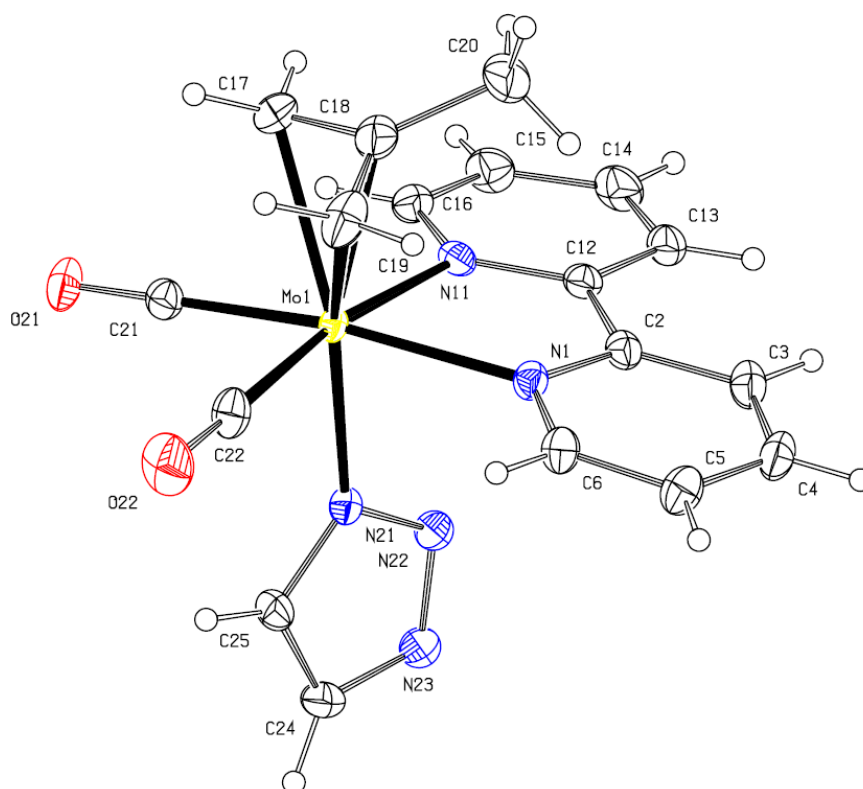


Figura 2.4. Estructura en estado sólido del compuesto **21**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(21)	1.962(3)	N(21)-N(22)	1.342(2)
Mo(1)-C(22)	1.968(3)	N(22)-N(23)	1.317(4)
Mo(1)-N(1)	2.225(2)	N(23)-C(24)	1.348(4)
Mo(1)-N(11)	2.234(2)	C(24)-C(25)	1.366(5)
Mo(1)-N(21)	2.203(3)	C(25)-N(21)	1.345(4)

Ángulos de enlace (°)			
O(21)-C(21)-Mo(1)	179.6(3)	C(25)-N(21)-N(22)	108.1(2)
O(22)-C(22)-Mo(1)	177.7(3)	N(21)-N(22)-N(23)	109.4(2)
N(21)-Mo(1)-N(1)	80.01(9)	N(22)-N(23)-C(24)	107.8(2)
N(21)-Mo(1)-N(11)	82.57(8)	N(23)-C(24)-C(25)	108.2(3)
C(21)-Mo(1)-N(21)	88.9(2)	C(24)-C(25)-N(21)	106.6(3)
C(22)-Mo(1)-N(21)	87.5(2)		

Tabla 2.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **21**

En la Figura 2.4 se puede apreciar que el átomo de molibdeno del compuesto **21** se encuentra en un entorno de coordinación pseudooctaédrico, con los dos carbonilos y los nitrógenos del ligando bipy en posiciones ecuatoriales, mientras que el η^3 -metalilo y el triazolato ocupan las posiciones axiales. El ligando triazolato se coordina κ^1 al molibdeno a través del nitrógeno N21, mientras que los átomos de nitrógeno N22 y N23 permanecen sin ningún sustituyente. Todas las distancias de enlace del ligando 1,2,3-triazolato son muy similares entre sí, lo que refleja una gran deslocalización electrónica en todo el anillo. Nuestro grupo de investigación había encontrado, previamente, que el análisis topológico de la densidad electrónica de un ligando imidazolato (Im) terminal en el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{Im})]$ mostraba, igualmente, una elevada deslocalización electrónica en el anillo heterocíclico.⁸⁶ La distancia entre el molibdeno y el ligando 1,2,3-triazolato (Mo1-N21), de 2.203(3) Å, es muy similar a la encontrada en complejos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2(\text{bipy})\}$ con un ligando 1,2,3-triazolato terminal (2.210(2) y 2.221(2) Å),^{78b} si bien en éstos la coordinación es a través del nitrógeno N2 del triazolato, formado mediante la reacción *iClick* entre el complejo azida y un acetileno. Asimismo, en los otros complejos de Mo(II) con ligandos 1,2,3-triazolato terminales que se han descrito en la bibliografía, la coordinación también tiene lugar a través del nitrógeno N2 y se han sintetizado mediante reacciones de cicloadición [3+2].⁸⁷

Es posible comparar la estructura del compuesto **21** con la del complejo catiónico presente en el compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) (1,2,3-Metz= 1-metil-1,2,3-triazol), que también hemos caracterizado mediante difracción de rayos X de monocristal, y que será discutido con más detalle en el Capítulo 3. La única diferencia

⁸⁶ E. Gómez, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, A. Menéndez-Velázquez, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9527.

⁸⁷ (a) F. Liu, J. Liang, J. Jin, Y. Lin, Y. Chu, P. Yang, G. Lee, S. Peng, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 735, 1. (b) F. Liu, Y. Lin, P. Yang, *Organometallics* **2010**, 29, 4282.

entre ambos complejos radica en que el átomo de nitrógeno N1 no tiene ningún sustituyente en el compuesto **21**, mientras que este nitrógeno tiene un grupo CH₃ como sustituyente en el complejo presente en **30** (Figura 2.5). Las distancias Mo1-N3 son, dentro de la precisión de los datos, casi idénticas entre el compuesto **21** (2.203(3) Å) y el compuesto **30** (2.231(5) Å). Este hecho, considerado conjuntamente con la leve variación encontrada en las frecuencias ν_{CO} en los espectros de IR en disolución entre el compuesto **20** (1953, 1872 cm⁻¹), con un ligando 1,2,3-Htz, y el complejo neutro **21** (1949, 1864 cm⁻¹), con un ligando 1,2,3-tz, nos permite proponer que el carácter dador del 1,2,3-triazolato no es significativamente mayor que el del 1*H*-1,2,3-triazol.

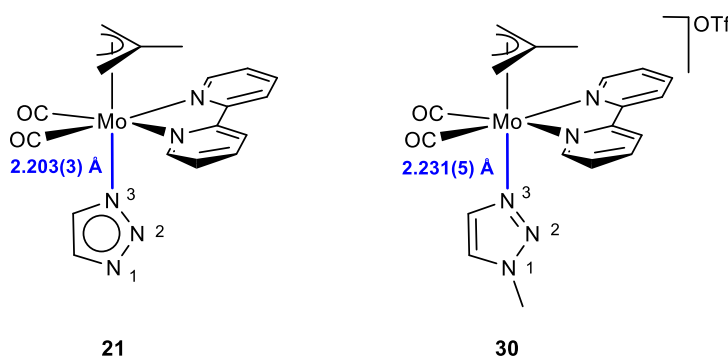


Figura 2.5. Comparación de la distancia Mo-N en los compuestos

[Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-tz)] (**21**) y [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**)

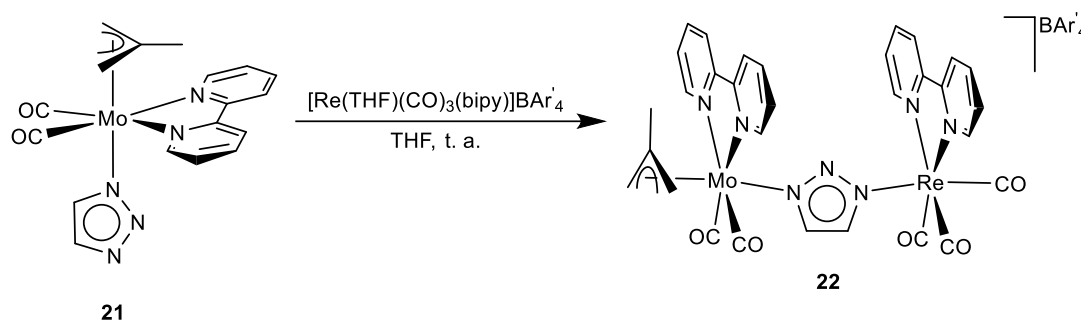
Como ya comentamos en la Introducción de este Capítulo, los ejemplos de complejos con un ligando 1,2,3-triazolato terminal preparados a partir del 1,2,3-Htz son muy escasos, y se preparan mediante la desprotonación del 1,2,3-Htz libre, que posteriormente se adiciona al precursor metálico adecuado.⁸⁰ Por tanto, hasta donde nosotros sabemos, la síntesis del complejo **21** constituye el primer ejemplo en el que tiene lugar la desprotonación de un ligando 1*H*-1,2,3-triazol coordinado a un fragmento metálico, formándose un complejo 1,2,3-triazolato terminal.

2.3. Empleo del compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-tz)] (**21**) como metaloligando

El compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-tz)]OTf (**21**), descrito en el apartado anterior, puede considerarse como un 1,2,3-triazol *N*-metalado, en el que el sustituyente del nitrógeno N1 es un fragmento organometálico en lugar de un grupo

alquilo o arilo. Dicho heterociclo tiene otros dos átomos de nitrógeno potencialmente dadores, por lo que cabe plantearse que sea capaz de coordinarse a otros fragmentos metálicos a través de, al menos, uno de estos átomos de nitrógeno, actuando como un metaloligando. Los productos resultantes serían especies bimetalicas, pudiendo ser homo- o heterobinucleares dependiendo de la naturaleza de los fragmentos empleados.

La adición de un equivalente del complejo con un ligando lábil $[\text{Re}(\text{THF})(\text{CO})_3(\text{bipy})]\text{BAR}'_4$ ⁸⁸ a una disolución del complejo $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-tz})]$ (**21**) en THF provoca la formación del nuevo compuesto heterobimetalico $\{[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})](\mu\text{-}1,2,3\text{-tz})\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}\}\text{BAR}'_4$ (**22**) al cabo de una hora. De esta forma, el complejo **21** actúa como metaloligando, y se coordina al átomo de renio por uno de los átomos de nitrógeno del triazol sin sustituyentes, desplazando de la primera esfera de coordinación del metal a la molécula de THF (Esquema 2.7).



Esquema 2.7. Síntesis del compuesto **22**

El espectro de IR del compuesto **22** presenta cuatro bandas en la zona de los carbonilos, dos de las cuales asignamos al fragmento de Mo(II), a 1949 y 1869 cm^{-1} , y las otras dos bandas al fragmento de Re(I), a 2027 y 1920 cm^{-1} . Al comparar el espectro de IR del complejo precursor **21** con el registrado para el nuevo compuesto **22**, no se aprecia un cambio significativo en la frecuencia de las bandas de los carbonilos coordinados al molibdeno. Este hecho es consistente con la pequeña disminución observada en las frecuencias ν_{CO} al llevar a cabo la desprotonación del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Htz})]\text{OTf}$ (**20**). En cambio, en el caso del fragmento carbonílico de renio, la frecuencia de las bandas varía de 2038 y 1929 cm^{-1} , para el compuesto inicial de renio, a 2027 y 1920 cm^{-1} para el compuesto **22**. Este descenso en

⁸⁸ E. Hevia, J. Pérez, V. Riera, D. Miguel, S. Kassel, A. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4673.

la frecuencia de las bandas ν_{CO} es debido a que el ligando triazolato tiene mayor carácter dador que el THF, lo cual aumenta la densidad electrónica del renio y, por tanto, la retrodonación del mismo hacia los ligandos CO.

El nuevo compuesto **22** fue caracterizado mediante RMN en disolución (^1H -RMN y ^{13}C -RMN). En el espectro de ^1H -RMN se observa la presencia de dos patrones típicos de bipyridinas simétricas y diferentes entre sí, con cuatro señales cada una. También se encuentran dos señales correspondientes al tetraarilborato (a 7.73 y 7.56 ppm), y un multiplete para los dos grupos CH del triazolato puente, a 6.76 ppm. Por último, en la zona alifática del espectro se observa el patrón del ligando metalilo coordinado al molibdeno. El espectro de ^{13}C -RMN es consistente con la estructura propuesta, observándose a 225.9 ppm la señal correspondiente a los dos carbonilos del fragmento de molibdeno, y a 196.9 y 180.9 ppm las señales que pertenecen a los carbonilos coordinados al renio. También se observan, por ejemplo, dos conjuntos diferentes de cinco señales cada uno, que pertenecen a los carbonos de las dos bipyridinas simétricas, así como dos señales para los grupos CH del ligando triazolato (a 133.8 y 133.0 ppm).

Este compuesto también fue caracterizado en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.6 se representa la estructura del catión del compuesto **22** y en la Tabla 2.2 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

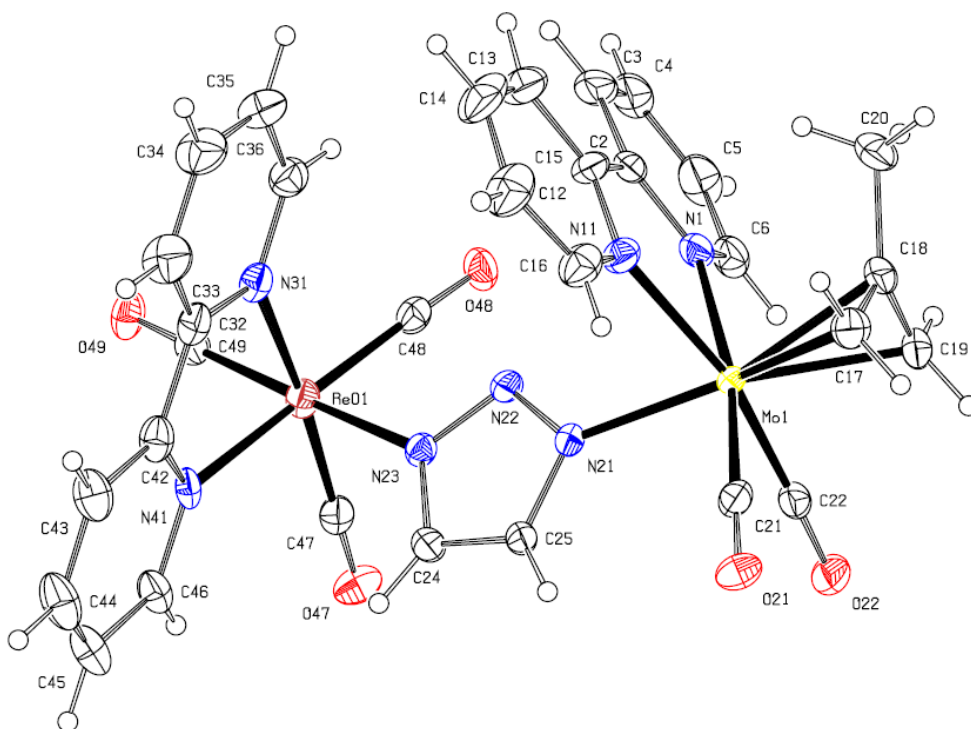


Figura 2.6. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **22**

Distancias de enlace (Å)			
Re(1)-N(23)	2.166(4)	Re(1)-C(48)	1.926(6)
Mo(1)-N(21)	2.200(4)	Re(1)-C(49)	1.935(6)
N(21)-N(22)	1.339(6)	Re(1)-N(31)	2.176(5)
N(22)-N(23)	1.325(6)	Re(1)-N(41)	2.162(4)
N(23)-C(24)	1.357(7)	Mo(1)-C(21)	1.950(6)
C(24)-C(25)	1.31(2)	Mo(1)-C(22)	1.968(6)
C(25)-N(21)	1.355(7)	Mo(1)-N(1)	2.228(5)
Re(1)-C(47)	1.915(6)	Mo(1)-N(11)	2.232(5)

Ángulos de enlace (°)			
Re(1)-C(47)-O(47)	179.7(6)	N(21)-N(22)-N(23)	108.1(4)
Re(1)-C(48)-O(48)	177.4(5)	N(22)-N(23)-C(24)	108.9(4)
Re(1)-C(49)-O(49)	179.3(5)	N(23)-C(24)-C(25)	107.1(5)
Mo(1)-C(21)-O(21)	177.3(5)	C(24)-C(25)-N(21)	107.5(5)
Mo(1)-C(22)-O(22)	176.6(5)	C(25)-N(21)-N(22)	108.3(4)

Tabla 2.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **22**

Los dos átomos metálicos del catión presente en el compuesto **22** se encuentran en un entorno de coordinación pseudooctaédrico, conectados entre sí mediante un ligando 1,2,3-triazolato puente, que se coordina κ^1 a cada uno de ellos a través de los átomos de nitrógeno N21 y N23. Las distancias y ángulos de enlace del anillo heterocíclico son muy similares entre sí, lo que refleja una elevada deslocalización electrónica del ligando triazolato. En el caso del fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$, la distancia Re1-N23 (2.166(4) Å) resulta menor que la distancia encontrada para complejos derivados del mismo fragmento metálico con ligandos 1,2,3-triazol (2.198(4) y 2.219(2) Å),⁸⁹ e indistinguible de la distancia encontrada para el complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{Im})]$ (2.157(3) Å), con un ligando imidazolato terminal.⁸⁶ A su vez, para el fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{bipy})\}$, la distancia Mo1-N21 (2.200(4) Å) es indistinguible de la distancia Mo-N del complejo **21** con un ligando 1,2,3-triazolato terminal (2.203(3) Å).

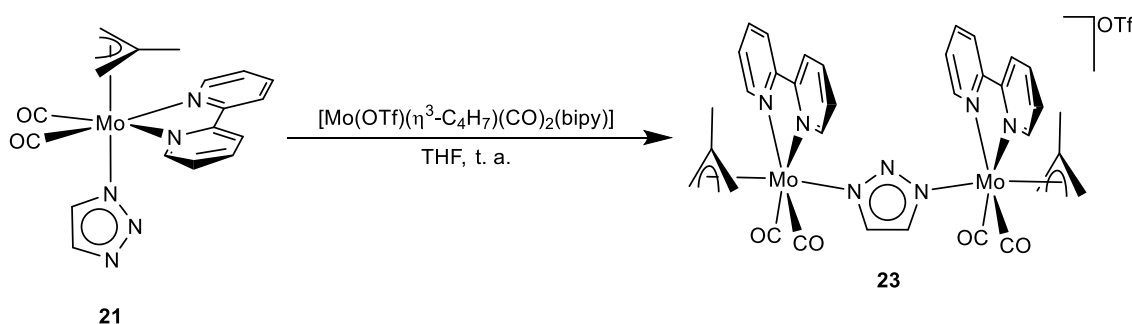
La comparación de los espectros de IR y las distancias de enlace Mo-N(1,2,3-tz) de los complejos **21** y **22**, con un ligando 1,2,3-triazolato terminal o puente

⁸⁹ B. S. Uppal, R. K. Booth, N. Ali, C. Lockwood, C. R. Rice, P. I. P. Elliott, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7610.

respectivamente, permite proponer que la coordinación al fragmento $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$ no afecta significativamente a las propiedades electrónicas del complejo triazolato terminal de molibdeno.

Como ya se ha comentado, los ligandos 1,2,3-triazolato pueden presentar distintos modos de coordinación, debido a que poseen tres átomos de nitrógeno potencialmente dadores. En el caso de los complejos bimetalícos, la coordinación a través de los nitrógenos N1 y N3, como ocurre en el compuesto **22**, está más favorecida que la coordinación a través de N1/N3 y N2, aunque dicho modo de coordinación puede promoverse por la formación de dímeros o la presencia de otros ligandos puente entre ambos fragmentos metálicos.⁸¹

La reacción del compuesto triazolato terminal **21** con la cantidad equimolar de $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**19**) da lugar, al cabo de 30 minutos, a la formación del compuesto $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-1,2,3-tz})]\text{OTf}$ (**23**) (Esquema 2.8). Se trata de un complejo catiónico triazolato puente homobimetálico, que tiene triflato como contraanión.



Esquema 2.8. Síntesis del compuesto **23**

El espectro de IR del compuesto **23** muestra únicamente dos bandas en la zona ν_{CO} , a 1949 y 1869 cm^{-1} , que corresponden al fragmento *cis*- $\{\text{Mo}(\text{CO})_2\}$. La frecuencia de estas bandas es prácticamente igual a las del precursor **21** (1949, 1864 cm^{-1} en el mismo disolvente).

La integración de las señales en el espectro de ^1H -RMN del compuesto **23** indica la presencia de dos fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})\}$ por un ligando 1,2,3-triazolato. Ambos fragmentos metálicos son equivalentes entre sí debido a la existencia de un plano de simetría YZ en disolución, como se observa en la Figura 2.7. Además, el plano XY hace que cada uno de los fragmentos sea, a su vez, simétrico. De este modo, en

el espectro de ^1H -RMN se observan cuatro señales, que integran cada una por cuatro hidrógenos, correspondientes a las dos bipyridinas simétricas, así como un solo singulete que corresponde a los dos grupos CH del triazolato, equivalentes entre sí. También aparece, en la zona alifática, un único patrón de señales que corresponden a los dos sistemas metalilo simétricos. En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **23** se observa una sola señal para los cuatro carbonilos (a 226.0 ppm) y cinco señales para los dos ligandos bipy, debido a los dos planos de simetría mencionados. Los espectros de RMN nos permiten proponer que la coordinación del ligando triazolato a los fragmentos metálicos tiene lugar a través de los átomos de nitrógeno N1 y N3 del mismo, ya que, si la coordinación fuese a través de los nitrógenos N1 y N2, ambos fragmentos no serían equivalentes entre sí.

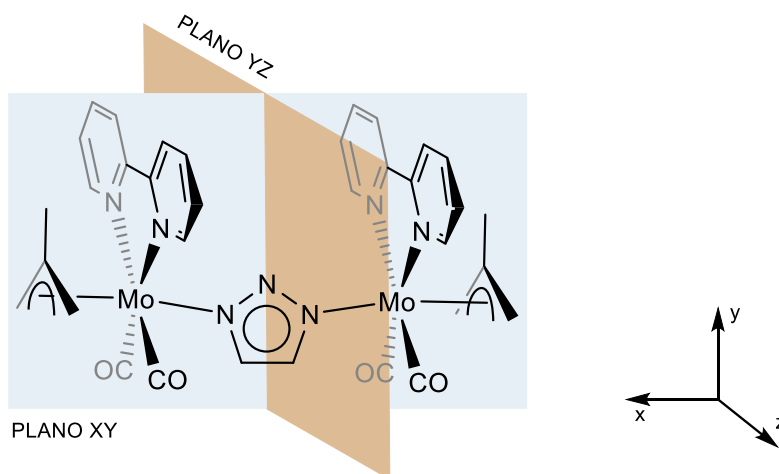


Figura 2.7. Planos de simetría XY e YZ para el compuesto **23**

El compuesto **23** pudo ser cristalizado mediante la difusión lenta de éter dietílico sobre una disolución concentrada del mismo en diclorometano a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Uno de los cristales así obtenidos se empleó para su caracterización en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.8 se representa el catión del compuesto **23** y en la Tabla 2.3 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

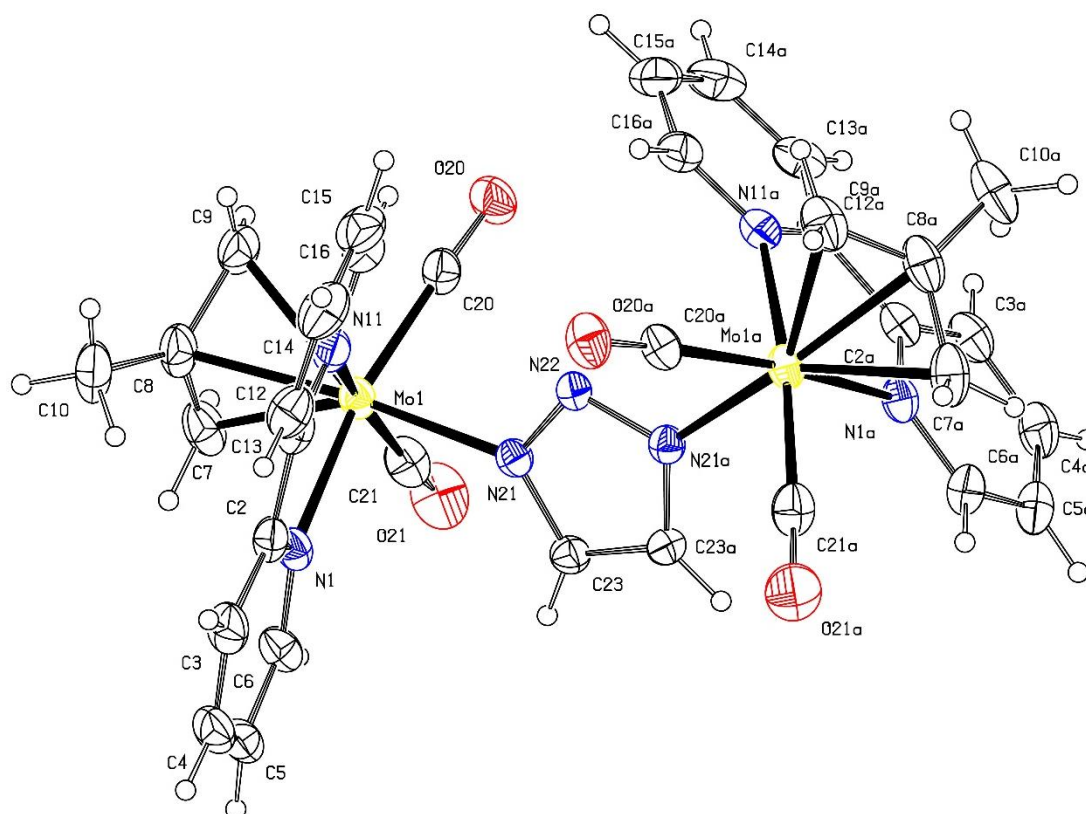


Figura 2.8. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **23**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(20)	1.965(5)	N(21)-N(22)	1.332(4)
Mo(1)-C(21)	1.972(5)	N(22)-N(21a)	1.332(4)
Mo(1)-N(1)	2.228(3)	N(21)-C(23)	1.349(5)
Mo(1)-N(11)	2.219(4)	C(23)-C(23a)	1.372(8)
Mo(1)-N(21)	2.216(3)		

Ángulos de enlace (°)			
Mo(1)-C(20)-O(20)	176.7(4)	C(21)-Mo(1)-N(21)	88.5(2)
Mo-C(21)-O(21)	177.4(5)	N(22)-N(21)-C(23)	109.0(3)
N(1)-Mo(1)-N(21)	80.33(2)	N(21)-N(22)-N(21a)	108.2(4)
N(11)-Mo(1)-N(21)	78.9(2)	N(21)-C(23)-C(23a)	106.9(2)
C(20)-Mo(1)-N(21)	88.0(2)		

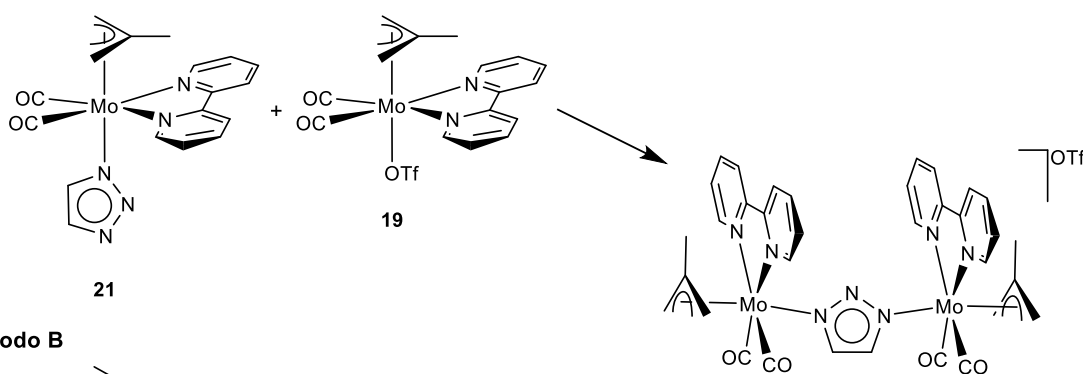
Tabla 2.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **23**

En la Figura 2.8 se puede observar que el catión presente en **23** está constituido por dos fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{bipy})\}$ conectados mediante un triazolato

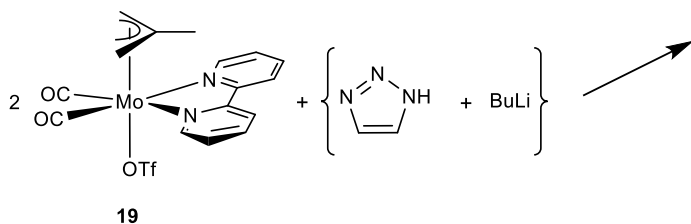
puente, a través de los átomos de nitrógeno N21 y N21a. En estos fragmentos, el molibdeno tiene una geometría pseudooctaédrica como la del complejo **21** ya descrito. La estructura del compuesto **23** es centrosimétrica, de manera que la mitad del ligando 1,2,3-triazolato y uno de los dos fragmentos metálicos se generan por simetría, presentando parámetros geométricos idénticos. La distancia de enlace entre el molibdeno y el ligando triazolato (Mo1-N21), de 2.216(3) Å, es indistinguible de la distancia Mo-N del complejo **21** (2.203(3) Å), con un ligando triazolato terminal, de manera análoga a lo que ocurre para el compuesto heterobimetálico [$\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})\}(\mu\text{-1,2,3-tz})\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}\text{]BAr}'_4$ (**22**).

Por otro lado, el compuesto **23** también puede ser preparado a partir de una ruta alternativa, que consiste en la desprotonación del 1,2,3-Htz para después hacerlo reaccionar con el complejo $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**19**) en una proporción 1:2 (Método B en el Esquema 2.9).

Método A



Método B

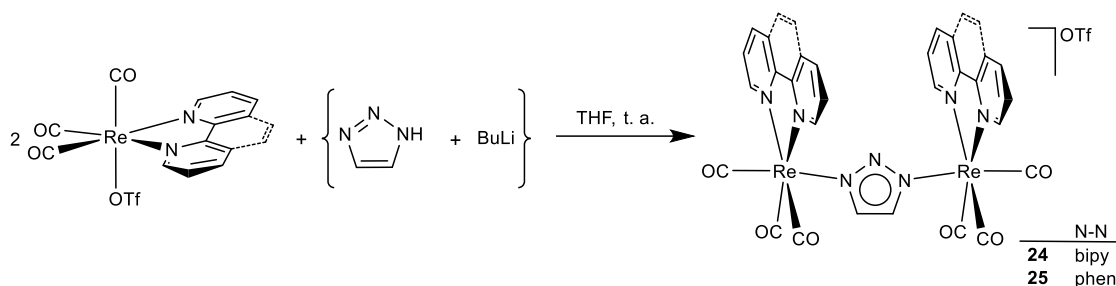


Esquema 2.9. Posibles métodos de síntesis del compuesto **23**

Así, la adición de un ligero exceso de BuLi sobre una disolución de 1,2,3-Htz en THF, a -78°C , causa la desprotonación del grupo NH del triazol. La disolución resultante se transfiere bajo atmósfera inerte sobre otra disolución que contiene el doble de la cantidad equimolar de $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**19**) en THF y enfriada también a -78°C . Se permite que la mezcla de reacción alcance temperatura ambiente y, tras 30

minutos, se obtiene el compuesto $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-1,2,3-tz})]\text{OTf}$ (**23**) como único producto organometálico de la reacción.

De manera análoga, puede emplearse esta ruta sintética para preparar otros compuestos homobimetálicos con un ligando 1,2,3-triazolato puente. Por ejemplo, mediante la desprotonación del ligando 1,2,3-Htz y la adición de dos equivalentes de los complejos $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy})]$ o $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{phen})]$,⁹⁰ se obtienen los compuestos $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}_2(\mu\text{-1,2,3-tz})]\text{OTf}$ (**24**) y $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\}_2(\mu\text{-1,2,3-tz})]\text{OTf}$ (**25**), respectivamente (Esquema 2.10). En ambos casos se produce la coordinación del triazolato a dos fragmentos de renio, desplazando de la primera esfera de coordinación del metal al ligando triflato, que pasa a ser el contraanión del complejo, y formándose triflato de litio como subproducto de reacción. Los compuestos **24** y **25** se obtuvieron en buen rendimiento y fueron caracterizados espectroscópicamente en disolución mediante IR y resonancia magnética nuclear, así como mediante análisis elemental.



Esquema 2.10. Síntesis de los compuestos **24** y **25**

En el espectro de IR de los compuestos **24** y **25** se observan dos bandas en la zona ν_{CO} , a la misma frecuencia para ambos compuestos (2025 y 1919 cm^{-1}).

Los espectros de ^1H y ^{13}C -RMN de los compuestos **24** y **25** son muy similares. En el caso de **24** se observan únicamente, en el espectro de ^1H -RMN (Figura 2.9), cuatro señales para dos bipyridina simétricas y un singulete correspondiente a los dos grupos CH del triazolato. Esto se debe a la alta simetría de la molécula, que contiene un plano que hace equivalentes a los dos grupos CH del ligando triazolato y a los dos fragmentos metálicos entre sí, así como otro plano que hace simétricos a cada uno de los fragmentos de renio. El espectro de ^{13}C -RMN concuerda con esta geometría, observándose una señal para los cuatro carbonilos en posiciones ecuatoriales (a 196.9 ppm) y otra señal para los dos carbonilos en posiciones axiales (a 193.0 ppm). Además, se encuentran cinco señales

⁹⁰ G. J. Stor, F. Hartl, J. W. van Outerstep, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, *14*, 1115.

correspondientes a las dos bipyridinas simétricas y una única señal (a 134.9 ppm) que asignamos a los dos grupos CH del triazolato. La equivalencia de los dos fragmentos metálicos entre sí en los espectros de RMN permite proponer que la coordinación del ligando 1,2,3-triazolato tiene lugar a través de los átomos de nitrógeno N1 y N3 del mismo.

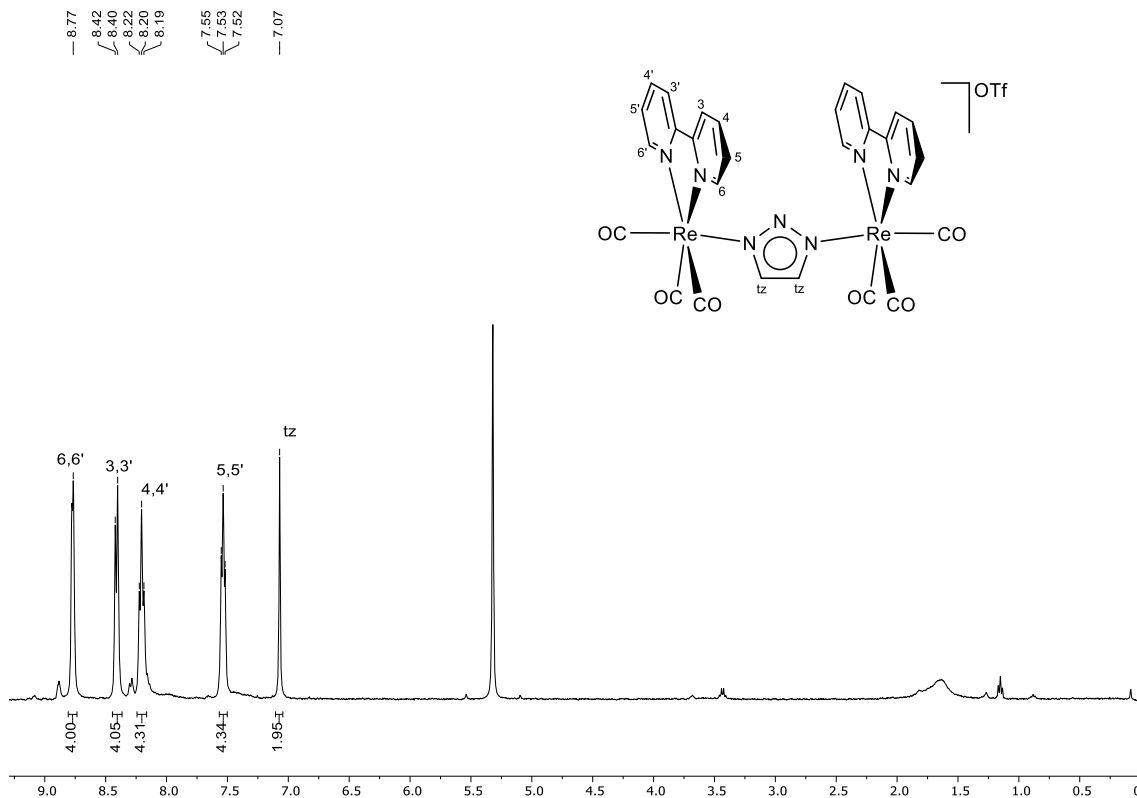


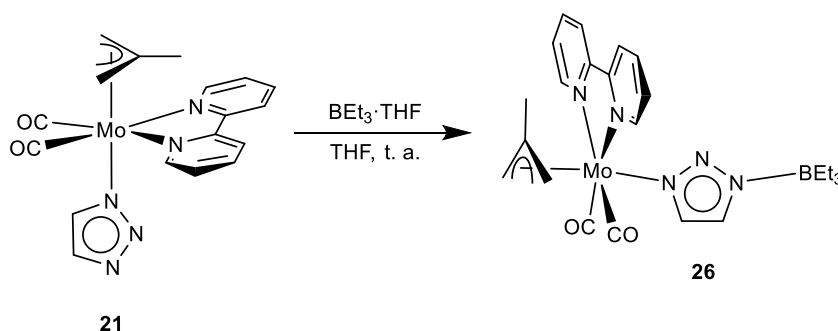
Figura 2.9. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **24** en CD_2Cl_2

El análisis de los espectros de RMN en disolución del compuesto **25** es muy similar, con la única diferencia de que los fragmentos de renio tienen coordinado un ligando fenantrolina, en lugar de bipyridina (ver Parte Experimental).

Una vez sintetizados los compuestos triazolato puente **22-25** descritos en este Capítulo, estudiamos su reactividad frente a bases fuertes. Para ello, llevamos a cabo la reacción de estas especies catiónicas con distintas bases fuertes, en concreto BuLi, $t\text{BuLi}$ y $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Desafortunadamente, en ningún caso se pudo detectar la desprotonación de los compuestos triazolato puente. Tampoco se detectaron cambios al llevar a cabo las reacciones de los compuestos **22-25** frente a bases fuertes en presencia de otros fragmentos metálicos como, por ejemplo, $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ o $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$. Anteriormente, nuestro grupo de investigación había llevado a cabo una reactividad

análoga con 1*H*-imidazol.⁸⁶ La coordinación de este ligando a los fragmentos organometálicos de Re(I) o Mo(II) empleados en este Capítulo y su posterior desprotonación dio lugar a complejos con ligandos imidazolato terminal, que se hicieron reaccionar con otros fragmentos metálicos obteniéndose complejos hetero u homobimetálicos con ligandos imidazolato puente. En aquel caso, tampoco pudo observarse la desprotonación de dichos complejos catiónicos imidazolato puente.

A continuación, decidimos preparar un complejo triazolato puente significativamente distinto a los ya descritos en el presente Capítulo, empleando un ácido de Lewis (concretamente BEt₃) en lugar de otro fragmento metálico como sustituyente de uno de los átomos de nitrógeno. Así, la adición de trietilborano en la forma de su aducto con THF (BEt₃·THF) a una disolución del complejo [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-tz)] (**21**), en THF, da lugar a la formación del nuevo compuesto [{Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)}(μ-1,2,3-tz){BEt₃}] (**26**) tras una hora de agitación (Esquema 2.11). La reacción que tiene lugar es la coordinación del complejo **21** al borano a través de uno de los átomos de nitrógeno sin sustituyentes del ligando 1,2,3-triazolato.



Esquema 2.11. Síntesis del compuesto **26**

El espectro de IR del compuesto **26** presenta dos bandas en la zona de los carbonilos, a 1947 y 1867 cm⁻¹ (en THF). Estas bandas aparecen a frecuencias muy similares a las encontradas tanto para complejo neutro **21**, con un ligando triazolato terminal, como a las de los complejos catiónicos triazolato puente con el fragmento {Mo(η³-metalilo)(CO)₂(bipy)} (**22** y **23**). Esto refleja, una vez más, que la donación electrónica del triazolato al fragmento de molibdeno no se ve significativamente afectada ni siquiera al coordinar un ácido de Lewis fuerte, como es el BEt₃, al otro átomo de nitrógeno no central (N3).

El compuesto **26** fue caracterizado mediante RMN en disolución. El espectro de ^1H -RMN de **26** es análogo al espectro obtenido para el complejo **21**, salvo por la presencia de un triplete (a 0.08 ppm) y un cuatriplete (a -0.15 ppm), que integran por 9 y 6 hidrógenos respectivamente y corresponden a los grupos etilo del trietilborano incorporado. En el espectro de ^{13}C -RMN se observa una señal a 10.2 ppm, que asignamos a los CH_3 de los grupos etilo, así como una señal ancha y de baja intensidad a 15.4 ppm, que pertenece a los CH_2 de los grupos etilo. Este ensanchamiento se debe al acoplamiento con el átomo de boro contiguo, que presenta dos isótopos activos en RMN (^{10}B y ^{11}B), ambos con $I > \frac{1}{2}$ y, por tanto, cuadrupolares.

La obtención de cristales del compuesto **26** hizo posible su caracterización en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 2.10 se muestra una representación gráfica del compuesto **26** y en la Tabla 2.4 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

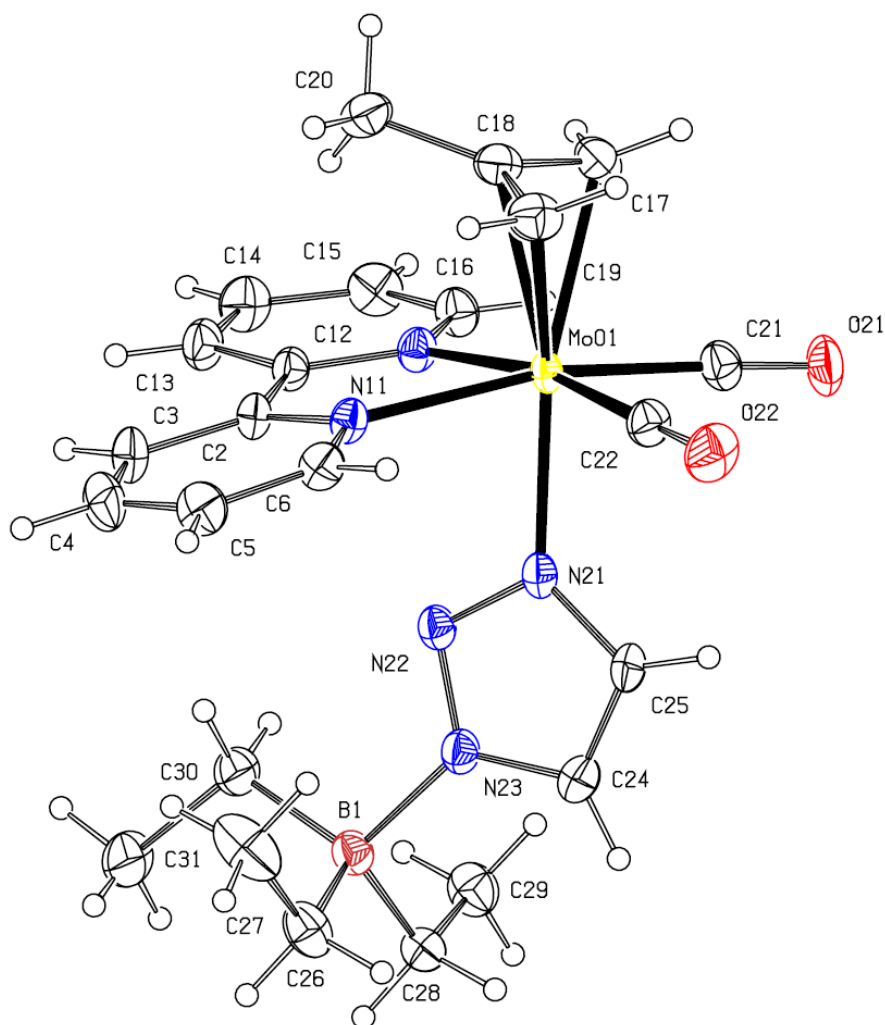


Figura 2.10. Estructura en estado sólido del compuesto **26**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(21)	1.974(4)	N(22)-N(23)	1.328(5)
Mo(1)-C(22)	1.960(4)	N(23)-C(24)	1.351(5)
Mo(1)-N(1)	2.229(3)	C(24)-C(25)	1.356(6)
Mo(1)-N(11)	2.236(3)	N(21)-C(25)	1.351(5)
Mo(1)-N(21)	2.204(3)	N(23)-B(1)	1.627(5)
N(21)-N(22)	1.335(4)		

Ángulos de enlace (°)			
N(21)-N(22)-N(23)	107.7(3)	C(25)-N(21)-N(22)	108.7(3)
N(22)-N(23)-C(24)	109.4(3)	N(22)-N(23)-B(1)	123.1(3)
N(23)-C(24)-C(25)	106.7(4)	C(24)-N(23)-B(1)	127.1(3)
C(24)-C(25)-N(21)	107.5(3)	N(23)-B(1)-C(26)	104.8(3)

Tabla 2.4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **26**

Como puede observarse en la Figura 2.10, el compuesto **26** consta de un ligando triazolato puente unido al fragmento de molibdeno y al grupo BEt₃ por los nitrógenos N21 y N23 del heterociclo, respectivamente. El molibdeno presenta una disposición pseudooctaédrica de sus ligandos, con los dos carbonilos y la bipyridina ocupando las posiciones ecuatoriales, mientras que el ligando η³-metalilo y el triazolato se encuentran en las posiciones axiales. La distancia de enlace Mo-N21 (2.204(3) Å) resulta indistinguible con la encontrada para el complejo **21** (2.203(3) Å), con un ligando triazolato terminal, lo cual es consistente con que su modo de coordinación (actuando como ligando terminal o puente entre dos fragmentos) no afecta significativamente a la naturaleza del enlace Mo-N.

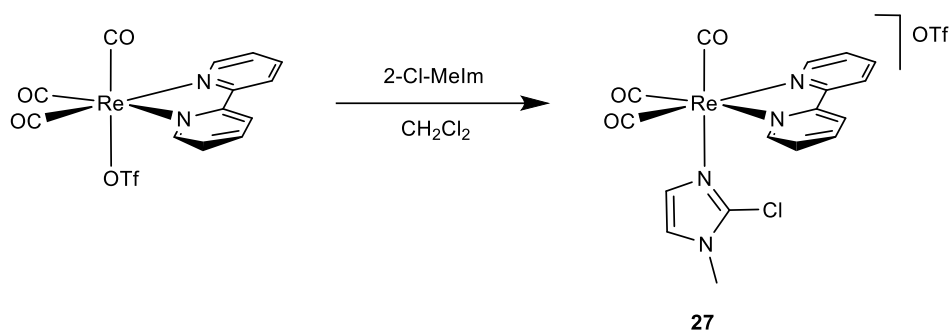
Debido a que el complejo [{Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)}(μ-1,2,3-tz){BEt₃}] (**26**) es neutro cabría esperar que la desprotonación de uno de los grupos CH del triazol resultase aún más difícil que en los complejos catiónicos **22-25**. No obstante, existe un precedente descrito por Siebert y colaboradores, en el que logran llevar a cabo la desprotonación de un 3-(trietilborano)-1,4,5-trimetilimidazol con BuLi.⁹¹ Desafortunadamente, los intentos

⁹¹ A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843.

de desprotonación del compuesto **26** empleando $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, BuLi y $^t\text{BuLi}$ resultaron infructuosos.

2.4. Empleo de 2-cloro-1-metilimidazol como ligando *N*-heterocíclico

Continuando con la idea de desprotonar una posición mesoiónica de un ligando *N*-heterocíclico coordinado a un fragmento organometálico, decidimos emplear el ligando 2-cloro-1-metilimidazol (2-Cl-MeIm). La adición de un ligero exceso de 2-cloro-1-metilimidazol a una disolución del complejo $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{bipy})]$ en diclorometano da lugar, al cabo de 24 horas, a la formación del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(2\text{-Cl-MeIm})]\text{OTf}$ (**27**) como único producto de reacción (Esquema 2.12). En el espectro de IR del compuesto **27** se observan dos bandas en la zona de los carbonilos, a 2035 y 1931 cm^{-1} . Estas frecuencias son ligeramente superiores a las encontradas para las bandas ν_{CO} del compuesto análogo con un ligando *N*-metilimidazol, $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-MeIm})]\text{OTf}$,³⁴ como consecuencia del menor carácter dador del ligando 2-cloro-1-metilimidazol.

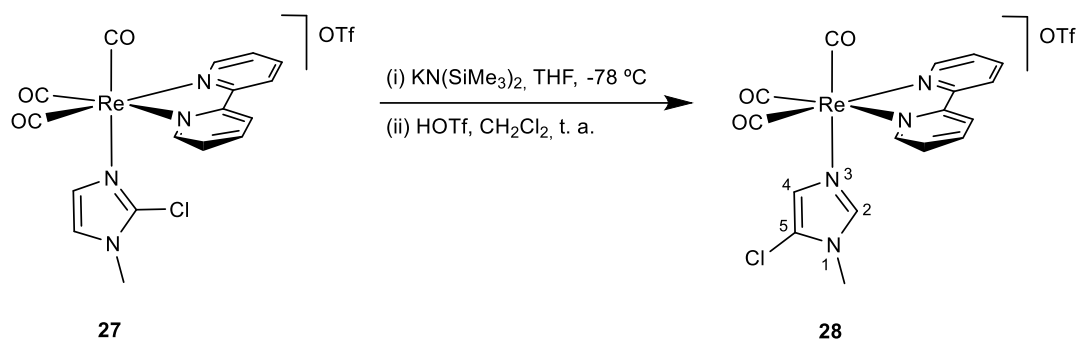


Esquema 2.12. Síntesis del compuesto **27**

El compuesto **27** fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear en disolución. En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **27** se observan cuatro señales para una bipy simétrica, debido a la presencia de un plano de simetría en la molécula. Además, a 6.92 y 6.18 ppm se encuentran las señales correspondientes a los dos grupos CH del ligando 2-Cl-MeIm, y a 3.56 ppm se observa la señal debida al grupo CH_3 del mismo ligando. El espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **27** es consistente con la geometría propuesta.

La reacción del compuesto **27** con un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF (a $-78\text{ }^\circ\text{C}$) dio lugar a la formación de un producto que no pudimos aislar debido a su

elevada reactividad, por lo que decidimos hacerlo reaccionar *in situ* con un ligero exceso de HOTf, formándose el compuesto **28** (Esquema 2.13).



Esquema 2.13. Síntesis del compuesto **28**

En el espectro de IR del compuesto **28** se observan tres bandas en la zona ν_{CO} , a 2037, 1936 y 1915 cm^{-1} , consistentes con la presencia de un fragmento *fac*-{Re(CO)₃} catiónico.

El espectro de ¹H-RMN del compuesto **28** resulta muy similar al descrito para el producto de partida **27**. Así, además de las señales correspondientes a una bipy simétrica, se observan las señales debidas a dos grupos CH del ligando imidazol, a 7.44 y 7.26 ppm. Cabe destacar que estas señales se encuentran significativamente más desapantalladas que las análogas para el ligando 2-cloro-1-metilimidazol del compuesto **27**, lo que podría deberse a la migración del cloro de la posición C2 a la posición C5 del imidazol (Esquema 2.13). Así, las señales correspondientes al grupo C4-H del imidazol (adyacente al grupo C5-Cl) y al grupo C2-H (situado entre los dos nitrógenos del anillo) aparecerían a campos más bajos que para el ligando 2-cloro-1-metilimidazol del compuesto **27** (a 6.92 y 6.18 ppm). Asimismo, se realizó un experimento 2D-HMBC que concuerda con la migración del cloro al carbono C5 del anillo, de manera que se observa una correlación entre los hidrógenos del grupo CH₃ del imidazol y los carbonos C5-Cl y C2-H.

Esta reactividad nos hizo descartar, por tanto, el empleo de este ligando para intentar desprotonar posiciones mesoiónicas de ligandos *N*-heterocíclicos.

Como hemos visto a lo largo de este Capítulo, se ha descrito la síntesis racional y relativamente sencilla de nuevos compuestos bimetálicos con un ligando 1,2,3-triazolato puente. Estos compuestos catiónicos son hetero- u homobimetálicos, y pueden considerarse por tanto como sales de triazolío dimetaladas. Aunque la forma más habitual de preparar complejos con ligandos 1,2,3-triazolato terminales es mediante reacciones de

cicloadición 1,3-dipolar entre complejos azida y alquinos, en nuestro caso hemos sintetizado los compuestos **21-26** a partir del triazol más sencillo (1,2,3-Htz), del que apenas se conocen complejos con metales de transición.

CAPÍTULO 3

Los carbenos derivados de triazoles (triazolilidenos) son una subclase de carbenos *N*-heterocíclicos que ha ido adquiriendo importancia en los últimos años, principalmente debido a sus aplicaciones en catálisis; como organocatalizadores^{44b-f} y coordinados a metales de transición.^{45b,92} Basándonos en los posibles isómeros del triazol, pueden distinguirse dos familias de triazolilidenos (Figura 3.1).

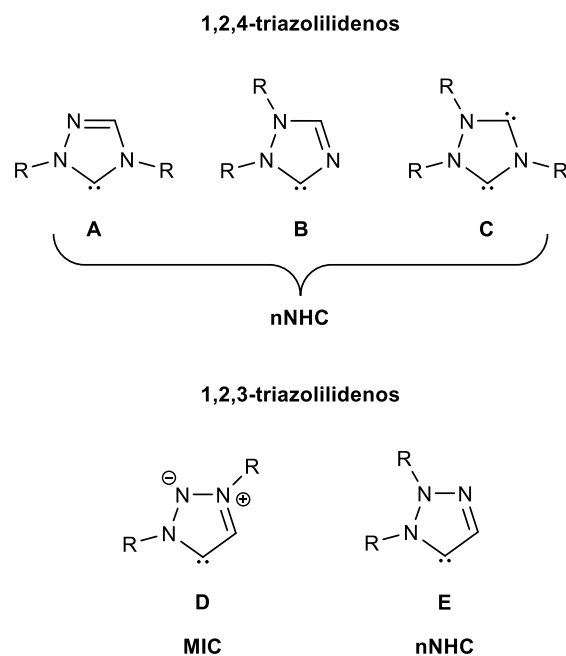
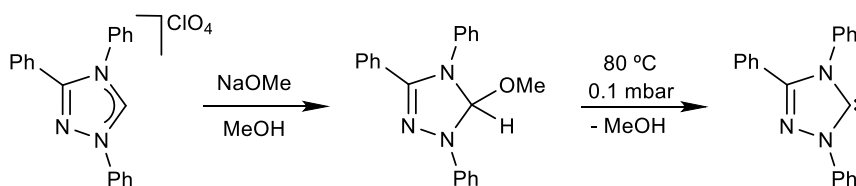


Figura 3.1. Carbenos *N*-heterocíclicos derivados de triazol de los que se conocen ejemplos

⁹² (a) G. Guisado-Barrios, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 3236. (b) K. O. Marichev, S. A. Patil, A. Bugarin, *Tetrahedron* **2018**, 2523. (c) K. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1145.

Los 1,2,4-triazolilidenos de tipo **A-C**, así como el 1,2,3-triazolilideno de tipo **E** son carbenos normales, mientras que el 1,2,3-triazolilideno de tipo **D** es mesoiónico, ya que no es posible representarlo mediante una estructura resonante que no tenga cargas formales (Figura 3.1).

El descubrimiento de los carbenos derivados del 1,2,4-triazol se atribuye a Enders y colaboradores en 1995 (Esquema 3.1),⁹³ aunque el grupo de investigación de Öfele ya había propuesto la existencia de este tipo de compuestos en 1976, si bien su caracterización se basó únicamente en espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear de protón.⁹⁴ Como se muestra en el Esquema 3.1, el perclorato de 1,3,4-trifenil-1,2,4-triazolio reacciona con metóxido de sodio en metanol. El producto resultante de la adición nucleofílica del grupo metoxi al carbono 5 del triazol descompone a 80 °C a vacío, de manera que se elimina metanol y se obtiene el carbeno 1,3,4-trifenil-1,2,4-triazol-5-ilideno.



Esquema 3.1. Síntesis del primer carbeno *N*-heterocíclico derivado del 1,2,4-triazol

Por su parte, las especies de tipo **C**, representadas en la Figura 3.1, poseen dos posiciones carbénicas normales. Los complejos metálicos con este tipo de ligandos se sintetizan a partir de la doble desprotonación y metalación de una sal de triazolio dicatiónica, pudiendo ser homo o heterobimetálicos (Esquema 3.2).⁹⁵ En 1997, Bertrand y colaboradores describieron un biscarbeno de plata polimérico⁹⁶ y, diez años más tarde, Peris y colaboradores sintetizaron por primera vez complejos 1,2,4-triazol-3,5-diilidenos discretos.⁹⁷ El principal interés de estos biscarbenos radica en que pueden ser heterobimetálicos, de manera que cada metal puede favorecer un proceso catalítico

⁹³ D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1021.

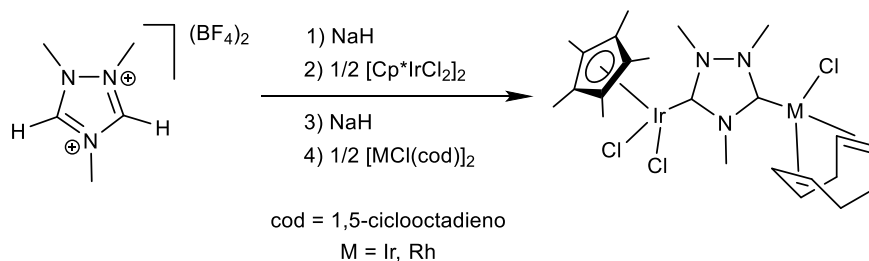
⁹⁴ K. Öfele, E. Roos, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1976**, *31*, 1070.

⁹⁵ (a) S. Guo, H. V. Huynh, *Organometallics* **2014**, *33*, 2004. (b) J. A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1723 y referencias allí citadas. (c) M. Viciano, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2007**, *26*, 6050.

⁹⁶ O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6668.

⁹⁷ E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3729.

mecanísticamente diferente. Así, presentan una gran actividad como catalizadores en reacciones tándem, ya que la eficiencia catalítica mejora cuando los dos fragmentos metálicos están coordinados a un solo ligando.^{95b}

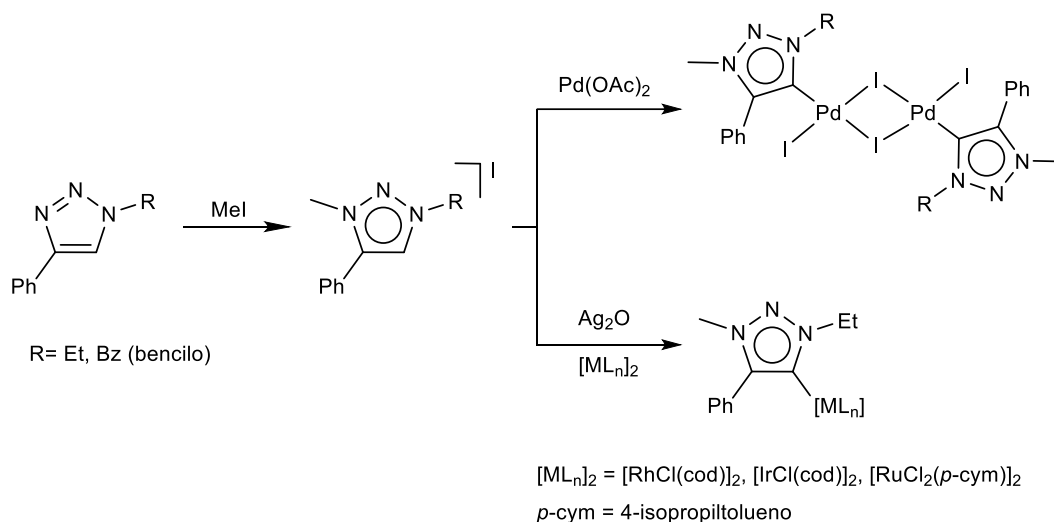


Esquema 3.2. Ejemplos de la síntesis de complejos bimetalicos con un ligando 1,2,4-triazol-3,5-diilideno⁹⁵

Los NHC derivados del 1,2,3-triazol constituyen otra familia de triazolilidenos. Como se ha comentado en el Capítulo 2, la cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y alquinos, catalizada por cobre⁷⁵ o rutenio,⁷⁶ da lugar a 1,2,3-triazoles 1,4- o 1,5-disustituídos, respectivamente. Mediante la alquilación y posterior metalación de dichos triazoles se obtienen complejos organometálicos con ligandos 1,2,3-triazolilideno de tipo **D** (Figura 3.1). Debido a su carácter mesoiónico, estos ligandos son fuertemente dadores, incluso más que los imidazol-2-ilidenos. Su versatilidad como ligandos y su accesibilidad, a través de la química *click*, ha provocado que el empleo de 1,2,3-triazolilidenos de tipo **D** coordinados a metales de transición haya aumentado enormemente en los últimos años,^{45b,92} debido principalmente a sus aplicaciones en catálisis.

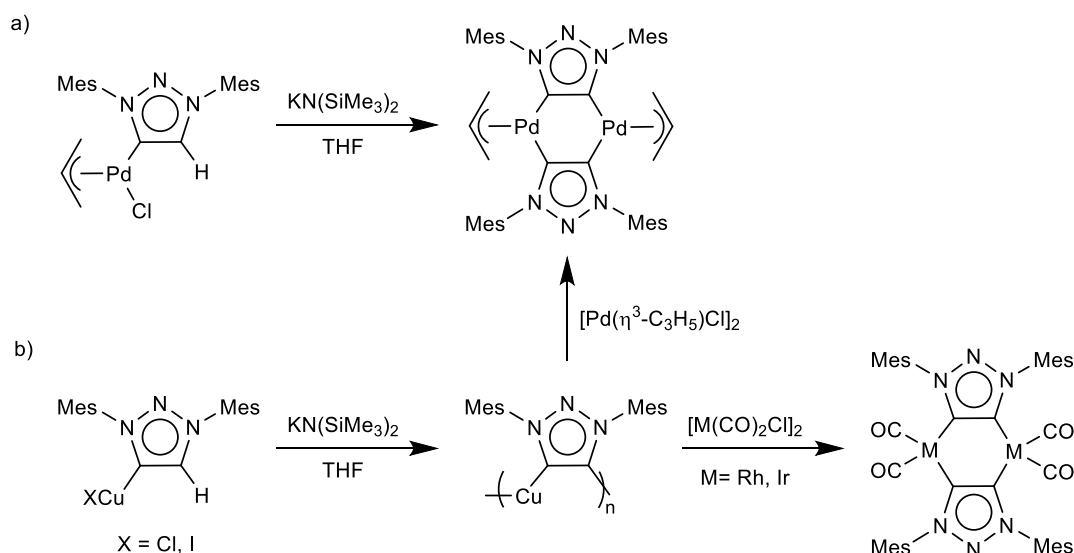
Los primeros ejemplos de complejos metálicos con ligandos 1,2,3-triazolilideno fueron descritos por Albrecht en 2008.⁹⁸ Dichos complejos se sintetizaron, a partir de sales de triazolio 1,3,4-trisustituídas, mediante dos estrategias diferentes: metalación directa o transmetalación de carbenos de plata generados *in situ* (Esquema 3.3).

⁹⁸ P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534.



Esquema 3.3. Rutas empleadas en la síntesis de los primeros complejos con ligandos 1,2,3-triazolilideno

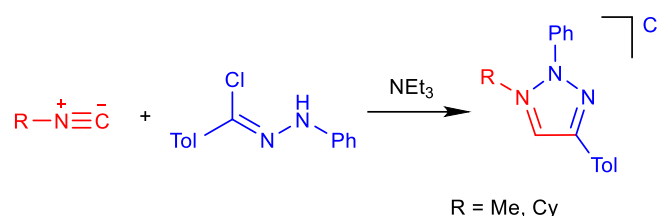
En 2012, Bertrand y colaboradores publicaron la síntesis de complejos bimetálicos con ligandos aniónicos 1,2,3-triazol-4,5-diilideno actuando como puente entre ambos fragmentos metálicos.⁹⁹ La desprotonación de un complejo de Pd(II) con un ligando 1,2,3-triazolilideno de tipo **D** da lugar a la formación de un dímero, como se muestra en el Esquema 3.4a. Asimismo, mediante la desprotonación de un 1,2,3-triazolilideno de Cu(I) se forma una especie polimérica, que puede emplearse como agente de transmetalación dando lugar a complejos bimetálicos discretos (Esquema 3.4b).



Esquema 3.4. Síntesis de complejos bimetálicos con ligandos aniónicos 1,2,3-triazol-4,5-diilideno

⁹⁹ X. Yan, J. Bouffard, G. Guisado-Barrios, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14627.

En comparación con la gran cantidad de complejos descritos con 1,2,3-triazolilidenos de tipo **D**, los ejemplos con ligandos 1,2,3-triazolilideno normales de tipo **E** (Figura 3.1.), son mucho más escasos. Estos últimos no son accesibles empleando las cicloadiciones CuAAC o RuAAC, ya que mediante dichas rutas sintéticas se obtienen 1,2,3-triazoles 1,4- o 1,5-disustituídos, respectivamente, cuya alquilación da lugar a sales de triazolío 1,3,4- o 1,3,5-trisustituídas. En su lugar, las sales precursoras empleadas en la síntesis de triazolilidenos de tipo **E** se preparan mediante la reacción entre isocianuros y cloruros de hidrazonoílo (Esquema 3.5). Así, se obtienen sales de triazolío 1,2,4-trisustituídas que se han empleado en la síntesis de complejos metálicos con ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno normales.¹⁰⁰



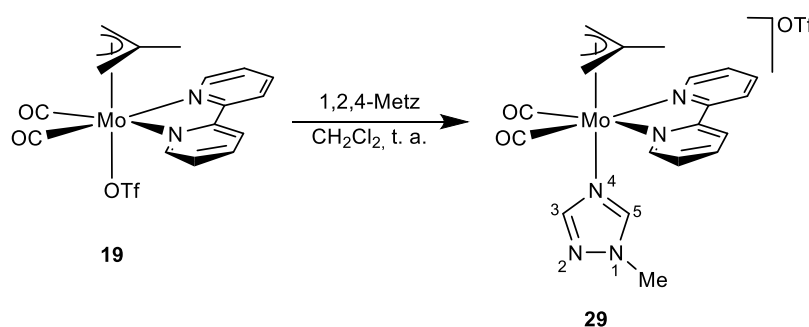
Esquema 3.5. Síntesis de sales de 1,2,3-triazolío 1,2,4-trisustituídas

En el Capítulo 2 de la presente Memoria se sintetizaron complejos homo y heterobimetálicos con un ligando 1,2,3-triazolato puente, que pueden considerarse como sales de triazolío dimetaladas. Se llevó a cabo la reacción de dichas especies con bases fuertes con la intención de generar un nuevo tipo de 1,2,3-triazolilidenos, pero en ningún caso se observó su desprotonación. Nos proponemos ahora, en el presente Capítulo, estudiar la desprotonación de sales de triazolío metaladas en un átomo de nitrógeno, empleando para ello los ligandos 1-metil-1,2,4-triazol (1,2,4-Metz) y 1-metil-1,2,3-triazol (1,2,3-Metz) coordinados a los fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})\}$ (N-N= bipy, phen).

¹⁰⁰ (a) L. Schaper, L. Graser, X. Wei, R. Zhong, K. Öfele, A. Pöthig, M. Cokoja, B. Bechlars, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6142. (b) L. Schaper, X. Wei, S. J. Hock, A. Pöthig, K. Öfele, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Organometallics* **2013**, 32, 3376. (c) L. Schaper, K. Öfele, R. Kadyrov, B. Bechlars, M. Drees, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3857.

3.1. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,4\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**29**) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes

La adición de un ligero exceso de 1-metil-1,2,4-triazol¹⁰¹ a una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**19**) en diclorometano da lugar, tras una hora de agitación, a la formación del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,4\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**29**), de manera que el triazol desplaza al triflato de la primera esfera de coordinación del molibdeno (Esquema 3.6). En el espectro de IR del compuesto **29** se observan dos bandas en la zona de los carbonilos, a 1954 y 1871 cm^{-1} , que pertenecen al fragmento *cis*- $\{\text{Mo}(\text{CO})_2\}$. El compuesto **29** se obtiene en buen rendimiento (87%) como único producto de la reacción y fue caracterizado espectroscópicamente en disolución mediante resonancia magnética nuclear, así como en estado sólido mediante análisis elemental (C, H, N).



Esquema 3.6. Síntesis del compuesto **29**, en el que se muestra el esquema de numeración del ligando 1,2,4-Metz

En los complejos metálicos con 1-metil-1,2,4-triazol descritos en la bibliografía dicho ligando se coordina al centro metálico a través del nitrógeno N4.¹⁰² En nuestro caso, se llevaron a cabo experimentos NOE selectivos que nos permiten proponer que, en el compuesto **29**, la coordinación del ligando 1,2,4-Metz también tiene lugar a través del nitrógeno N4, como se muestra en el Esquema 3.6.

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto **29** indican la existencia de un plano de simetría en la molécula. Así, en la zona aromática del espectro de ^1H -RMN

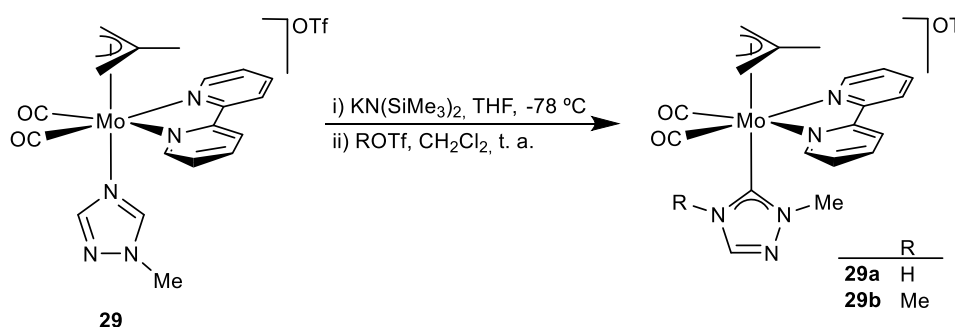
¹⁰¹ El ligando 1-metil-1,2,4-triazol se preparó a partir de una ruta sintética ya descrita en la bibliografía, ver: Y. R. Mirzaei, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9340.

¹⁰² Existen algunos ejemplos en los que el ligando 1,2,4-Metz se coordina a través de los nitrógenos N2 y N4, dando lugar a polímeros mono o bidimensionales de Ag(I) y Hg(II), ver: (a) H. Dong, Y. Yang, F. Zhao, W. Ji, B. Liu, H. Hu, Y. Wang, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *44*, 107. (b) D. A. Megger, J. Kösters, A. Hepp, J. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4859.

se observan cuatro señales que integran por dos hidrógenos cada una de ellas (a 8.84, 8.51, 8.21 y 7.67 ppm) y que pertenecen a una bipyridina simétrica, así como dos señales para los dos grupos CH del ligando 1,2,4-Metz, a 7.89 y 7.64 ppm. En la zona de hidrógenos alifáticos se encuentra un singulete, a 3.78 ppm, que corresponde al grupo CH₃ del triazol, además de tres señales que pertenecen a un sistema metalilo simétrico. El espectro de ¹³C-RMN del compuesto **29** es coherente con la simetría mencionada, de manera que, por ejemplo, se observa una única señal para los dos ligandos CO (a 225.0 ppm), así como para los carbonos C1 y C3 del ligando metalilo (a 57.1 ppm). Se observan además las señales correspondientes al ligando triazol; a 151.9 y 144.5 ppm para los dos grupos CH, y a 38.0 ppm la señal correspondiente al grupo metilo.

– *Reactividad del compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,4-Metz)]OTf (**29**) frente a una base fuerte y posteriormente frente a un electrófilo*

Tras la adición de un ligero exceso de la base KN(SiMe₃)₂ a una disolución de [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,4-Metz)]OTf (**29**) en THF a baja temperatura, se observa, en el espectro de IR, una disminución de la frecuencia de las bandas ν_{CO} , que pasan de 1952, 1872 cm⁻¹ a 1929, 1846 cm⁻¹. Esto permite suponer que se ha producido la desprotonación de un grupo CH del ligando 1,2,4-Metz, dando lugar a la formación de un compuesto neutro. El producto de esta reacción no se pudo aislar debido a su baja estabilidad, por lo que decidimos hacerlo reaccionar *in situ* con un electrófilo para intentar obtener un producto estable. Así, la adición de un ligero exceso de HOTf al crudo de reacción en CH₂Cl₂ origina instantáneamente una variación de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR hacia frecuencias más altas (1955 y 1872 cm⁻¹) como es de esperar al interactuar con un sustrato electrofílico. El nuevo compuesto catiónico, **29a**, fue aislado como un sólido de color rojo y caracterizado espectroscópicamente en disolución.



Esquema 3.7. Reactividad del compuesto **29** frente a KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de un electrófilo

En el espectro de ^1H -RMN en CD_2Cl_2 de la especie **29a** se observan, en la zona aromática, cuatro señales que corresponden a una bipy simétrica, así como una única señal para un grupo CH del ligando 1,2,4-triazol, lo que permite proponer que en la reacción de **29** con la base se ha producido la desprotonación de un grupo CH del ligando 1,2,4-Metz. Además, la presencia de una señal ancha y de poca intensidad, a 11.64 ppm, que podría pertenecer a un grupo NH, sugiere que el ligando 1,2,4-Metz desprotonado ha cambiado su modo de coordinación de *N*- a *C*- y la adición de HOTf da lugar a la protonación de uno de los nitrógenos sin sustituyentes.

El espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **29a** permite confirmar la formación de un carbeno NHC, observándose una señal a 188.4 ppm que asignamos al átomo de carbono carbénico. Este desplazamiento químico es similar al encontrado para otros complejos de Mo(II) con ligandos NHC, tanto derivados de 1,2,4-triazol¹⁰³ como de otros azoles.^{55,58,66,100a}

Como ya comentamos en el Capítulo 1, los carbenos NH-NHC resultan de especial interés debido principalmente a sus aplicaciones en catálisis, siendo mucho menos frecuentes que los NHC con dos sustituyentes alquilo o arilo en los átomos de nitrógeno del heterociclo.^{37a,37c} Concretamente, los ejemplos de complejos NH-NHC derivados de triazoles, como el compuesto **29a**, son muy escasos y su síntesis es completamente diferente, tiene lugar mediante una cicloadición [3+2] de un iluro de un complejo nitrilo y una sal de arildiazonio.¹⁰⁴

Por otra parte, la especie neutra originada tras la reacción de desprotonación del compuesto **29** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ se hizo reaccionar con triflato de metilo, obteniéndose el compuesto **29b** (Esquema 3.7). Los datos espectroscópicos del compuesto **29b** son muy similares a los encontrados para el compuesto **29a**, con la salvedad de que en este caso se produce la metilación de uno de los nitrógenos sin sustituyentes del ligando 1-metil-1,2,4-triazolilo. Así, en el espectro de ^1H -RMN del compuesto **29b**, además de las señales correspondientes a una bipy y a un ligando metalilo simétricos, se observa una señal que pertenece al grupo CH del ligando NHC (a 7.99 ppm), así como dos singuletes que integran por tres hidrógenos cada uno y que corresponden a los dos grupos CH_3 del mismo ligando (a 3.66 y 3.47 ppm). En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **29b** se observa,

¹⁰³ En el único ejemplo conocido, el NHC derivado de 1,2,4-triazol forma parte de un ligando bidentado quelato, siendo un tiolato el otro grupo funcional que se coordina al metal, ver: S. C. Holm, F. Rominger, B. F. Straub, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 719, 54.

¹⁰⁴ U. Eckert, C. Robl, W. P. Fehlhammer, *Organometallics* **1993**, 12, 3241.

como señal más característica, un singulete a 190.3 ppm que corresponde al carbono unido directamente al átomo de molibdeno, y que confirma la formación de un ligando NHC. El desplazamiento químico de esta señal resulta muy similar al observado para el compuesto **29a** (a 188.4 ppm). En el espectro de ^{13}C -RMN también se encuentra una única señal, debido a la simetría de la molécula, para los dos ligandos carbonilo (a 225.2 ppm), así como las señales correspondientes a ligandos bipy y η^3 -metalilo simétricos.

El compuesto **29b** fue caracterizado en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.2 se muestra una representación gráfica del catión y los parámetros estructurales más significativos se encuentran recogidos en la Tabla 3.1.

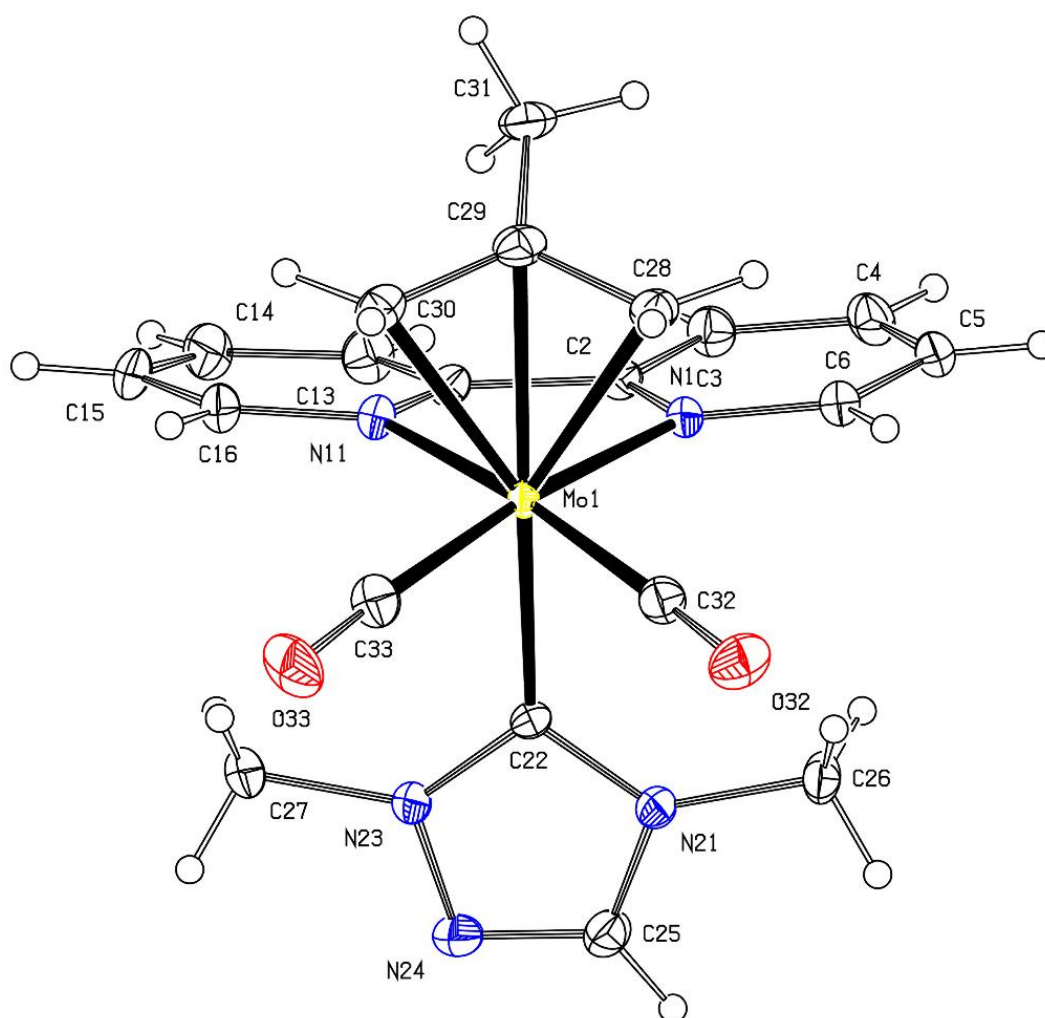


Figura 3.2. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **29b**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(22)	2.262(4)	C(22)-N(23)	1.351(5)
Mo(1)-C(32)	1.969(4)	N(23)-N(24)	1.380(5)
Mo(1)-C(33)	1.955(5)	N(24)-C(25)	1.290(6)
Mo(1)-N(1)	2.237(3)	C(25)-N(21)	1.358(5)
Mo(1)-N(11)	2.249(3)	N(21)-C(22)	1.366(5)

Ángulos de enlace (°)			
O(32)-C(32)-Mo(1)	177.8(4)	N(21)-C(22)-N(23)	101.9(3)
O(33)-C(33)-Mo(1)	177.0(4)	C(22)-N(23)-N(24)	113.6(3)
C(22)-Mo(1)-N(1)	82.0(1)	N(23)-N(24)-C(25)	103.6(3)
C(22)-Mo(1)-N(11)	82.4(1)	N(24)-C(25)-N(21)	111.3(4)
C(32)-Mo(1)-C(22)	87.9(2)	C(25)-N(21)-C(22)	109.6(3)
C(33)-Mo(1)-C(22)	88.0(2)		

Tabla 3.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **29b**

Como se observa en la Figura 3.2, la estructura en estado sólido del compuesto **29b** indica una geometría pseudooctaédrica alrededor del átomo de molibdeno. El ligando bipyridina se encuentra en el mismo plano que los dos carbonilos, constituyendo el plano ecuatorial de la molécula. En las posiciones axiales se encuentran los ligandos η^3 -metalilo y 1,2,4-triazol-5-ilideno.

Hasta donde nosotros sabemos, no hay precedentes bibliográficos de complejos de Mo(II) con un ligando 1,2,4-triazolilideno caracterizados mediante difracción de rayos X de monocristal. La distancia de enlace entre el molibdeno y el átomo de carbono carbénico (Mo1-C22) del compuesto **29b** es de 2.262(4) Å, siendo ligeramente mayor que la correspondiente a un complejo de Mo(II) con un ligando 1,2,3-triazolilideno normal (2.221(4) Å).^{100a} No obstante, la distancia Mo-C(carbeno) encontrada para el compuesto **29b** está en el intervalo habitual para complejos NHC de Mo(II) [d(Mo-C): 2.143(2) – 2.285(9) Å],⁶⁶ en el que las distancias más cortas corresponden a ligandos NHC que forman parte de un quelato.

Basándonos en la estructura de rayos X de monocristal del compuesto **29b** y en el conjunto de datos espectroscópicos obtenidos en disolución para los compuestos **29a** y **29b** puede proponerse que, tras la reacción del compuesto **29** con una base fuerte, se

produce la desprotonación del grupo C5-H del ligando 1,2,4-triazol, que pasa a estar coordinado al átomo de molibdeno por dicho átomo de carbono y no por el nitrógeno. Esto estaría en concordancia con los estudios teóricos publicados por Ramsden y Oziminski sobre la facilidad relativa de formación de distintos NHCs por desprotonación de los precursores correspondientes,¹⁰⁵ encontrando que la posición C5-H de una sal de 1,4-dimetil-1,2,4-triazolio es más susceptible de ser desprotonada que la posición C3-H, que daría lugar a un carbeno de tipo mesoiónico. De hecho, todos los ejemplos descritos en la bibliografía de complejos con ligandos NHC derivados del 1,2,4-triazol son de tipo normal. Posteriormente, el derivado neutro 1,2,4-triazol-5-ilo reacciona con HOTf o MeOTf, provocando la protonación o metilación, respectivamente, del átomo de nitrógeno N4 del heterociclo, obteniéndose los complejos catiónicos **29a** y **29b** con ligandos 1,2,4-triazol-5-ilideno.

Nos pareció interesante comparar el carácter dador de los ligandos 1,2,4-triazol-5-ilideno de los compuestos **29a** y **29b** respecto a otros ligandos NHC, a partir del análisis de las frecuencias de las bandas ν_{CO} de los compuestos en los espectros de IR.¹⁰⁶ Como se muestra en la Figura 3.3, las bandas de los carbonilos de las especies **29a** y **29b** aparecen a frecuencias más altas que para los compuestos análogos con ligandos imidazol-2-ilideno, descritos previamente por nuestro grupo de investigación.⁵⁵ Esto refleja que los ligandos 1,2,4-triazol-5-ilideno son menos dadores que los imidazol-2-ilidenos, lo que está en concordancia con los estudios teóricos y experimentales sobre las características electrónicas de distintos ligandos NHC.¹⁰⁶ En los valores recogidos en la Figura 3.3 también se ve reflejado el mayor carácter dador de los ligandos NHC que tienen dos grupos metilo como sustituyentes respecto a aquellos con un grupo metilo y un átomo de hidrógeno, tanto para los carbenos derivados del 1,2,4-triazol como del imidazol.

¹⁰⁵ C. A. Ramsden, W. P. Oziminski, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 10295.

¹⁰⁶ La estimación de la mayor o menor capacidad dadora de ligandos NHC de diversa naturaleza a partir de la frecuencia ν_{CO} en los espectros de IR de sus complejos metálicos ha sido ampliamente empleada, ver ref. 37b y referencias allí citadas.

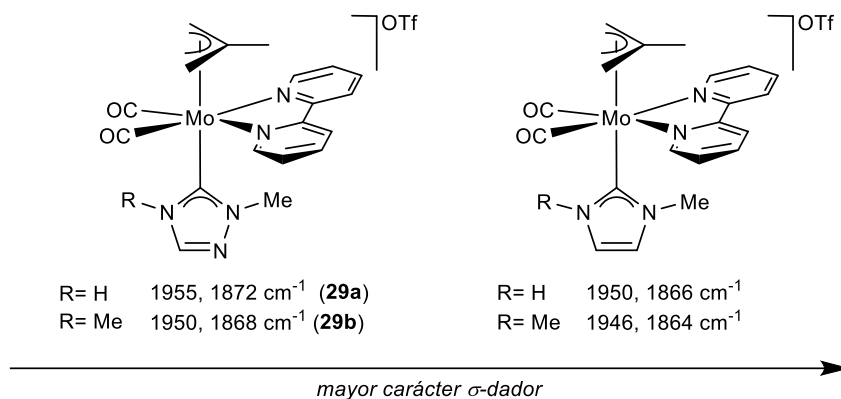


Figura 3.3. Comparación del carácter σ -dador de varios ligandos NHC a partir de las frecuencias de las bandas ν_{CO} de los complejos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(\text{NHC})]\text{OTf}$ en CH_2Cl_2

3.2. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**, **33**) y estudio de su reactividad frente a bases fuertes¹⁰⁷

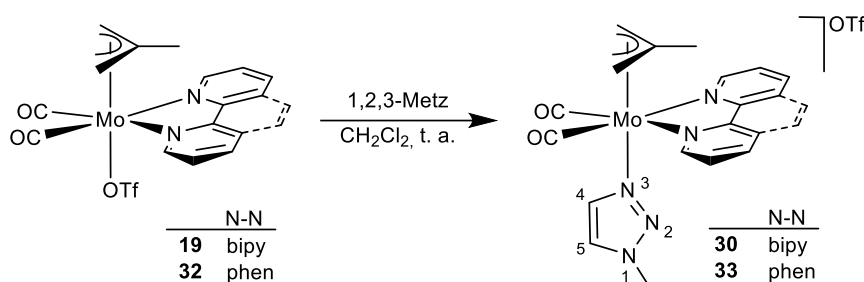
Una vez estudiada la reactividad frente a bases fuertes del fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ con un 1,2,4-triazol coordinado, decidimos extender el estudio al ligando 1-metil-1,2,3-triazol. En este caso, el heterociclo no tiene grupos C-H flanqueados por dos átomos de nitrógeno, lo que impide la formación de ligandos NHC normales. Con la elección del 1-metil-1,2,3-triazol pretendemos, por tanto, desprotonar una posición mesoiónica de dicho ligando y estudiar la evolución de los productos resultantes.

Los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) y $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**33**) se preparan siguiendo la misma ruta sintética descrita en el apartado anterior para el compuesto análogo **29**, con 1,2,4-Metz. Para ello, se añade un ligero exceso de 1-metil-1,2,3-triazol¹⁰⁸ a una disolución, en diclorometano, de $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**19**) o $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})]$ (**32**). Tras una hora de agitación a temperatura ambiente, los compuestos **30** y **33** se obtienen en buen rendimiento (Esquema 3.8). En el espectro de IR de ambas especies se observan dos bandas ν_{CO} , correspondientes al fragmento *cis*-dicarbonílico (a 1955, 1872 cm⁻¹ para **30** y a 1957, 1874 cm⁻¹ para **33**). Los compuestos **30** y **33** fueron caracterizados

¹⁰⁷ S. Fombona, J. Pérez, J. Díaz, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17870.

¹⁰⁸ El ligando 1-metil-1,2,3-triazol se preparó modificando un método previamente descrito en la bibliografía, utilizando $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ como base, en lugar de NaOMe, ver: S. K. Bagal, P. J. Bungay, S. M. Denton, K. R. Gibson, M. S. Glossop, T. L. Hay, M. I. Kemp, C. A. L. Lane, M. L. Lewis, G. N. Maw, W. A. Million, C. E. Payne, C. Poinard, D. J. Rawson, B. L. Stammen, E. B. Stevens, L. R. Thompson, *ACS Med. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 650.

espectroscópicamente mediante RMN en disolución y mediante análisis elemental de C, H y N.



Esquema 3.8. Síntesis de los compuestos **30** y **33**, mostrando el esquema de numeración del ligando 1,2,3-Metz

El espectro de ^1H -RMN en CH_2Cl_2 del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) muestra un patrón de señales característico para una bipyridina simétrica, con cuatro señales que integran por 2 hidrógenos cada una, así como dos señales, de un hidrógeno cada una, para los grupos CH del triazol. En la parte alifática del espectro se observa, a 3.79 ppm, la señal que corresponde al grupo CH_3 del triazol, así como las señales correspondientes a un ligando η^3 -metalilo simétrico. El espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **30** también concuerda con la estructura propuesta en el Esquema 3.8, encontrándose por ejemplo una única señal para los dos carbonilos, a 225.2 ppm, debido a la simetría de la molécula. Los espectros de RMN registrados para el compuesto **33** son análogos a los que acabamos de describir (ver Parte Experimental).

El ligando 1,2,3-Metz podría coordinarse al centro metálico a través de dos átomos dadores distintos, N3 y N2. Sin embargo, la coordinación a través del nitrógeno N3 está más favorecida pues presenta un mayor carácter básico.^{77a,77b} No obstante, para comprobar el modo de coordinación del 1-metil-1,2,3-triazol en los compuestos **30** y **33**, se llevaron a cabo experimentos 2D-NOESY de dichos compuestos, así como un análisis NBO del ligando libre.

En el espectro 2D-NOESY registrado para el compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) se aprecia una correlación entre la señal a 8.84 ppm (que corresponde a los hidrógenos 6 y 6' de la bipyridina) y la señal a 7.76 ppm, que pertenece a un grupo CH del triazol (Figura 3.4). También se observa una correlación en el compuesto análogo con fenantrolina, **33**, entre los hidrógenos 2 y 9 de la fenantrolina y un grupo CH del triazol. Dichas correlaciones indican que el ligando 1,2,3-Metz se

coordina a través del nitrógeno N3, ya que, si se coordinase a través del nitrógeno N2, estos hidrógenos estarían demasiado alejados espacialmente para correlacionarse en un experimento 2D-NOESY, como se muestra en la Figura 3.4b.

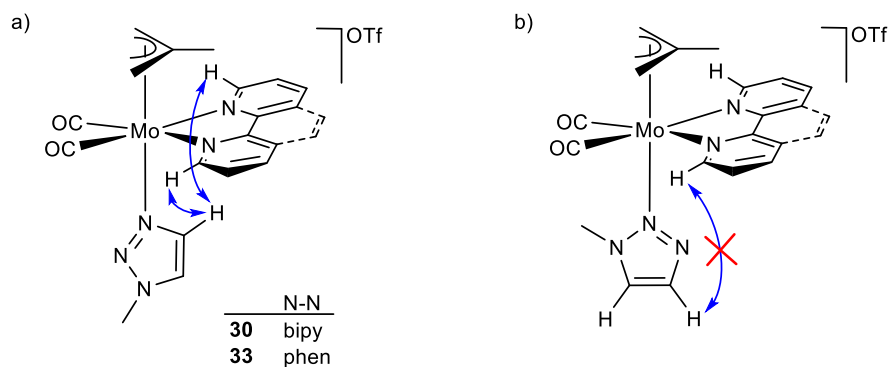


Figura 3.4. (a) correlaciones más significativas observadas en los espectros 2D-NOESY para los compuestos **30** y **33**, (b) representación de los posibles isómeros de **30** y **33** con el ligando 1,2,3-Metz coordinado a través de N2

Por su parte, el análisis NBO del 1-metil-1,2,3-triazol también permite proponer que la coordinación tenga lugar a través del nitrógeno N3, pues presenta una carga significativamente mayor ($-0.27 e$) que la correspondiente al nitrógeno N2 ($-0.07 e$), como se muestra en la Figura 3.5.

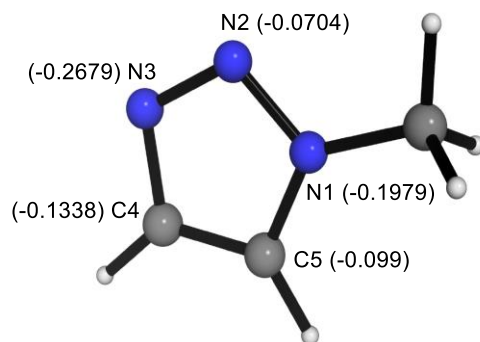


Figura 3.5. Estructura optimizada del 1-metil-1,2,3-triazol mostrando las cargas NBO (en e) de todos los átomos del anillo

El compuesto **30** fue caracterizado en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.6 se muestra una representación gráfica de la estructura

del catión presente en el compuesto **30**, y en la Tabla 3.2 se recogen las distancias y ángulos más significativos.

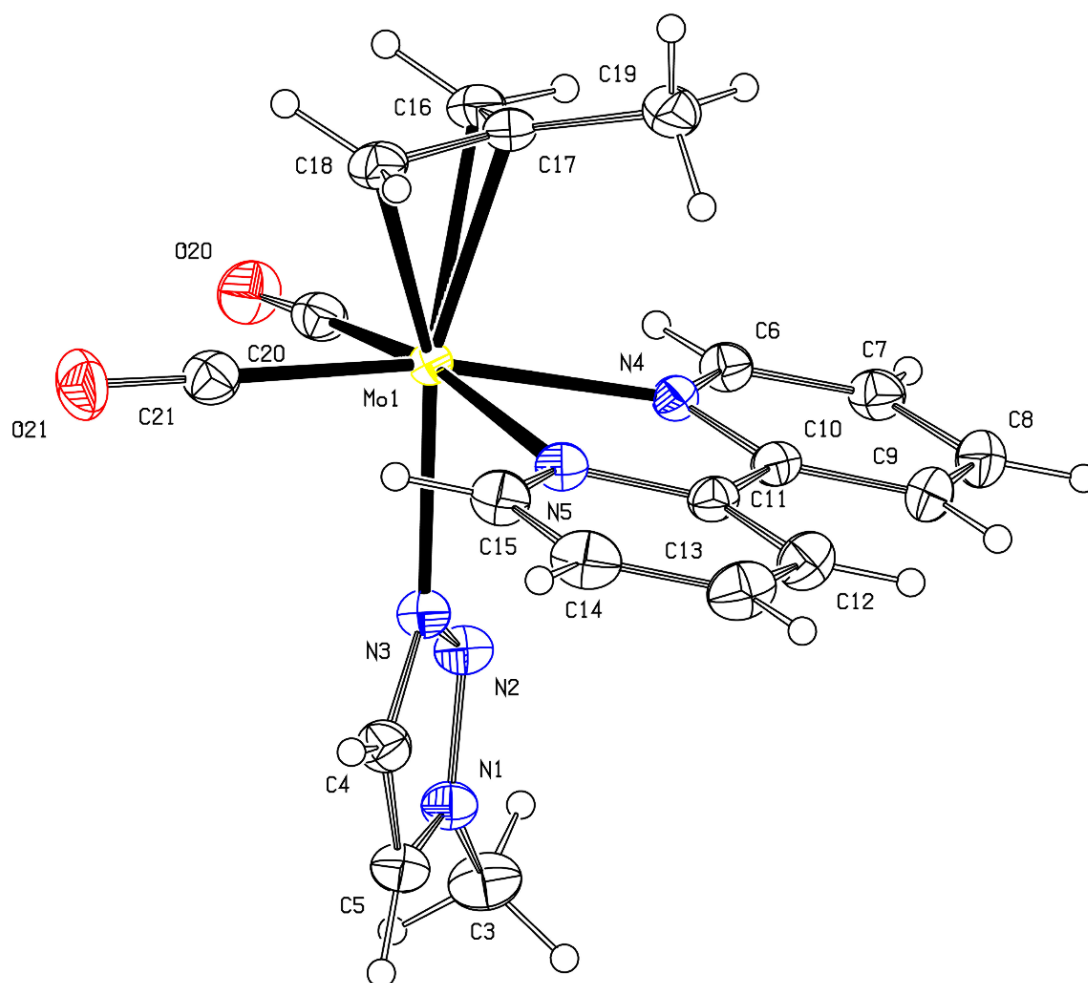


Figura 3.6. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **30**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-N(3)	2.231(5)	N(3)-C(4)	1.363(8)
Mo(1)-C(20)	1.971(1)	C(4)-C(5)	1.362(9)
Mo(1)-C(21)	1.972(7)	C(5)-N(1)	1.337(8)
Mo(1)-N(4)	2.232(5)	N(1)-N(2)	1.341(7)
Mo(1)-N(5)	2.235(5)	N(2)-N(3)	1.315(7)

Ángulos de enlace (°)			
O(20)-C(20)-Mo(1)	177.3(6)	N(1)-N(2)-N(3)	106.4(5)
O(21)-C(21)-Mo(1)	177.8(6)	N(2)-N(3)-C(4)	109.4(5)
N(3)-Mo(1)-N(4)	79.1(2)	N(3)-C(4)-C(5)	107.5(6)
N(3)-Mo(1)-N(5)	80.8(2)	C(4)-C(5)-N(1)	105.4(6)
N(3)-Mo(1)-C(20)	87.3(2)	C(5)-N(1)-N(2)	111.2(5)
N(3)-Mo(1)-C(21)	89.7(2)		

Tabla 3.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **30**

La estructura en estado sólido del catión presente en **30** coincide con la propuesta a partir de los datos espectroscópicos en disolución. Así, en la Figura 3.6 se observa que el molibdeno presenta un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, con los dos carbonilos y la bipyridina ocupando las posiciones ecuatoriales. El ligando 1-metil-1,2,3-triazol se encuentra en disposición *trans* respecto al ligando metalilo, coordinándose a través del nitrógeno N3, tal y como habían indicado los experimentos 2D-NOESY de RMN y los cálculos NBO. La distancia Mo1-N3, de 2.231(5) Å, es similar a la encontrada en otros complejos catiónicos derivados del fragmento {Mo(η^3 -alilo)(CO)₂} con ligandos *N*-heterocíclicos descritos en la bibliografía.^{55,57a,109}

– *Reactividad de los compuestos [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(N-N)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**, **33**) frente a una base fuerte*

El compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) reacciona, disuelto en THF y a -78 °C, con un ligero exceso de la base KN(SiMe₃)₂ de manera prácticamente instantánea, observándose una disminución en la frecuencia de las bandas ν_{CO} , que pasan de 1956, 1877 cm⁻¹ a 1933, 1846 cm⁻¹. Esto permite suponer que se ha producido la desprotonación de un grupo CH del ligando 1,2,3-Metz, dando lugar a la formación de un compuesto neutro (**31**).

En el espectro de ¹H-RMN del compuesto **31** (Figura 3.7) se observa una señal para cada uno de los hidrógenos de la bipyridina, indicando notoriamente la pérdida de la simetría de la molécula respecto al compuesto de partida **30**. Asimismo, cinco señales pertenecientes a la bipy aparecen muy apantalladas (a 5.85, 5.77, 5.46, 5.20 y 4.54 ppm),

¹⁰⁹ J. Pérez, D. Morales, S. Nieto, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, *Dalton Trans.* **2005**, 884.

lo que supone una clara evidencia de que ha tenido lugar una desaromatización de la misma. Para el ligando 1,2,3-Metz solamente se observan dos señales; una de ellas correspondiente a un grupo CH (a 7.58 ppm) y la otra pertenece al grupo CH₃ (a 4.10 ppm), lo cual confirma que se ha producido la desprotonación de dicho ligando. Además, se encuentra una señal para cada uno de los hidrógenos *syn* y *anti* del ligando η^3 -metalilo, como consecuencia de la falta de simetría en la molécula, y una señal para el grupo CH₃ de este ligando.

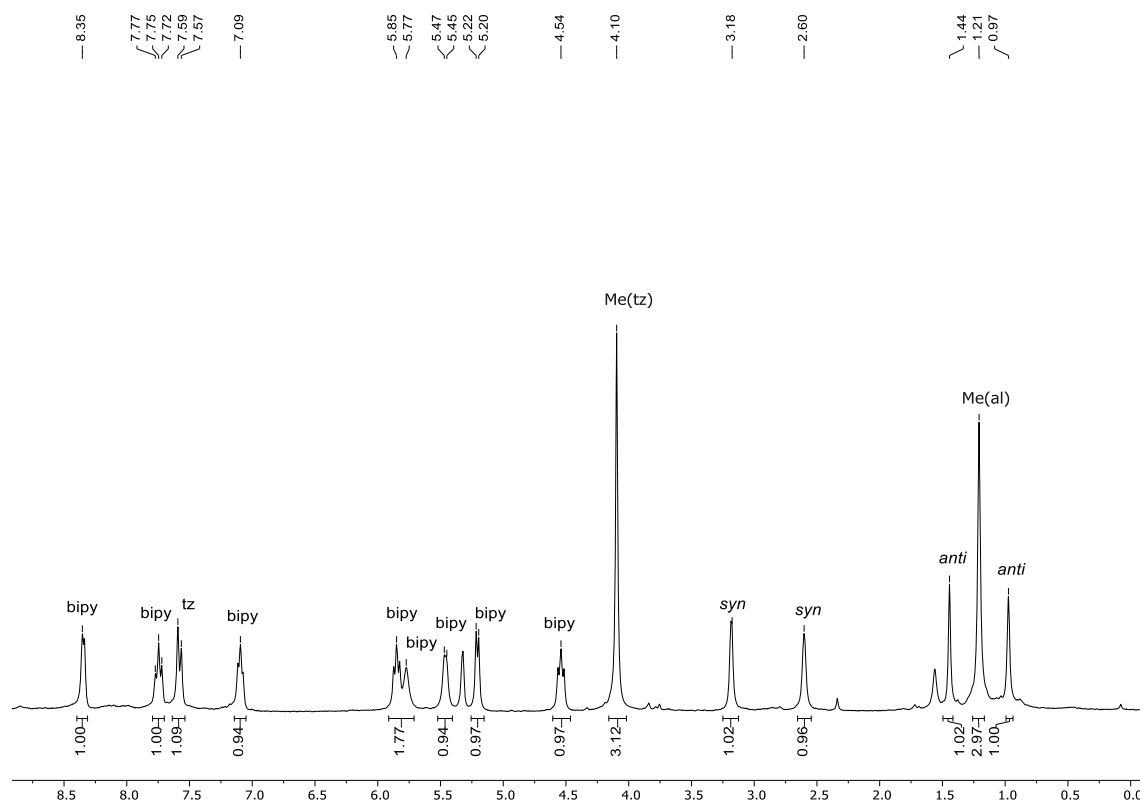


Figura 3.7. Espectro de ¹H-RMN del compuesto **31** en CD₂Cl₂

En el espectro de ¹³C-RMN del compuesto **31** se observa igualmente la asimetría de la molécula, de manera que se encuentra una señal para cada uno de los carbonos de la bipyridina, del 1,2,3-triazol y del sistema η^3 -metalilo. Además, algunas señales de la bipyridina aparecen a campos muy altos (100.9, 95.6 y 57.2 ppm), lo que es consistente con la desaromatización de dicho ligando.

La obtención de cristales del compuesto **31** fue posible mediante la difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en tolueno a -20 °C. Uno de estos cristales fue empleado para caracterizar el compuesto **31** en estado sólido mediante

difracción de rayos X de monocristal. La estructura del compuesto se muestra en la Figura 3.8 y las distancias y ángulos más significativos se recogen en la Tabla 3.3.

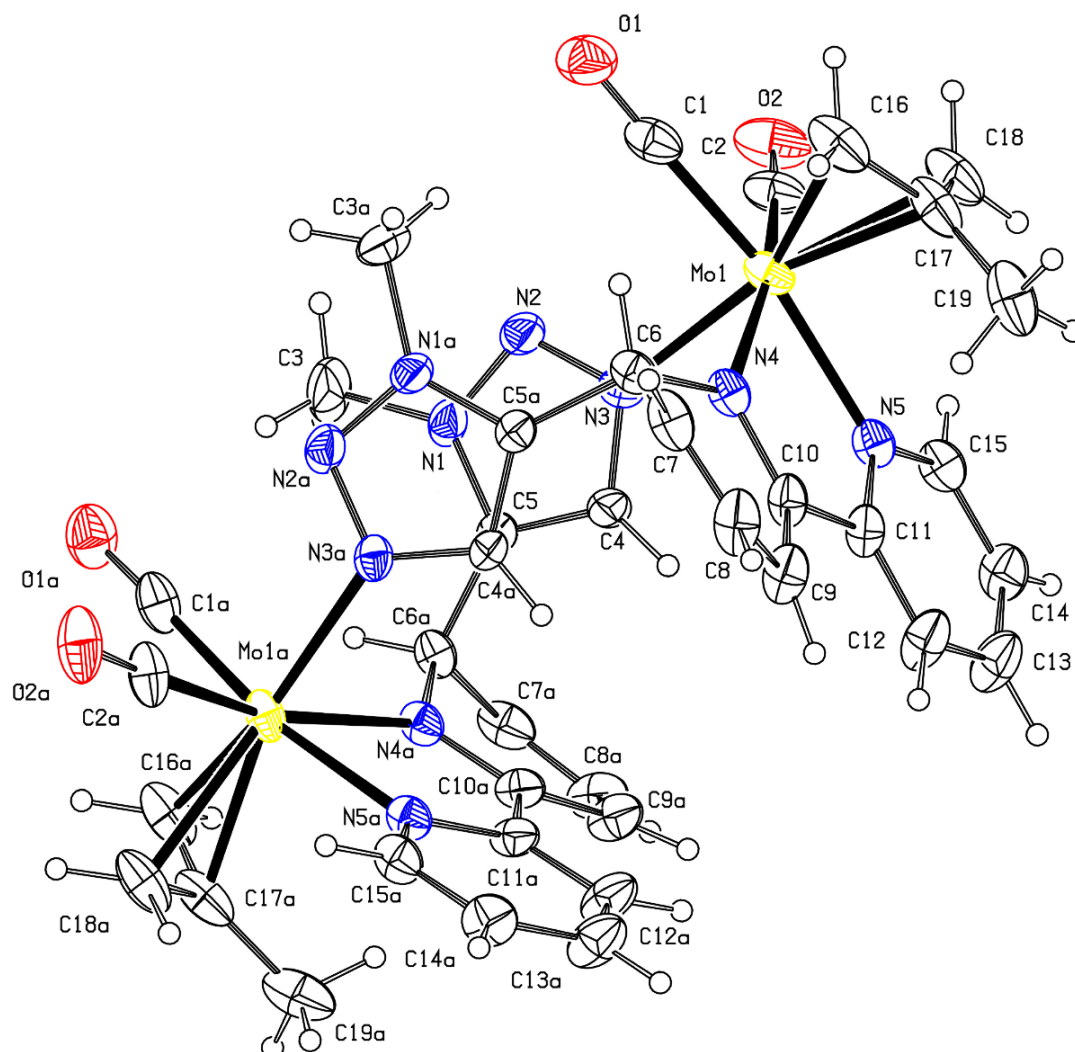


Figura 3.8. Estructura en estado sólido del compuesto **31**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(1)	1.954(4)	C(9)-C(10)	1.377(4)
Mo(1)-C(2)	1.979(3)	C(10)-N(4)	1.352(4)
Mo(1)-N(3)	2.256(2)	N(3)-N(2)	1.314(3)
Mo(1)-N(4)	2.170(2)	N(2)-N(1)	1.335(4)
Mo(1)-N(5)	2.227(3)	N(1)-C(5)	1.340(4)
N(4)-C(6)	1.473(4)	C(5)-C(4)	1.360(4)
C(6)-C(7)	1.510(4)	C(4)-N(3)	1.341(4)
C(7)-C(8)	1.337(5)	C(5)-C(6a)	1.520(4)
C(8)-C(9)	1.428(5)		

Ángulos de enlace (°)			
Mo(1)-C(1)-O(1)	177.8(3)	C(5a)-C(6)-C(7)	110.7(2)
Mo(1)-C(2)-O(2)	176.5(4)	C(6)-C(7)-C(8)	118.2(3)
N(5)-Mo(1)-N(4)	73.73(9)	C(8)-C(9)-C(10)	117.0(3)
N(5)-Mo(1)-N(3)	80.41(9)	C(9)-C(10)-N(4)	123.8(3)
N(4)-Mo(1)-N(3)	80.47(8)	N(3)-N(2)-N(1)	105.9(2)
Mo(1)-N(4)-C(6)	125.2(2)	N(2)-N(1)-C(5)	112.5(2)
Mo(1)-N(4)-C(10)	118.9(2)	N(1)-C(5)-C(4)	103.1(3)
C(6)-N(4)-C(10)	115.7(2)	C(5)-C(4)-N(3)	109.6(3)
N(4)-C(6)-C(7)	111.2(3)	C(4)-N(3)-N(2)	108.9(2)
N(4)-C(6)-C(5a)	109.6(2)		

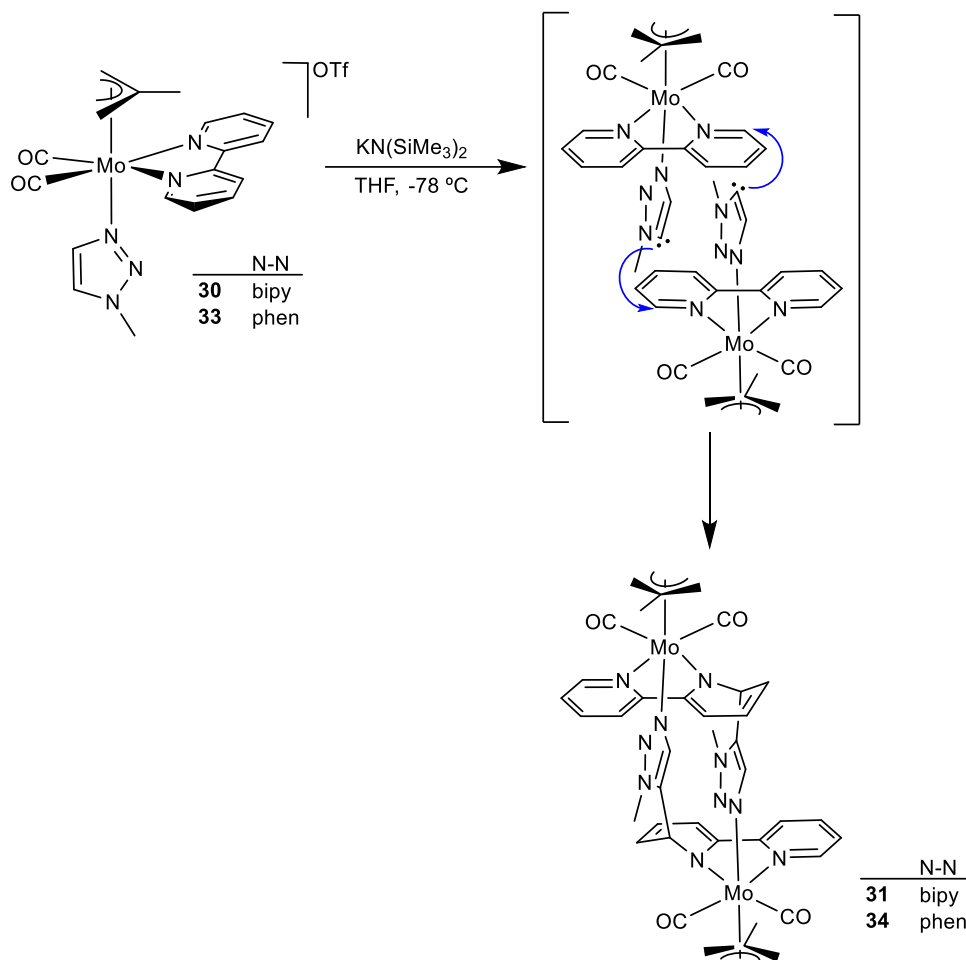
Tabla 3.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **31**

Como puede observarse en la Figura 3.8, el compuesto **31** es un complejo bimetalico, en donde ha tenido lugar un acoplamiento C-C entre el carbono C5 del triazol desprotonado de un fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ y el carbono C6 de la bipy de otro fragmento (C6a en la Figura 3.8). Esta estructura es centrosimétrica, lo que hace cristalográficamente equivalentes a los dos fragmentos metálicos, de forma que uno se genera a partir del otro. Los átomos generados por simetría se identifican con la etiqueta ‘a’ en la Figura 3.8.

Los átomos de molibdeno del compuesto **31** tienen un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, con los ligandos carbonilo y bipyridina ocupando las posiciones ecuatoriales, así como los ligandos η^3 -metalilo y 1,2,3-triazol en disposición *trans*, ocupando las posiciones axiales. Las distancias C6-N4 y C6-C7 (1.473(4) y 1.510(4) Å, respectivamente) son características de enlaces sencillos, y los ángulos N4-C6-C7, N4-C6-C5a y C5a-C6-C7 son próximos a 109°, lo que indica que el carbono C6 presenta una hibridación sp^3 debido al ataque nucleofílico del carbono desprotonado del triazol. A su vez, el nuevo enlace C-C formado entre la bipy y el triazol, C5-C6a, también corresponde a un enlace sencillo (1.520(4) Å). Como consecuencia, el anillo desaromatizado de bipy ha perdido la planicidad.

Por tanto, la reacción del compuesto **30** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ provoca la desprotonación del grupo C5-H del ligando 1,2,3-triazol, dando lugar posteriormente a un ataque nucleofílico intermolecular de este carbono a un carbono *orto* de la bipyridina,

con la consecuente desaromatización del anillo atacado (Esquema 3.9). La estructura de rayos X del compuesto **31** es consistente con los datos obtenidos mediante RMN en disolución, si bien a partir de estos espectros no sería posible determinar el carácter bimetalico del compuesto **31**.



Esquema 3.9. Reactividad de los compuestos **30** y **33** frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, en el que se muestra el carácter intermolecular de la adición nucleofílica. Se representan únicamente los derivados con bipy para una mayor claridad

La reactividad del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{phen})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**33**), con el ligando fenantrolina, frente a un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ resulta análoga a la que acabamos de describir para el compuesto **30**, dando lugar a la formación del derivado neutro **34** (Esquema 3.9). El espectro de IR del mismo es prácticamente idéntico al del compuesto **31**, observándose una disminución significativa de los valores de ν_{CO} como consecuencia de la reacción de desprotonación.

El compuesto **34** fue caracterizado espectroscópicamente en disolución mediante RMN (ver Parte Experimental), y en estado sólido mediante análisis elemental (C, H, N) y difracción de rayos X de monocristal. La estructura del compuesto **34** se muestra en la Figura 3.9 y las distancias y ángulos más significativos se recogen en la Tabla 3.4.

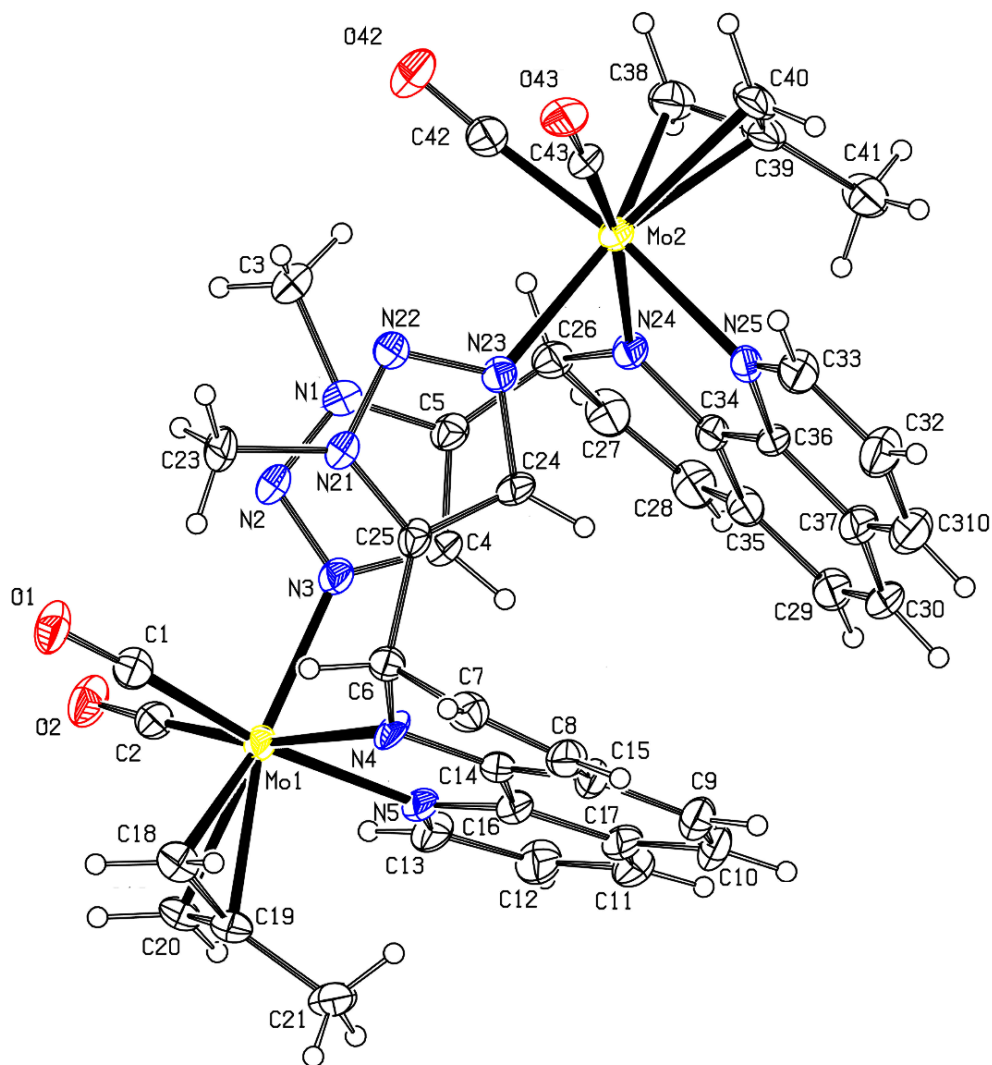


Figura 3.9. Estructura en estado sólido del compuesto **34**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(1)	1.946(7)	Mo(2)-C(42)	1.949(8)
Mo(1)-C(2)	1.989(7)	Mo(2)-C(43)	1.982(8)
Mo(1)-N(3)	2.241(5)	Mo(2)-N(23)	2.254(5)
N(4)-C(6)	1.464(8)	N(24)-C(26)	1.449(8)
C(6)-C(7)	1.522(9)	C(26)-C(27)	1.52(1)
C(7)-C(8)	1.34(1)	C(27)-C(28)	1.32(1)

C(8)-C(15)	1.45(1)	C(28)-C(35)	1.44(1)
C(15)-C(14)	1.417(9)	C(35)-C(34)	1.412(9)
C(14)-N(4)	1.364(8)	C(34)-N(24)	1.366(8)
C(5)-C(26)	1.508(9)	C(25)-C(6)	1.526(9)

Ángulos de enlace (°)			
Mo(1)-C(1)-O(1)	175.7(5)	Mo(2)-C(42)-O(42)	175.5(6)
Mo(1)-C(2)-O(2)	174.4(6)	Mo(2)-C(43)-O(43)	177.4(6)
N(4)-C(6)-C(7)	111.3(5)	N(24)-C(26)-C(27)	112.9(6)
N(4)-C(6)-C(25)	112.0(5)	N(24)-C(26)-C(5)	112.1(6)
C(25)-C(6)-C(7)	109.3(5)	C(5)-C(26)-C(27)	106.8(5)
C(6)-C(7)-C(8)	119.9(6)	C(26)-C(27)-C(28)	119.9(7)
C(8)-C(15)-C(14)	115.3(6)	C(28)-C(35)-C(34)	116.0(7)
C(15)-C(14)-N(4)	124.7(6)	C(35)-C(34)-N(24)	124.2(6)

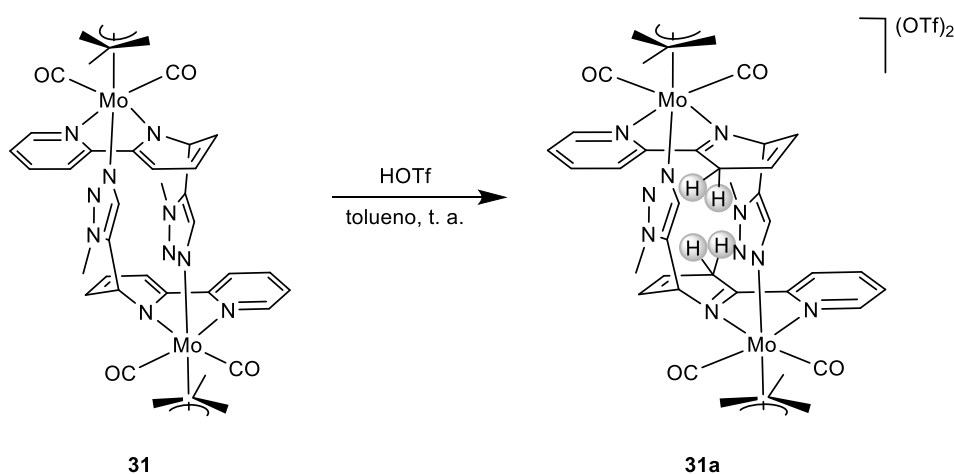
Tabla 3.4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **34**

Como puede observarse en la Figura 3.9, la estructura del compuesto **34** corresponde a un complejo bimetálico, que presenta un acoplamiento C-C entre el triazol desprotonado de un fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ y uno de los carbonos *orto* de la fenantrolina de otro fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$. Esta estructura es, por tanto, análoga a la descrita para el derivado con bipyridina. La diferencia más destacable entre las estructuras de los compuestos **31** y **34** es que, en el derivado con phen, la distorsión de este ligando, debido a la pérdida de aromaticidad, es menos pronunciada que en el caso de la bipyridina, lo que atribuimos a la presencia del tercer anillo aromático que aporta más rigidez al sistema.

La adición de un ligero exceso de HOTf sobre una disolución del compuesto **31** en tolueno, a temperatura ambiente, provoca la precipitación de un sólido de color rojo, que se lava con éter dietílico. El espectro de IR de esta nueva especie (**31a**) en diclorometano indica la formación de un compuesto catiónico, debido a un notable aumento en la frecuencia de las bandas de los carbonilos, que pasan de 1930, 1835 cm^{-1} a 1958, 1869 cm^{-1} . El compuesto **31a** fue caracterizado mediante espectroscopia de RMN en disolución y análisis elemental (C, H, N).

En el espectro de ^1H -RMN de la especie **31a** hay una señal para cada hidrógeno de la bipyridina y del sistema η^3 -metalilo, como ya observamos para su precursor neutro **31**, debido a la falta de simetría de la molécula. La señal más significativa de este espectro es un multiplete a 3.98 ppm que integra por dos átomos de hidrógeno. En un experimento 2D-COSY se observó que dicha señal se correlaciona con la de un hidrógeno del anillo piridínico desaromatizado (a 6.17 ppm), lo que permite proponer que la reacción con HOTf da lugar a la protonación de un grupo CH del anillo desaromatizado de la bipy (Esquema 3.10).

En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **31a** se observa una señal a 29.9 ppm que se correlaciona, en un experimento 2D-HSQC, con la señal a 3.98 ppm del espectro de ^1H -RMN. Un experimento DEPT-135 mostró además que esta señal corresponde a un grupo CH_2 (al observarse en la fase opuesta a los grupos CH y CH_3 de la molécula), lo cual confirma que la protonación tiene lugar en un grupo CH del ligando bipy.



Esquema 3.10. Síntesis del compuesto **31a**

El compuesto **31a** se caracterizó en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Los cristales del compuesto fueron obtenidos mediante difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada de **31a** en CH_2Cl_2 , a $-20\text{ }^\circ\text{C}$. La estructura del catión bimetalico presente en el compuesto se muestra en la Figura 3.10, y las distancias y ángulos seleccionados se recogen en la Tabla 3.5.

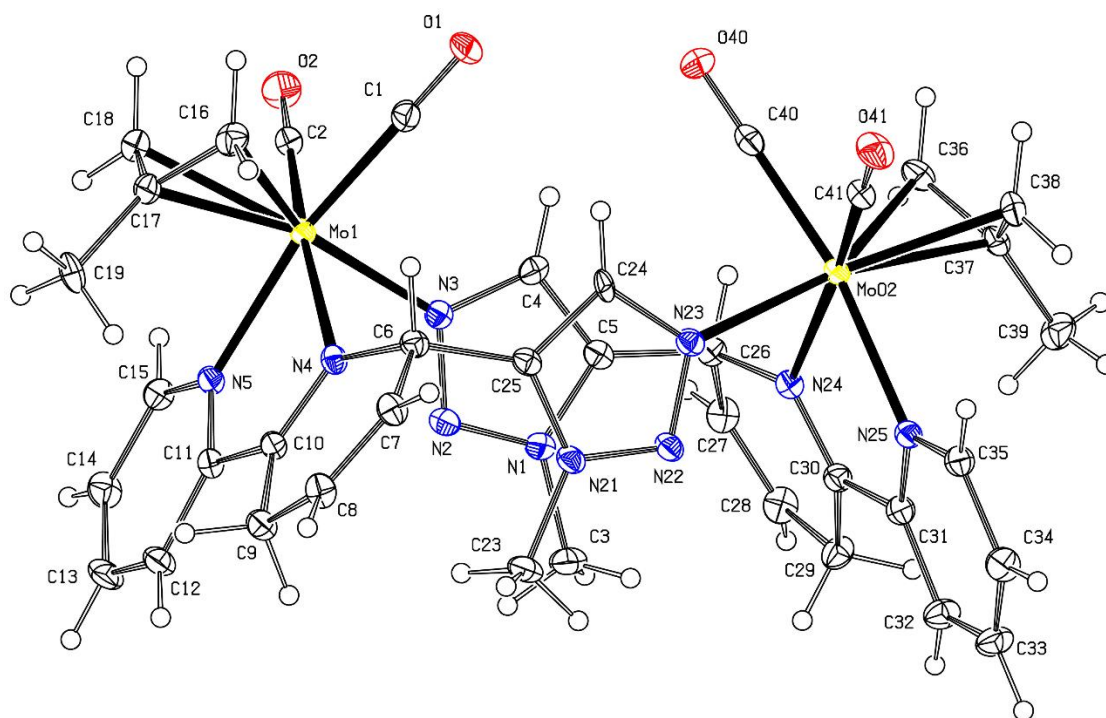


Figura 3.10. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **31a**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(1)	1.979(4)	Mo(2)-C(40)	1.974(4)
Mo(1)-C(2)	1.972(4)	Mo(2)-C(41)	1.971(4)
Mo(1)-N(3)	2.210(3)	Mo(2)-N(23)	2.217(3)
N(4)-C(6)	1.491(5)	N(24)-C(26)	1.485(5)
C(6)-C(7)	1.495(6)	C(26)-C(27)	1.502(6)
C(7)-C(8)	1.327(6)	C(27)-C(28)	1.319(6)
C(8)-C(9)	1.494(6)	C(28)-C(29)	1.494(6)
C(9)-C(10)	1.495(6)	C(29)-C(30)	1.501(6)
C(10)-N(4)	1.286(5)	C(30)-N(24)	1.290(5)
C(5)-C(26)	1.507(6)	C(25)-C(6)	1.508(6)

Ángulos de enlace (°)			
Mo(1)-C(1)-O(1)	178.8(4)	Mo(2)-C(40)-O(40)	178.4(4)
Mo(1)-C(2)-O(2)	179.1(4)	Mo(2)-C(41)-O(41)	178.9(4)
N(5)-Mo(1)-N(4)	72.7(1)	N(25)-Mo(2)-N(24)	72.4(1)
Mo(1)-N(4)-C(6)	122.4(2)	Mo(2)-N(24)-C(26)	122.2(2)
Mo(1)-N(4)-C(10)	116.9(3)	Mo(2)-N(24)-C(30)	117.2(2)

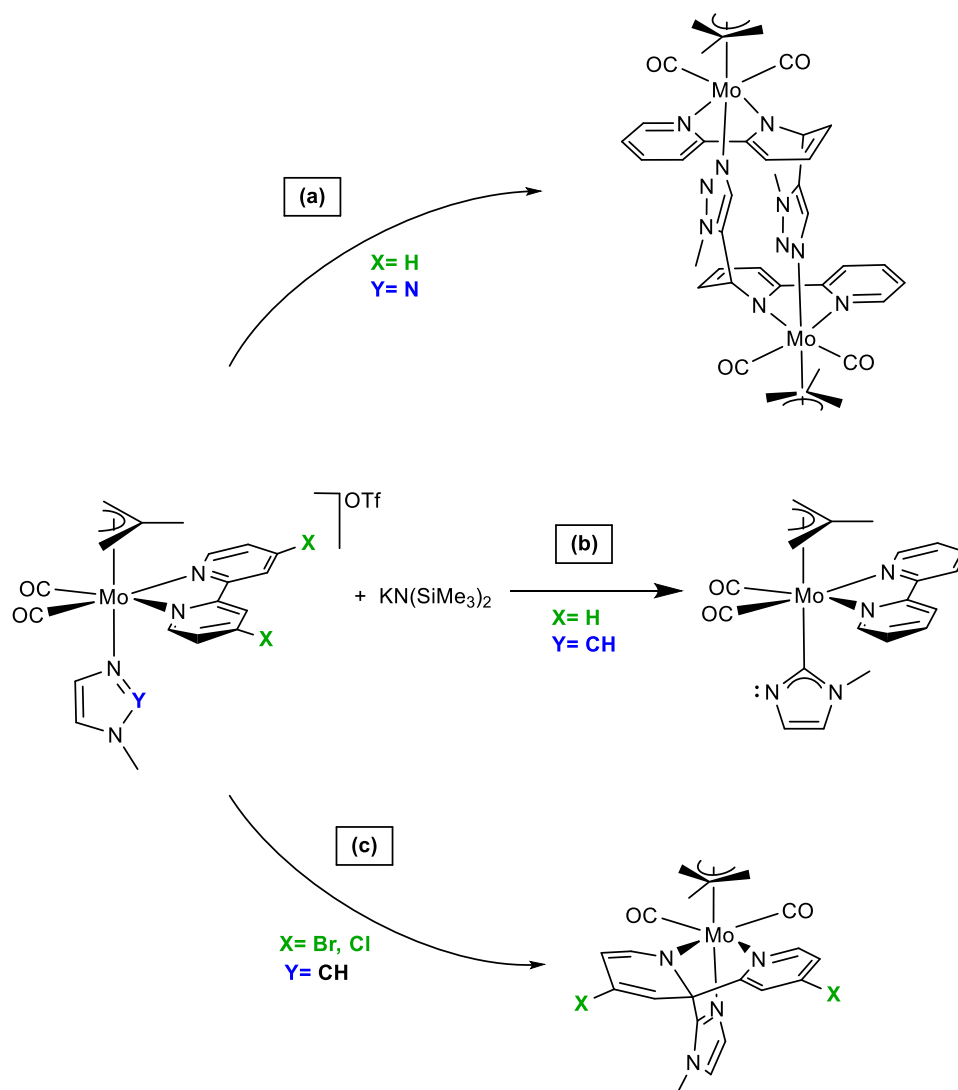
C(6)-N(4)-C(10)	120.6(3)	C(26)-N(24)-C(30)	120.4(3)
N(4)-C(6)-C(7)	114.4(3)	N(24)-C(26)-C(27)	114.2(3)
N(4)-C(6)-C(25)	108.0(3)	N(24)-C(26)-C(5)	108.0(3)
C(25)-C(6)-C(7)	113.6(3)	C(5)-C(26)-C(27)	113.5(3)
C(6)-C(7)-C(8)	121.7(4)	C(26)-C(27)-C(28)	112.5(4)
C(8)-C(9)-C(10)	112.9(3)	C(28)-C(29)-C(30)	113.0(4)
C(9)-C(10)-N(4)	124.8(4)	C(29)-C(30)-N(24)	125.1(4)

Tabla 3.5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **31a**

Como se observa en la Figura 3.10, el compuesto **31a** mantiene la estructura de complejo bimetalico tras la reacción de protonación, de manera que ambos fragmentos metálicos presentan el mismo entorno de coordinación que el precursor **31**. La diferencia más significativa en esta estructura respecto a dicho precursor es la presencia, en cada fragmento, de un grupo CH₂ en el anillo piridínico desaromatizado, a pesar de que, en principio, cabría esperar que la reacción del compuesto **31** con HOTf diese lugar a la protonación en los nitrógenos de tipo amido (N4 y N4a en la Figura 3.8). Como puede apreciarse en la Tabla 3.3, que recoge las distancias y ángulos de enlace seleccionados del precursor neutro **31**, el nitrógeno del anillo desaromatizado de la bipy (N4) tiene una geometría plana, ya que la suma de los ángulos alrededor del mismo es de 359.8°. Para conseguir esta planicidad, el par de electrones solitario de este nitrógeno de tipo amido tiene que estar deslocalizado en el anillo. Al analizar los parámetros estructurales de este grupo piridilo desaromatizado claramente se observa que las distancias de enlace N4-C6, C6-C7 y C8-C9 (de 1.473(4), 1.510(4) y 1.428(5) Å, respectivamente) corresponden a enlaces sencillos, mientras que las distancias C7-C8, C9-C10 y C10-N4 (de 1.337(5), 1.377(4) y 1.352(4) Å, respectivamente) son intermedias entre enlaces dobles y sencillos. Ello podría explicar que se produzca la protonación de los carbonos C9 y C29 (C9 y C9a del precursor **31**, debido a la simetría) en el compuesto **31a**. De hecho, tras la protonación, las distancias de enlace N4-C10 y N24-C30 son típicas de enlaces dobles (1.286(5) y 1.290(5) Å, respectivamente), mientras que los átomos C9 y C29 forman enlaces sencillos (por ejemplo, las distancias C8-C9 y C9-C10 son de 1.494(6) y 1.495(6) Å, respectivamente), lo que es consistente con su naturaleza metilénica. La protonación del grupo CH en posición 3 de un ligando 2,2'-bipiridina la habíamos encontrado previamente en la secuencia de desprotonación/protonación de los compuestos análogos con 4,4'-dihalo-2,2'-bipiridinas y *N*-MeIm, tal y como discutimos en el Capítulo 1, si

bien en aquel caso la desaromatización se producía por el ataque nucleofílico intramolecular sobre el átomo de carbono C2 de la bipy.

Como hemos visto, la reacción de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ ($\text{N-N} = \text{bipy } \mathbf{30}$, phen $\mathbf{33}$) frente a una base fuerte da lugar, tras la desprotonación de una posición anormal del triazol, a complejos bimetalícos debido a un acoplamiento C-C intermolecular (Esquema 3.11a). Este tipo de reactividad, que hasta donde nosotros sabemos no tiene precedentes en la bibliografía, contrasta con la formación de complejos 2-imidazolilo (Esquema 3.11b), o de complejos desaromatizados resultantes de una reacción de acoplamiento C-C intramolecular (Esquema 3.11c) al llevar a cabo la desprotonación de los compuestos análogos de Mo(II) con bipy o 4,4'-dihalobipiridinas y *N*-metilimidazol en lugar de 1,2,3-Metz.



Esquema 3.11. Reactividad de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})\text{L}]\text{OTf}$ ($\text{L} = 1,2,3\text{-Metz}, \text{N-MeIm}$) frente a una base fuerte

También cabe destacar que no se observa la isomerización del ligando 1,2,3-triazol de *N*- a *C*-coordinado, a pesar de que el carácter dador de los ligandos 1,2,3-triazol está considerado mucho menor que el del ligando *N*-metilimidazol,¹¹⁰ por lo que la ruptura del enlace Mo-N, necesaria para que tuviera lugar un cambio en la coordinación del ligando, requeriría menos energía para los compuestos **30** y **33** que para el compuesto análogo con *N*-MeIm. Tampoco se ha detectado el ataque nucleofílico al ligando η^3 -metalilo (un tipo de reacciones bien conocidas para complejos de molibdeno con grupos η^3 -alilo,⁶⁹ como ya comentamos en el Capítulo 1), ni sobre los ligandos CO del complejo.

– *Reactividad del compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) frente a una base fuerte en presencia de otros fragmentos metálicos*

La reactividad con el ligando 1-metil-1,2,3-triazol se puede describir como una reacción de acoplamiento C-C intermolecular, en la que el nucleófilo generado por desprotonación de un grupo C-H del ligando 1,2,3-Metz ataca al átomo de carbono C6 de un ligando bipy de otra molécula (C2 en el caso del ligando fenantrolina). Es, por tanto, el ligando bipy (o phen) de otra molécula el que actúa como electrófilo en esta reacción, lo que no deja de resultar sorprendente dado el extenso empleo de estos ligandos con todos los metales de transición destacando su carácter inerte y su comportamiento como ligandos espectadores.

Dado el carácter intermolecular de la reacción nos planteamos entonces, que si al generar el nucleófilo (reacción de desprotonación) estuviera presente en el medio de reacción una especie más electrofílica que los ligandos bipy o phen, quizás podría obtenerse otro tipo de reactividad.

La reacción del compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) con KN(SiMe₃)₂ en presencia de la mitad de la cantidad equimolar de [Pd(η^3 -C₃H₅)(μ -Cl)]₂ da lugar a un descenso de la frecuencia de las bandas ν_{CO} en el espectro de IR, desde 1954, 1874 cm⁻¹ hasta 1951, 1870 cm⁻¹. Esta disminución es mucho menos pronunciada que para la formación de la especie neutra **31**, como es de esperar ya que en este caso la reacción de desprotonación se lleva a cabo en presencia de un electrófilo. Por tanto, la

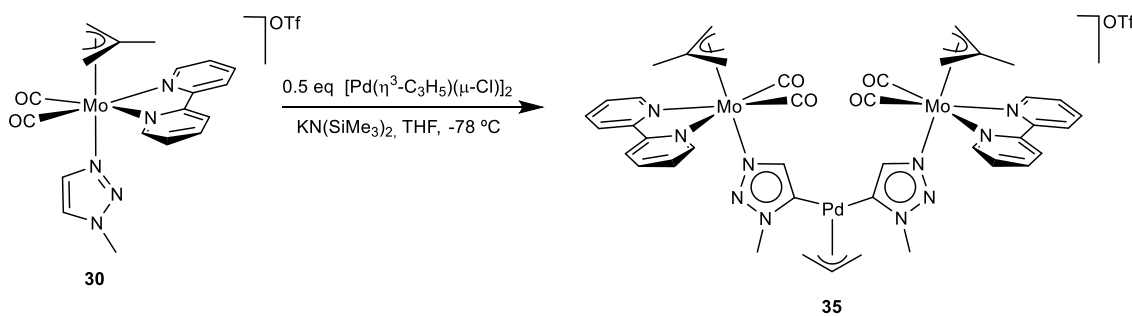
¹¹⁰ B. M. J. M. Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.* **2007**, 1273.

presencia de $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ en el medio provoca un cambio en la reactividad del compuesto **30** frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, obteniéndose un nuevo compuesto (**35**).

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **35** en CD_2Cl_2 se observan claramente las señales correspondientes a una bipyridina simétrica y aromática, por lo que puede descartarse un ataque nucleofílico a un anillo de bipy, como ocurre en la formación del compuesto **31**, que transcurre en ausencia del complejo de paladio. También se encuentra una señal, a 7.00 ppm, para un grupo CH del ligando triazol, así como el grupo metilo de este ligando (a 3.13 ppm) y un sistema metalilo simétrico. Además, se observan las señales de un sistema alilo estático y simétrico, que pertenece al fragmento de paladio, cuyo CH central aparece como un multiplete a 4.98 ppm y los hidrógenos *syn* y *anti* como dos dobletes, que integran cada uno de ellos por dos hidrógenos (a 3.34 y 2.28 ppm respectivamente). Por otro lado, la integración de las señales refleja una estequiometría 2:1 entre los fragmentos de molibdeno y paladio.

El espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **35** muestra igualmente la simetría de la molécula. Así, se observa una sola señal para los carbonilos coordinados al molibdeno (a 226.5 ppm), y cinco señales pertenecientes a una bipyridina simétrica. La señal más informativa de este espectro se observa a 155.0 ppm, y que asignamos a un carbono carbénico unido al paladio. En la región alifática se encuentran las señales correspondientes a los ligandos η^3 -metalilo y η^3 -alilo coordinados al molibdeno y al paladio respectivamente.

Todo ello nos permite proponer que, tras la adición de la base en el medio de reacción, tiene lugar la desprotonación de un grupo CH del ligando 1,2,3-triazol y seguidamente se produce un ataque nucleofílico al átomo de paladio, dando lugar a un complejo biscarbeno de Pd(II) catiónico, como se muestra en el Esquema 3.12.



Esquema 3.12. Reactividad del compuesto **30** frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$

El compuesto **35** constituye el primer ejemplo de un complejo 1,2,3-triazolilideno de paladio que tiene un fragmento metálico como sustituyente en uno de los átomos de nitrógeno. En la bibliografía se conocen escasos precedentes de complejos catiónicos de Pd(II) con dos ligandos 1,2,3-triazolilideno (Figura 3.11).¹¹¹ En todos los casos, dichos carbenos forman parte de un ligando quelato, no habiéndose encontrado ningún complejo catiónico de Pd(II) con dos ligandos 1,2,3-triazolilideno monodentados, como sucede en el compuesto **35**.

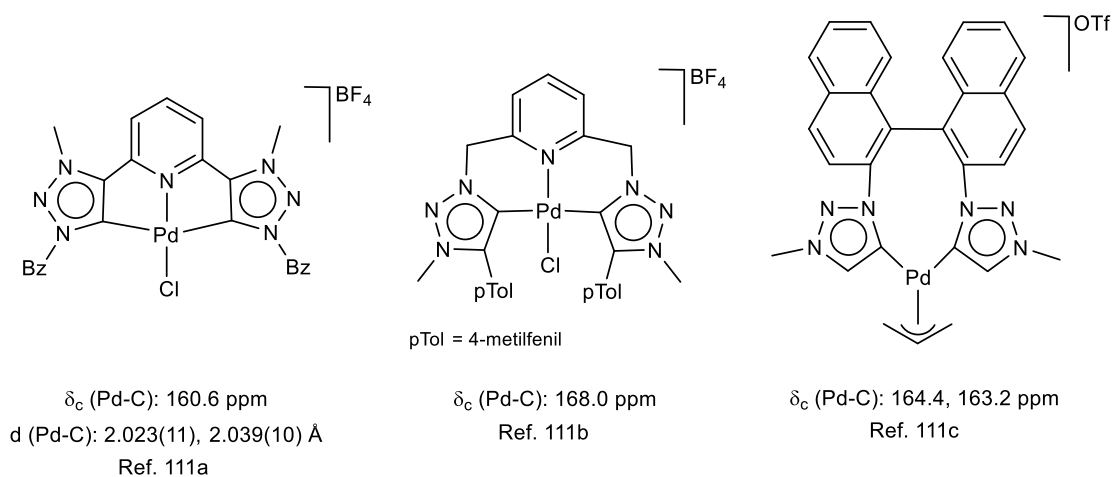


Figura 3.11. Complejos catiónicos bis(1,2,3-triazolilideno) de Pd(II) conocidos

El carbono carbénico del compuesto **35** se observa a un desplazamiento químico de 155.0 ppm en el espectro de ^{13}C -RMN, siendo ligeramente inferior al encontrado para el resto de complejos catiónicos bis(1,2,3-triazolilideno) de Pd(II), cuyos desplazamientos químicos se recogen en la Figura 3.11. Este mayor apantallamiento indica que el carbono carbénico del ligando 1,2,3-triazolilideno presente en el compuesto **35** es más rico electrónicamente que los ligandos de los compuestos mostrados en la Figura 3.11, lo cual podría deberse a la presencia de un fragmento metálico como sustituyente en uno de los átomos de nitrógeno, en lugar de un grupo alquilo o arilo. De hecho, el desplazamiento químico observado para el carbeno del compuesto **35** es similar al encontrado en complejos neutros bis(1,2,3-triazolilideno) de Pd(II),¹¹² aun cuando el fragmento de paladio tiene menor densidad electrónica en el compuesto **35**, al tratarse de un complejo catiónico.

¹¹¹ (a) H. Wang, B. Zhang, X. Yan, S. Guo, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 528. (b) S. N. Sluijter, T. J. Korstanje, J. I. van der Vlugt, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 845, 30. (c) S. N. Sluijter, L. J. Jongkind, C. J. Elsevier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2948.

¹¹² R. Pretorius, A. McDonald, L. R. B. da Costa, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4263 y referencias allí citadas.

El compuesto **35** fue cristalizado mediante la difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto en diclorometano a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, y uno de los cristales obtenidos se utilizó para la caracterización de esta especie en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.12 se muestra una representación de la estructura del catión presente en el compuesto y las distancias y ángulos de enlace seleccionados se recogen en la Tabla 3.6.

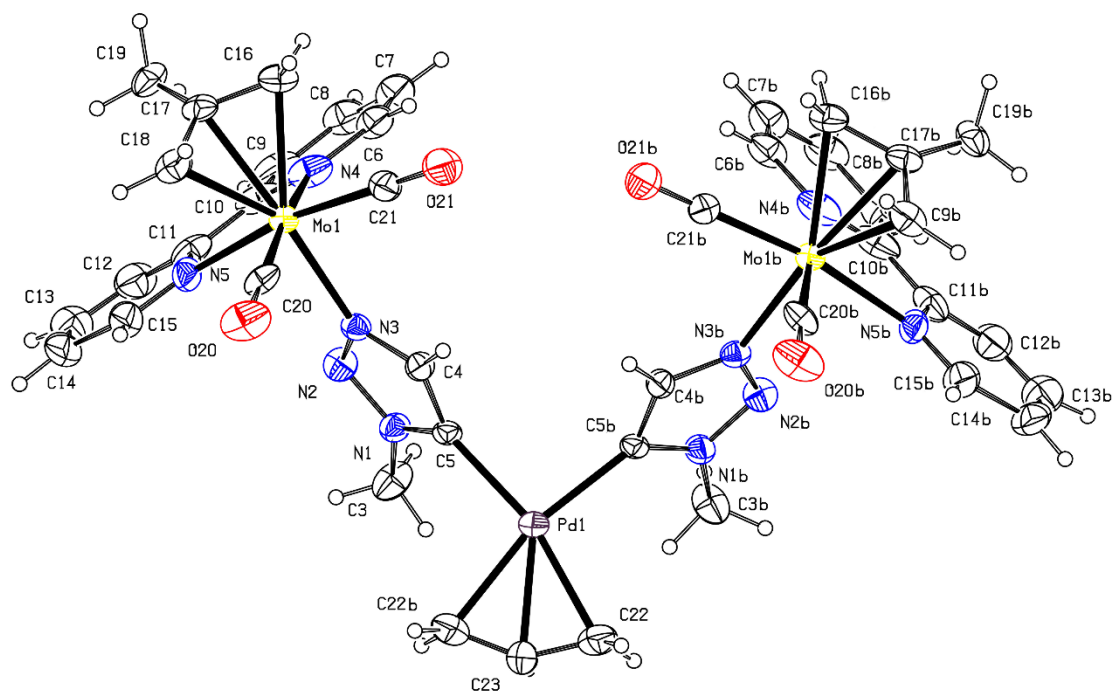


Figura 3.12. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **35**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(20)	1.95(1)	N(2)-N(1)	1.34(1)
Mo(1)-C(21)	1.975(9)	N(1)-C(5)	1.36(1)
Mo(1)-N(4)	2.242(9)	C(5)-C(4)	1.38(1)
Mo(1)-N(5)	2.219(8)	C(4)-N(3)	1.34(1)
Mo(1)-N(3)	2.220(6)	Pd(1)-C(5)	2.054(7)
N(3)-N(2)	1.31(1)		

Ángulos de enlace (°)			
Mo(1)-C(20)-O(20)	174.5(10)	N(1)-N(2)-N(3)	106.2(7)
Mo(1)-C(21)-O(21)	177.9(10)	N(2)-N(3)-C(4)	107.9(7)
N(4)-Mo(1)-N(3)	81.8(3)	N(3)-C(4)-C(5)	111.9(7)
N(5)-Mo(1)-N(3)	81.6(3)	C(4)-C(5)-N(1)	100.3(7)
C(5)-Pd(1)-C(5b)	95.4(4)	C(5)-N(1)-N(2)	113.7(7)

Tabla 3.6. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **35**

La estructura en estado sólido del compuesto **35** coincide con la propuesta a partir de los datos espectroscópicos en disolución, de manera que el catión de **35** está constituido por dos fragmentos de Mo(II) y un fragmento de Pd(II). La existencia de un plano de simetría cristalográfico que contiene al átomo de paladio y al carbono central (C23) del ligando η^3 -alilo hace que la mitad de este ligando y uno de los fragmentos de molibdeno se generen por simetría (se muestran con la etiqueta 'b'). Como se observa en la Figura 3.12, el triazol actúa como puente entre el fragmento de molibdeno y el de paladio, encontrándose coordinado al primero por el nitrógeno N3 y al segundo como un triazol-5-ilideno. La distancia Pd1-C5 (de 2.054(7) Å) es muy similar a las encontradas para el complejo biscarbeneo de Pd(II) del que se ha determinado su estructura cristalina, mostrado en la Figura 3.11, a pesar de que en dicho compuesto el 1,2,3-triazolilideno forma parte de un ligando quelato y, por tanto, cabría esperar que las distancias Pd-C fuesen más cortas que para el compuesto **35**. A su vez, la distancia Pd1-C5 del compuesto **35** también es muy parecida a las encontradas en complejos neutros bis(1,2,3-triazolilideno) de Pd(II), [2.038(4) – 1.965(4) Å],¹¹² en los que los 1,2,3-triazolilidenos no forman parte de un ligando quelato.

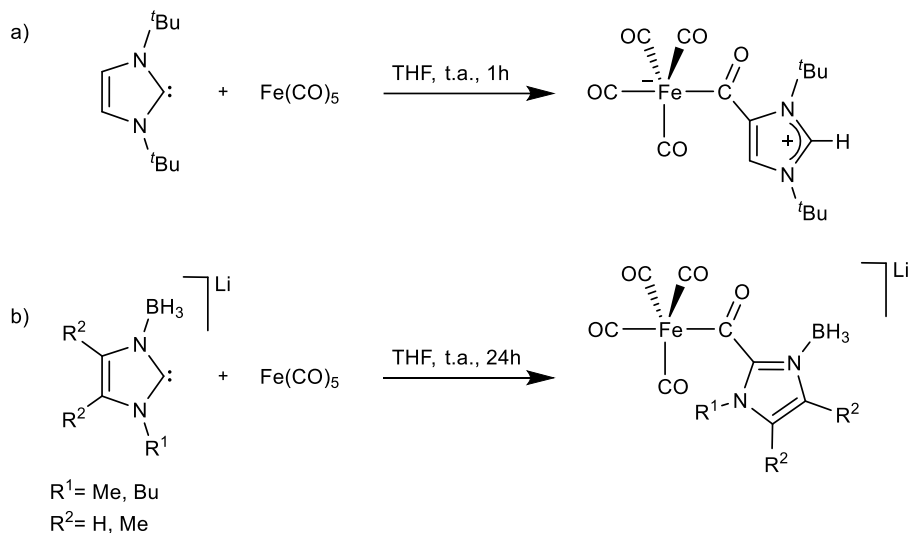
También cabe mencionar que en la reacción del compuesto **30** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ no se ha detectado la formación del monocarbeneo de Pd(II), a pesar de haber llevado a cabo la reacción en una estequiometría 1:1 de molibdeno y paladio. Tampoco se ha observado ningún ataque nucleofílico al ligando η^3 -alilo coordinado al átomo de paladio, aun cuando el compuesto $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})_2]$ ha sido muy empleado en reacciones de catálisis alquilación alílica asimétrica.^{69a,113}

Considerando al compuesto de partida $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) como una sal de triazolio metalada, podemos describir la síntesis del

¹¹³ B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395.

biscarbena de paladio(II) **35** como la metalación de una sal de triazolío, empleando $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ como base externa. Dicha estrategia sintética ha sido ampliamente utilizada en la preparación de 1,2,3-triazolilidenos.^{45b} Sin embargo, existen pocos ejemplos en la bibliografía de ligandos triazolilideno que se encuentren *C*- y *N*-metalados,¹¹⁴ actuando como puente entre ambos metales, tal y como sucede en el compuesto **35**. En los ejemplos publicados, los complejos bimetalicos se obtuvieron como intermedios de reacciones de cicloadición entre un alquino y una azida catalizadas por cobre (CuAAC),^{114b} o de la versión inorgánica de la misma.^{114c,114d} En el caso del complejo binuclear de Ir(III) publicado por Albrecht y colaboradores, la doble metalación del triazol se favorece por un doble efecto quelato.^{114a}

A continuación, se llevó a cabo la desprotonación del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) en presencia de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ empleando la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Arduengo¹¹⁵ y Siebert^{91,116} habían encontrado que diferentes NHC de tipo imidazolilideno actuaban como nucleófilos frente a uno de los ligandos carbonilo del complejo $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (Esquema 3.13), en lugar de sustituir un carbonilo, como hacen otros ligandos, tales como fosfinas. Nuestro objetivo fue comprobar si la especie neutra generada *in situ* por desprotonación del compuesto **30** mostraría una reactividad similar.



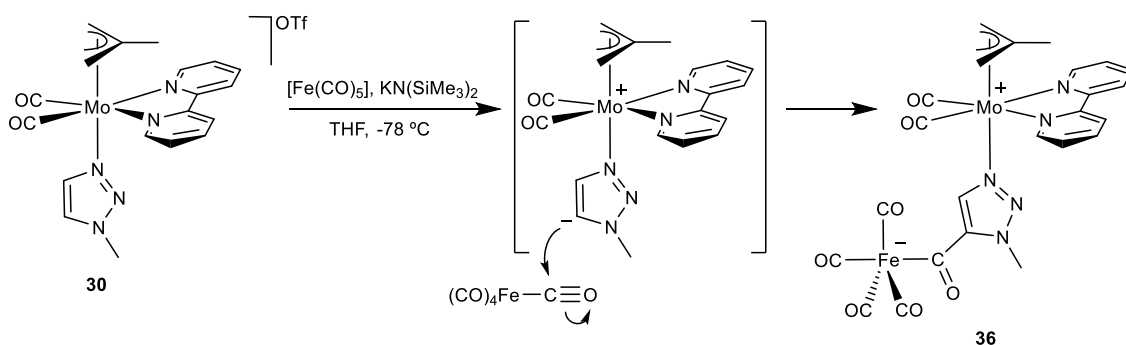
Esquema 3.13. Activación de un ligando carbonilo por el ataque nucleofílico de un NHC libre

¹¹⁴ (a) M. Valencia, H. Müller-Bunz, R. A. Gossage, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 3344. (b) L. Jin, D. R. Tolentino, M. Melaimi, G. Bertrand, *Sci. Adv.* **2015**, 1, e1500304. (c) J. E. Heckler, N. Deligonul, A. L. Rheingold, T. G. Gray, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5990. (d) C. M. Álvarez, L. A. García-Escudero, R. García-Rodríguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7209.

¹¹⁵ J. W. Runyon, O. Steinhof, H. V. R. Días, J. C. Calabrese, W. J. Marshall, A. J. Arduengo III, *Aust. J. Chem.* **2011**, 64, 1165.

¹¹⁶ A. Wacker, C. G. Yan, G. Kaltenpoth, A. Ginsberg, A. M. Arif, R. D. Ernst, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 195.

En el espectro de IR de la mezcla inicial, constituida por el compuesto **30** y $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ en cantidades equimolares, se observan dos bandas, a 2020 y 1995 cm^{-1} , que corresponden a los carbonilos del $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, así como otras dos, a 1954 y 1874 cm^{-1} para los carbonilos de la especie **30** de molibdeno, lo cual confirma que no se ha producido ninguna reacción entre ambos compuestos. Tras la adición de un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en THF tiene lugar un importante cambio en el espectro de IR de la mezcla, observándose cinco bandas en la zona de los carbonilos, cuatro de las cuales proponemos que pertenecen al fragmento de hierro (a 2022, 1959, 1914 y 1891 cm^{-1}) y una de ellas al fragmento de molibdeno (a 1938 cm^{-1}). Probablemente la banda que no se observa claramente para el fragmento *cis*- $\{\text{Mo}(\text{CO})_2\}$ se encuentre solapada con la banda del fragmento de hierro que aparece a 1891 cm^{-1} , debido a que es ancha e intensa. Además, a 1574 cm^{-1} se observa una banda de menor intensidad que las anteriores, que asignamos a un nuevo grupo acilo formado, lo que nos permite proponer que, en nuestro caso, el complejo neutro producido por desprotonación de **30** también se adiciona a uno de los ligandos CO del complejo de hierro (Esquema 3.14).



Esquema 3.14. Reactividad del compuesto **30** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

En el espectro de ^1H -RMN del compuesto **36** se observa un patrón de cuatro señales, que integran por dos hidrógenos cada una, correspondiente a una biperidina simétrica (8.92, 8.20, 8.12 y 7.62 ppm). En la zona aromática, además, se observa un singulete que integra por un hidrógeno y que pertenece a un grupo CH del triazol (7.44 ppm). A campos más altos se encuentran las señales correspondientes al grupo CH_3 del triazol (3.79 ppm), así como a un ligando metalilo simétrico.

En el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **36** (Figura 3.13) se observa a 254.3 ppm la señal más desapantallada, que corresponde al grupo acilo formado. A 225.2 ppm aparece una señal que asignamos a los carbonilos del fragmento de molibdeno y, a 219.3

ppm, se observa una señal más intensa que las anteriores, que asignamos a los carbonilos del fragmento de hierro. Esto indica la existencia de un proceso fluxional para dicho fragmento, que hace equivalentes a los cuatro ligandos carbonilo en RMN, como es típico de especies pentacoordinadas como el complejo $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$.¹¹⁷ Las señales correspondientes al grupo CH del triazol y al carbono desprotonado del mismo ligando (que forma el nuevo enlace C-C con un carbonilo del hierro) aparecen a 141.4 y 145.3 ppm respectivamente, mientras que para el compuesto precursor **30**, las señales correspondientes a estos carbonos aparecen a 137.9 y 127.9 ppm. El desapantallamiento observado en estas señales del compuesto **36**, respecto al compuesto **30**, puede atribuirse al efecto electrón-atractor del complejo acilato de hierro.

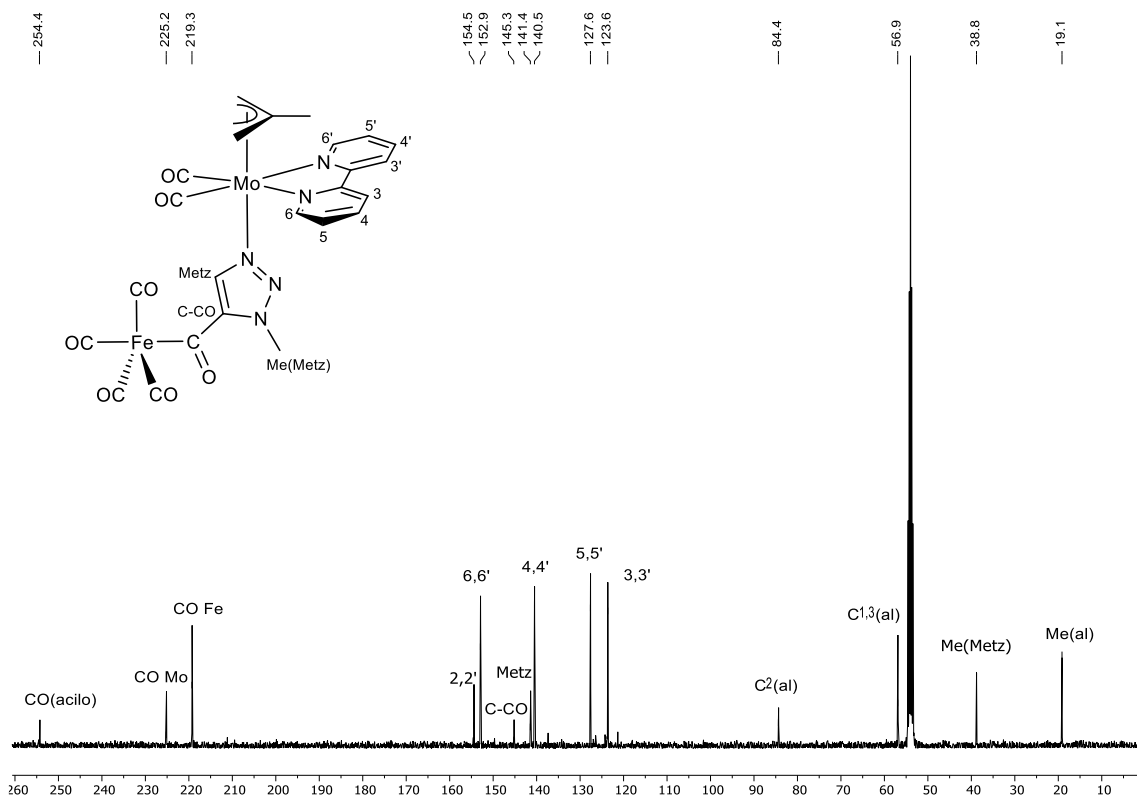


Figura 3.13. Espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **36** en CD_2Cl_2

Los espectros de IR y RMN del compuesto **36** nos permiten proponer que, tras la adición de la base, tiene lugar la desprotonación de un grupo CH del ligando 1,2,3-triazol del compuesto **30**. Así, se formaría un complejo con un ligando *N*-triazol-5-ilo, que no hemos podido caracterizar ni detectar debido a su alta reactividad, que atacaría a un grupo CO del pentacarbonilo de hierro produciéndose la acilación del mismo. En nuestro caso

¹¹⁷ D. F. Shriver, K. H. Whitmire, *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, U.K., **1982**, Vol. 4, Capítulo 31.1, pp. 243-329.

la activación de un grupo CO en el complejo $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ se produce con un nucleófilo neutro, al igual que en la reacción descrita por Arduengo,¹¹⁵ dando lugar a un producto de naturaleza zwitteriónica como se muestra en el Esquema 3.14.

El compuesto **36** fue caracterizado en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.14 se muestra una representación gráfica de la estructura del compuesto **36** y en la Tabla 3.7 se recogen las distancias y ángulos de enlace seleccionados.

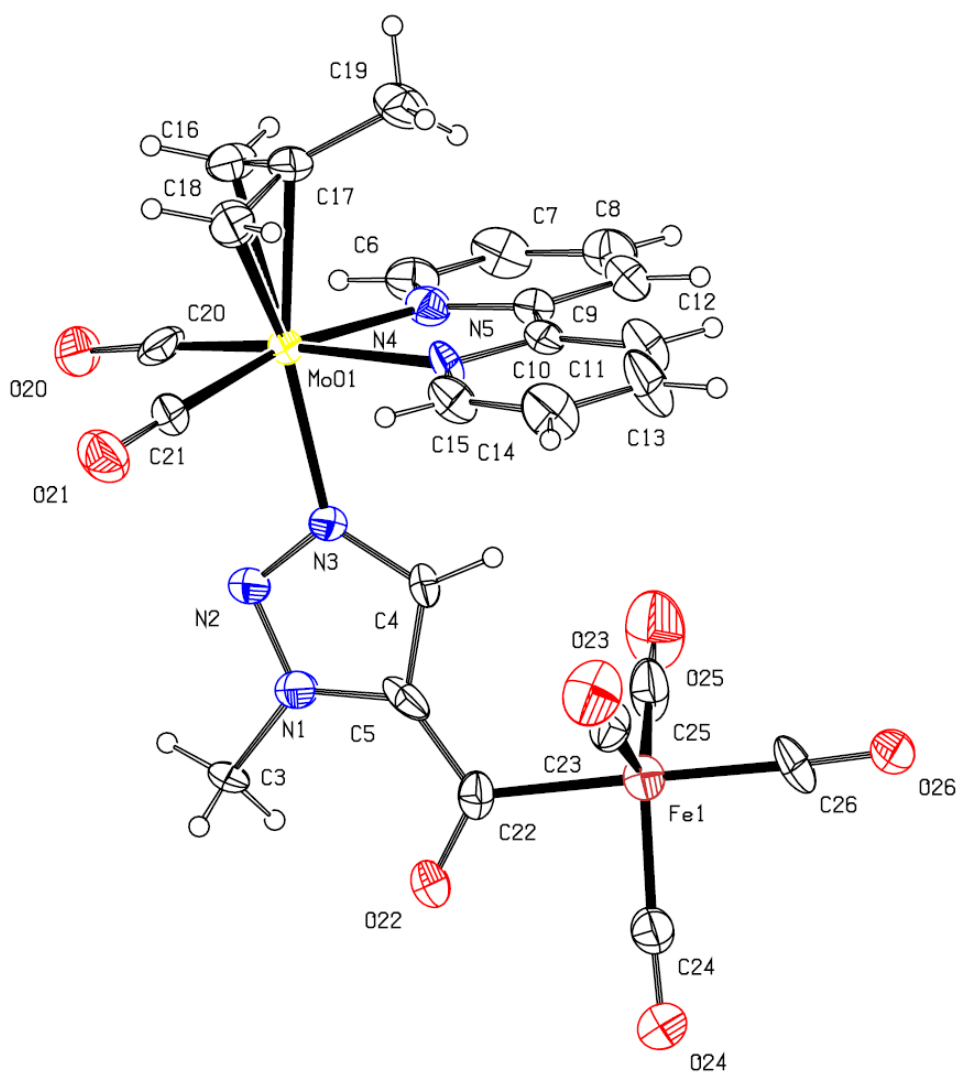


Figura 3.14. Estructura en estado sólido del compuesto **36**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(20)	1.91(3)	Fe(1)-C(23)	1.78(2)
Mo(1)-C(21)	1.96(2)	Fe(1)-C(24)	1.80(2)
Mo(1)-N(3)	2.23(2)	Fe(1)-C(25)	1.76(2)
Mo(1)-N(4)	2.22(2)	Fe(1)-C(26)	1.80(2)
Mo(1)-N(5)	2.24(2)	C(22)-O(22)	1.19(2)
N(3)-C(4)	1.36(2)	C(23)-O(23)	1.16(3)
C(4)-C(5)	1.41(3)	C(24)-O(24)	1.14(3)
C(5)-N(1)	1.37(3)	C(25)-O(25)	1.16(3)
N(1)-N(2)	1.35(2)	C(26)-O(26)	1.16(2)
N(2)-N(3)	1.30(2)	C(22)-C(5)	1.41(3)
Fe(1)-C(22)	2.03(2)		

Ángulos de enlace (°)			
Mo(1)-C(20)-O(20)	175(2)	Fe(1)-C(22)-O(22)	124(2)
Mo(1)-C(21)-O(21)	179(2)	Fe(1)-C(23)-O(23)	178(2)
N(3)-Mo(1)-C(20)	90.1(7)	Fe(1)-C(24)-O(24)	176(2)
N(3)-Mo(1)-C(21)	86.2(7)	Fe(1)-C(25)-O(25)	178(2)
N(3)-Mo(1)-N(4)	82.0(6)	Fe(1)-C(26)-O(26)	175(2)
N(3)-Mo(1)-C(5)	82.1(6)	Fe(1)-C(22)-C(5)	119(2)
N(1)-C(5)-C(4)	100(2)	C(5)-C(22)-O(22)	117(2)

Tabla 3.7. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **36**

Como se observa en la Figura 3.14, el compuesto **36** es una especie bimetalica formada tras el ataque nucleofílico de un ligando *N*-triazol-5-ilo (coordinado al fragmento de molibdeno por el átomo de nitrógeno N3) a un átomo de carbono (C22) de uno de los ligandos carbonilo del hierro, con la consecuente formación de un nuevo enlace C-C.

El átomo de molibdeno está en un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, donde las posiciones ecuatoriales están ocupadas por los carbonilos y el ligando bipyridina, mientras que el η^3 -metalilo y el triazol se encuentran en las posiciones axiales. Por su parte, el átomo de hierro se encuentra en una geometría de bipirámide trigonal. El grupo acilo y un carbonilo ocupan las posiciones axiales y los otros tres carbonilos coordinados al átomo de hierro ocupan las posiciones ecuatoriales. La distancia Fe1-C22,

de 2.03(2) Å, es significativamente mayor que el resto de las distancias Fe-C de la molécula (entre 1.76(2) y 1.80(2) Å), como consecuencia de la formación del grupo acilo.

También se llevó a cabo la reacción del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de otros carbonilos metálicos, concretamente $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ y $[\text{W}(\text{CO})_6]$. Sin embargo, en estos casos no se observó reacción entre dichos complejos y el nucleófilo neutro formado tras la desprotonación de **30**. Así, en ambos casos se formó el compuesto **31**, como resultado del ataque nucleofílico intermolecular a un ligando bipy de otro fragmento idéntico. Este hecho resulta sorprendente ya que, en principio, cabría esperar que el ataque nucleofílico sobre un carbonilo de los complejos $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ o $[\text{W}(\text{CO})_6]$ estuviese más favorecido que la desaromatización intermolecular de una bipyridina coordinada a un fragmento de Mo(II).

Con la intención de continuar con el estudio de la reactividad de la especie $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**), se llevó a cabo la reacción de desprotonación en presencia del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$.¹¹⁸ Decidimos escoger este compuesto de Re(I) debido a que no tiene ningún ligando lábil, de manera que el nucleófilo neutro formado tras la reacción de **30** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, en caso de reaccionar con el complejo de renio, debería atacar a las posiciones más electrofílicas, es decir, a un ligando carbonilo o al ligando fenantrolina. Como ya comentamos en la Introducción, nuestro grupo había encontrado que los compuestos análogos $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (R= Me, Mes), con un ligando *N*-alquilimidazol en lugar de PMe_3 , reaccionan con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ produciéndose un ataque nucleofílico intramolecular sobre el carbono C2 de la phen.³⁴

En el espectro de IR de la mezcla inicial de los compuestos **30** y $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$, en cantidades equimolares, en THF, se observan las bandas ν_{CO} correspondientes a ambos fragmentos metálicos (a 2034, 1945 y 1920 cm^{-1} para el fragmento de renio, y a 1954 y 1874 cm^{-1} para el compuesto **30**), si bien las bandas a 1954 y 1945 cm^{-1} se encuentran solapadas debido a su anchura. Tras la adición de un ligero exceso de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a -78 °C, se observa un descenso significativo de la frecuencia de las bandas ν_{CO} respecto a los compuestos de partida (hasta 2015, 1921 y 1890 cm^{-1} para el fragmento de renio, y 1948 y 1842 cm^{-1} para el fragmento de

¹¹⁸ Este compuesto había sido descrito anteriormente por nuestro grupo de investigación, ver Ref. 60b.

molibdeno). El descenso en la frecuencia de las bandas sugiere que ha tenido lugar una reacción en la que se ven involucrados ambos fragmentos metálicos al añadir la base.

El espectro de ^1H -RMN del crudo de reacción indica que se ha producido la desaromatización del ligando fenantrolina, si bien no fue posible determinar la estructura del producto (o productos) de esta reacción a partir de dicho espectro.

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del crudo de reacción en tolueno a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dio lugar a la formación de cristales verdes, uno de los cuales fue empleado para caracterizar el nuevo compuesto **37** en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.15 se muestra una representación gráfica de la estructura del compuesto **37** y en la Tabla 3.8 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.

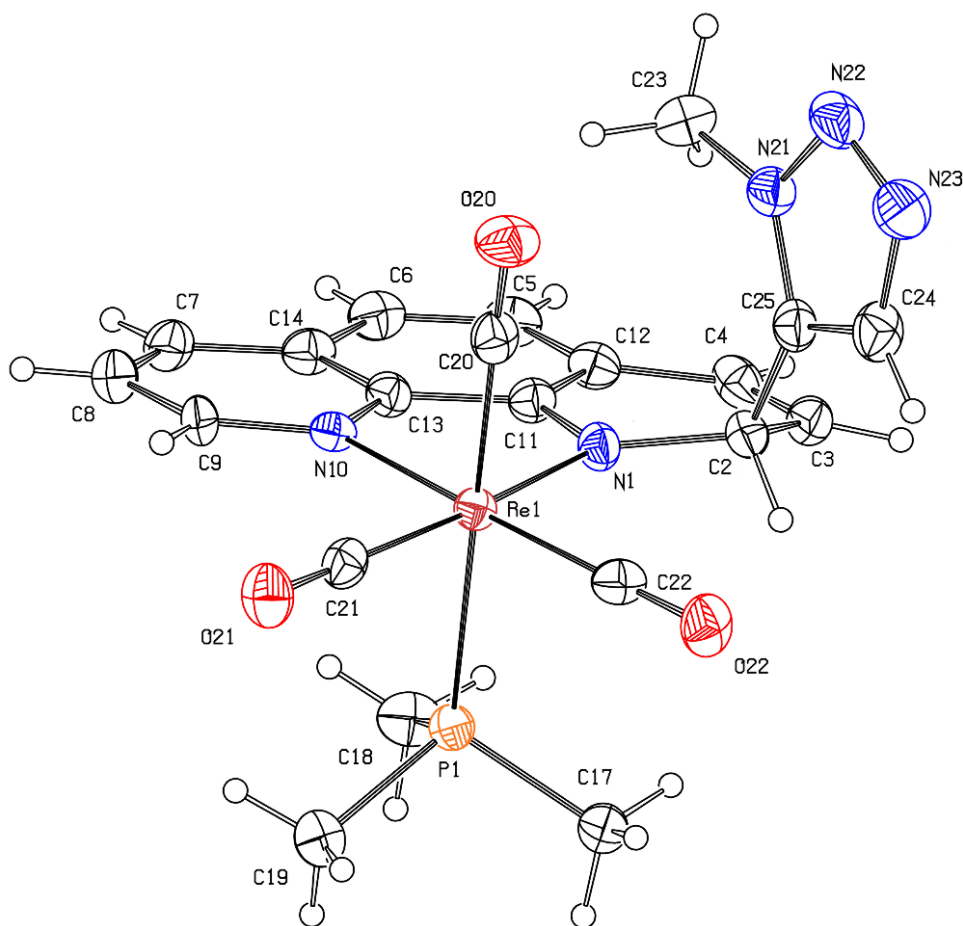


Figura 3.15. Estructura en estado sólido del compuesto **37**

Distancias de enlace (Å)			
Re(1)-C(20)	1.959(8)	C(4)-C(12)	1.43(1)
Re(1)-C(21)	1.931(9)	C(12)-C(11)	1.40(1)
Re(1)-C(22)	1.928(8)	C(11)-N(1)	1.35(1)
Re(1)-N(1)	2.143(6)	C(2)-C(25)	1.51(1)
Re(1)-N(10)	2.179(5)	C(25)-C(24)	1.38(1)
Re(1)-P(1)	2.476(2)	C(24)-N(23)	1.33(1)
N(1)-C(2)	1.481(9)	N(23)-N(22)	1.31(1)
C(2)-C(3)	1.50(1)	N(22)-N(21)	1.373(9)
C(3)-C(4)	1.32(1)	N(21)-C(25)	1.35(1)

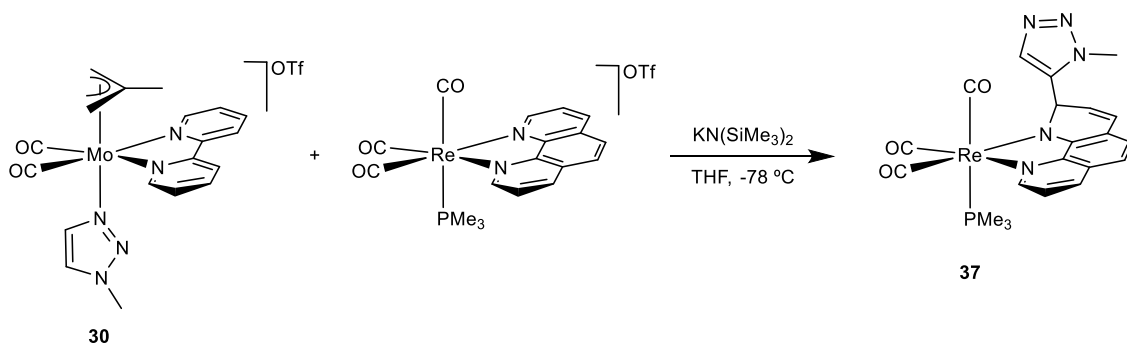
Ángulos de enlace (°)			
Re(1)-C(20)-O(20)	176.7(6)	C(25)-C(2)-C(3)	112.2(6)
Re(1)-C(21)-O(21)	179.9(9)	N(21)-C(25)-C(24)	103.1(7)
Re(1)-C(22)-O(22)	178.0(7)	N(21)-C(25)-C(2)	126.0(7)
N(1)-Re(1)-N(10)	75.0(2)	C(24)-C(25)-C(2)	130.7(8)
N(1)-Re(1)-P(1)	86.5(2)	N(21)-N(22)-N(23)	106.2(6)
N(10)-Re(1)-P(1)	85.6(2)	C(11)-N(1)-C(2)	118.7(6)
N(1)-C(2)-C(3)	112.6(6)	Re(1)-N(1)-C(11)	116.5(5)
N(1)-C(2)-C(25)	112.8(6)	Re(1)-N(1)-C(2)	124.4(5)

Tabla 3.8. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **37**

Como se puede ver en la Figura 3.15, el compuesto **37** consta de un fragmento organometálico en el que el átomo de renio se encuentra en un entorno de coordinación octaédrico, con tres ligandos carbonilo en disposición facial, un ligando fenantrolina y un ligando trimetilfosfina. Además, se ha producido un acoplamiento entre el carbono C5 del 1-metil-1,2,3-triazol (C25 en la Figura 3.15) y uno de los carbonos *orto* de la fenantrolina (C2), como evidencia la distancia C2-C25 (1.51(1) Å), correspondiente a un enlace sencillo. Como consecuencia, el ligando fenantrolina resulta desaromatizado en uno de sus anillos, tal y como muestran las distancias y ángulos de enlace en torno al carbono C2, así como la pérdida de la planicidad del anillo piridínico afectado. Las distancias de enlace N1-C2 (de 1.481(9) Å) y C2-C3 (de 1.50(1) Å) permiten proponer un enlace sencillo entre los mismos, mientras que la distancia C3-C4 (de 1.32(1) Å) es característica de un doble enlace, lo que es consistente con la desaromatización del anillo

piridínico. Además, los ángulos en torno al carbono C2 indican que su geometría es aproximadamente tetraédrica, en lugar de plana, como correspondería a un carbono aromático. Por otro lado, el átomo de nitrógeno del anillo piridínico activado (N1) ha pasado de ser de tipo imino a ser de tipo amido, como consecuencia de la desaromatización de la fenantrolina. La suma de los ángulos alrededor de dicho átomo de nitrógeno es de 359.6° , lo que indica que su geometría es plana y el par de electrones no enlazante no se encuentra sobre el nitrógeno, sino que está deslocalizado hacia el carbono C11, como indica la distancia de enlace N1-C11 (de $1.35(1) \text{ \AA}$), con un valor intermedio entre un enlace N-C sencillo y uno doble.

Los datos espectroscópicos obtenidos en disolución y la caracterización del compuesto **37** mediante difracción de rayos X de monocristal nos permiten proponer que tras la adición de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ al compuesto **30** se produce la desprotonación de un grupo CH del ligando 1,2,3-Metz y, seguidamente, tendría lugar un ataque nucleofílico intermolecular de dicho complejo neutro sobre un carbono *orto* de la fenantrolina del compuesto $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$, formando un nuevo enlace C-C con la consecuente desaromatización del anillo piridínico involucrado. Finalmente, el 1,2,3-triazol se disociaría del fragmento de molibdeno, obteniéndose el compuesto **37** (Esquema 3.15). Si bien el subproducto de molibdeno más esperable sería el complejo triflato $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$, éste no pudo ser identificado mediante técnicas espectroscópicas en disolución.



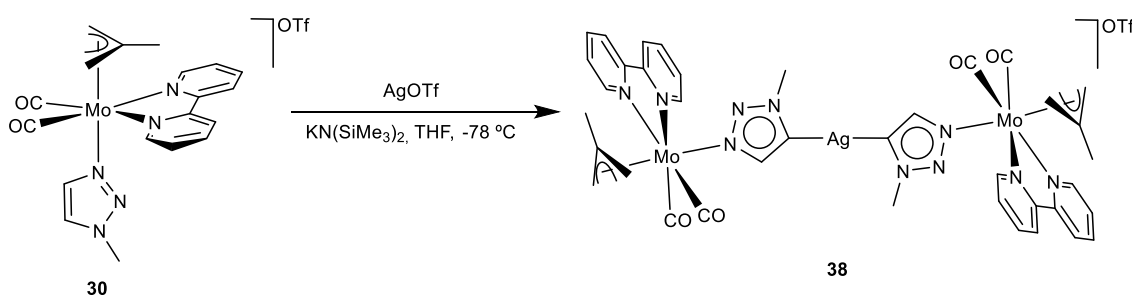
Esquema 3.15. Reactividad del compuesto **30** frente a $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{PMe}_3)]\text{OTf}$

El compuesto **37** fue caracterizado mediante RMN en disolución y los datos son consistentes con la estructura obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal. El espectro de ^1H -RMN del compuesto **37** en CD_2Cl_2 muestra claramente la presencia de

una fenantrolina asimétrica y desaromatizada, con señales muy apantalladas (a 6.43, 6.36 y 5.13 ppm) que integran por un hidrógeno cada una. A su vez, se observan dos señales, a 7.56 y 3.95 ppm, que corresponden a los grupos CH y CH₃, respectivamente, del 1-metil-1,2,3-triazol. La señal más apantallada del espectro es un doblete, a 1.20 ppm, correspondiente a los tres metilos de la fosfina, que se acoplan con el átomo de fósforo. Por otro lado, en el espectro de ³¹P-RMN del compuesto **37** se observa una señal a -26.2 ppm que corresponde al ligando PMe₃.

Esta reacción refleja una vez más la elevada nucleofilia del complejo neutro obtenido tras la desprotonación de **30**, de manera que se produce la activación intermolecular de un ligando fenantrolina en un compuesto de Re(I) en condiciones suaves de reacción. A su vez, la formación del compuesto **37** implica que la fenantrolina del compuesto [Re(CO)₃(phen)(PMe₃)]OTf tiene mayor carácter electrofílico que la bipyridina del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**), ya que es donde tiene lugar preferentemente el ataque nucleofílico.

La reactividad del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) con un ligero exceso de la base KN(SiMe₃)₂ en presencia de triflato de plata da lugar a la formación de una nueva especie (**38**, Esquema 3.16). El espectro de IR del compuesto **38** muestra dos bandas intensas en la zona de los carbonilos, a 1952 y 1871 cm⁻¹, cambiando ligeramente respecto al compuesto **30**, cuyas bandas ν_{CO} aparecen a 1954 y 1874 cm⁻¹.



Esquema 3.16. Reactividad del compuesto **30** con KN(SiMe₃)₂ en presencia de AgOTf

El compuesto **38** pudo ser caracterizado mediante espectroscopia de RMN en disolución, siendo necesario realizar la adquisición de los espectros a una temperatura de 233 K para evitar así la descomposición de la muestra. El espectro de ¹H-RMN de la especie **38** es análogo al de su precursor **30**, salvo por la ausencia significativa de una de las señales correspondientes a los grupos CH del ligando triazol. Esto nos permite proponer que, tras la desprotonación del triazol, se produce un ataque nucleofílico de

dicho ligando sobre el átomo de plata, de manera que se formaría un complejo 1,2,3-triazol-5-ilideno de Ag(I).

El espectro de ^{13}C -RMN es igualmente sencillo, observándose una señal a 226.0 ppm que pertenece a los carbonilos de la molécula, así como las señales debidas a una bipyridina y un sistema metalilo simétricos. Para el ligando triazolilideno solo se observa una señal, a 144.0 ppm, correspondiente al grupo CH, además de la del grupo metilo (a 40.3 ppm), de manera que, desafortunadamente, la señal debida al carbono carbénico ($\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-Ag}$) no pudo ser observada. No obstante, este hecho es bastante frecuente en complejos NHC de Ag(I), no observándose la señal del carbono carbénico en los espectros de ^{13}C -RMN.¹¹⁹ En algunas ocasiones, esta resonancia aparece como dos dobletes, lo cual es debido a la existencia de dos isótopos estables de plata, ^{107}Ag y ^{109}Ag , que están presentes en una abundancia natural de 51.839% y 48.161%, respectivamente. Ambos isótopos son activos en RMN con un spin nuclear de $\frac{1}{2}$. Por tanto, el carbono $\text{C}_{\text{carbeno}}$ puede presentar dos dobletes debido al acoplamiento de este átomo con cada uno de los isótopos de plata. Sin embargo, lo más habitual es observar un único singulete o incluso que la señal no sea observable.¹¹⁹ Lin y colaboradores propusieron que la ausencia del acoplamiento $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-Ag}$ es debido al comportamiento fluxional de los complejos NHC de Ag(I),¹²⁰ de forma que si el complejo es estático o presenta un proceso dinámico lento, se observará acoplamiento $\text{C}_{\text{carbeno}}\text{-Ag}$. Cuanto más rápido sea el proceso dinámico, más anchos serán los dobletes, hasta llegar a observar un único singulete. No obstante, la razón de la ausencia de resonancia para el carbono $\text{C}_{\text{carbeno}}$ en algunos complejos NHC de plata no está clara, aunque el comportamiento dinámico de dichos complejos y la relajación lenta del carbono cuaternario $\text{C}_{\text{carbeno}}$ pueden ser factores importantes en los casos en los que no se observa dicha señal.^{119,121} Una baja solubilidad del complejo también es un aspecto a tener en cuenta, ya que los espectros de ^{13}C -RMN dependen de la concentración de la muestra, pudiendo impedir que se observen las señales correspondientes a carbonos cuaternarios.

En cuanto a las características estructurales de los complejos NHC de Ag(I), estos pueden presentar distintas estructuras, tanto en disolución como en estado sólido, dependiendo de diversos factores como el volumen del ligando NHC, el disolvente de la

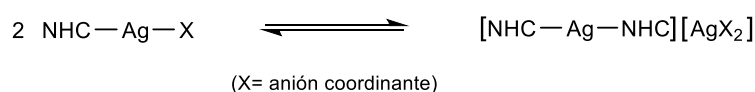
¹¹⁹ J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978.

¹²⁰ H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.

¹²¹ D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385.

reacción o la naturaleza del contraión en la sal de azolio precursora.^{119,122} Con aniones coordinantes, especialmente halógenos, es frecuente observar un equilibrio rápido en disolución entre la forma neutra $[(\text{NHC})\text{AgX}]$ y la forma iónica $[(\text{NHC})_2\text{Ag}][\text{AgX}_2]$ (Figura 3.16a),^{122,123} mientras que cuando el anión es poco coordinante ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, BF_4^- , PF_6^- , OTf^- , ...), la situación es mucho más sencilla, obteniéndose predominantemente los biscarbenos de Ag(I) de tipo $[(\text{NHC})_2\text{Ag}]\text{X}$.^{123c,124} En la Figura 3.16b se muestra una representación de la gran diversidad estructural encontrada en estado sólido para complejos NHC de Ag(I), tanto neutros como catiónicos.^{119,124}

a)



b)

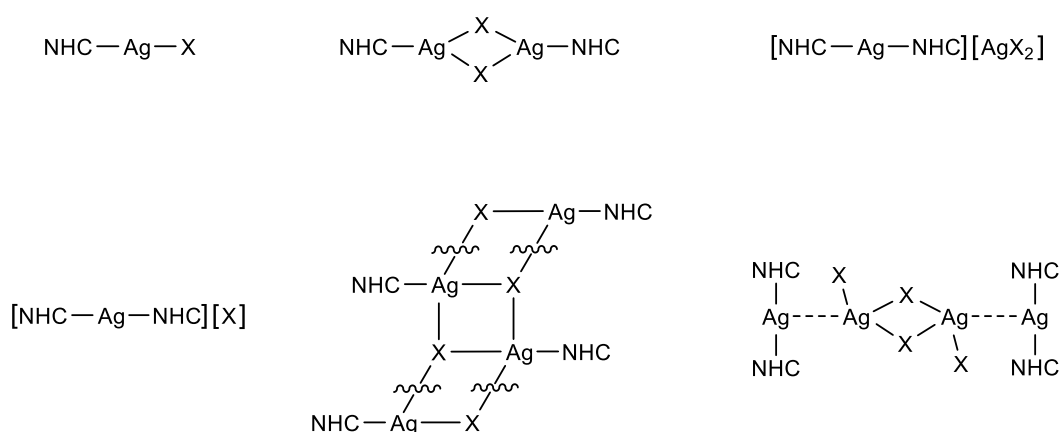


Figura 3.16. (a) Equilibrio en disolución entre complejos mono- y biscarbena de plata(I) con aniones coordinantes; (b) variedad de estructuras en estado sólido de carbenos de plata(I)

En nuestro caso, mediante espectroscopia de RMN no es posible determinar si la especie **38** tiene una estructura de mono- o biscarbena y, desafortunadamente, a pesar de haber obtenido cristales del compuesto, estos no resultaron adecuados para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. No obstante, los datos obtenidos a partir de un análisis elemental del compuesto **38** (41.07%

¹²² J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.

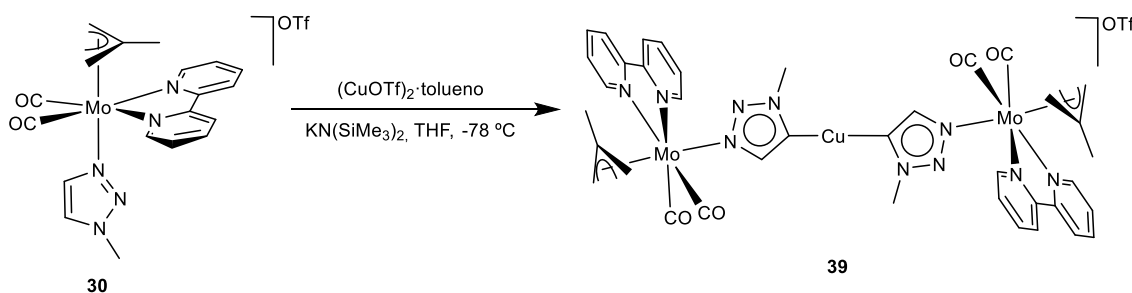
¹²³ (a) E. Caytan, S. Roland, *Organometallics* **2014**, *33*, 2115. (b) H. Su, L. M. Pérez, S. Lee, J. H. Reibenspies, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter, *Organometallics* **2012**, *31*, 4063. (c) U. Hintermair, U. Englert, W. Leitner, *Organometallics* **2011**, *30*, 3726.

¹²⁴ I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.

C, 3.72% H y 12.04% N) nos permiten proponer que la estructura de este compuesto es de tipo biscalbano [(NHC)₂Ag]OTf (cuyos porcentajes teóricos son de 40.82% C, 3.34% H y 12.21% N), siendo a su vez significativamente diferentes de los calculados para el monómero de fórmula [(NHC)Ag(OTf)] (34.21% C, 2.73% H y 9.97% N). Si bien podría considerarse que la espectrometría de masas podría ayudar a esclarecer si el compuesto **38** es un complejo mono o bis(triazolilideno), se ha encontrado que esta técnica no resulta muy útil para caracterizar complejos NHC de Ag(I), pues se han observado con frecuencia discrepancias significativas entre la estructura en estado sólido y en fase gas de este tipo de compuestos.¹¹⁹

Es importante resaltar que la principal aplicación de los complejos NHC de plata(I) es su empleo como agentes de transferencia del ligando carbano *N*-heterocíclico a otros fragmentos metálicos, incluyendo ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno.^{45b} La existencia de especies del tipo [(NHC)AgX], [(NHC)₂Ag][AgX₂], o un equilibrio entre ambas en disolución, no afecta a la reacción de transmetalación.

La adición de un ligero exceso de KN(SiMe₃)₂ sobre una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) y (CuOTf)₂·tolueno, en una estequiometría 2:1 de Mo:Cu, provoca un descenso de 3 cm⁻¹ en las bandas ν_{CO} del espectro de IR. Este hecho permite suponer la formación de una nueva especie catiónica (**39**, Esquema 3.17), la cual pudo ser caracterizada mediante RMN en disolución a una temperatura de 233 K.



Esquema 3.17. Reactividad del compuesto **30** frente a KN(SiMe₃)₂ en presencia de (CuOTf)₂·tolueno

En el espectro de protón del compuesto **39** se observan, en la zona de los hidrógenos aromáticos, las señales correspondientes a una bipyridina simétrica (a 8.77, 8.32, 8.10 y 7.51 ppm) y un único singulete para un grupo CH del ligando triazol (a 7.12 ppm). En la zona de los hidrógenos alifáticos se encuentran las señales debidas a un

ligando η^3 -metalilo estático y simétrico, así como un singulete que corresponde al grupo CH_3 del triazol (a 3.60 ppm). La ausencia de una de las señales de los grupos CH del ligando triazol sugiere que se ha desprotonado el ligando 1,2,3-Metz del compuesto **30**, dando lugar a un intermedio *N*-triazol-5-ilo que reacciona con el triflato de cobre, produciéndose un complejo 1,2,3-triazol-5-ilideno de Cu(I). La señal del carbono carbénico en el espectro de ^{13}C -RMN (a 149.6 ppm) apoya fuertemente esta propuesta.

Al igual que sucede con el complejo NHC de plata(I) descrito anteriormente (**38**), en este caso tampoco es posible discernir, únicamente mediante espectroscopia de RMN, si la estructura es de tipo $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{OTf})]$ o $[(\text{NHC})_2\text{Cu}]\text{OTf}$. Desafortunadamente, los intentos de cristalización del compuesto **39** resultaron infructuosos, y la caracterización mediante análisis elemental no fue posible debido a la baja estabilidad del mismo. Dado que el espectro de IR del compuesto **39** (1952, 1872 cm^{-1} en THF) es prácticamente idéntico al que se registró para el complejo biscarbeno de plata (**38**), proponemos una estructura análoga para **39**, es decir, que se trata de un biscarbeno de Cu(I) catiónico, tal y como se muestra en el Esquema 3.17. No obstante, se llevarán a cabo más estudios en nuestro grupo de investigación para tratar de confirmar la estructura del compuesto **39**.

La gran mayoría de complejos NHC de Cu(I) son monocarbenos,¹²⁵ existiendo en la bibliografía muy pocos complejos de Cu(I) catiónicos con dos ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno coordinados.¹²⁶ En dichos ejemplos, la señal del carbono carbénico aparece, en el espectro de ^{13}C -RMN, entre 162.0 y 166.8 ppm, mientras que para el compuesto **39** esta señal aparece más apantallada (a 149.6 ppm). Así, al igual que ocurre con el biscarbeno de Pd(II) catiónico (**35**), este apantallamiento podría deberse al elevado carácter nucleofílico de este ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno, que tiene la particularidad de tener un complejo carbonílico de Mo(II) como sustituyente de uno de sus átomos de nitrógeno en lugar de un grupo alquilo o arilo.

Como comentamos anteriormente, uno de los métodos de síntesis más importantes de complejos NHC es la transmetalación de complejos NHC de Ag(I). En particular, en la síntesis de complejos de metales de transición con ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno, la reacción de transmetalación empleando un complejo triazolilideno de plata(I) es, con diferencia, el método más empleado.^{45b} Además, aunque en menor medida, los complejos

¹²⁵ A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3730.

¹²⁶ (a) S. Hohloch, F. L. Duecker, M. Van der Meer, B. Sarkar, *Molecules* **2015**, *20*, 7379. (b) S. Hohloch, D. Scheiffele, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3956.

de Cu(I) también han sido empleados como agentes de transferencia de ligandos triazolilideno.^{45b} La transmetalación empleando un intermedio de Cu(I) proporciona una alternativa al empleo de intermedios de Ag(I), lo que es especialmente interesante para ligandos con grupos funcionales que se puedan oxidar fácilmente, pues la capacidad oxidante de Cu(I) es considerablemente menor que la de Ag(I). Por esta razón, finalmente, nos propusimos estudiar la capacidad de los compuestos **38** y **39** para actuar como agentes de transferencia del ligando triazolilideno.

Los compuestos **38** y **39** reaccionan con la cantidad equimolar de [AuCl(PPh₃)] en THF a temperatura ambiente dando lugar, en ambos casos, a un mismo producto (**40**). Prácticamente no se aprecia cambio en el espectro de IR durante la reacción, por lo que el seguimiento de esta se llevó a cabo mediante RMN de ³¹P{¹H}. Inicialmente, el complejo [AuCl(PPh₃)] genera una resonancia en el espectro de ³¹P{¹H} a 31.6 ppm debido al ligando trifenilfosfina. Al cabo de 30 minutos, esta señal desaparece completamente, observándose una nueva a 41.9 ppm, que confirma que la reacción ha terminado y se ha generado una nueva especie (**40**). Además, el desplazamiento químico de la señal a 41.9 ppm es muy similar al encontrado en compuestos del fragmento {Au(PPh₃)} con ligandos 1,2,3-triazolilideno,¹²⁷ así como de complejos imidazol-2-ilideno análogos en los que el sustituyente de un átomo de nitrógeno es el mismo fragmento {Mo(η³-metalilo)(CO)₂(N-N)},⁵⁵ lo que permite proponer que en nuestro caso también se ha formado un compuesto de este tipo.

La difusión lenta de hexano sobre una capa de éter dietílico (1 mL), depositada a su vez sobre una disolución concentrada del compuesto **40** en THF a -20 °C, dio lugar a la formación de cristales rojos, uno de los cuales fue empleado en la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 3.17 se muestra una representación gráfica del catión presente en **40** y en la Tabla 3.9 se recogen las distancias y ángulos de enlace más representativos.

¹²⁷ (a) D. Aucamp, S. V. Kumar, D. C. Liles, M. A. Frenandes, L. Harmse, D. I. Bezuidenhout, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 16072. (b) R. Pretorius, M. R. Fructos, H. Müller-Bunz, R. A. Gossage, P. J. Pérez, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 14591. (c) D. Canseco-González, A. Petronilho, H. Mueller-Bunz, K. Ohmatsu, T. Ooi, M. Albrecht, *J. Am. Soc. Chem.* **2013**, 135, 13193.

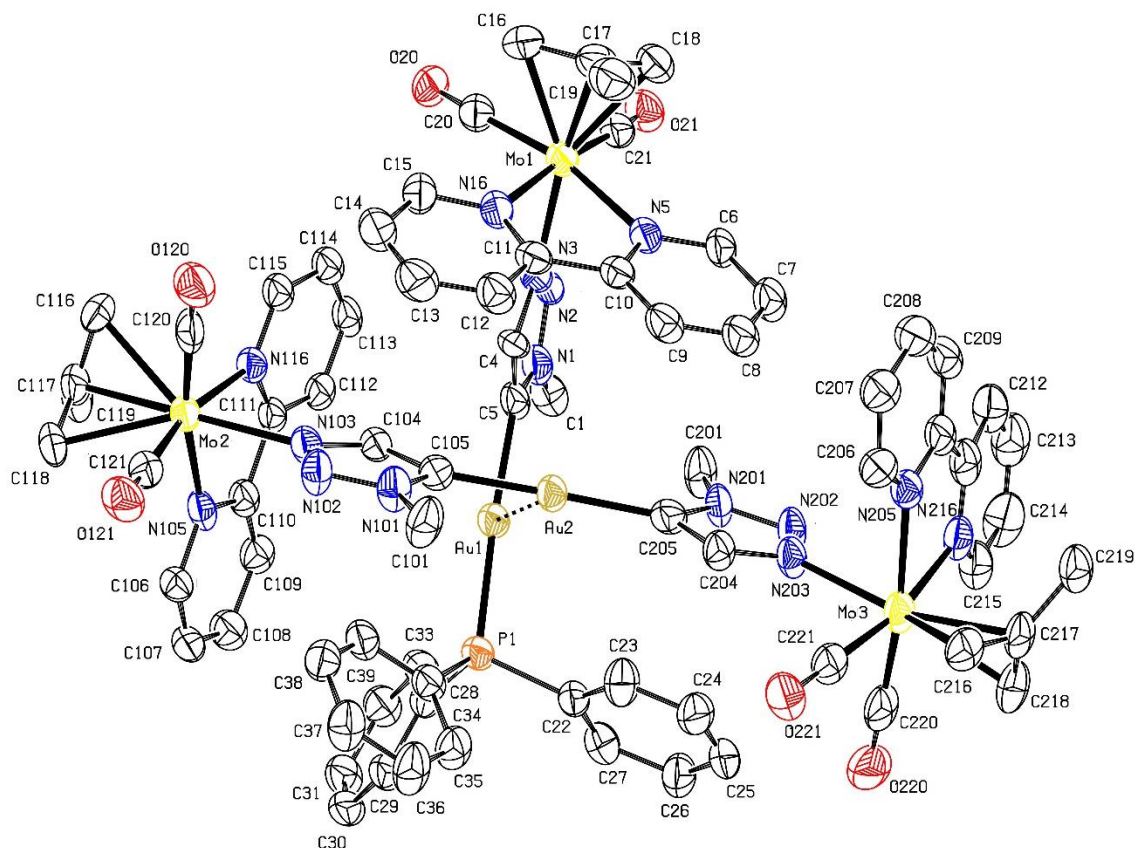


Figura 3.17. Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **40** (los átomos de hidrógeno se han omitido para una mayor claridad)

Distancias de enlace (Å)			
Au(1)-Au(2)	3.3223(7)	Mo(2)-C(120)	1.96(2)
Au(1)-C(5)	2.09(1)	Mo(2)-C(121)	1.96(2)
Au(1)-P(1)	2.295(3)	Mo(2)-N(103)	2.237(9)
Mo(1)-C(20)	1.98(2)	Mo(2)-N(105)	2.20(2)
Mo(1)-C(21)	1.98(2)	Mo(2)-N(116)	2.244(9)
Mo(1)-N(3)	2.236(9)	Mo(3)-C(220)	1.93(2)
Mo(1)-N(5)	2.246(9)	Mo(3)-C(221)	1.94(2)
Mo(1)-N(16)	2.230(9)	Mo(3)-N(203)	2.228(8)
Au(2)-C(105)	2.02(1)	Mo(3)-N(205)	2.26(2)
Au(2)-C(205)	2.03(1)	Mo(3)-N(216)	2.26(2)

Ángulos de enlace (°)			
C(5)-Au(1)-P(1)	176.6(3)	C(104)-C(105)-N(101)	99.5(9)
C(105)-Au(2)-C(205)	177.0(4)	C(104)-C(105)-Au(2)	135.9(9)
Mo(1)-C(20)-O(20)	176(1)	N(101)-C(105)-Au(2)	124.5(7)
Mo(1)-C(21)-O(21)	175(1)	Mo(3)-C(220)-O(220)	178(2)
C(4)-C(5)-N(1)	106(1)	Mo(3)-C(221)-O(221)	177(2)
C(4)-C(5)-Au(1)	127.9(9)	C(204)-C(205)-N(201)	101(1)
N(1)-C(5)-Au(1)	126(2)	C(204)-C(205)-Au(2)	130.2(9)
Mo(2)-C(120)-O(120)	176(2)	N(201)-C(205)-Au(2)	128.8(8)
Mo(2)-C(121)-O(121)	177(2)		

Tabla 3.9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **40**

El compuesto **40** está formado por el dicatión mostrado en la Figura 3.17 y dos aniones triflato. Dicho catión contiene dos fragmentos de Au(I) y tres fragmentos {Mo(η^3 -metalilo)(CO)₂(bipy)}. Los dos átomos de oro se encuentran en entornos de coordinación diferentes, siendo ambos prácticamente lineales (los ángulos de enlace C5-Au1-P1 y C105-Au2-C205 son de 176.6(3) y 177.0(4)°, respectivamente). El átomo de oro Au1 tiene coordinado un ligando 1,2,5-triazol-5-ilideno y un ligando trifenilfosfina, mientras que el otro átomo de oro (Au2) tiene en su entorno de coordinación dos ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno idénticos e iguales al anterior. Estos ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno tienen la particularidad de presentar un fragmento {Mo(η^3 -metalilo)(CO)₂(bipy)} en el nitrógeno N3 del triazol (numerados N3, N103 y N203 en la Figura 3.17). Los átomos de molibdeno se encuentran en un entorno de coordinación pseudo-octaédrico, con los ligandos carbonilo y la bipyridina en posiciones ecuatoriales, mientras que en las posiciones axiales se encuentran los ligandos η^3 -metalilo y 1,2,3-triazol-5-ilideno. La distancia Au1...Au2, de 3.3223(7) Å, indica la existencia de una interacción entre ambos átomos de oro, encontrándose dentro del intervalo aceptado para este tipo de interacciones, de 2.50-3.50 Å (menor que la suma de los dos radios de van der Waals, 3.80 Å).¹²⁸ Por tanto, el catión del compuesto **40** está constituido por un fragmento biscarbeneo y un fragmento monocarbeneo, ambos catiónicos, de Au(I), existiendo entre ambos una interacción aurofílica. El fragmento monocarbeneo presente

¹²⁸ H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370 y referencias allí citadas.

en **40** es muy similar al complejo catiónico imidazol-2-ilideno de Au(I) descrito anteriormente por nuestro grupo de investigación, con un fragmento $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{bipy})\}$ como sustituyente en uno de los nitrógenos del ligando NHC.⁵⁵ La distancia Au1-C5 del fragmento monocarbena del compuesto **40** (2.09(1) Å) es ligeramente mayor que la encontrada para dicho complejo imidazol-2-ilideno de Au(I) (2.016(10) Å), y muy similar a las distancias Au-C_{carbena} de complejos $[\text{Au}(1,2,3\text{-triazolilideno})(\text{PPh}_3)]^+$ descritos en la bibliografía, las cuales se encuentran en el intervalo entre 2.028(3) y 2.04(2) Å.¹²⁷ A su vez, las distancias Au2-C105 y Au2-C205 del fragmento biscarbena de **40**, de 2.02(1) y 2.03(1) Å respectivamente, son indistinguibles de las distancias encontradas para complejos de tipo $[\text{Au}(1,2,3\text{-triazolilideno})_2]^+$, con valores comprendidos entre 2.005(8) y 2.029(4) Å.^{127c,129} Por otra parte, la distancia Au-C del fragmento monocarbena de **40** es ligeramente mayor que las distancias Au-C del fragmento biscarbena del mismo compuesto, lo que parece indicar que, en este caso, el ligando trifenilfosfina tiene una mayor influencia *trans* que el 1,2,3-triazolilideno, provocando que la distancia Au1-C5 se encuentre ligeramente alargada.

Recientemente, Ruiz y colaboradores describieron la síntesis de un complejo neutro de Au(I) de naturaleza dimérica, en el que cada uno de los fragmentos de oro contiene un ligando NH-NHC y un imidazol-2-ilo.¹³⁰ Ambos fragmentos se disponen de forma antiparalela, de manera que se establecen dos enlaces de hidrógeno N-H...N además de una interacción aurofílica, como se muestra en la Figura 3.18. La distancia de enlace Au...Au, de 3.219(1) Å, es, consecuentemente, algo más corta que la encontrada en el complejo **40**. Se conocen, además, unos pocos ejemplos de complejos de Au(I) con ligandos imidazol-2-ilideno con estructura dimérica, del tipo $\{\text{AuX}(\text{NHC})\}_2$, que presentan una interacción metal-metal entre los dos átomos de oro.¹³¹ Por el contrario, en los ejemplos de complejos diméricos de oro (I) con ligandos triazolilideno, éste siempre

¹²⁹ (a) X. Xu, Z. Zhang, S. Huang, L. Cao, W. Liu, X. Yan, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 6931. (b) A. Priante-Flores, V. Salazar-Pereda, A. L. Rheingold, D. Mendoza-Espinosa, *New J. Chem.* **2018**, 42, 15533. (c) L. Hettmanczyk, S. J. P. Spall, S. Klenk, M. van der Meer, S. Hohloch, J. A. Weinstein, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2112.

¹³⁰ J. Ruiz, L. García, D. Sol, M. Vivanco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8386.

¹³¹ (a) L. Ray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 230. (b) M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5625. (c) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, 24, 2411. (d) H. M. J. Wang, C. Y. L. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1999**, 18, 1216.

forma parte de un ligando que actúa como puente entre los dos átomos de oro, de manera que se favorece la proximidad de los dos átomos metálicos.^{130c,132}

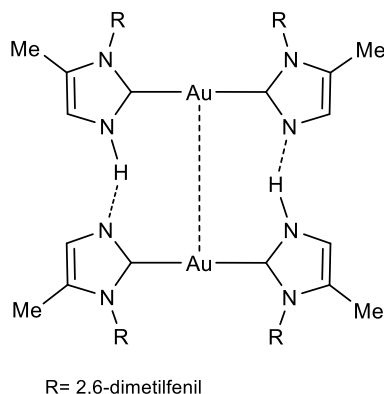
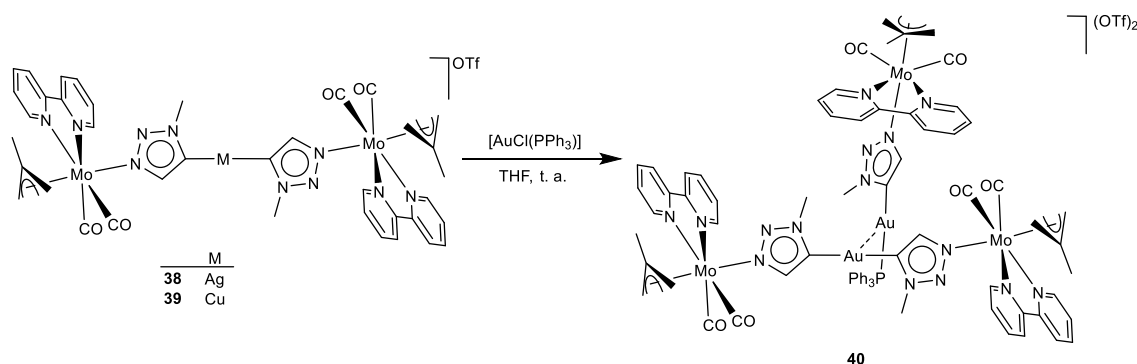


Figura 3.18. Estructura del complejo dimérico de Au(I) descrito por Ruiz y colaboradores

Por tanto, como se muestra en el Esquema 3.18, en la reacción de **38** o **39** con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ se produce la transmetalación del ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno del átomo de plata o cobre, respectivamente, a un átomo de oro. Así, se forma el compuesto **40** constituido por dos fragmentos de oro(I) diferentes, un monocarbeno y un biscarbeno, con una interacción aurofílica entre ambos fragmentos.



Esquema 3.18. Reactividad de los compuestos **38** y **39** con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN registrados para el compuesto **40** en disolución de CD_2Cl_2 son consistentes con la estructura en estado sólido que acabamos de describir. El espectro de ^1H -RMN del compuesto **40** muestra la presencia de dos fragmentos $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2(\text{bipy})\}$ diferentes, en una proporción 2:1 según la integración de las señales. Así, en la zona aromática del espectro se encuentran las señales

¹³² (a) T. P. Seifert, S. Bestgen, T. J. Feuerstein, S. Lebedkin, F. Krämer, C. Fengler, M. T. Gamer, M. M. Kappes, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 15427. (b) L. Cao, S. Huang, W. Liu, X. Yan, *Organometallics* **2018**, 37, 2010.

correspondientes a dos bipyridinas simétricas distintas, un multiplete ancho que pertenece a los tres fenilos del ligando PPh₃ y dos singuletes, a 7.63 y 7.25 ppm (que integran por 1 y 2 hidrógenos, respectivamente), que asignamos al grupo CH de los ligandos 1,2,3-triazol-5-ilideno. En la zona alifática se observan dos conjuntos de tres señales cada uno, correspondientes a dos sistemas η³-metalilo simétricos diferentes y en una proporción 2:1. Asimismo, a 3.74 y 3.64 ppm se observan dos singuletes, los cuales integran por 3 y 6 hidrógenos respectivamente y que asignamos a los grupos CH₃ de los dos tipos de ligando 1,2,3-triazol-5-ilideno diferentes.

El espectro de ¹³C-RMN del compuesto **40** también concuerda con la estructura descrita. A 225.8 y 225.7 ppm se observan dos señales, una para los carbonilos del fragmento biscarbena y otra para los carbonilos del monocarbena. Las señales más significativas del espectro, que asignamos a los dos carbonos carbénicos diferentes, se observan a 186.7 y 167.9 ppm. En los complejos del tipo [Au(1,2,3-triazolilideno)₂]⁺ o [Au(1,2,3-triazolilideno)(PPh₃)]⁺ descritos en la bibliografía esta señal aparece entre 166.5 y 184.0 ppm,^{127,129,133} y en los complejos binucleares de Au(I) con ligandos 1,2,3-triazolilideno, y que presentan interacciones oro-oro, esta señal se ha observado a 176.4^{129c} y 186.6 ppm.^{132b} En el espectro de ¹³C-RMN de **40** también se observan, por ejemplo, las señales correspondientes a dos bipyridinas simétricas y diferentes entre sí, además de la señal para el grupo CH de los dos tipos de ligando triazolilideno diferentes (a 143.7 y 142.9 ppm).

Como hemos visto en el último apartado del presente Capítulo, la reacción del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) con una base fuerte en presencia de otros fragmentos metálicos da lugar a nuevos patrones de reactividad, en lugar de producirse el ataque nucleofílico intermolecular a un fragmento idéntico, observado en la formación del complejo **31**. Así, la desprotonación de un grupo CH del ligando 1-metil-1,2,3-triazol del compuesto **30** genera un intermedio altamente nucleofílico, capaz de atacar a un carbonilo del complejo [Fe(CO)₅] o al ligando fenantrolina del compuesto [Re(CO)₃(phen)(PMe₃)]OTf. También se ha descrito la síntesis y caracterización de carbenos mesoiónicos C- y N-metalados de diversos metales de transición, como Pd(II), Ag(I), Cu(I) y Au(I).

¹³³ D. R. Tolentino, L. Jin, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2139.

Parte Experimental

ASPECTOS GENERALES

Condiciones generales de reacción

Todas las reacciones que se describen en este apartado han sido efectuadas en atmósfera de nitrógeno, empleando matraces de Schlenk, líneas de vacío convencionales y agitación magnética. Los reactivos sólidos se pesaron en todos los casos en una balanza de precisión analítica (± 0.0001 g). Los matraces Schlenk y otros materiales de vidrio o acero utilizados para manipular reactivos (jeringas, agujas y cánulas) o para contenerlos (tubos Young, tubos de cristalización y tubos de RMN) se secaron en una estufa adecuada para dicho material a temperaturas de entre 140 °C y 160 °C durante al menos 12 horas. La adición de la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a la disolución en THF de los distintos compuestos preparados, se realizó a través de un tapón septum manteniendo una ligera corriente de nitrógeno atravesando la disolución, y con jeringas Fortuna Optima de 1 mL (± 0.05 mL). Para las adiciones de reactivos en cantidades del orden de μL se utilizó una jeringa Hamilton de 50 μL (± 1 μL). Para las reacciones llevadas a cabo a -78 °C con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ se empleó un baño frío de $^i\text{PrOH}/\text{N}_2(\text{l})$ a dicha temperatura.

Todas las filtraciones se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno, empleando tierra de diatomeas en columnas de entre 15 y 40 cm de altura y 1-2 cm de diámetro, o con papel de filtro en el extremo de una cánula de acero a través de la cual se ha hecho pasar la disolución empleando presión de nitrógeno. La tierra de diatomeas fue secada previamente a su uso en una estufa entre 140 °C y 160 °C durante al menos 12 horas y se enfrió posteriormente a presión reducida en la columna de filtración. El diclorometano ha sido destilado sobre CaH_2 , el tetrahydrofurano y el éter dietílico sobre Na/benzofenona y el hexano y el tolueno sobre Na. La destilación de los disolventes se ha llevado a cabo, en todos los casos, bajo atmósfera de nitrógeno. El diclorometano empleado en la preparación de disoluciones de HOTf y MeOTf se agitó previamente durante al menos 12 horas con K_2CO_3 protegido de la luz. Todos los reactivos han sido obtenidos de fuentes comerciales, excepto los compuestos de partida $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$,⁶² $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})]$ (N-N=bipy, phen),⁸⁴ $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$,¹³⁴ *N*-MesIm,¹³⁵ $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})]$,⁷³ $[\text{Re}(\text{THF})(\text{CO})_3(\text{bipy})]\text{BAR}'_4$,⁸⁸ $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{N-N})]$

¹³⁴ K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 155.

¹³⁵ A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 1547.

(N-N= bipy, phen),⁹⁰ 1-metil-1,2,4-triazol,¹⁰¹ [Pd(η^3 -C₃H₅)(μ -Cl)]₂,¹³⁶ [Re(CO)₃(phen)(PMe₃)]OTf^{60b} y [AuCl(PPh₃)],¹³⁷ que se han preparado de acuerdo con los métodos bibliográficos descritos.

Técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos

Espectroscopia de infrarrojo (IR)

Los espectros de infrarrojo han sido obtenidos en un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR con una resolución de 2 cm⁻¹, empleando celdas de CaF₂ de 0.1 mm de espesor y restando en cada caso el espectro del disolvente puro empleado para eliminar las bandas debidas al mismo.

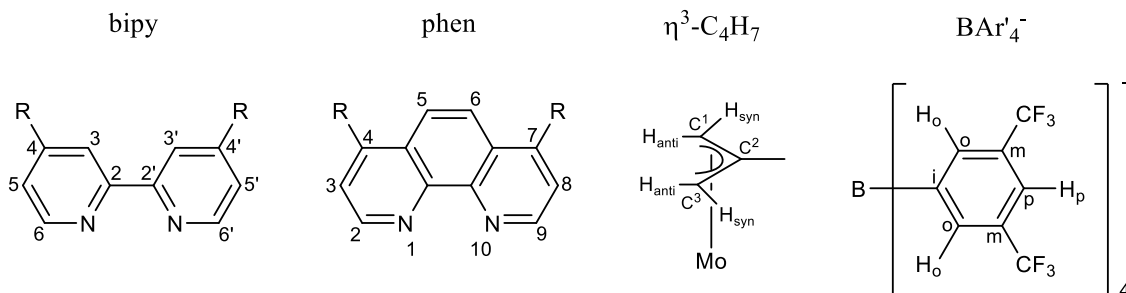
Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C{¹H}, ¹⁹F{¹H}, ³¹P{¹H}, DEPT-135 y los espectros NOE, 2D-HMBC, 2D-HSQC, 2D-COSY y 2D-NOESY han sido realizados en espectrómetros Bruker DPX-300, Bruker AV-300, Bruker AV-400 y Bruker NAV-400 de los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal de deuterio del disolvente para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. Los disolventes empleados han sido previamente desoxigenados y guardados protegidos de la luz en tubos Young sobre tamices moleculares de 4 Å. Los valores de desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), tomando como referencia TMS (¹H y ¹³C), y una disolución acuosa de H₃PO₄ al 85% (³¹P). Los espectros de ¹³C y ³¹P se obtuvieron con desacoplamiento total de protón y se expresan como ¹³C{¹H}-RMN y ³¹P{¹H}-RMN respectivamente.

¹³⁶ B. M. Trost, B. M. O'Boyle, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1369.

¹³⁷ R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85 y 325.

Las notaciones empleadas para la asignación de señales en los espectros de ^1H y ^{13}C RMN han sido (los carbonos cuaternarios se asignan empleando la abreviatura QC):



Análisis elemental

El análisis elemental (C, H, N) de los compuestos incluidos en esta Memoria ha sido realizado por el servicio de Análisis Elemental de la Universidad de Vigo, empleando un Analizador Elemental Carlo Erba 1108.

Estudios de difracción de rayos X de monocristal

La toma de datos de los compuestos determinados mediante difracción de rayos X de monocristal ha sido llevada a cabo por la Unidad de Difracción de Rayos X de Monocristal de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo. La resolución de las estructuras ha sido llevada a cabo por la Dra. Lucía Riera (CSIC-Universidad de Oviedo). Los datos cristalográficos se recogen en las tablas del Apéndice 1.

Cálculos computacionales

Los cálculos computacionales incluidos en la presente Memoria han sido realizados por el Dr. Ramón López (Universidad de Oviedo), la Dra. M. Isabel Menéndez (Universidad de Oviedo) y el Dr. Jesús Díaz (Universidad de Extremadura). En ellos se han empleado dos funcionales DFT usando, en ambos casos, el programa Gaussian 09.¹³⁸

¹³⁸ Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc. Wallingford, CT, **2010**.

Los cálculos realizados para los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ en disolución (THF) se llevaron a cabo con el modelo PCM (Polarizable Continuum Model)¹³⁹ con radios UFF (Universal Force Field)¹⁴⁰ para tener en cuenta los efectos del disolvente, junto al funcional B3LYP¹⁴¹ y la base 6-31+G(d)¹⁴² para los átomos no metálicos y el pseudopotencial LANL2DZ¹⁴³ con funciones de polarización f ¹⁴⁴ de exponente 1.043 para el molibdeno, y usando el algoritmo estándar de Schlegel.¹⁴⁵ Para el estudio de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ y $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ se empleó el mismo nivel de teoría mencionado anteriormente, empleando el funcional B97D,¹⁴⁶ en lugar de B3LYP, y con funciones de polarización f de exponente 0.869 para el renio. La geometría del ligando 1-metil-1,2,3-triazol fue optimizada utilizando el funcional $\omega\text{B97X-D}$ ¹⁴⁷ con la base 6-31G(d,p).¹⁴²

Los análisis de los orbitales naturales de enlace recogidos en la Memoria fueron realizados mediante el programa NBO¹⁴⁸ incluido en el paquete Gaussian 09.¹³⁸

¹³⁹ (a) G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110/1. (b) J. Tomasi, B. Mennucci, M. T. Cancès, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1999**, *464*, 211. (c) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 404. (d) M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032. (e) B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151. (f) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210.

¹⁴⁰ A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.

¹⁴¹ (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098. (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785. (c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

¹⁴² W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, Nueva York, **1986**.

¹⁴³ P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.

¹⁴⁴ A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.

¹⁴⁵ (a) X. Li, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory and Comput.* **2006**, *2*, 835. (b) H. B. Schlegel, *Theor. Chem. Acc.* **1984**, *66*, 333. (c) H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.

¹⁴⁶ S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.

¹⁴⁷ (a) J. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106-1. (b) J. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-20.

¹⁴⁸ NBO Versión 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 1

Síntesis de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-bipy})]$ (**1**)

A una disolución del compuesto $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (200 mg, 0.616 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añade 4,4'-di-*terc*-butil-2,2'-bipiridina (182 mg, 0.678 mmol). La mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **1** como un sólido rojo que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	264 mg (84%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 56.42	%H 6.12	%N 5.48
($\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{ClMoN}_2\text{O}_2$)	Encontrado	%C 56.78	%H 6.21	%N 5.50
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1947, 1862 (vco)			
^1H-RMN	δ 8.68 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 8.09 (m, 2H, $\text{H}_{3,3'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 7.49 (m, 2H, $\text{H}_{5,5'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 2.77 (s, 2H, H_{syn} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.42 (s, 18H, CH_3 ^tBu); 1.31 (s, 2H, H_{anti} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.04 (s, 3H, CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-RMN	δ 227.5 (CO); 163.7 (QC 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 154.2 (QC 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 151.8 ($\text{C}_{6,6'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 123.8 ($\text{C}_{5,5'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 119.5 ($\text{C}_{3,3'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 81.4 (C^2 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 53.0 ($\text{C}^{1,3}$ $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 35.9 (QC ^tBu); 30.6 (CH_3 ^tBu); 19.4 (CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			

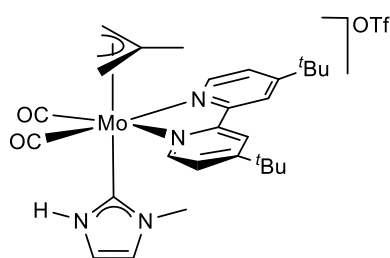
Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-bipy})(N\text{-MeIm})]\text{OTf}$ (**2**)

A una disolución del compuesto $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-bipy})]$ (**1**) (200 mg, 0.391 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añade AgOTf (121 mg, 0.469 mmol) y CH_3CN (0.1 mL, 1.895 mmol). La mezcla se agita durante una hora a temperatura ambiente protegida de la luz. El crudo de reacción se filtra a través de tierra de diatomeas y a la disolución resultante se le añade *N*-metilimidazol (34 μL , 0.430 mmol) y se deja agitar durante una hora. Se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente

5 mL y la adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de **2** como un sólido naranja que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	210 mg (76%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 49.29	%H 5.28	%N 7.93
(C ₂₉ H ₃₇ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 49.06	%H 5.24	%N 7.96
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1950, 1866 (ν _{CO})			
¹H-RMN	δ 8.73 (d, <i>J</i> = 5.8 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 8.20 (s, 2H, H _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 7.61 (m, 2H, H _{5,5'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 7.41 (s, 1H, NCHN <i>N</i> -MeIm); 6.85 (m, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 6.15 (m, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 3.61 (s, 3H, CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 3.03 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.57 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.43 (s, 18H, CH ₃ ^t Bu); 0.99 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN	δ 225.8 (CO); 165.7 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 154.2 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 152.3 (C _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 140.19 (NCHN <i>N</i> -MeIm); 128.5 (CH <i>N</i> -MeIm); 125.2 (C _{5,5'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 122.7 (CH <i>N</i> -MeIm); 120.8 (C _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 83.9 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 56.6 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 36.2 (QC ^t Bu); 35.0 (CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 30.5 (CH ₃ ^t Bu); 19.0 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Reacción de **1** con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de **2a**

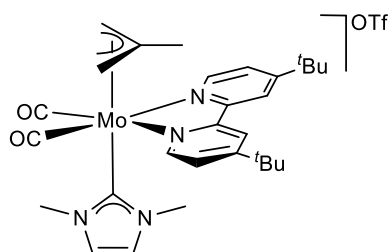


A una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-^tBu₂-bipy)(*N*-MeIm)]OTf (**2**) (50 mg, 0.070 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol), produciéndose un cambio de color instantáneo de naranja a marrón. El color de la disolución se oscurece notablemente conforme la mezcla va alcanzando la temperatura ambiente. Transcurridos 15 minutos, el THF se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (7 μL, 0.079 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, el CH₂Cl₂ se evapora hasta un volumen de

aproximadamente 5 mL y se añade hexano (20 mL), lo que causa la precipitación del compuesto **2a** como un sólido rojo, que se seca a presión reducida. La difusión lenta de hexano (10 mL) sobre una disolución concentrada de **2a** en CH₂Cl₂ (10 mL) a temperatura ambiente dio lugar a la formación de cristales rojos, uno de los cuales se empleó para la caracterización de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	26 mg (52%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 49.29	%H 5.28	%N 7.93
(C ₂₉ H ₃₇ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 49.50	%H 4.99	%N 8.07
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1948, 1861 (ν _{CO})			
¹H-RMN	δ 10.19 (s _{br} , 1H, NH); 8.78 (d, <i>J</i> = 5.9 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 8.07 (d, <i>J</i> = 1.8 Hz, 2H, H _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 7.63 (dd, <i>J</i> = 5.9, 1.8 Hz, 2H, H _{5,5'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 7.00 (m, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 6.74 (m, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 3.59 (s, 3H, CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 3.10 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.82 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.39 (s, 18H, CH ₃ ^t Bu); 0.88 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN	δ 226.3 (CO); 185.2 (Mo-C); 164.5 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 154.0 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 153.0 (C _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 125.0 (C _{5,5'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 123.0 (CH <i>N</i> -MeIm); 120.8 (CH <i>N</i> -MeIm); 120.3 (C _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 88.1 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 58.9 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 38.4 (CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 36.1 (QC ^t Bu); 30.5 (CH ₃ ^t Bu); 18.3 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Reacción de **1** con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de MeOTf. Síntesis de **2b**



A una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-^tBu₂-bipy)(*N*-MeIm)]OTf (**2**) (50 mg, 0.070 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol), produciéndose un cambio de color instantáneo de naranja a marrón. El color de la disolución se oscurece notablemente conforme la mezcla va alcanzando la temperatura ambiente. Transcurridos 15 minutos el THF se evapora a presión reducida y se añade,

mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de MeOTf (9 μ L, 0.079 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH₂Cl₂ hasta un volumen de aproximadamente 5 mL y se precipita mediante la adición de hexano (20 mL). El compuesto **2b** se obtiene como un sólido naranja que se lava con hexano (2 \times 20 mL) y se seca a presión reducida.

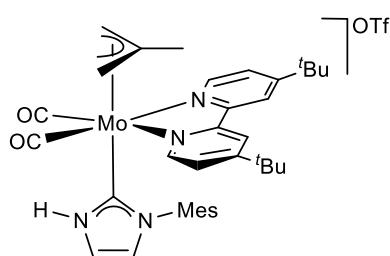
Rendimiento	22 mg (44%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 50.00	%H 5.45	%N 7.77
(C ₃₀ H ₃₉ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 49.68	%H 5.59	%N 8.01
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1945, 1862 (vco)			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.86 (d, J = 5.9 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 8.07 (d, J = 1.7 Hz, 2H, H _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 7.61 (dd, J = 5.9, 1.7 Hz, 2H, H _{5,5'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 6.87 (s, 2H, CH <i>N</i> -MeIm); 3.42 (s, 6H, CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 3.33 (s, 2H, H _{syn} η^3 -C ₄ H ₇); 1.88 (s, 2H, H _{anti} η^3 -C ₄ H ₇); 1.41 (s, 18H, CH ₃ ^t Bu); 0.89 (s, 3H, CH ₃ η^3 -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 226.1 (CO); 186.8 (Mo-C); 165.5 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 154.7 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 153.5 (C _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 125.0 (CH <i>N</i> -MeIm); 124.0 (C _{5,5'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 120.6 (C _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 89.0 (C ² η^3 -C ₄ H ₇); 60.1 (C ^{1,3} η^3 -C ₄ H ₇); 39.6 (CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 36.2 (QC ^t Bu); 30.5 (CH ₃ ^t Bu); 17.8 (CH ₃ η^3 -C ₄ H ₇).			

Síntesis de [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-^tBu₂-bipy)(*N*-MesIm)]OTf (**3**)

El compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-^tBu₂-bipy)(*N*-MesIm)]OTf (**3**) se prepara de forma análoga a la descrita para el compuesto **2**, partiendo de [MoCl(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-^tBu₂-bipy)] (200 mg, 0.391 mmol), AgOTf (121 mg, 0.469 mmol), CH₃CN (0.1 mL, 1.895 mmol) y añadiendo *N*-mesitilimidazol (80 mg, 0.430 mmol) tras la filtración. El compuesto **3** se obtiene como un sólido naranja.

Rendimiento	266 mg (84%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 50.95	%H 5.29	%N 6.26
(C ₃₇ H ₄₅ F ₃ MoN ₄ O ₅ S ·CH ₂ Cl ₂)	Encontrado	%C 51.08	%H 5.31	%N 6.22
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1953, 1870 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.86 (d, <i>J</i> = 5.5 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 8.22 (m, 2H, H _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 7.70 (m, 2H, H _{5,5'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 7.43 (s, 1H, NCHN <i>N</i> -MesIm); 6.98 (s, 2H, CH Mes); 6.83 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 6.29 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 3.17 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 2.33 (s, 3H, CH ₃ <i>N</i> -MesIm); 1.73 (s, 6H, CH ₃ <i>N</i> -MesIm); 1.69 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.46 (s, 18H, CH ₃ ^t Bu); 1.10 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 225.7 (CO); 166.1 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 154.3 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 152.3 (C _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 140.9 (QC Mes); 139.5 (NCHN <i>N</i> -MesIm); 135.0 (QC Mes); 132.0 (QC Mes); 129.8 (CH Mes); 128.5 (CH <i>N</i> -MesIm); 125.3 (C _{5,5'} bipy- ^t Bu ₂); 123.0 (CH <i>N</i> -MesIm); 120.7 (C _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 84.4 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 57.0 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 36.3 (QC ^t Bu); 30.5 (CH ₃ ^t Bu); 21.3 (CH ₃ Mes); 19.2 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇); 17.3 (2×CH ₃ Mes).			

Reacción de 3 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 3a

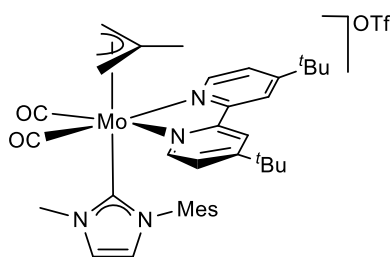


A una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-^tBu₂-bipy)(*N*-MesIm)]OTf (**3**) (50 mg, 0.062 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol), produciéndose un cambio de color de naranja a marrón conforme la mezcla va alcanzando la temperatura ambiente. Transcurridos 30 minutos el THF se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (6 μL, 0.068 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). La disolución resultante se

filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH₂Cl₂ hasta un volumen de aproximadamente 5 mL y se precipita mediante la adición de hexano (20 mL). El compuesto **3a** se obtiene como un sólido naranja que se lava con hexano (1×15 mL), éter dietílico (1×10 mL) y se seca a presión reducida. La difusión lenta de hexano (10 mL) sobre una disolución concentrada de **3a** en CH₂Cl₂ (10 mL) a temperatura ambiente dio lugar a la formación de cristales naranjas, uno de los cuales se empleó para la caracterización de su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	23 mg (46%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 54.81	%H 5.59	%N 6.91
(C ₃₇ H ₄₅ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 55.22	%H 5.31	%N 7.25
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1946, 1865 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 10.71 (s _{br} , 1H, NH); 8.38 (d, <i>J</i> = 5.8 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 8.07 (d, <i>J</i> = 1.7 Hz, 2H, H _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 7.55 (dd, <i>J</i> = 5.8, 1.7 Hz, 2H, H _{5,5'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 7.37 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 6.86 (s, 2H, CH Mes); 6.71 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 2.91 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 2.41 (s, 3H, CH _{3p} Mes); 1.61 (m, 8H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇ y 2×CH ₃ Mes); 1.46 (s, 18H, CH ₃ ^t Bu); 0.71 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 225.3 (CO); 186.1 (Mo-C); 164.0 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 153.8 (QC 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 153.2 (C _{6,6'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 139.7 (QC Mes); 136.7 (QC Mes); 135.9 (QC Mes); 129.3 (CH Mes); 125.2 (C _{5,5'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 123.5 (CH <i>N</i> -MesIm); 121.8 (CH <i>N</i> -MesIm); 119.6 (C _{3,3'} 4,4'- ^t Bu ₂ -bipy); 87.5 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 59.4 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 36.0 (QC ^t Bu); 30.5 (CH ₃ ^t Bu); 21.4 (CH ₃ Mes); 18.1 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇ y 2×CH ₃ Mes).			

Reacción de **3** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de MeOTf . Síntesis de **3b**



A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**3**) (50 mg, 0.062 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol), produciéndose un cambio de color de naranja a marrón conforme la mezcla va alcanzando la temperatura ambiente. Transcurridos 30 minutos el THF se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de MeOTf (8 μL , 0.071 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH_2Cl_2 hasta un volumen de aproximadamente 5 mL y se precipita mediante la adición de hexano (20 mL). El compuesto **3b** se obtiene como un sólido naranja que se lava con hexano (1 \times 15 mL), éter dietílico (1 \times 10 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento 27 mg (54%)

Análisis Elemental	Calculado	%C 55.33	%H 5.74	%N 6.79
($\text{C}_{38}\text{H}_{47}\text{F}_3\text{MoN}_4\text{O}_5\text{S}$)	Encontrado	%C 55.69	%H 6.02	%N 6.44

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1944, 1864 (ν_{CO})

^1H -RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ 8.16 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 8.05 (m, 2H, $\text{H}_{3,3'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 7.38 (m, 2H, $\text{H}_{5,5'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 7.19 (m, 1H, CH $N\text{-MesIm}$); 6.76 (s, 2H, CH Mes); 6.70 (m, 1H, CH $N\text{-MesIm}$); 3.92 (s, 3H, CH_3 $N\text{-MesIm}$); 2.99 (s, 2H, H_{syn} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 2.38 (s, 3H, CH_3 Mes); 1.56 (m, 8H, H_{anti} $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ y $2\times\text{CH}_3$ Mes); 1.43 (s, 18H, CH_3 ^tBu); 0.55 (s, 3H, CH_3 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ 225.1 (CO); 186.6 (Mo-C); 164.3 (QC 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 153.9 (QC 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 153.0 ($\text{C}_{6,6'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 139.5 (QC Mes); 136.48 (QC Mes); 135.6 (QC Mes); 129.1 (CH Mes); 125.5 (CH $N\text{-MesIm}$); 125.1 (CH $N\text{-MesIm}$); 123.7 ($\text{C}_{5,5'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 119.4 ($\text{C}_{3,3'}$ 4,4'- $^t\text{Bu}_2$ -bipy); 88.0 (C^2 $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 60.3 ($\text{C}^{1,3}$ $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 40.3

(CH₃ *N*-MesIm); 35.5 (QC ^tBu); 30.0 (CH₃ ^tBu); 20.9 (CH₃ Mes); 17.9 (2×CH₃ Mes); 16.9 (CH₃ η³-C₄H₇).

Síntesis de [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Br₂-bipy)] (4)

A una disolución del compuesto [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(CH₃CN)₂] (200 mg, 0.616 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (213 mg, 0.678 mmol). La mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **4** como un sólido violeta que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento 315 mg (92%)

Análisis Elemental	Calculado	%C 34.53	%H 2.35	%N 5.03
(C ₁₆ H ₁₃ Br ₂ ClMoN ₂ O ₂)	Encontrado	%C 34.51	%H 2.14	%N 5.05

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1953, 1871 (ν_{CO})

¹H-RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 8.59 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, H_{6,6'} 4,4'-Br₂-bipy); 8.27 (m, 2H, H_{3,3'} 4,4'-Br₂-bipy); 7.68 (m, 2H, H_{5,5'} 4,4'-Br₂-bipy); 2.76 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇); 1.37 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇); 1.07 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 226.8 (CO); 154.0 (QC 4,4'-Br₂-bipy); 152.6 (C_{6,6'} 4,4'-Br₂-bipy); 136.0 (QC 4,4'-Br₂-bipy); 130.2 (C_{5,5'} 4,4'-Br₂-bipy); 126.9 (C_{3,3'} 4,4'-Br₂-bipy); 82.63 (C² η³-C₄H₇); 19.6 (CH₃ η³-C₄H₇); la señal correspondiente a los dos carbonos terminales del grupo η³-C₄H₇ (C¹ y C³) se encuentra solapada con la señal residual del disolvente, no obstante, el experimento bidimensional 2D-HSQC muestra inequívocamente su presencia.

Síntesis de [MoCl(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)] (5)

Se prepara análogamente a como se ha descrito para el compuesto **4**, partiendo de [MoCl(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(CH₃CN)₂] (200 mg, 0.616 mmol) y 4,4'-dicloro-2,2'-bipiridina (152 mg, 0.675 mmol). El compuesto **5** se obtiene como un sólido rojo.

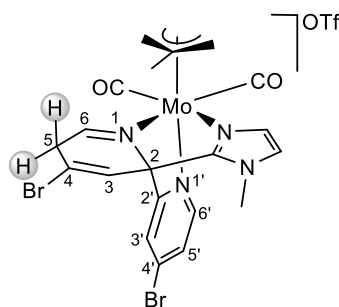
Rendimiento	262 mg (91%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 41.10	%H 2.80	%N 5.99
(C ₁₆ H ₁₃ Cl ₃ MoN ₂ O ₂)	Encontrado	%C 41.51	%H 2.64	%N 6.25
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1953, 1871 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 8.70 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'-Cl ₂ -bipy); 8.12 (m, 2H, H _{3,3'} 4,4'-Cl ₂ -bipy); 7.54 (m, 2H, H _{5,5'} 4,4'-Cl ₂ -bipy); 2.77 (s, 2H, H _{syn} η^3 -C ₄ H ₇); 1.39 (s, 2H, H _{anti} η^3 -C ₄ H ₇); 1.08 (s, 3H, CH ₃ η^3 -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 226.9 (CO); 154.4 (QC 4,4'-Cl ₂ -bipy); 152.9 (C _{6,6'} 4,4'-Cl ₂ -bipy); 147.5 (QC 4,4'-Cl ₂ -bipy); 127.2 (C _{5,5'} 4,4'-Cl ₂ -bipy); 123.9 (C _{3,3'} 4,4'-Cl ₂ -bipy); 82.6 (C ² η^3 -C ₄ H ₇); 19.6 (CH ₃ η^3 -C ₄ H ₇); la señal correspondiente a los dos carbonos terminales del grupo η^3 -C ₄ H ₇ (C ¹ y C ³) se encuentra solapada con la señal residual del disolvente, no obstante, el experimento bidimensional 2D-HSQC muestra inequívocamente su presencia.			

Síntesis de [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Br₂-bipy)(*N*-MeIm)]OTf (6)

A una disolución del compuesto [MoCl(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Br₂-bipy)] (**4**) (200 mg, 0.359 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade AgOTf (111 mg, 0.431 mmol) y CH₃CN (0.1 mL, 1.895 mmol). Tras una hora de agitación a temperatura ambiente en ausencia de luz, el crudo de reacción se filtra empleando una columna y tierra de diatomeas para eliminar el AgCl formado. A la disolución resultante se le añade *N*-metilimidazol (29 μ L, 0.359 mmol) y se agita durante una hora a temperatura ambiente. La disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de **6** como un sólido rojo oscuro que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	243 mg (90%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 33.53	%H 2.55	%N 7.45
(C ₂₁ H ₁₉ Br ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 33.52	%H 2.41	%N 7.45
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1955, 1873 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 8.66 (d, <i>J</i> = 5.7 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 8.58 (m, 2H, H _{3,3'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.84 (m, 2H, H _{5,5'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.31 (m, 1H, NCHN <i>N</i> -MeIm); 6.86 (m, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 6.42 (s, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 3.60 (s, 3H, CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 3.02 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.62 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.02 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 225.1 (CO); 153.8 (QC 4,4'-Br ₂ -bipy); 152.8 (C _{6,6'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 139.9 (NCHN <i>N</i> -MeIm); 137.9 (QC 4,4'-Br ₂ -bipy); 131.6 (C _{5,5'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 129.1 (CH <i>N</i> -MeIm); 128.5 (C _{3,3'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 122.8 (CH <i>N</i> -MeIm); 84.6 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 56.8 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 35.1 (CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 19.0 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Reacción de 6 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf a -78 °C. Síntesis de 6.1a

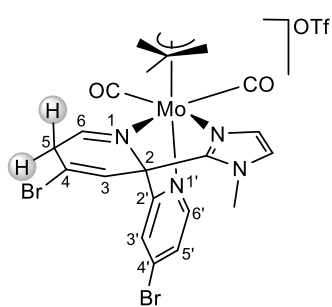
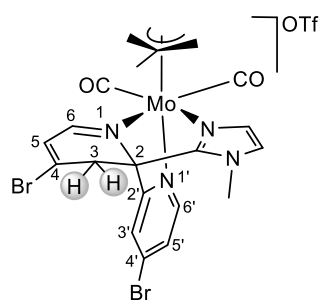


A una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Br₂-bipy)(*N*-MeIm)]OTf (**6**) (50 mg, 0.066 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol), observándose que el color rojo de la disolución se aclara de manera instantánea. El THF se evapora a presión

reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (11 μL, 0.124 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a -78 °C. La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, el CH₂Cl₂ se evapora hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de **6.1a** como un sólido amarillo que se lava con hexano (1×20 mL) y éter dietílico (1×15 mL) y se seca a presión reducida. La difusión lenta de éter dietílico (10 mL) sobre una disolución concentrada de **6.1a** en CH₂Cl₂ (10 mL) a -20 °C dio lugar a la formación de cristales amarillos, uno de los cuales se empleó para la caracterización de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	25 mg (50%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 31.56	%H 2.53	%N 6.69
(C ₂₁ H ₁₉ Br ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S ·CH ₂ Cl ₂)	Encontrado	%C 31.68	%H 2.39	%N 6.36
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1955, 1869 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₃ CN, 400 MHz)	δ 8.96 (s _{br} , 1H, H _{6'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 8.33 (s _{br} , 1H, H ₆ 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.98 (s, 1H, H _{3'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.76 (m, 1H, H _{5'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.45 (s _{br} , 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 7.38 (s _{br} , 1H, H ₃ 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.01 (s _{br} , 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 3.74 (s, 3H, CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 3.50 (s _{br} , 2H, CH ₂ 4,4'-Br ₂ -bipy); 3.24 (m, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.52 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇); 1.43, 1.41 (m, 1H cada uno, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₃ CN, 400 MHz)	δ 228.3, 228.0 (CO); 171.4, 159.1, 155.0, 138.9, 129.6, 127.4, 122.5, 119.3, 71.4 (4,4'-Br ₂ -bipy); 146.7 (NCN <i>N</i> -MeIm); 128.7, 125.4 (CH <i>N</i> -MeIm); 85.0 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 58.1, 57.9 (C ¹ y C ³ η ³ -C ₄ H ₇); 38.2 (CH ₂ 4,4'-Br ₂ -bipy); 36.8 (CH ₃ <i>N</i> -MeIm); 18.8 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Reacción de **6** con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf a temperatura ambiente

**6.1a****6.2a**

La desprotonación del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Br₂-bipy)(*N*-MeIm)]OTf (**6**) se realiza en las mismas condiciones que las descritas en el apartado anterior, partiendo de **6** (50 mg, 0.066 mmol) y KN(SiMe₃)₂ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol). A continuación, se realiza la adición de HOTf (11 μL, 0.124 mmol) a temperatura ambiente en lugar de a -78 °C. La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH₂Cl₂ hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de una mezcla de los compuestos **6.1a** (minoritario) y **6.2a** (mayoritario). La difusión lenta de hexano (10 mL) sobre una disolución concentrada de **6.1a** y

6.2a en CH₂Cl₂ (5 mL) a -20 °C dio lugar a la formación de cristales rojos del compuesto **6.2a**, uno de los cuales se empleó para la caracterización de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

¹H-RMN (CD₃CN, 400 MHz) δ 9.10 (s_{br}, 1H, H_{6'} 4,4'-Br₂-bipy); 8.08 (s_{br}, 1H, H₆ 4,4'-Br₂-bipy); 7.97 (s_{br}, 1H, H_{3'} 4,4'-Br₂-bipy); 7.77 (m, 1H, H_{5'} 4,4'-Br₂-bipy); 7.37 (s, 1H, CH *N*-MeIm); 7.02 (s, 1H, CH *N*-MeIm); 6.72 (s_{br}, 1H, H₅ 4,4'-Br₂-bipy); 4.08 (m, 2H, CH₂ 4,4'-Br₂-bipy); 3.72 (s, 3H, CH₃ *N*-MeIm); 3.47, 3.15 (s_{br}, 1H cada uno, H_{syn} η³-C₄H₇); 1.62 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇); 1.50, 1.41 (m, 1H cada uno, H_{anti} η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN (CD₃CN, 400 MHz) δ 228.5, 227.5 (CO); 163.9, 158.4, 139.2, 138.1, 129.6, 125.9, 123.6, 120.4, 70.5 (4,4'-Br₂-bipy); 157.2 (NCN *N*-MeIm); 126.9, 124.4 (CH *N*-MeIm); 86.3 (C² η³-C₄H₇); 59.2, 56.6 (C¹ y C³ η³-C₄H₇); 36.6 (CH₃ *N*-MeIm); 34.8 (CH₂ 4,4'-Br₂-bipy); 20.0 (CH₃ η³-C₄H₇).

Síntesis de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)(*N*-MeIm)]OTf (**7**)

El compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)(*N*-MeIm)]OTf (**7**) se prepara de manera análoga a la empleada para preparar el compuesto **6**, partiendo de [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)] (**5**) (200 mg, 0.428 mmol), AgOTf (132 mg, 0.514 mmol), CH₃CN (0.1 mL, 1.895 mmol) y añadiendo, tras la filtración a través de tierra de diatomeas, *N*-metilimidazol (34 μL, 0.428 mmol). El compuesto **7** se obtiene como un sólido rojo que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento 264 mg (93%)

Análisis Elemental	Calculado	%C 38.02	%H 2.89	%N 8.45
(C ₂₁ H ₁₉ Cl ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 37.96	%H 2.81	%N 8.62

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1955, 1873 (ν_{CO})

¹H-RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ 8.75 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, H_{6,6'} 4,4'-Cl₂-bipy); 8.47 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H, H_{3,3'} 4,4'-Cl₂-bipy); 7.67 (dd, *J* = 5.8, 2.2 Hz, 2H, H_{5,5'} 4,4'-Cl₂-bipy); 7.25 (m, 1H, NCHN *N*-MeIm); 6.86 (m, 1H, CH *N*-MeIm); 6.53 (s, 1H, CH *N*-MeIm); 3.60 (s, 3H, CH₃ *N*-

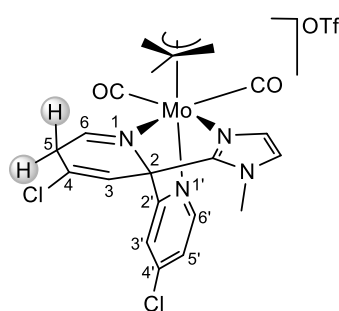
MeIm); 3.03 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇); 1.63 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇); 1.63 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN

(CD₂Cl₂, 400 MHz)

δ 225.2 (CO); 154.4 (QC 4,4'-Cl₂-bipy); 153.1 (C_{6,6'} 4,4'-Cl₂-bipy); 149.4 (QC 4,4'-Cl₂-bipy) 139.9 (NCHN *N*-MeIm); 129.6 (CH *N*-MeIm) 128.6 (C_{5,5'} 4,4'-Cl₂-bipy); 125.9 (C_{3,3'} 4,4'-Cl₂-bipy); 122.9 (CH *N*-MeIm); 84.7 (C² η³-C₄H₇); 56.9 (C^{1,3} η³-C₄H₇); 35.1 (CH₃ *N*-MeIm); 19.1 (CH₃ η³-C₄H₇).

Reacción de 7 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf a -78 °C. Síntesis de 7.1a



El procedimiento experimental que se lleva a cabo es análogo al descrito para la síntesis del compuesto **6.1a**, partiendo de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)(*N*-MeIm)]OTf (**7**) (50 mg, 0.075 mmol), KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol) y la posterior adición de HOTf (14 μL, 0.158 mmol) a -78 °C. El

compuesto **7.1a** se obtiene como un sólido marrón.

Rendimiento

26 mg (52%)

Análisis Elemental

(C₂₁H₁₉Cl₂F₃MoN₄O₅S)

Calculado	%C 38.02	%H 2.89	%N 8.45
Encontrado	%C 37.80	%H 2.82	%N 8.42

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹)

1953, 1869 (ν_{CO})

¹H-RMN

(CD₃CN, 400 MHz)

δ 9.06 (s_{br}, 1H, H_{6'} 4,4'-Cl₂-bipy); 8.38 (s_{br}, 1H, H₆ 4,4'-Cl₂-bipy); 7.83 (m, 1H, H_{3'} 4,4'-Cl₂-bipy); 7.60 (m, 1H, H_{5'} 4,4'-Cl₂-bipy); 7.46 (s_{br}, 1H, CH *N*-MeIm); 7.15 (s_{br}, 1H, H₃ 4,4'-Cl₂-bipy); 7.01 (s_{br}, 1H, CH *N*-MeIm); 3.74 (s, 3H, CH₃ *N*-MeIm); 3.42 (s_{br}, 2H, CH₂ 4,4'-Cl₂-bipy); 3.25 (m, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇); 1.53 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇); 1.44, 1.42 (m, 1H cada uno, H_{anti} η³-C₄H₇).

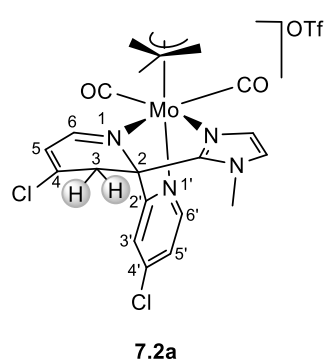
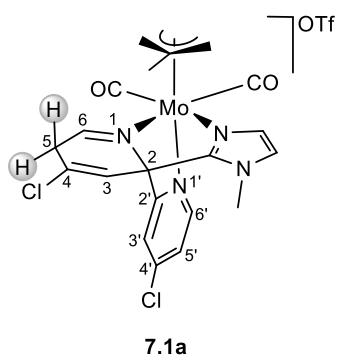
¹³C{¹H}-RMN

(CD₃CN, 400 MHz)

δ 228.2, 227.9 (CO); 171.2, 155.3, 149.8, 159.6, 133.3, 126.2, 124.4, 115.4, 71.5 (4,4'-Cl₂-bipy); 146.7 (NCN *N*-MeIm); 129.2, 126.4 (CH *N*-MeIm); 84.9 (C² η³-C₄H₇); 58.0, 57.8 (C¹

y C³ η³-C₄H₇); 36.7 (CH₃ *N*-MeIm); 36.2 (CH₂ 4,4'-Cl₂-bipy); 18.7 (CH₃ η³-C₄H₇).

Reacción de 7 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf a temperatura ambiente



La desprotonación del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)(*N*-MesIm)]OTf (**7**) se lleva a cabo en las mismas condiciones que las descritas en el apartado anterior, partiendo de **7** (50 mg, 0.075 mmol) y KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol). Posteriormente, se añade HOTf (14 μL, 0.158 mmol) a temperatura ambiente en lugar de a -78 °C. La adición de hexano (20 mL) a la mezcla resultante causa la precipitación de una mezcla de **7.1a** (minoritario) y **7.2a** (mayoritario) como un sólido marrón que se lava con hexano (1×20 mL) y éter dietílico (1×15 mL) y se seca a vacío. La difusión lenta de éter dietílico (10 mL) sobre una disolución concentrada de **7.1a** y **7.2a** en CH₂Cl₂ (5 mL) a -20 °C dio lugar a la formación de cristales rojos del compuesto **7.2a**, uno de los

cuales se empleó para la caracterización de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

¹H-RMN

(CD₃CN, 400 MHz)

δ 9.16 (s_{br}, 1H, H_{6'} 4,4'-Cl₂-bipy); 8.14 (s_{br}, 1H, H₆ 4,4'-Cl₂-bipy); 7.96 (s_{br}, 1H, H₃ 4,4'-Cl₂-bipy); 7.55 (s, 1H, H₅ 4,4'-Cl₂-bipy); 7.29 (s, 1H, CH *N*-MeIm); 6.92 (s, 1H, CH *N*-MeIm); 6.47 (s_{br}, 1H, H₅ 4,4'-Cl₂-bipy); 4.08 (m, 2H, CH₂ 4,4'-Cl₂-bipy); 3.87 (s, 3H, CH₃ *N*-MeIm); 3.39, 3.06 (s_{br}, 1H cada uno, H_{syn} η³-C₄H₇); 1.64 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇); 1.55, 1.48 (m, 1H cada uno, H_{anti} η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN

(CD₃CN, 400 MHz)

δ 227.0, 226.2 (CO); 162.6, 158.0, 150.4, 148.8, 145.5, 125.9, 122.8, 122.4, 69.7 (4,4'-Cl₂-bipy); 158.7 (NCN *N*-MeIm); 128.1, 125.8 (CH *N*-MeIm); 85.5 (C² η³-C₄H₇); 58.5, 56.1 (C¹ y C³ η³-C₄H₇); 36.6 (CH₃ *N*-MeIm); 32.8 (CH₂ 4,4'-Cl₂-bipy); 19.9 (CH₃ η³-C₄H₇).

Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**8**)

El compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**8**) se prepara siguiendo la misma ruta sintética empleada para preparar el compuesto **6**, en este caso a partir de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})]$ (**4**) (200 mg, 0.359 mmol), AgOTf (111 mg, 0.431 mmol), CH₃CN (0.1 mL, 1.895 mmol) y añadiendo *N*-mesitilimidazol (66 mg, 0.359 mmol) después de filtrar el crudo de reacción. El compuesto **8** se obtiene como un sólido rojo oscuro que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento 228 mg (74%)

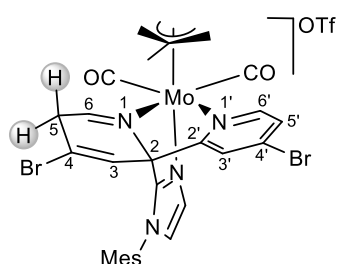
Análisis Elemental	Calculado	%C 40.67	%H 3.18	%N 6.54
(C ₂₉ H ₂₇ Br ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 40.56	%H 3.03	%N 6.67

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1956, 1874 (ν_{CO})

¹H-RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 8.72 (d, *J* = 5.7 Hz, 2H, H_{6,6'} 4,4'-Br₂-bipy); 8.64 (m, 2H, H_{3,3'} 4,4'-Br₂-bipy); 7.91 (m, 2H, H_{5,5'} 4,4'-Br₂-bipy); 7.57 (m, 1H, NCHN *N*-MesIm); 6.96 (s, 2H, CH Mes); 6.83 (m, 1H, CH *N*-MesIm); 6.20 (m, 1H, CH *N*-MesIm); 3.14 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇); 2.30 (s, 3H, CH₃ Mes); 1.72 (m, 8H, H_{anti} η³-C₄H₇ y 2×CH₃ Mes); 1.10 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 300 MHz) δ 225.0 (CO); 153.9, 152.9, 138.3, 131.8, 128.4 (4,4'-Br₂-bipy); 140.1 (NCHN *N*-MesIm); 140.9, 135.0, 131.9, 129.8 (Mes); 128.1, 123.4 (CH *N*-MesIm); 85.2 (C² η³-C₄H₇); 57.3 (C^{1,3} η³-C₄H₇); 21.3 (CH₃ Mes); 19.2 (CH₃ η³-C₄H₇); 17.3 (2×CH₃ Mes).

Reacción de **8** con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de **8a**



A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**8**) (50 mg, 0.058 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol). El THF se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (11 μL, 0.124 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). La disolución resultante se filtra con

una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH₂Cl₂ hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de éter dietílico (20 mL) causa la precipitación de **8a** como un sólido marrón que se lava con hexano (1×20 mL) y éter dietílico (2×15 mL) y se seca a presión reducida. La difusión lenta de hexano (10 mL) sobre una disolución concentrada de **8a** en CH₂Cl₂ (10 mL) a -20 °C dio lugar a la formación de cristales rojos, uno de los cuales se empleó para la caracterización de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 27 mg (54%)

Análisis Elemental	Calculado	%C 38.28	%H 3.11	%N 5.95
(C ₂₉ H ₂₇ Br ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S ·CH ₂ Cl ₂)	Encontrado	%C 38.21	%H 2.95	%N 6.18

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1955, 1869 (ν_{CO})

¹H-RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ 9.24 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H₆ 4,4'-Br₂-bipy); 8.49 (s_{br}, 1H, H₆ 4,4'-Br₂-bipy); 7.82 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H, H₅ 4,4'-Br₂-bipy); 7.58 (s_{br}, 1H, H₃ 4,4'-Br₂-bipy); 7.42 (s_{br}, 1H, CH *N*-MesIm); 7.10 (m, 2H, CH Mes); 6.94 (s_{br}, 1H, CH *N*-MesIm); 5.58 (m, 1H, H₃ 4,4'-Br₂-bipy); 3.63 (m, 2H, CH₂ 4,4'-Br₂-bipy); 3.40, 3.20 (m, 1H cada uno, H_{syn} η³-C₄H₇); 2.41 (s, 3H, CH₃ Mes); 1.78 (s, 3H, CH₃ Mes); 1.60 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇); 1.57 (m, 1H, H_{anti} η³-C₄H₇); 1.53 (s, 3H, CH₃ Mes); 1.49 (m, 1H, H_{anti} η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ 227.3, 225.9 (CO); 171.1, 156.5, 145.6, 142.3, 130.7, 129.8, 121.6, 117.6, 70.8 (4,4'-Br₂-bipy); 158.8 (NCN *N*-MesIm); 139.4, 135.8, 134.3, 131.4, 130.6 (Mes); 125.8, 124.6 (CH *N*-MesIm); 84.5 (C² η³-C₄H₇); 58.4, 57.7 (C¹ y C³ η³-C₄H₇); 37.8 (CH₂ 4,4'-Br₂-bipy); 21.4 (CH₃ Mes); 19.2 (CH₃ η³-C₄H₇); 17.5 (2×CH₃ Mes).

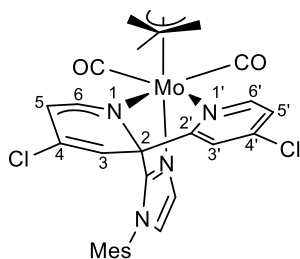
Síntesis de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)(*N*-MesIm)]OTf (**9**)

El compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)(*N*-MesIm)]OTf (**9**) se prepara de la misma manera que ya fue descrita para el compuesto **6**, partiendo de [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)] (**5**) (200 mg, 0.428 mmol), AgOTf (132 mg, 0.514 mmol),

CH₃CN (0.1 mL, 1.895 mmol) y añadiendo *N*-mesitilimidazol (79 mg, 0.428 mmol) tras la filtración. El compuesto **9** se obtiene como un sólido rojo que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	289 mg (88%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 42.27	%H 3.43	%N 6.57
(C ₂₉ H ₂₇ Cl ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S ·CH ₂ Cl ₂)	Encontrado	%C 42.17	%H 3.26	%N 6.77
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1957, 1875 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 8.83 (d, <i>J</i> = 5.8 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'-Cl ₂ -bipy); 8.54 (m, 2H, H _{3,3'} 4,4'-Cl ₂ -bipy); 7.72 (dd, <i>J</i> = 5.8, 1.7 Hz, 2H, H _{5,5'} 4,4'-Cl ₂ -bipy); 7.58 (s, 1H, NCHN <i>N</i> -MesIm); 6.97 (s, 2H, CH Mes); 6.83 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 6.19 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 3.13 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 2.31 (s, 3H, CH ₃ Mes); 1.76 (s, 6H, CH ₃ Mes); 1.71 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.11 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 225.1 (CO); 154.6, 153.2, 149.9, 128.8, 125.8 (4,4'-Cl ₂ -bipy); 140.3 (NCHN <i>N</i> -MesIm); 141.0, 135.1, 132.0, 129.9 (Mes); 128.2, 123.5 (CH <i>N</i> -MesIm); 85.4 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 57.3 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 21.3 (CH ₃ Mes); 19.2 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇); 17.4 (2×CH ₃ Mes).			

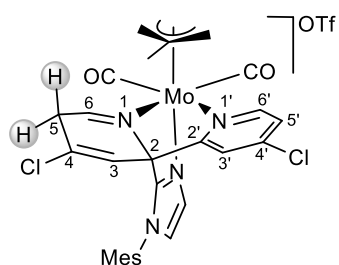
Reacción de **9** con KN(SiMe₃)₂. Caracterización espectroscópica en disolución de **10**



Una disolución 0.7 M de KN(SiMe₃)₂ en tolueno (0.10 mL, 0.070 mmol) se evapora a sequedad en un tubo Young y se mantiene a vacío durante 1.5 h. El residuo sólido se disuelve en THF-d₈ (0.3 mL) y se enfría a -78 °C. Esta disolución se añade mediante una cánula y presión de nitrógeno a una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-Cl₂-bipy)(*N*-MesIm)]OTf (**9**) (50 mg, 0.065 mmol) en THF-d₈ (0.2 mL) previamente enfriada a -78 °C. La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno a un tubo de RMN. La muestra se mantuvo a -78 °C y los espectros de RMN se registraron a 253 K.

IR (THF, cm^{-1})	1937, 1849 (ν_{CO})
^1H-RMN (THF- d_8 , 253 K, 400 MHz)	δ 8.74 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, $\text{H}_{6'}$ 4,4'- Cl_2 -bipy); 7.54 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H, H_6 4,4'- Cl_2 -bipy); 7.45 (s _{br} , 1H, CH Mes); 7.35 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, $\text{H}_{5'}$ 4,4'- Cl_2 -bipy); 7.27 (s, 1H, $\text{H}_{3'}$ 4,4'- Cl_2 -bipy); 7.08 (s _{br} , 1H, CH Mes); 7.01 (s _{br} , 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 6.91 (s _{br} , 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 4.24 (s, 1H, H_3 4,4'- Cl_2 -bipy); 4.15 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H, H_5 4,4'- Cl_2 -bipy); 3.44 (s _{br} , 2H, H_{syn} η^3 - C_4H_7); 2.35, 2.10 (s, 3H cada uno, CH_3 Mes); 1.94 (s, 3H, CH_3 η^3 - C_4H_7); 1.26 (s, 3H, CH_3 Mes); 1.24, 1.02 (m, 1H cada uno, H_{anti} η^3 - C_4H_7).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-RMN (THF- d_8 , 253 K, 400 MHz)	δ 233.3, 231.3 (CO); 168.3, 154.5, 152.8, 147.7, 137.4, 123.7, 123.1, 95.5, 87.6, 75.1 (4,4'- Cl_2 -bipy); 153.9 (NCN <i>N</i> -MesIm); 140.6, 137.6, 135.2, 133.4 (Mes); 130.1, 130.0 (CH <i>N</i> -MesIm); 85.3 (C^2 η^3 - C_4H_7); 54.8, 54.7 (C^1 y C^3 η^3 - C_4H_7); 21.4 (CH_3 Mes); 19.2 (CH_3 η^3 - C_4H_7); 18.1, 17.3 (CH_3 Mes).

Reacción de **9** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de **10a**



A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,4'\text{-Cl}_2\text{-bipy})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**9**) (50 mg, 0.065 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol). El THF se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (11 μL , 0.124 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH_2Cl_2 hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de éter dietílico (20 mL) causa la precipitación de **10a** como un sólido marrón que se lava con hexano (1 \times 20 mL) y éter dietílico (2 \times 15 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	27 mg (54%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 45.39	%H 3.55	%N 7.30
($\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{MoN}_4\text{O}_5\text{S}$)	Encontrado	%C 45.04	%H 3.58	%N 7.05

IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1954, 1869 (ν _{CO})
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 9.34 (d, <i>J</i> = 5.2 Hz, 1H, H ₆ , 4,4'-Cl ₂ -bipy); 8.54 (s _{br} , 1H, H ₆ , 4,4'-Cl ₂ -bipy); 7.66 (dd, <i>J</i> = 5.2, 2.0 Hz, 1H, H ₅ , 4,4'-Cl ₂ -bipy); 7.59 (s _{br} , 1H, H ₃ , 4,4'-Cl ₂ -bipy); 7.26 (d, <i>J</i> = 1.6 Hz, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 7.09 (s _{br} , 2H, CH Mes); 6.94 (d, <i>J</i> = 1.6 Hz, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 5.35 (m, 1H, H ₃ , 4,4'-Cl ₂ -bipy); 3.55 (m, 2H, CH ₂ 4,4'-Cl ₂ -bipy); 3.41, 3.21 (m, 1H cada uno, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 2.40 (s, 3H, CH ₃ Mes); 1.77 (s, 3H, CH ₃ Mes); 1.60 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇); 1.57 (m, 1H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.53 (s, 3H, CH ₃ Mes); 1.49 (m, 1H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇).
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 227.4, 225.9 (CO); 171.0, 157.0, 150.1, 145.8, 131.4, 130.6, 126.7, 113.6, 71.0 (4,4'-Cl ₂ -bipy); 159.4 (NCN <i>N</i> -MesIm); 142.3, 135.8, 134.4, 132.6, 130.5 (Mes); 124.7, 122.9 (CH <i>N</i> -MesIm); 84.5 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 58.3, 57.6 (C ¹ y C ³ η ³ -C ₄ H ₇); 35.8 (CH ₂ 4,4'-Cl ₂ -bipy); 21.4 (CH ₃ Mes); 19.2, 17.5, 17.4 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇ y 2×CH ₃ Mes).

Síntesis de [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,7-Cl₂-phen)] (**11**)

A una disolución del compuesto [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(CH₃CN)₂] (200 mg, 0.616 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade 4,7-dicloro-1,10-fenantrolina (176 mg, 0.708 mmol). La mezcla se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **11** como un sólido violeta oscuro que se lava con hexano (2×20 mL) y éter dietílico (1×15 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	239 mg (79%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 43.98	%H 2.67	%N 5.70
(C ₁₈ H ₁₃ Cl ₃ MoN ₂ O ₂)	Encontrado	%C 44.16	%H 2.63	%N 5.78
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1953, 1871 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 9.04 (d, <i>J</i> = 5.5 Hz, 2H, H _{2,9} 4,7-Cl ₂ -phen); 8.43 (s, 2H, H _{5,6} 4,7-Cl ₂ -phen), 7.93 (d, <i>J</i> = 5.5 Hz, 2H, H _{3,8} 4,7-Cl ₂ -phen); 2.93			

(s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇); 1.46 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇); 0.81 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN δ 226.5 (CO); 152.2, 146.1, 145.4, 129.3, 126.0, 124.9 (4,7-Cl₂-phen); 82.0 (C² η³-C₄H₇); 53.0 (C^{1,3} η³-C₄H₇); 19.4 (CH₃ η³-C₄H₇).

Síntesis de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,7-Cl₂-phen)(*N*-MeIm)]OTf (**12**)

A una disolución del compuesto [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,7-Cl₂-phen)] (**11**) (200 mg, 0.407 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade AgOTf (125 mg, 0.488 mmol) y CH₃CN (0.1 mL, 1.895 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente y protegida de la luz durante una hora. El crudo de reacción se filtra con tierra de diatomeas y se añade *N*-metilimidazol (37 μL, 0.448 mmol). Tras una hora de agitación la disolución se concentra a vacío hasta un volumen de aproximadamente 5 mL y la adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de **12** como un sólido naranja, que se lava con éter dietílico (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento 226 mg (81%)

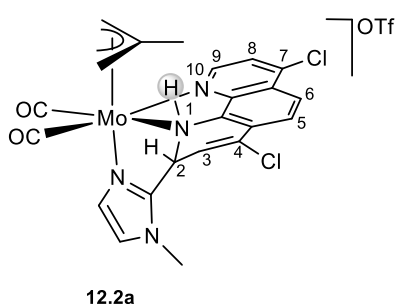
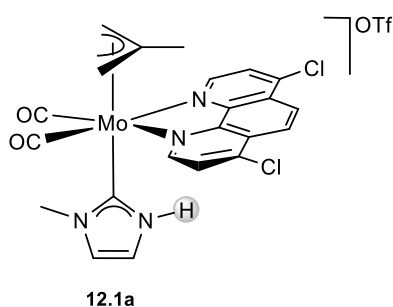
Análisis Elemental	Calculado	%C 40.19	%H 2.79	%N 8.15
(C ₂₃ H ₁₉ Cl ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 39.76	%H 2.77	%N 8.27

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1957, 1875 (ν_{CO})

¹H-RMN δ 9.23 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H, H_{2,9} 4,7-Cl₂-phen); 8.50 (s, 2H, H_{5,6} 4,7-Cl₂-phen), 8.14 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H, H_{3,8} 4,7-Cl₂-phen); 7.53 (s, 1H, NCHN *N*-MeIm); 6.68 (s, 1H, CH *N*-MeIm); 5.91 (s, 1H, CH *N*-MeIm); 3.53 (s, 3H, CH₃ *N*-MeIm); 3.19 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇); 1.73 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇); 0.70 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN δ 224.7 (CO); 153.4, 147.1, 145.6, 129.7, 127.5, 125.6 (4,7-Cl₂-phen); 140.2 (NCHN *N*-MeIm); 127.8 (CH *N*-MeIm); 122.8 (CH *N*-MeIm); 84.2 (C² η³-C₄H₇); 56.8 (C^{1,3} η³-C₄H₇); 35.1 (CH₃ *N*-MeIm); 19.0 (CH₃ η³-C₄H₇).

Reacción de **12** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf



A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{-phen})(N\text{-MeIm})]\text{OTf}$ (**12**) (50 mg, 0.073 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol), produciéndose un cambio de color instantáneo de naranja a rojo. El THF se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (8 μL , 0.090 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH_2Cl_2 hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL)

causa la precipitación de un sólido rojo que se lava con éter dietílico (1 \times 20 mL) y se seca a presión reducida. El producto de reacción es una mezcla de dos compuestos (**12.1a** y **12.2a**) que pudieron ser separados mediante cristalización fraccionada y caracterizados de forma independiente. La difusión lenta de hexano (5 mL) sobre una disolución concentrada de la mezcla de los compuestos **12.1a** y **12.2a** en CH_2Cl_2 (5 mL) dio lugar a la formación de cristales rojos del compuesto **12.1a**, uno de los cuales se empleó para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal. Las aguas madres de esta primera cristalización se evaporan a presión reducida. El residuo así obtenido, enriquecido en el compuesto **12.2a**, se disuelve en CH_2Cl_2 (5 mL), se deposita encima una capa de hexano (20 mL) y se deja que se produzca una difusión lenta a temperatura ambiente. Se obtuvieron así cristales naranjas de **12.2a**, uno de los cuales se empleó para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 32 mg (64%)

Análisis Elemental **Calculado** %C 40.19 %H 2.79 %N 8.15

($\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{MoN}_4\text{O}_5\text{S}$) **Encontrado** %C 39.66 %H 2.50 %N 8.45

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1951, 1867 (ν_{CO})

Caracterización de 12.1a

¹H-RMN δ 10.7 (sbr, 1H, NH); 9.29 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, H_{2,9} 4,7-Cl₂-phen); 8.43 (s, 1H, H_{5,6} 4,7-Cl₂-phen); 8.11 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H, H_{3,8} 4,7-Cl₂-phen); 6.95 (s, 1H, CH *N*-MeIm); 6.64 (s, 1H, CH *N*-MeIm); 3.53 (s, 3H, CH₃ *N*-MeIm); 3.24 (s, 2H, H_{syn} η^3 -C₄H₇); 1.99 (s, 2H, H_{anti} η^3 -C₄H₇); 0.59 (s, 3H, CH₃ η^3 -C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN δ 225.2 (CO); 184.4 (Mo-C); 153.9, 145.9, 145.5, 129.5, 127.0, 125.3 (4,7-Cl₂-phen); 123.1 (CH *N*-MeIm); 121.1 (CH *N*-MeIm); 88.5 (C² η^3 -C₄H₇); 58.9 (C^{1,3} η^3 -C₄H₇); 38.2 (CH₃ *N*-MeIm); 18.2 (CH₃ η^3 -C₄H₇).

Caracterización de 12.2a

¹H-RMN δ 9.05 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H₉ 4,7-Cl₂-phen); 8.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H₅/H₆ 4,7-Cl₂-phen); 7.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H₅/H₆ 4,7-Cl₂-phen); 7.67 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H₈ 4,7-Cl₂-phen); 7.15 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H, CH *N*-MeIm); 6.93 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, H₃ 4,7-Cl₂-phen); 6.85 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H CH *N*-MeIm); 5.50 (m, 1H, H₂ 4,7-Cl₂-phen); 3.70 (sbr, 1H, H_{syn} η^3 -C₄H₇); 3.59 (s, 3H, CH₃ *N*-MeIm); 3.32 (sbr, 1H, H_{syn} η^3 -C₄H₇); 1.60, 1.52 (s, 1H cada uno, H_{anti} η^3 -C₄H₇); 1.49 (s, 3H, CH₃ η^3 -C₄H₇).

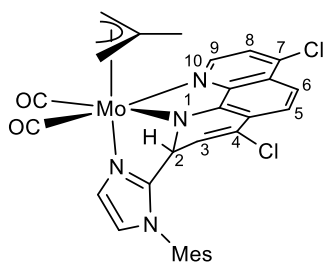
¹³C{¹H}-RMN δ 227.0, 224.4 (CO); 153.9, 147.0, 144.7, 142.1, 135.0, 133.3, 132.2, 128.4, 127.2, 126.0, 125.0, 123.6 (4,7-Cl₂-phen y *N*-MeIm); 130.2 (CH *N*-MeIm); 126.0 (CH *N*-MeIm); 84.5 (C² η^3 -C₄H₇); 61.3 (C¹/C³ η^3 -C₄H₇); 57.2 (C₂ 4,7-Cl₂-phen); 53.2 (C¹/C³ η^3 -C₄H₇); 35.6 (CH₃ *N*-MeIm); 19.5 (CH₃ η^3 -C₄H₇).

Síntesis de [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,7-Cl₂-phen)(*N*-MesIm)]OTf (**13**)

Se prepara de la misma forma que su análogo con *N*-MeIm, partiendo de [MoCl(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,7-Cl₂-phen)] (**11**) (200 mg, 0.407 mmol), AgOTf (125 mg, 0.488 mmol), CH₃CN (0.1 mL, 1.895 mmol) y, tras una filtración a través de tierra de diatomeas, *N*-mesitilimidazol (83 mg, 0.448 mmol). El compuesto **13** se obtiene como un sólido naranja.

Rendimiento	258 mg (80%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 47.04	%H 3.44	%N 7.08
(C ₃₁ H ₂₇ Cl ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 46.99	%H 3.46	%N 7.01
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1959, 1877 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 9.30 (d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H, H _{2,9} 4,7-Cl ₂ -phen); 8.52 (s, 2H, H _{5,6} 4,7-Cl ₂ -phen); 8.20 (d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H, H _{3,8} 4,7-Cl ₂ -phen); 7.39 (s _{br} , 1H, NCHN <i>N</i> -MesIm); 6.89 (s, 2H, CH Mes); 6.64 (s, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 6.02 (s, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 3.32 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 2.27 (s, 3H, CH ₃ <i>N</i> -MesIm); 1.81 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.54 (s, 6H, CH ₃ <i>N</i> -MesIm); 0.81 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 224.7 (CO); 153.5, 147.3, 145.6, 140.9, 139.7, 134.9, 131.8, 129.8, 129.7, 127.6, 125.7 (4,7-Cl ₂ -phen y Mes); 139.7 (NCHN <i>N</i> -MesIm); 128.0 (CH <i>N</i> -MesIm); 123.2 (CH <i>N</i> -MesIm); 85.0 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 57.2 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 21.3 (CH ₃ Mes); 19.1 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇), 17.1 (2×CH ₃ Mes).			

Reacción de 13 con KN(SiMe₃)₂. Caracterización espectroscópica en disolución de 14



A una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,7-Cl₂-phen)(*N*-MesIm)]OTf (**13**) (50 mg, 0.063 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol), produciéndose un cambio de color instantáneo de naranja a rojo. Se agita durante 5 minutos a temperatura ambiente y el THF se evapora a presión reducida. Se añade CD₂Cl₂ (0.60 mL) y la disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno a un tubo de RMN. La muestra se mantuvo a -78 °C y los espectros de RMN se registraron a 253 K.

IR (THF, cm ⁻¹)	1931, 1846 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 253 K, 400 MHz)	δ 8.60 (d, <i>J</i> = 5.3 Hz, 1H, H ₉ 4,7-Cl ₂ -phen); 7.40 (s _{br} , 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 7.36 (d, <i>J</i> = 5.3 Hz, 1H, H ₈ 4,7-Cl ₂ -phen); 7.03, 6.92, 6.82 (m, 1H cada uno, 3×CH 4,7-Cl ₂ -phen y <i>N</i> -MesIm);			

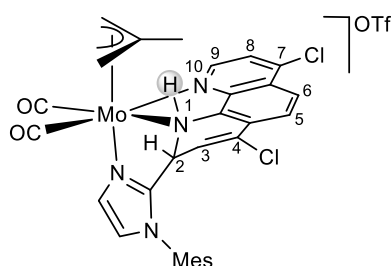
6.97 (m, 2H, 2×CH Mes); 5.40 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H, H₂ 4,7-Cl₂-phen); 4.70 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H, H₃ 4,7-Cl₂-phen); 3.16 (sbr, 1H, H_{syn} η³-C₄H₇); 2.80 (sbr, 1H, H_{syn} η³-C₄H₇); 2.30, 1.95, 1.60 (s, 3H cada uno, CH₃ *N*-MesIm); 1.44 (s, 1H, H_{anti} η³-C₄H₇); 1.21 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇); 1.16 (s, 1H, H_{anti} η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN

(CD₂Cl₂, 253 K, 400 MHz)

δ 229.5, 227.9 (CO); 157.6, 152.5, 146.7, 145.3, 143.1, 140.1, 137.5, 135.9, 135.6, 135.5, 131.5, 130.6, 129.3, 129.1, 129.0, 122.1, 122.0, 120.4, 118.8, 116.6 (4,7-Cl₂-phen y *N*-MesIm); 82.4 (C² η³-C₄H₇); 62.7 (C₂ 4,7-Cl₂-phen); 19.3 (CH₃ η³-C₄H₇); 21.1, 17.5, 17.2 (CH₃ *N*-MesIm); la señal correspondiente a los dos carbonos terminales del grupo η³-C₄H₇ (C¹ y C³) se encuentra solapada con la señal residual del disolvente, no obstante, el experimento bidimensional 2D-HSQC muestra inequívocamente su presencia.

Reacción de 13 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 14a



A una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,7-Cl₂-phen)(*N*-MesIm)]OTf (**13**) (50 mg, 0.063 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol). El THF se

evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (7 μL, 0.079 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH₂Cl₂ hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de **14a** como un sólido rojo que se lava con éter dietílico (2×15 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento 30 mg (60%)

Análisis Elemental	Calculado	%C 47.04	%H 3.44	%N 7.08
(C ₃₁ H ₂₇ Cl ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S)	Encontrado	%C 46.60	%H 3.25	%N 7.13

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1951, 1867 (ν_{CO})

¹H-RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ 9.12 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, H₉ 4,7-Cl₂-phen); 8.23 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H₅/H₆ 4,7-Cl₂-phen); 7.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, H₆/H₅ 4,7-Cl₂-phen); 7.72 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H, H₈ 4,7-Cl₂-phen); 7.36 (sbr, 1H, CH *N*-MesIm); 7.09 (s, 1H, CH Mes), 6.97 (s, 1H, CH Mes); 6.93 (s, 1H, CH *N*-MesIm); 5.48 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H, H₃ 4,7-Cl₂-phen); 5.20 (sbr, 1H, H₂ 4,7-Cl₂-phen); 3.68 (sbr, 1H, H_{syn} η^3 -C₄H₇); 3.40 (sbr, 1H, H_{syn} η^3 -C₄H₇); 2.27 (s, 3H, CH₃ *N*-MesIm); 2.03 (s, 3H, CH₃ *N*-MesIm); 1.64 (s, 1H, H_{anti} η^3 -C₄H₇); 1.56 (s, 1H, H_{anti} η^3 -C₄H₇); 1.52 (s, 3H, CH₃ η^3 -C₄H₇); 1.25 (s, 3H, CH₃ *N*-MesIm).

¹³C{¹H}-RMN (CD₂Cl₂, 400 MHz) δ 226.2, 224.1 (CO), 153.6, 146.6, 144.2, 142.6, 141.3, 135.0, 134.9, 134.0, 132.8, 130.1, 129.8, 129.3, 127.7, 126.9, 125.7, 124.1, 123.2 (4,7-Cl₂-phen y *N*-MesIm), 130.7 (CH *N*-MesIm); 124.6 (CH *N*-MesIm); 84.3 (C² η^3 -C₄H₇); 60.8 (C¹/C³ η^3 -C₄H₇); 57.3 (C₂ 4,7-Cl₂-phen); 52.6 (C¹/C³ η^3 -C₄H₇); 20.9 (CH₃ *N*-MesIm); 19.3 (CH₃ η^3 -C₄H₇); 16.8, 16.6 (CH₃ *N*-MesIm).

Síntesis de [Re(OTf)(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)] (15)

A una disolución del compuesto [ReBr(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)] (200 mg, 0.301 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade AgOTf (93 mg, 0.361 mmol) y la mezcla se agita durante 3 horas a temperatura ambiente protegida de la luz. El crudo de reacción se filtra a través de tierra de diatomeas y la disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **15** como un sólido amarillo que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento 199 mg (90%)

Análisis Elemental	Calculado	%C 22.93	%H 0.82	%N 3.82
(C ₁₄ H ₆ Br ₂ F ₃ N ₂ O ₆ ReS)	Encontrado	%C 23.17	%H 0.77	%N 3.87

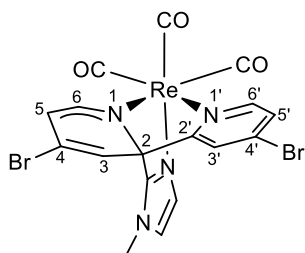
IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2038, 1939, 1919 (ν_{CO})

¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.88 (d, <i>J</i> = 5.9 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 8.38 (d, <i>J</i> = 2.0 Hz, 2H, H _{3,3'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.85 (dd, <i>J</i> = 5.9, 2.0 Hz, 2H, H _{5,5'} 4,4'-Br ₂ -bipy).
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 195.8 (2 CO); 191.1 (CO), 156.4, 154.8, 138.4, 132.0, 127.8 (4,4'-Br ₂ -bipy).

Síntesis de [Re(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)(*N*-MeIm)]OTf (**16**)

A una disolución del compuesto [Re(OTf)(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)] (**15**) (200 mg, 0.272 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade *N*-metilimidazol (24 μL, 0.300 mmol). La mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de **16** como un sólido amarillo que se lava con éter dietílico (3×15 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	182 mg (82%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 26.51	%H 1.48	%N 6.87
(C ₁₈ H ₁₂ Br ₂ F ₃ N ₄ O ₆ ReS)	Encontrado	%C 26.90	%H 1.65	%N 6.83
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2034, 1927 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 8.87 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 8.62 (s _{br} , 2H, H _{3,3'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.88 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H, H _{5,5'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.40 (s, 1H, NCHN <i>N</i> -MeIm); 6.82 (s _{br} , 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 6.67 (s _{br} , 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 3.59 (s, 3H, CH ₃ <i>N</i> -MeIm).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 196.1 (2 CO); 195.9 (CO); 156.0, 153.9, 138.6, 132.8, 129.5 (4,4'-Br ₂ -bipy), 140.6 (NCHN <i>N</i> -MeIm); 130.3 (CH <i>N</i> -MeIm); 123.1 (CH <i>N</i> -MeIm); 35.1 (CH ₃ <i>N</i> -MeIm).			

Reacción de 16 con KN(SiMe₃)₂. Caracterización espectroscópica en disolución de 17

A una disolución del compuesto [Re(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)(N-MeIm)]OTf (**16**) (50 mg, 0.061 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol), produciéndose un cambio de color instantáneo de amarillo a

rojo. El THF se evapora a presión reducida. Se añade THF-d₈ (0.50 mL) y la disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno a un tubo de RMN. La muestra se mantuvo a -78 °C y los espectros de RMN se registraron a 253 K.

IR (THF, cm ⁻¹)	2012, 1908, 1895 (ν _{CO})
¹H-RMN (THF-d ₈ , 253 K, 400 MHz)	δ 8.76 (s _{br} , 1H, H _{6'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 8.05 (s _{br} , 1H, H _{3'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.55 (s _{br} , 1H, H _{5'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.19 (s, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 6.96 (s, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 6.68 (d, <i>J</i> = 6.1 Hz, 1H, H ₆ 4,4'-Br ₂ -bipy); 5.77 (s _{br} , 1H, H ₃ 4,4'-Br ₂ -bipy); 4.32 (d, <i>J</i> = 6.1 Hz, 1H, H ₅ 4,4'-Br ₂ -bipy); 3.87 (s, 3H, CH ₃ <i>N</i> -MeIm).
¹³C{¹H}-RMN (THF-d ₈ , 253 K, 400 MHz)	δ 200.2, 200.0, 199.5 (CO); 167.5, 156.2, 152.9, 152.8, 138.2, 128.6, 128.0, 126.5 (4,4'-Br ₂ -bipy y NCN <i>N</i> -MeIm); 129.3, 124.7 (CH <i>N</i> -MeIm); 95.3, 91.8 (4,4'-Br ₂ -bipy); 78.9 (C ₂ 4,4'-Br ₂ -bipy); 34.7 (CH ₃ <i>N</i> -MeIm).

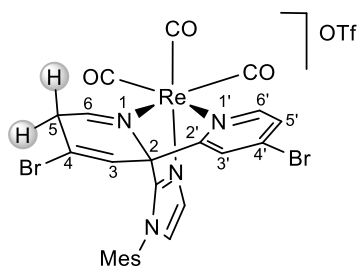
Síntesis de [Re(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)(N-MesIm)]OTf (18**)**

A una disolución del compuesto [Re(OTf)(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)] (**15**) (200 mg, 0.272 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade *N*-mesitilimidazol (56 mg, 0.299 mmol). La mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de **18** como un sólido amarillo que se lava con éter dietílico (3×15 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	213 mg (85%)								
Análisis Elemental (C ₂₆ H ₂₀ Br ₂ F ₃ N ₄ O ₆ ReS)	<table> <tbody> <tr> <td>Calculado</td> <td>%C 33.96</td> <td>%H 2.19</td> <td>%N 6.09</td> </tr> <tr> <td>Encontrado</td> <td>%C 33.71</td> <td>%H 2.15</td> <td>%N 5.70</td> </tr> </tbody> </table>	Calculado	%C 33.96	%H 2.19	%N 6.09	Encontrado	%C 33.71	%H 2.15	%N 5.70
Calculado	%C 33.96	%H 2.19	%N 6.09						
Encontrado	%C 33.71	%H 2.15	%N 5.70						

IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2036, 1931 (ν _{CO})
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 8.93 (d, <i>J</i> = 5.9 Hz, 2H, H _{6,6'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 8.75 (d, <i>J</i> = 1.7 Hz, 2H, H _{3,3'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.92 (dd, <i>J</i> = 5.9, 1.7 Hz, 2H, H _{5,5'} 4,4'-Br ₂ -bipy); 7.41 (s _{br} , 1H, NCHN <i>N</i> -MesIm); 6.94 (s, 2H, CH Mes); 6.84 (s _{br} , 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 6.61 (s _{br} , 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 2.28 (s, 3H, CH ₃ <i>N</i> -MesIm); 1.72 (s, 6H, CH ₃ <i>N</i> -MesIm).
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)	δ 195.8 (2 CO); 191.4 (CO); 156.1, 154.0, 141.0, 139.1, 135.0, 133.0, 131.8, 129.9, 129.6, 129.5 (4,4'-Br ₂ -bipy y <i>N</i> -MesIm); 140.6 (CH <i>N</i> -MesIm); 123.9 (CH <i>N</i> -MesIm); 21.3 (CH ₃ <i>N</i> -MesIm); 17.4 (2×CH ₃ <i>N</i> -MesIm).

Reacción de 18 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 18a



A una disolución del compuesto [Re(CO)₃(4,4'-Br₂-bipy)(*N*-MesIm)]OTf (**18**) (50 mg, 0.054 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.10 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.070 mmol), cambiando el color de la disolución de

amarillo a rojo de manera instantánea. El THF se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (6 μL, 0.068 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a -78 °C, cambiando nuevamente el color de la disolución a amarillo. La disolución resultante se agita durante 10 minutos, se filtra con una cánula y presión de nitrógeno y se evapora el CH₂Cl₂ hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de **18a** como un sólido amarillo que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	34 mg (68%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 33.96	%H 2.19	%N 6.09
(C ₂₆ H ₂₀ Br ₂ F ₃ N ₄ O ₆ ReS)	Encontrado	%C 33.70	%H 2.21	%N 5.72
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2038, 1936 (ν _{CO})			

^1H-RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz)	δ 8.78 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H, H_6 4,4'- Br_2 -bipy); 8.35 (sbr, 1H, H_6 4,4'- Br_2 -bipy); 7.68 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H, H_5 4,4'- Br_2 -bipy); 7.61 (s, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 7.56 (s, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 7.15 (m, 2H, CH Mes); 6.99 (sbr, 1H, H_3 4,4'- Br_2 -bipy); 5.70 (sbr, 1H, H_3 4,4'- Br_2 -bipy); 3.58 (sbr, 2H, CH_2 4,4'- Br_2 -bipy); 2.44, 1.93, 1.51 (s, 3H cada uno, CH_3 <i>N</i> -MesIm).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz)	δ 195.2, 195.0, 194.8 (CO); 174.1 (C_6 4,4'- Br_2 -bipy); 156.1 (C_6 4,4'- Br_2 -bipy); 155.8, 145.7, 142.3, 139.3, 136.0, 134.6, 130.8, 121.8 (4,4'- Br_2 -bipy); 132.1, 126.5 (CH <i>N</i> -MesIm); 130.8, 130.7 (<i>N</i> -MesIm); 130.3 (C_5 4,4'- Br_2 -bipy); 125.1 (C_3 4,4'- Br_2 -bipy); 117.0 (C_5 4,4'- Br_2 -bipy); 74.5 (C_2 4,4'- Br_2 -bipy); 38.4 (CH_2 4,4'- Br_2 -bipy); 21.5, 17.8, 17.5 (CH_3 <i>N</i> -MesIm).

SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 2

Síntesis de $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**19**)

Se añade AgOTf (155 mg, 0.600 mmol) a una disolución del compuesto $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (200 mg, 0.502 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). La mezcla se mantiene con agitación durante una hora en ausencia de luz, y posteriormente se filtra mediante una columna y tierra de diatomeas para eliminar el AgCl. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **19** como un sólido rojo que se lava con éter dietílico (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

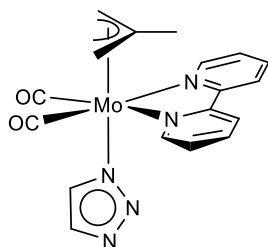
Rendimiento	221 mg (86%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 39.86	%H 2.95	%N 5.47
$(\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{MoN}_2\text{O}_5\text{S})$	Encontrado	%C 39.60	%H 2.88	%N 5.18
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1961, 1879 (ν_{CO})			
^1H-RMN	δ 8.98 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$ bipy); 8.14 (m, 2H, $\text{H}_{3,3'}$ bipy);			
(CD_2Cl_2 , 400 MHz)	8.08 (m, 2H, $\text{H}_{4,4'}$ bipy); 7.59 (m, 2H, $\text{H}_{5,5'}$ bipy); 2.98 (s, 2H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.28 (s, 2H, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.08 (s, 3H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-RMN	δ 225.3 (CO); 154.4 ($\text{C}_{2,2'}$ bipy); 152.8 ($\text{C}_{6,6'}$ bipy); 140.3 ($\text{C}_{4,4'}$ bipy); 127.0 ($\text{C}_{5,5'}$ bipy); 123.1 ($\text{C}_{3,3'}$ bipy); 81.2 ($\text{C}^2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$);			
(CD_2Cl_2 , 400 MHz)	54.7 ($\text{C}^{1,3} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 19.5 ($\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			
^{19}F-RMN	δ -78.3.			
(CD_2Cl_2 , 300 MHz)				

Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Htz})]\text{OTf}$ (**20**)

A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**19**) (200 mg, 0.390 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añade 1H-1,2,3-triazol (32 mg, 0.468 mmol). La mezcla se agita durante una hora a temperatura ambiente. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **20** como un sólido rojo que se lava con éter dietílico (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	209 mg (92%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 39.25	%H 3.12	%N 12.05
(C ₁₉ H ₁₈ F ₃ MoN ₅ O ₅ S)	Encontrado	%C 39.01	%H 3.01	%N 12.00
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1954, 1871 (ν _{CO})			
¹H-RMN	δ 14.64 (s _{br} , 1H, NH); 8.81 (d, <i>J</i> = 5.1 Hz, 2H, H _{6,6'} bipy); 8.25 (s, 1H, 1,2,3-Htz); 8.23 (m, 2H, H _{3,3'} bipy); 8.11 (m, 2H, H _{4,4'} bipy); 7.80 (s, 1H, 1,2,3-Htz); 7.54 (m, 2H, H _{5,5'} bipy); 3.15 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.68 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.07 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN	δ 225.5 (CO); 155.1 (C _{2,2'} bipy); 152.5 (C _{6,6'} bipy); 140.5 (C _{4,4'} bipy); 137.7 (1,2,3-Htz); 127.2 (C _{5,5'} bipy); 125.4 (1,2,3-Htz); 123.6 (C _{3,3'} bipy); 84.5 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 57.1 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 19.0 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Síntesis de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-tz)] (21)

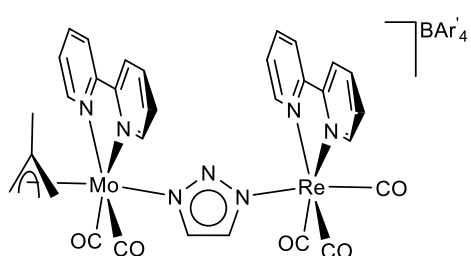


A una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Htz)]OTf (**20**) (50 mg, 0.086 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade BuLi (59 μL de una disolución 1.6 M en hexano, 0.094 mmol). El disolvente se evapora a vacío, el residuo sólido se disuelve en CH₂Cl₂ (10 mL), se filtra a través de tierra de diatomeas y la adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **21** como un sólido rojo que se lava con éter dietílico (1×20 mL) y se seca a presión reducida. La difusión lenta de éter dietílico (10 mL) sobre una disolución concentrada de **21** en THF (10 mL) a -20 °C dio lugar a la formación de cristales rojos, uno de los cuales se utilizó para la caracterización de su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. La caracterización espectroscópica mediante RMN se llevó a cabo a 253 K.

Rendimiento	23 mg (62%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 50.13	%H 3.97	%N 16.24
(C ₁₈ H ₁₇ MoN ₅ O ₂)	Encontrado	%C 49.74	%H 3.73	%N 15.92

IR (THF, cm^{-1})	1949, 1864 (ν_{CO})
^1H-RMN (CD_2Cl_2 , 253 K, 400 MHz)	δ 8.64 (m, 2H, $\text{H}_{6,6'}$ bipy); 8.11 (m, 2H, $\text{H}_{3,3'}$ bipy); 7.87 (m, 2H, $\text{H}_{4,4'}$ bipy); 7.69 (m, 1H, 1,2,3-tz); 7.30 (m, 2H, $\text{H}_{5,5'}$ bipy); 7.14 (m, 1H, 1,2,3-tz); 2.97 (s, 2H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.53 (s, 2H, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 0.95 (s, 3H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-RMN (CD_2Cl_2 , 253 K, 400 MHz)	δ 227.0 (CO); 154.6 ($\text{C}_{2,2'}$ bipy); 151.8 ($\text{C}_{6,6'}$ bipy); 139.5 ($\text{C}_{4,4'}$ bipy); 135.0, 131.2 (1,2,3-tz); 126.3 ($\text{C}_{5,5'}$ bipy); 122.8 ($\text{C}_{3,3'}$ bipy); 83.4 ($\text{C}^2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 55.9 ($\text{C}^{1,3} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 18.7 ($\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).

Síntesis de $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})\}(\mu\text{-1,2,3-tz})\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}]\text{BAR}'_4$ (**22**)



A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-tz})]$ (**21**) (25 mg, 0.058 mmol) en THF (20 mL) se le añade $[\text{Re}(\text{THF})(\text{CO})_3(\text{bipy})]\text{BAR}'_4$ (79 mg, 0.058 mmol). Tras una hora de agitación, la disolución

se lleva a sequedad a vacío, el residuo así obtenido se disuelve en CH_2Cl_2 (5 mL) y se adiciona hexano (20 mL), causando la precipitación del compuesto **22** como un sólido naranja que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida. Sobre una disolución concentrada de **22** en CH_2Cl_2 (10 mL) a temperatura ambiente se depositó una capa de éter (1 mL) y, sobre ésta, una de hexano (10 mL). La difusión lenta produjo cristales naranjas, uno de los cuales se utilizó para la caracterización de su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 72 mg (72%)

Análisis Elemental	Calculado	%C 43.97	%H 2.17	%N 5.70
($\text{C}_{63}\text{H}_{37}\text{BF}_{24}\text{MoN}_7\text{O}_5\text{Re}$)	Encontrado	%C 44.19	%H 2.29	%N 5.47

IR (THF, cm^{-1}) 2027, 1949, 1920, 1869 (ν_{CO})

^1H -RMN
(CD_2Cl_2 , 400 MHz) δ 8.83 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H, bipy); 8.61 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H, bipy); 8.22 (m, 2H, bipy); 8.15 (m, 4H, bipy); 8.05 (m, 2H, bipy); 7.73 (m, 8H, $\text{H}_o \text{BAR}'_4$); 7.56 (m, 4H, $\text{H}_p \text{BAR}'_4$); 7.53 (m, 2H,

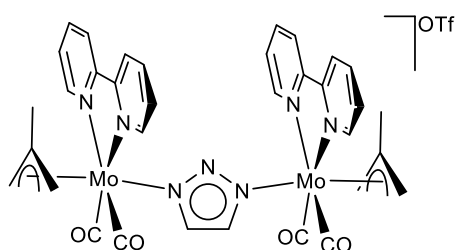
bipy); 7.46 (m, 2H, bipy); 6.77 (s, 1H, 1,2,3-tz); 6.75 (s, 1H, 1,2,3-tz); 2.93 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇); 1.49 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇); 0.95 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN

(CD₂Cl₂, 400 MHz)

δ 225.9 (Mo-CO); 196.9 (2 CO, Re-CO); 180.9 (CO, Re-CO); 162.3 (c, J_{C-B} = 49.6 Hz, C_i-BAr'₄); 156.5, 154.6 (C_{2,2'} bipy); 153.7, 152.6, 140.6, 139.9 (bipy); 135.4 (C_o-BAr'₄); 133.8, 133.0 (1,2,3-tz); 129.4 (c, J_{C-F} = 34.4 Hz, C_m-BAr'₄); 128.2, 126.9 (bipy); 125.1 (c, J_{C-B} = 272.4 Hz, CF₃); 124.2, 123.3 (bipy); 118.0 (C_p-BAr'₄); 84.1 (C² η³-C₄H₇); 56.4 (C^{1,3} η³-C₄H₇); 18.8 (CH₃ η³-C₄H₇).

Síntesis de {[Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)]₂(μ-1,2,3-tz)]OTf (23)



Método A: A una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-tz)] (**21**) (25 mg, 0.058 mmol) en THF (20 mL) se le añade [Mo(OTf)(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)]OTf (**19**) (30 mg, 0.058 mmol). Tras 30 minutos de agitación, la

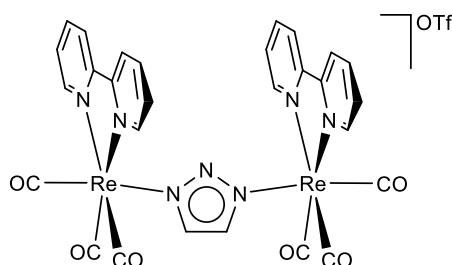
disolución se lleva a sequedad a vacío, el residuo se disuelve en CH₂Cl₂ (5 mL) y se adiciona hexano (20 mL), causando la precipitación del compuesto **23** como un sólido rojo que se lava con éter dietílico (2×20 mL) y se seca a presión reducida. La difusión lenta de éter dietílico (10 mL) a -20 °C sobre una disolución concentrada de **23** en CH₂Cl₂ (10 mL) dio lugar a la formación de cristales rojos, uno de los cuales se utilizó para la caracterización de su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Método B: Se añade BuLi (40 μL de una disolución 1.6 M en hexano, 0.064 mmol) sobre una disolución de 1,2,3-tz (4 mg, 0.058 mmol) en THF (10 mL) a -78 °C. A continuación, esta disolución se transfiere, empleando una cánula, sobre otra disolución de [Mo(OTf)(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)] (**19**) (50 mg, 0.098 mmol) en THF (10 mL), también a -78 °C. Se deja que la mezcla de reacción adquiera temperatura ambiente y se agita durante 30 minutos. El disolvente se evapora a presión reducida, el residuo sólido se disuelve en CH₂Cl₂ (10 mL) y se filtra con cánula. La disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL y la adición de hexano (20 mL)

provoca la precipitación del compuesto **23** como un sólido rojo, que se lava con éter dietílico (2×20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento	Método A: 34 mg (62%)
	Método B: 36 mg (77%)
Análisis Elemental	Calculado %C 44.55 %H 3.42 %N 10.39
(C ₃₅ H ₃₂ F ₃ Mo ₂ N ₇ O ₇ S)	Encontrado %C 44.77 %H 3.59 %N 10.37
IR (THF, cm ⁻¹)	1949, 1869 (ν _{CO})
¹H-RMN	δ 8.57 (d, <i>J</i> = 5.1 Hz, 4H, H _{6,6'} bipy); 8.29 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 4H, H _{3,3'} bipy); 8.11 (m, 4H, H _{4,4'} bipy); 7.49 (m, 4H, H _{5,5'} bipy); 6.94 (s, 2H, 1,2,3-tz); 2.90 (s, 4H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.45 (s, 4H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 0.92 (s, 6H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).
¹³C{¹H}-RMN	δ 226.0 (CO); 154.6 (C _{2,2'} bipy); 152.3 (C _{6,6'} bipy); 140.1 (C _{4,4'} bipy); 134.0 (1,2,3-tz); 127.0 (C _{5,5'} bipy); 123.8 (C _{3,3'} bipy); 83.8 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 56.3 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 18.8 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).

Síntesis de [{Re(CO)₃(bipy)}₂(μ-1,2,3-tz)]OTf (**24**)



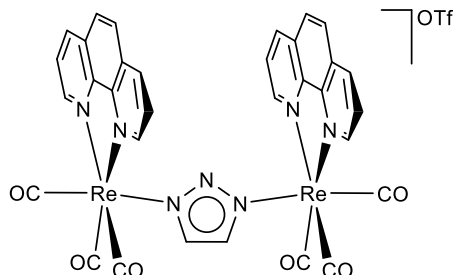
Se prepara de forma análoga al método B descrito para el compuesto **23**, partiendo de [Re(OTf)(CO)₃(bipy)] (50 mg, 0.087 mmol), 1,2,3-Htz (4 mg, 0.058 mmol) y BuLi (40 μL de una disolución 1.6 M en hexano, 0.064 mmol). El

compuesto **24** se obtiene como un sólido amarillo.

Rendimiento	39 mg (84%)
Análisis Elemental	Calculado %C 32.55 %H 1.70 %N 9.16
(C ₂₉ H ₁₈ F ₃ N ₇ O ₉ Re ₂ S)	Encontrado %C 32.40 %H 1.57 %N 8.82
IR (THF, cm ⁻¹)	2025, 1919 (ν _{CO})
¹H-RMN	δ 8.77 (d, <i>J</i> = 4.5 Hz, 4H, H _{6,6'} bipy); 8.41 (d, <i>J</i> = 7.9 Hz, 4H, H _{3,3'} bipy); 8.20 (m, 4H, H _{4,4'} bipy); 7.53 (m, 4H, H _{5,5'} bipy); 7.07 (s, 2H, 1,2,3-tz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN δ 196.9 (4 CO); 193.0 (2 CO); 156.5 (C_{2,2'} bipy); 153.4 (C_{6,6'} bipy); 141.0 (C_{4,4'} bipy); 134.9 (1,2,3-tz); 128.1 (C_{5,5'} bipy); 124.6 (C_{3,3'} bipy).
(CD₂Cl₂, 400 MHz)

Síntesis de $[\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})\}_2(\mu\text{-1,2,3-tz})]\text{OTf}$ (**25**)



Este compuesto se prepara análogamente al compuesto **24**, a partir de $[\text{Re}(\text{OTf})(\text{CO})_3(\text{phen})]$ (50 mg, 0.083 mmol), 1,2,3-Htz (4 mg, 0.058 mmol) y BuLi (40 μL de una disolución 1.6 M en hexano, 0.064 mmol). El compuesto **25** se obtiene como un sólido amarillo.

Rendimiento 42 mg (90%)

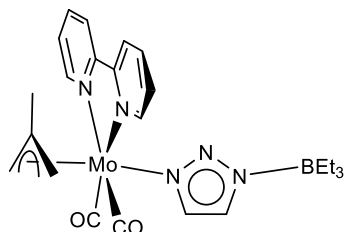
Análisis Elemental	Calculado	%C 35.45	%H 1.62	%N 8.77
(C ₃₃ H ₁₈ F ₃ N ₇ O ₉ Re ₂ S)	Encontrado	%C 35.56	%H 1.54	%N 9.01

IR (THF, cm⁻¹) 2025, 1919 (ν_{CO})

^1H -RMN δ 9.03 (d, $J = 4.5$ Hz, 4H, H_{2,9} phen); 8.77 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, H_{4,7} phen); 8.17 (s, 4H, H_{5,6} phen); 7.92 (dd, $J = 7.8, 4.5$ Hz, 4H, H_{3,8} phen); 6.77 (s, 2H, 1,2,3-tz).
(CD₂Cl₂, 400 MHz)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN δ 196.6 (CO); 153.6 (C_{2,9} phen); 147.5 (QC phen); 140.1 (C_{4,7} phen); 133.9 (1,2,3-tz); 131.4 (QC phen); 128.6 (C_{5,6} phen); 126.9 (C_{3,8} phen).
(CD₂Cl₂, 400 MHz)

Síntesis de $[\{\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})\}(\mu\text{-1,2,3-tz})\{\text{BEt}_3\}]$ (**26**)



A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-tz})]$ (**21**) (25 mg, 0.058 mmol) en THF (20 mL) se le añade BEt₃·THF (64 μL de una disolución 1.0 M en THF, 0.064 mmol). Tras una hora de agitación, la disolución se lleva a sequedad a presión reducida. La difusión lenta de pentano (5 mL) a -20 °C sobre una disolución concentrada de **26** en CH₂Cl₂ (5 mL), dio lugar a la formación de cristales rojos, uno de los cuales se

utilizó para la caracterización de su estructura en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	21 mg (69%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 54.46	%H 6.09	%N 13.23
(C ₂₄ H ₃₂ BMoN ₅ O ₂)	Encontrado	%C 53.98	%H 6.08	%N 12.61
IR (THF, cm ⁻¹)	1947, 1867 (ν _{CO})			
¹H-RMN	δ 8.67 (d, <i>J</i> = 5.2 Hz, 2H, H _{6,6'} bipy); 8.27 (s, 1H, 1,2,3-tz);			
(CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	8.23 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 2H, H _{3,3'} bipy); 8.02 (m, 2H, H _{4,4'} bipy);			
	7.39 (m, 2H, H _{5,5'} bipy); 7.34 (s, 1H, 1,2,3-tz); 3.07 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇);			
	1.60 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.09 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇);			
	0.08 (t, <i>J</i> = 7.6 Hz, 9H, CH ₃ BEt ₃); -0.16 (c, <i>J</i> = 7.6 Hz, 6H, CH ₂ BEt ₃).			
¹³C{¹H}-RMN	δ 227.2 (CO); 155.9 (C _{2,2'} bipy); 152.0 (C _{6,6'} bipy); 139.5 (C _{4,4'} bipy);			
(CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	137.3, 127.0 (1,2,3-tz); 126.3 (C _{5,5'} bipy); 122.9 (C _{3,3'} bipy);			
	84.4 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 56.4 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 19.1 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇);			
	15.4 (CH ₂ BEt ₃), 10.2 (CH ₃ BEt ₃).			

Síntesis de [Re(CO)₃(bipy)(2-Cl-MeIm)]OTf (**27**)

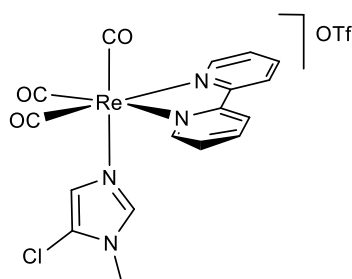
A una disolución del compuesto [Re(OTf)(CO)₃(bipy)] (200 mg, 0.348 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añade 2-cloro-1-metilimidazol (48 mg, 0.412 mmol). La mezcla se agita durante 24 horas a temperatura ambiente y la disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de éter dietílico (15 mL) causa la precipitación de **27** como un sólido amarillo que se lava con éter dietílico (3×15 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	204 mg (85%)			
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	2035, 1931 (ν _{CO})			
¹H-RMN	δ 9.14 (m, 2H, H _{6,6'} bipy); 8.61 (m, 2H, H _{3,3'} bipy); 8.29 (m,			
(CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	2H, H _{4,4'} bipy); 7.71 (m, 2H, H _{5,5'} bipy); 6.92 (m, 1H, CH 2-			

Cl-MeIm); 6.18 (m, 1H, CH 2-Cl-MeIm); 3.56 (s, 3H, CH₃ N-MeIm).

¹³C{¹H}-RMN δ 195.9 (2 CO); 191.5 (CO); 156.5 (C_{2,2'} bipy); 154.1 (C_{6,6'} bipy); 141.8 (C_{4,4'} bipy); 137.4 (C-Cl, 2-Cl-MeIm); 128.7 (C_{5,5'} bipy); 128.0 (CH 2-Cl-MeIm); 125.8 (C_{3,3'} bipy); 124.8 (CH 2-Cl-MeIm); 35.6 (CH₃ 2-Cl-MeIm).

Reacción de 27 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 28



Se añade KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol) a una disolución del compuesto [Re(CO)₃(bipy)(2-Cl-MeIm)]OTf (**27**) (50 mg, 0.072 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C. El disolvente se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (8 µL, 0.090 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) a temperatura ambiente. La mezcla resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno y el disolvente se evapora hasta un volumen de 5 mL aproximadamente. La adición de hexano (15 mL) causa la precipitación de **28** como un sólido amarillo que se lava con éter dietílico (2×15 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento 35 mg (70%)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 2037, 1936, 1915 (ν_{CO})

¹H-RMN δ 9.08 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H, H_{6,6'} bipy); 8.28 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H_{3,3'} bipy); 8.21 (m, 2H, H_{4,4'} bipy); 7.66 (m, 2H, H_{5,5'} bipy); 7.44 (s, 1H, CH 5-Cl-MeIm); 7.26 (s, 1H, CH 5-Cl-MeIm); 3.84 (s, 3H, CH₃ 5-Cl-MeIm).

¹³C{¹H}-RMN δ 196.4 (2 CO); 191.8 (CO); 156.5 (C_{2,2'} bipy); 154.5 (C_{6,6'} bipy); 141.0 (C_{4,4'} bipy); 130.6 (C-Cl, 5-Cl-MeIm); 128.2 (C_{5,5'} bipy); 124.1 (CH 5-Cl-MeIm); 123.8 (C_{3,3'} bipy); 121.4 (CH 5-Cl-MeIm); 35.9 (CH₃ 5-Cl-MeIm).

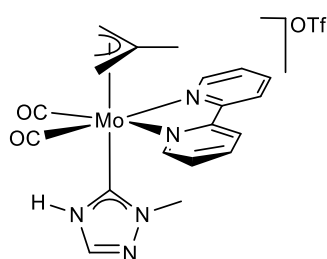
SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS INCLUIDOS EN EL CAPÍTULO 3

Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,4\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**29**)

Se añade 1-metil-1,2,4-triazol (39 mg, 0.468 mmol) a una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})]$ (**19**) (200 mg, 0.390 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). Tras una hora de agitación a temperatura ambiente, la disolución resultante se concentra a presión reducida, hasta un volumen de 5 mL aproximadamente. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **29** como un sólido rojo que se lava con hexano (1×20 mL), éter dietílico (1×20 mL) y se seca a presión reducida.

Rendimiento	202 mg (87%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 40.34	%H 3.39	%N 11.76
$(\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{F}_3\text{MoN}_5\text{O}_5\text{S})$	Encontrado	%C 40.32	%H 3.29	%N 11.42
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1})	1954, 1871 (ν_{CO})			
^1H-RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz)	δ 8.84 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$ bipy); 8.51 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$ bipy); 8.21 (m, 2H, $\text{H}_{4,4'}$ bipy); 7.89 (s, 1H, 1,2,4-Metz); 7.67 (m, 2H, $\text{H}_{5,5'}$ bipy); 7.64 (s, 1H, 1,2,4-Metz); 3.78 (s, 3H, CH_3 1,2,4-Metz); 3.09 (s, 2H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.65 (s, 2H, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.00 (s, 3H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz)	δ 225.0 (CO); 154.1 ($\text{C}_{2,2'}$ bipy); 152.6 ($\text{C}_{6,6'}$ bipy); 151.9, 144.5 (1,2,4-Metz); 141.2 ($\text{C}_{4,4'}$ bipy); 128.1 ($\text{C}_{5,5'}$ bipy); 125.4 ($\text{C}_{3,3'}$ bipy); 84.3 ($\text{C}^2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 57.1 ($\text{C}^{1,3} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 38.0 (CH_3 1,2,4-Metz); 18.8 ($\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			

Reacción de **29** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de **29a**



A una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,4\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**29**) (50 mg, 0.084 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol). Tras cinco minutos de agitación a baja temperatura, el disolvente se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (9 μL , 0.101

mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL). Se mantiene la agitación durante cinco minutos y posteriormente el crudo de reacción se filtra empleando una cánula y presión de nitrógeno. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de 5 mL y se añade hexano (20 mL). El compuesto **29a** se obtiene como un sólido rojo, que se lava con hexano (1×20 mL) y se seca a vacío.

Rendimiento 32 mg (64%)

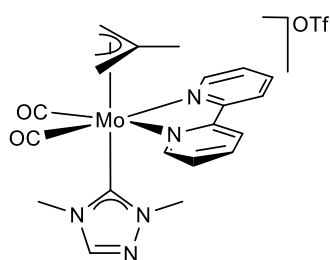
Análisis Elemental	Calculado	%C 40.34	%H 3.39	%N 11.76
(C ₂₀ H ₂₀ F ₃ MoN ₅ O ₅ S)	Encontrado	%C 40.63	%H 3.24	%N 11.88

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹) 1955, 1872 (ν_{CO})

¹H-RMN δ 11.64 (s_{br}, 1H, NH); 8.99 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H, H_{6,6'} bipy); 8.16 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, H_{3,3'} bipy); 8.09 (m, 2H, H_{4,4'} bipy); 8.06 (m, 1H, 1,2,4-Metz); 7.70 (m, 2H, H_{5,5'} bipy); 3.74 (s, 3H, CH₃ 1,2,4-Metz); 3.22 (s, 2H, H_{syn} η³-C₄H₇); 1.96 (s, 2H, H_{anti} η³-C₄H₇); 0.92 (s, 3H, CH₃ η³-C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN δ 225.2 (CO); 188.4 (Mo-C); 153.8 (C_{2,2'} bipy); 153.6 (C_{6,6'} bipy); 143.0 (1,2,4-Metz); 139.8 (C_{4,4'} bipy); 127.8 (C_{5,5'} bipy); 123.8 (C_{3,3'} bipy); 89.4 (C² η³-C₄H₇); 59.7 (C^{1,3} η³-C₄H₇); 40.4 (CH₃ 1,2,4-Metz); 18.3 (CH₃ η³-C₄H₇).

Reacción de **29** con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de MeOTf. Síntesis de **29b**



Se añade KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol) sobre una disolución del compuesto [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,4-Metz)]OTf (**29**) (50 mg, 0.084 mmol) en THF (20 mL) previamente enfriada a -78 °C.

Tras cinco minutos de agitación a baja temperatura, el disolvente se evapora a sequedad, se añade una disolución previamente preparada de MeOTf (11 μL, 0.101 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) y se deja con agitación durante cinco minutos. La disolución resultante se filtra empleando una cánula y se concentra a vacío, hasta un volumen de 5 mL aproximadamente. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **29b** como un sólido rojo, que se lava con hexano (1×20 mL) y se seca a presión reducida. La difusión lenta de hexano (5 mL) a -20 °C, sobre una

disolución concentrada de **29b** en THF (5 mL), dio lugar a la formación de cristales de color rojo, uno de los cuales se utilizó para la caracterización estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	34 mg (66%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 41.39	%H 3.64	%N 11.49
(C ₂₁ H ₂₂ F ₃ MoN ₅ O ₅ S)	Encontrado	%C 41.01	%H 3.56	%N 11.19
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1950, 1868 (ν _{CO})			
¹H-RMN	δ 9.00 (d, <i>J</i> = 4.7 Hz, 2H, H _{6,6'} bipy); 8.40 (d, <i>J</i> = 8.1 Hz, 2H, H _{3,3'} bipy); 8.18 (m, 2H, H _{4,4'} bipy); 7.99 (s, 1H, 1,2,4-Metz); 7.69 (m, 2H, H _{5,5'} bipy); 3.66, 3.47 (s, 3H cada uno, CH ₃ 1,2,4-Metz); 3.42 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.97 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 0.90 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN	δ 225.2 (CO); 190.4 (Mo-C); 154.7 (C _{2,2'} bipy); 153.6 (C _{6,6'} bipy); 145.6 (1,2,4-Metz); 140.9 (C _{4,4'} bipy); 127.0 (C _{5,5'} bipy); 124.9 (C _{3,3'} bipy); 90.1 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 61.0 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 41.8, 36.6 (CH ₃ 1,2,4-Metz); 17.7 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Síntesis de 1-metil-1,2,3-triazol (1,2,3-Metz)

El compuesto 1-metil-1,2,3-triazol se preparó mediante la modificación de un método de síntesis ya publicado,¹⁰⁸ empleando KN(SiMe₃)₂ en lugar de NaOMe. De esta forma, el compuesto 1-metil-1,2,3-triazol se sintetiza añadiendo KN(SiMe₃)₂ (12 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 8.4 mmol), gota a gota durante 60 minutos, sobre una disolución que contiene 1*H*-1,2,3-triazol (0.400 mL, 6.903 mmol) y yoduro de metilo (0.55 mL, 8.835 mmol) en THF (10 mL), previamente enfriada a 0 °C. La disolución resultante se agita durante una hora a 0 °C y posteriormente se deja que alcance temperatura ambiente y la agitación se mantiene durante 24 horas. La mezcla de reacción se filtra mediante tierra de diatomeas para eliminar el KI formado, obteniéndose una disolución naranja que se evapora a sequedad mediante presión reducida. El producto 1,2,3-Metz se obtiene como un aceite naranja, cuya pureza se comprobó mediante resonancia magnética nuclear de ¹H y ¹³C{¹H}.

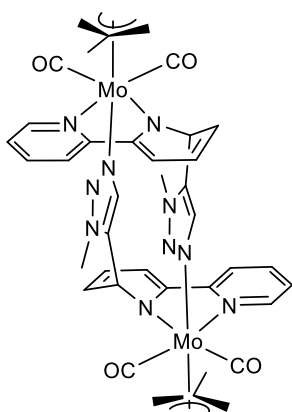
Rendimiento	424 mg (74%)
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 7.65, 7.58 (m, 1H cada uno, 1,2,3-Metz); 4.08 (s, 3H, CH ₃ 1,2,3-Metz).
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 134.2, 125.0 (1,2,3-Metz); 36.9 (CH ₃ 1,2,3-Metz).

Síntesis de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**)

La síntesis del compuesto **30** es análoga a la descrita para el compuesto **29**, a partir de [Mo(OTf)(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)] (**19**) (200 mg, 0.390 mmol) y 1-metil-1,2,3-triazol (38 mg, 0.468 mmol). El compuesto **30** se obtiene como un sólido rojo. La difusión lenta de hexano (10 mL) sobre una disolución del compuesto **30** en CH₂Cl₂ (10 mL) dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para la determinación de su estructura mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	211 mg (91%)								
Análisis Elemental (C ₂₀ H ₂₀ F ₃ MoN ₅ O ₅ S)	<table> <tr> <td>Calculado</td> <td>%C 40.34</td> <td>%H 3.39</td> <td>%N 11.76</td> </tr> <tr> <td>Encontrado</td> <td>%C 39.51</td> <td>%H 3.64</td> <td>%N 10.35</td> </tr> </table>	Calculado	%C 40.34	%H 3.39	%N 11.76	Encontrado	%C 39.51	%H 3.64	%N 10.35
Calculado	%C 40.34	%H 3.39	%N 11.76						
Encontrado	%C 39.51	%H 3.64	%N 10.35						
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1955, 1872 (ν _{CO})								
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.84 (d, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H, H _{6,6'} bipy); 8.40 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 2H, H _{3,3'} bipy); 8.17 (m, 2H, H _{4,4'} bipy); 7.76 (m, 2H, 1,2,3-Metz); 7.59 (t, <i>J</i> = 6.0 Hz, 2H, H _{5,5'} bipy); 3.79 (s, 3H, CH ₃ 1,2,3-Metz); 3.15 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.68 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.07 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).								
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 225.2 (CO); 154.8 (C _{2,2'} bipy), 152.6 (C _{6,6'} bipy); 140.9 (C _{4,4'} bipy); 137.9, 127.9 (1,2,3-Metz); 127.4 (C _{5,5'} bipy); 124.2 (C _{3,3'} bipy); 84.5 (C ² η ³ -C ₄ H ₇), 57.2 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 38.5 (CH ₃ 1,2,3-Metz); 19.0 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).								

Reacción de **30** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. Síntesis de **31**

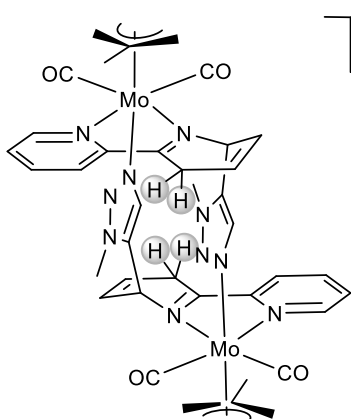


Se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol) a una disolución del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) (50 mg, 0.084 mmol) en THF (20 mL) previamente enfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Tras cinco minutos de agitación a baja temperatura, el disolvente se evapora a presión reducida, la mezcla se redissuelve en tolueno (15 mL) y se filtra empleando una cánula. La disolución resultante se lleva a sequedad y se obtiene el compuesto **31**

como un sólido rojo. La difusión lenta de hexano (5 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto **31** en tolueno (5 mL), a $-20\text{ }^\circ\text{C}$, dio lugar a la formación de cristales de color rojo, uno de los cuales fue empleado en la caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	21 mg (55%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 51.24	%H 4.30	%N 15.73
$(\text{C}_{38}\text{H}_{38}\text{Mo}_2\text{N}_{10}\text{O}_4)$	Encontrado	%C 51.04	%H 3.98	%N 15.34
IR (THF, cm^{-1})	1933, 1847 (ν_{CO})			
^1H-RMN	δ 8.35, 7.75, 7.09, 5.85, 5.77, 5.46, 5.20, 4.54 (m, 1H cada uno, bipy); 7.58 (m, 1H, 1,2,3-Metz); 4.10 (s, 3H, CH_3 1,2,3-Metz); 3.18, 2.60 (m, 1H cada uno, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.44, 0.97 (m, 1H cada uno, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.21 (s, 3H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).			
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-RMN	δ 160.2 (QC), 150.1 (CH bipy); 142.7 (QC); 137.2 (CH bipy); 130.2 (QC); 130.1 (CH bipy); 125.5 (CH bipy); 122.8 (CH bipy); 120.5 (CH 1,2,3-Metz); 100.9 (CH bipy); 95.6 (CH bipy); 83.9 ($\text{C}^2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 59.6, 50.9 ($\text{C}^{1,3} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 57.2 (CH bipy); 35.8 (CH_3 1,2,3-Metz); 19.1 ($\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$). Las señales correspondientes a los ligandos CO no pudieron observarse, probablemente debido a la baja solubilidad del compuesto 31 a 253 K, temperatura necesaria para evitar la descomposición de la muestra durante el tiempo de adquisición.			

Reacción de **30** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de **31a**



$(\text{OTf})_2$ A una disolución de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) (50 mg, 0.084 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, se añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol). Se mantiene la agitación a baja temperatura durante 5 minutos y el disolvente se evapora a presión reducida. El residuo se disuelve en tolueno (15 mL) y la mezcla se filtra empleando una

cánula y presión de nitrógeno. A la disolución resultante se le añade HOTf (9 μL , 0.101 mmol), de manera que precipita un sólido de color rojo. Se añade éter dietílico (10 mL), se retira el líquido sobrenadante y se lleva a sequedad. La mezcla de reacción se redissuelve en CH_2Cl_2 (10 mL) y se filtra mediante una cánula. La adición de hexano causa la precipitación del compuesto **31a** como un sólido rojo, que se lava con éter dietílico (2 \times 20 mL) y se seca a vacío. Mediante la difusión lenta de hexano (5 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto **31a** en CH_2Cl_2 a $-20\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron cristales, uno de los cuales fue empleado para su caracterización mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento 23 mg (45%)

Análisis Elemental	Calculado	%C 40.34	%H 3.39	%N 11.76
$(\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{Mo}_2\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_2)$	Encontrado	%C 40.04	%H 3.58	%N 11.38

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}) 1958, 1869 (ν_{CO})

^1H -RMN δ 8.95, 8.58, 8.20, 7.62, 6.46, 6.17, 5.93 (m, 1H cada uno, bipy); 8.34 (m, 1H, CH 1,2,3-Metz); 3.98 (m, 2H, CH_2 bipy); 3.45 (s, 3H, CH_3 1,2,3-Metz); 3.22, 3.03 (m, 1H cada uno, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.85, 1.54 (m, 1H cada uno, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 1.21 (s, 3H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN δ 225.3, 224.5 (CO); 176.0 (QC bipy); 154.0 (QC bipy); 152.1, 144.1, 141.0 (CH bipy); 134.9 (QC 1,2,3-Metz); 129.6 (CH bipy); 128.9 (CH 1,2,3-Metz); 125.6, 119.5 (CH bipy); 88.1

(C² η³-C₄H₇); 59.6, 55.2 (C^{1,3} η³-C₄H₇); 57.7 (CH bipy); 37.7 (CH₃ 1,2,3-Metz); 29.9 (CH₂ bipy); 19.5 (CH₃ η³-C₄H₇).

Síntesis de [Mo(OTf)(η³-C₄H₇)(CO)₂(phen)] (32)

Se añade AgOTf (146 mg, 0.568 mmol) a una disolución del compuesto [MoCl(η³-C₄H₇)(CO)₂(phen)] (200 mg, 0.473 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) y se mantiene con agitación y protegida de la luz durante una hora. A continuación, la mezcla de reacción se filtra mediante una columna y tierra de diatomeas para eliminar el AgCl formado. La disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **32** como un sólido rojo que se lava con éter dietílico (2×20 mL) y se seca a vacío.

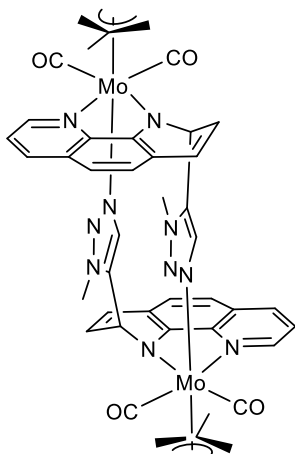
Rendimiento	216 mg (85%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C	%H	%N
(C ₁₉ H ₁₅ F ₃ MoN ₂ O ₅ S)	Encontrado	42.55	2.82	5.22
		42.38	2.87	5.12
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1961, 1879 (ν _{CO})			
¹H-RMN	δ 9.32 (m, 2H, H _{2,9} phen); 8.58 (m, 2H, H _{4,7} phen); 8.02 (s, 2H, H _{5,6} phen); 7.91 (m, 2H, H _{3,8} phen); 3.14 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.37 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 0.83 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN	δ 224.9 (CO), 152.9 (C _{2,9} phen); 145.5 (QC phen); 139.4 (C _{4,7} phen); 130.7 (QC phen); 128.0 (C _{5,6} phen); 125.6 (C _{3,8} phen); 80.8 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 54.1 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 19.4 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹⁹F-RMN	δ -78.7.			
(CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz)				

Síntesis de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(phen)(1,2,3-Metz)]OTf (33)

El compuesto **33** se prepara de la misma manera que su análogo **30**, partiendo de [Mo(OTf)(η³-C₄H₇)(CO)₂(phen)] (**32**) (200 mg, 0.373 mmol) y 1-metil-1,2,3-triazol (37 mg, 0.448 mmol). El compuesto **33** se obtiene como un sólido rojo.

Rendimiento	222 mg (96%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 42.66	%H 3.25	%N 11.31
(C ₂₂ H ₂₀ F ₃ MoN ₅ O ₅ S)	Encontrado	%C 42.01	%H 2.94	%N 11.25
IR (CH ₂ Cl ₂ , cm ⁻¹)	1957, 1874 (ν _{CO})			
¹H-RMN	δ 9.24 (dd, <i>J</i> = 5.1, 1.6 Hz, 2H, H _{2,9} phen); 8.66 (dd, <i>J</i> = 8.2, 1.6 Hz, 2H, H _{4,7} phen); 8.07 (s, 2H, H _{5,6} phen); 7.95 (dd, <i>J</i> = 8.2, 5.1 Hz, 2H, H _{3,8} phen); 7.66 (m, 2H, 1,2,3-Metz); 3.58 (s, 3H, CH ₃ 1,2,3-Metz); 3.30 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.76 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 0.74 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN	δ 224.8 (CO), 152.9 (C _{2,9} phen); 145.5 (QC phen); 139.8 (C _{4,7} phen); 137.7 (1,2,3-Metz); 130.9 (QC phen); 128.4 (C _{5,6} phen); 127.9 (1,2,3-Metz); 126.1 (C _{3,8} phen); 84.1 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 57.0 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 38.3 (CH ₃ 1,2,3-Metz); 18.9 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Reacción de **33** con KN(SiMe₃)₂. Síntesis de **34**



El compuesto **34** se prepara empleando la misma metodología descrita para el compuesto **31**, a partir de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(phen)(1,2,3-Metz)]OTf (**33**) (50 mg, 0.081 mmol) y KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol). El compuesto **34** se obtiene como un sólido rojo. La difusión de éter dietílico (5 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto **34** en THF (10 mL), a -20 °C, dio lugar a la formación de cristales del mismo color, y uno de ellos se empleó en la caracterización en estado sólido mediante

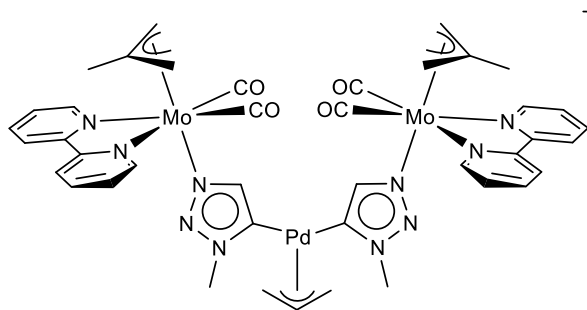
difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	19 mg (51%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 53.74	%H 4.08	%N 14.92
(C ₄₂ H ₃₈ Mo ₂ N ₁₀ O ₄)	Encontrado	%C 54.04	%H 3.88	%N 15.05
IR (THF, cm ⁻¹)	1933, 1846 (ν _{CO})			

^1H -RMN δ 8.28 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H₉ phen); 7.90 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, H₇ phen); 7.13 (dd, $J = 8.2, 4.6$ Hz, 1H, H₈ phen); 6.51 (m, 1H, CH 1,2,3-Metz); 6.34 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H, H₆ phen); 6.08 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H, H₄ phen); 5.50 (m, 1H, H₂ phen); 5.16 (m, 1H, H₅ phen); 5.03 (dd, $J = 9.0, 5.2$ Hz, 1H, H₃ phen); 4.21 (s, 3H, CH₃ 1,2,3-Metz); 3.10, 2.67 (m, 1H cada uno, H_{syn} η^3 -C₄H₇); 1.46, 0.93 (m, 1H cada uno, H_{anti} η^3 -C₄H₇); 0.85 (s, 3H, CH₃ η^3 -C₄H₇).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN δ 229.8, 227.1 (CO); 146.2 (C₉ phen); 144.0, 143.5 (QC); 137.4 (C₇ phen); 131.0 (QC y C₅ phen); 130.6 (QC); 127.6 (1,2,3-Metz); 125.9 (C₄ phen); 121.5 (C₈ phen); 118.0 (QC); 114.0 (C₃ phen); 108.8 (C₆ phen); 83.4 (C² η^3 -C₄H₇); 59.3, 49.2 (C^{1,3} η^3 -C₄H₇); 56.5 (C₂ phen); 36.2 (CH₃ 1,2,3-Metz); 19.0 (CH₃ η^3 -C₄H₇).

Reacción de **30** con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [Pd(η^3 -C₃H₅)(μ -Cl)]₂. Síntesis de **35**

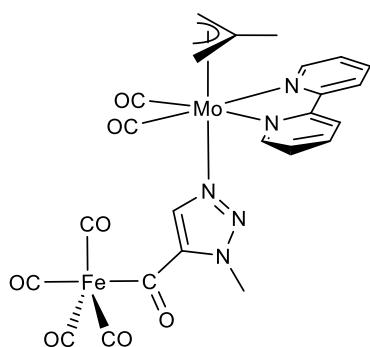


Se añade KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol) sobre una disolución del compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) (50 mg, 0.084 mmol) y [Pd(η^3 -

C₃H₅)(μ -Cl)]₂ (15 mg, 0.042 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C. La agitación se mantiene cinco minutos a baja temperatura, sin que se aprecie un cambio de color de la disolución, y el disolvente se evapora a presión reducida, el crudo de reacción se redissuelve en tolueno (10 mL) y se filtra mediante una cánula. La disolución resultante se lleva a sequedad y el residuo se lava con hexano (1×20 mL), obteniéndose el compuesto **35** como un sólido rojo. La difusión lenta de hexano (5 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto **35** en CH₂Cl₂ (5 mL) a -20 °C, dio lugar a la formación de cristales, uno de los cuales se empleó para su caracterización estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	38 mg (77%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 42.49	%H 3.65	%N 11.80
(C ₄₂ H ₄₃ F ₃ Mo ₂ N ₁₀ O ₇ PdS)	Encontrado	%C 42.63	%H 3.48	%N 11.53
IR (THF, cm ⁻¹)	1951, 1870 (ν _{CO})			
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.76 (d, <i>J</i> = 4.9 Hz, 4H, H _{6,6'} bipy); 8.31 (d, <i>J</i> = 8.0 Hz, 4H, H _{3,3'} bipy); 8.10 (m, 4H, H _{4,4'} bipy); 7.50 (m, 4H, H _{5,5'} bipy); 7.00 (m, 2H, 1,2,3-Metz); 4.98 (m, 1H, H _c η ³ -C ₃ H ₅); 3.34 (d, <i>J</i> = 7.3 Hz, 2H, H _{syn} η ³ -C ₃ H ₅); 3.13 (s, 6H, CH ₃ 1,2,3-Metz); 3.07 (m, 4H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 2.28 (d, <i>J</i> = 13.1 Hz, 2H, H _{anti} η ³ -C ₃ H ₅); 1.61 (m, 4H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.05 (s, 6H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 226.5 (CO); 155.0 (Pd-C); 154.6 (C _{2,2'} bipy); 152.4 (C _{6,6'} bipy); 143.8 (1,2,3-Metz); 140.1 (C _{4,4'} bipy); 128.9 (C _{5,5'} bipy); 123.4 (C _{3,3'} bipy); 117.3 (C ² η ³ -C ₃ H ₅); 84.2 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 56.7, 56.6 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇ y C ^{1,3} η ³ -C ₃ H ₅); 39.8 (CH ₃ 1,2,3-Metz); 19.1 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Reacción de **30** con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [Fe(CO)₅]. Síntesis de **36**



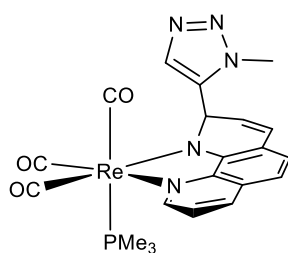
A una disolución de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) (50 mg, 0.084 mmol) y [Fe(CO)₅] (11 μL, 0.084 mmol) en THF (20 mL), enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol). No se observa un cambio apreciable en el color rojo de la disolución y, tras cinco minutos de agitación a baja temperatura, el disolvente se evapora a presión reducida, se añade CH₂Cl₂ (10 mL) y se filtra empleando una cánula y presión de nitrógeno. La disolución resultante se concentra a vacío hasta un volumen de 5 mL y la adición de hexano (20 mL) causa la precipitación del compuesto **36** como un sólido rojo, que se lava con éter dietílico (1×20 mL) y se seca a vacío. La difusión lenta de éter dietílico (5 mL) sobre una disolución concentrada de **36** en THF (5 mL), a -20 °C, dio lugar a la formación de cristales de color rojo. Uno de estos cristales fue empleado

para caracterizar el compuesto en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	44 mg (81%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 44.95	%H 2.99	%N 10.92
(C ₂₄ H ₁₉ FeMoN ₅ O ₇)	Encontrado	%C 44.76	%H 3.28	%N 10.91
IR (THF, cm ⁻¹)	2022, 1959, 1938, 1914, 1891, 1573 (ν _{CO})			
¹H-RMN	δ 8.92 (m, 2H, H _{6,6'} bipy); 8.20 (m, 2H, H _{3,3'} bipy); 8.12 (m, 2H, H _{4,4'} bipy); 7.62 (m, 2H, H _{5,5'} bipy); 7.44 (s, 1H, 1,2,3-Metz); 3.79 (s, 3H, CH ₃ 1,2,3-Metz); 3.14 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.68 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.09 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			
¹³C{¹H}-RMN	δ 254.3 (C=O); 225.2 (Mo-CO); 219.3 (4 CO, Fe-CO); 154.4 (C _{2,2'} bipy); 152.9 (C _{6,6'} bipy); 145.3 (C-CO 1,2,3-Metz); 141.4 (1,2,3-Metz); 140.5 (C _{4,4'} bipy); 127.6 (C _{5,5'} bipy); 123.6 (C _{3,3'} bipy); 84.4 (C ² η ³ -C ₄ H ₇); 56.9 (C ^{1,3} η ³ -C ₄ H ₇); 38.8 (CH ₃ 1,2,3-Metz); 19.1 (CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).			

Reacción de **30** con KN(SiMe₃)₂ en presencia de [Re(CO)₃(phen)(PMe₃)]OTf.

Síntesis de **37**

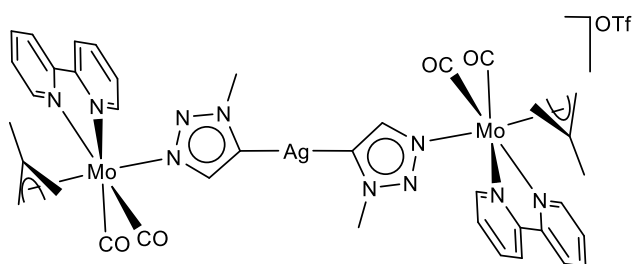


Se añade KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol) a una disolución de [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) (50 mg, 0.084 mmol) y [Re(CO)₃(phen)(PMe₃)]OTf (57 mg, 0.084 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, observándose un

oscurecimiento del color rojo de la disolución. Se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente y se lleva a sequedad bajo presión reducida. El crudo de reacción se redissuelve en tolueno (10 mL) y se filtra mediante cánula. El disolvente se evapora a vacío y el residuo se lava con hexano (1×10 mL). La difusión lenta de hexano (5 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto **37** en tolueno (5 mL) a -20 °C, dio lugar a la formación de cristales de color verde, uno de los cuales se empleó en la caracterización del compuesto en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal.

Rendimiento	31 mg (61%)
IR (THF, cm^{-1})	2015, 1921, 1890 (ν_{CO})
^1H-RMN (CD_2Cl_2 , 400 MHz)	δ 8.53 (m, 1H, phen); 7.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, phen); 7.56 (s, 1H, 1,2,3-Metz); 7.11 (dd, $J = 8.4, 4.9$ Hz, 1H, phen); 6.92 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H, phen); 6.43 (m, 2H, phen); 6.36 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H, phen); 5.13 (dd, $J = 9.6, 4.4$ Hz, 1H, phen); 3.95 (s, 3H, CH_3 1,2,3-Metz); 1.20 (d, $J_{\text{H-P}} = 8.6$ Hz, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$).
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-RMN (CD_2Cl_2 , 300 MHz)	δ -26.2.

Reacción de 30 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ en presencia de AgOTf . Síntesis de 38



A una disolución de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(1,2,3\text{-Metz})]\text{OTf}$ (**30**) (50 mg, 0.084 mmol) y AgOTf (11 mg, 0.042 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C y

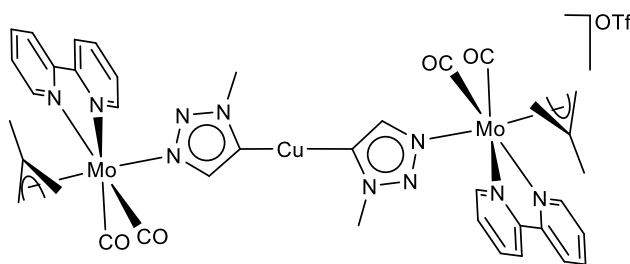
protegida de la luz, se le añade $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol) y se deja con agitación durante 5 minutos a baja temperatura, de manera que el color rojo de la disolución se oscurece ligeramente. El disolvente se evapora a presión reducida, la mezcla se redissuelve en CH_2Cl_2 (15 mL) y se filtra mediante tierra de diatomeas. La disolución resultante se concentra hasta un volumen de 5 mL aproximadamente y se añade hexano (20 mL), lo que provoca la precipitación del compuesto **38** como un sólido marrón. El sólido se lava con éter dietílico (2x20 mL) y se seca a presión reducida. La caracterización espectroscópica mediante RMN del compuesto **38** se llevó a cabo a 233 K.

Rendimiento	33 mg (68%)			
Análisis Elemental	Calculado	%C 40.82	%H 3.34	%N 12.21
($\text{C}_{39}\text{H}_{38}\text{AgF}_3\text{Mo}_2\text{N}_{10}\text{O}_7\text{S}$)	Encontrado	%C 41.07	%H 3.72	%N 12.04
IR (THF, cm^{-1})	1952, 1871 (ν_{CO})			

¹H-RMN δ 8.76 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, H_{6,6'} bipy); 8.30 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, H_{3,3'} bipy); 8.09 (m, 2H, H_{4,4'} bipy); 7.51 (m, 2H, H_{5,5'} bipy); (CD₂Cl₂, 233 K, 400 MHz) 7.17 (s, 1H, 1,2,3-Metz); 3.65 (s, 3H, CH₃ 1,2,3-Metz); 3.04 (s, 2H, H_{syn} η^3 -C₄H₇); 1.58 (s, 2H, H_{anti} η^3 -C₄H₇); 1.02 (s, 3H, CH₃ η^3 -C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN δ 226.0 (CO); 154.1 (C_{2,2'} bipy); 152.0 (C_{6,6'} bipy); 144.0 (1,2,3-Metz); 139.8 (C_{4,4'} bipy); 126.6 (C_{5,5'} bipy); 123.1 (C_{3,3'} bipy); 83.2 (C² η^3 -C₄H₇); 56.0 (C^{1,3} η^3 -C₄H₇); 40.9 (CH₃ 1,2,3-Metz); 18.6 (CH₃ η^3 -C₄H₇). Desafortunadamente, la señal correspondiente al carbono carbénico (Ag-C) no se observa.

Reacción de **30** con KN(SiMe₃)₂ en presencia de CuOTf. Síntesis de **39**



El compuesto **39** se prepara de manera análoga a la descrita para el compuesto **38**, a partir de [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf (**30**) (50 mg, 0.084 mmol),

(CuOTf)₂·tolueno (11 mg, 0.021 mmol) y KN(SiMe₃)₂ (0.15 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.105 mmol). El compuesto **39** se obtiene como un sólido marrón y su caracterización espectroscópica mediante RMN se llevó a cabo a 233 K.

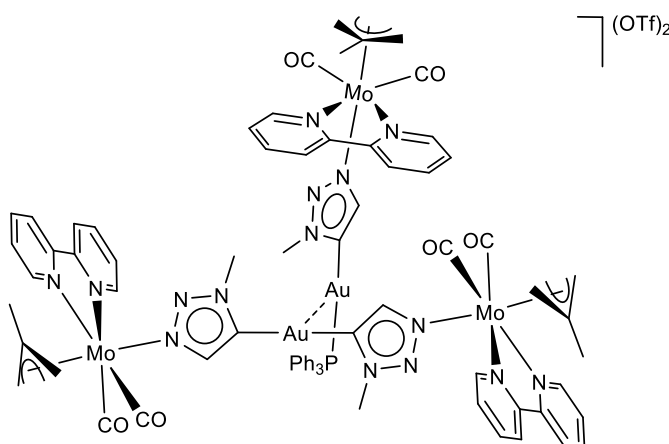
Rendimiento 29 mg (62%)

IR (THF, cm⁻¹) 1952, 1872 (ν_{CO})

¹H-RMN δ 8.77 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, H_{6,6'} bipy); 8.32 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H, H_{3,3'} bipy); 8.10 (m, 2H, H_{4,4'} bipy); 7.51 (m, 2H, H_{5,5'} bipy); (CD₂Cl₂, 233 K, 400 MHz) 7.12 (s, 1H, 1,2,3-Metz); 3.60 (s, 3H, CH₃ 1,2,3-Metz); 3.05 (s, 2H, H_{syn} η^3 -C₄H₇); 1.59 (s, 2H, H_{anti} η^3 -C₄H₇); 1.04 (s, 3H, CH₃ η^3 -C₄H₇).

¹³C{¹H}-RMN δ 226.3 (CO); 154.9 (C_{2,2'} bipy); 152.5 (C_{6,6'} bipy); 149.6 (Cu-C); 144.6 (1,2,3-Metz); 140.2 (C_{4,4'} bipy); 127.0 (C_{5,5'} bipy); 123.5 (C_{3,3'} bipy); 84.1 (C² η^3 -C₄H₇); 56.5 (C^{1,3} η^3 -C₄H₇); 40.7 (CH₃ 1,2,3-Metz); 19.0 (CH₃ η^3 -C₄H₇).

Reacción de 38 o 39 con [AuCl(PPh₃)]. Síntesis de 40



A partir del compuesto **38**: Se añade [AuCl(PPh₃)] (21 mg, 0.043 mmol) sobre una disolución del compuesto **38** (50 mg, 0.043 mmol) protegida de la luz en THF, a temperatura ambiente, y se mantiene la agitación durante 30 minutos, sin que el color rojo de la disolución cambie de manera

significativa. Posteriormente, el disolvente se evapora a presión reducida, el crudo de reacción se redissuelve en CH₂Cl₂ (10 mL) y se filtra a través de tierra de diatomeas para eliminar el AgCl formado. La mezcla se concentra hasta un volumen de 5 mL aproximadamente y se añade hexano (10 mL), lo que causa la precipitación del compuesto **40** como un sólido rojo, que se lava con éter dietílico (2×15 mL) y se seca a presión reducida.

A partir del compuesto **39**: Se emplea la misma metodología sintética descrita anteriormente, empleando como reactivos de partida, en este caso, el compuesto **39** (50 mg, 0.045 mmol) y [AuCl(PPh₃)] (23 mg, 0.045 mmol).

IR (THF, cm ⁻¹)	1952, 1871 (ν _{CO})
¹H-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 400 MHz)	δ 8.79 (m, 6H, bipy); 8.39 (m, 2H, bipy); 8.26 (m, 4H, bipy); 8.13 (m, 6H, bipy); 7.63 (s, 1H, 1,2,3-Metz); 7.57-7.45 (m, 21H, PPh ₃ y bipy); 7.25 (s, 2H, 1,2,3-Metz); 3.74 (s, 3H, CH ₃ 1,2,3-Metz); 3.64 (s, 6H, CH ₃ 1,2,3-Metz); 3.10 (s, 2H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 3.06 (s, 4H, H _{syn} η ³ -C ₄ H ₇); 1.64 (s, 2H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.61 (s, 4H, H _{anti} η ³ -C ₄ H ₇); 1.06 (s, 3H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇); 1.04 (s, 6H, CH ₃ η ³ -C ₄ H ₇).
¹³C{¹H}-RMN (CD ₂ Cl ₂ , 233 K, 400 MHz)	δ 225.8, 225.7 (CO); 186.7, 167.9 (Au-C); 154.1, 154.0 (QC bipy); 152.0, 151.9, 140.1, 139.9, 126.7, 126.6, 123.5, 123.2 (bipy); 143.7, 142.9 (1,2,3-Metz); 134.2 (d, J _{C-P} = 13.8 Hz, PPh ₃); 132.0 (m, PPh ₃); 129.4 (d, J _{C-P} = 11.1 Hz, PPh ₃); 83.3,

83.1 ($C^2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 56.2, 56.0 ($C^{1,3} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$); 40.3, 39.9 (CH_3 1,2,3-Metz); 18.6 ($\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$). La señal correspondiente al grupo CH_3 del ligando $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ del fragmento monocarbena se solapa con la misma señal del fragmento bis(carbena), a 18.6 ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN

(CD_2Cl_2 , 400 MHz)

δ 41.9.

Conclusiones

1. Los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{N-N})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (N-N= 4,4'-*t*Bu₂-bipy, 4,4'-Br₂-bipy, 4,4'-Cl₂-bipy, 4,7-Cl₂-phen; R= Me, Mes) reaccionan frente a la base fuerte KN(SiMe₃)₂, dando lugar a la desprotonación del grupo CH central del ligando *N*-alquilimidazol. Las diferentes características electrónicas de los sustituyentes de la bipy o phen, así como del ligando imidazol, determinan la naturaleza de los productos obtenidos.
2. El empleo de sustituyentes que retiran densidad electrónica de los ligandos bipy o phen (Cl, Br) favorece la adición nucleofílica intramolecular del imidazol desprotonado sobre el carbono C2 de la bipy o phen, dando lugar a productos de acoplamiento C-C y desaromatización del ligando α -diimina. Por el contrario, la presencia de grupos *terc*-butilo, que aportan densidad electrónica a la bipy, favorece la formación de complejos imidazol-2-ilo, precursores de carbenos *N*-heterocíclicos.
3. La reacción de los compuestos $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ (R= Me, Mes) con KN(SiMe₃)₂ da lugar a la formación de los productos de acoplamiento C-C entre el imidazol desprotonado y el carbono C2 de la 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina. Este comportamiento es diferente al encontrado previamente en los complejos análogos de Re(I) con bipy, para los que el ataque nucleofílico tiene lugar en el carbono C6.
4. Cálculos DFT sobre los mecanismos de evolución de los productos resultantes de la desprotonación de un ligando *N*-alquilimidazol coordinado a los fragmentos *cis*-{Mo(η^3 -metalilo)(CO)₂(N-N)} y *fac*-{Re(CO)₃(N-N)} (N-N= bipy, phen) ponen de manifiesto que la formación de uno u otro tipo de producto depende de un balance muy estrecho entre factores cinéticos y termodinámicos. En general, las barreras energéticas necesarias para la formación de los productos de acoplamiento C-C son menores que las requeridas para la formación de productos imidazol-2-ilo. El ataque nucleofílico al carbono C2 de la bipy suele estar cinéticamente más favorecido que el ataque al carbono C6, si bien en las estabildades termodinámicas se observa la tendencia contraria: el producto de acoplamiento con C6 suele ser más estable que el correspondiente al acoplamiento con C2. No obstante, el producto imidazol-2-ilo es siempre el termodinámicamente más estable.

5. La coordinación de 1*H*-1,2,3-triazol a un fragmento {Mo(η^3 -metalilo)(CO)₂(bipy)} y la posterior desprotonación del grupo N-H da lugar a un complejo con un ligando 1,2,3-triazolato terminal. Éste puede actuar como metaloligando dando lugar a complejos homo y heterobimetálicos con un ligando 1,2,3-triazolato puente entre dos fragmentos metálicos.
6. El compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,4-Metz)]OTf reacciona frente a una base fuerte para dar lugar a la desprotonación de un grupo CH del ligando 1-metil-1,2,4-triazol, que experimenta una tautomerización de *N*- a *C*-coordinado. La posterior adición de un electrófilo da lugar a la formación de complejos con ligandos 1,2,4-triazol-5-ilideno, los cuales presentan un menor carácter σ -dador que los ligandos imidazol-2-ilideno análogos.
7. Los compuestos [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(N-N)(1,2,3-Metz)]OTf (N-N= bipy, phen) reaccionan frente a la base KN(SiMe₃)₂ para dar lugar a la desprotonación de una posición mesoiónica del ligando 1,2,3-triazol. Así, se forma una especie altamente nucleofílica que ataca al carbono C6 de la bipy (o carbono C2 de la phen) de otro fragmento idéntico, dando lugar a dímeros bimetálicos debido a un acoplamiento C-C intermolecular.
8. Al llevar a cabo la reacción de desprotonación del compuesto [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(1,2,3-Metz)]OTf en presencia de otros complejos metálicos se obtienen productos de diversa naturaleza. De esta forma se han observado distintos patrones de reactividad, entre los que se encuentra la desaromatización de un ligando fenantrolina coordinado a un complejo de Re(I), el ataque a un carbonilo del complejo [Fe(CO)₅], o la formación de complejos 1,2,3-triazol-5-ilideno de varios metales de transición, como Ag(I), Au(I), Pd(II) o Cu(I).

Bibliografía

1. Ver, por ejemplo: (a) A. T. Balaban, D. C. Oniciu, A. R. Katritzky, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2777. (b) J. Reedijk, *Comprehensive Coordination Chemistry* (Ed.: G. Wilkinson), Pergamon Press, Oxford, Reino Unido, **1987**, Vol. 2, Capítulo 13.2, pp. 73-98.
2. K. Murakami, S. Yamada, T. Kaneda, K. Itami, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9302 y referencias allí citadas.
3. El reactivo de Lansbury se emplea para reducir, de forma selectiva, cetonas y aldehídos en presencia de ácidos carboxílicos y ésteres, ver: P. T. Lansbury, J. O. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2236.
4. K. Hensen, A. Lemke, T. Stumpf, M. Bolte, H. Fleischer, C. R. Pulham, R. O. Gould, S. Harris, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4700.
5. C. K. McGill, A. Rappa, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1988**, *44*, 1.
6. A. Rudnitskaya, B. Török, T. Dransfield, *Comput. Theor. Chem.* **2011**, 963, 191.
7. R. F. Francis, W. Davis, J. T. Wisener, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 59.
8. (a) Q. Chen, T. León, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8746. (b) Q. Chen, X. M. du Jourdin, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4958.
9. R. F. Jordan, S. A. Guram, *Organometallics* **1990**, *9*, 2116.
10. P. L. Diaconescu, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1352 y referencias allí citadas.
11. Y. Shibata, H. Nagae, S. Sumiya, R. Rochat, H. Tsurugi, K. Mashima, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5394.
12. D. R. Neithamer, L. Párkányi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421.
13. (a) G. H. C. Prado, Y. Rao, A. de Klerk, *Energy Fuels* **2017**, *31*, 14. (b) M. Bachrach, T. J. Marks, J. M. Notestein, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1455. (c) E. Furimsky, F. E. Massoth, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **2005**, *47*, 297. (d) K. J. Weller, P. A. Fox, S. D. Gray, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3139.
14. (a) J. B. Bonanno, A. S. Veige, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173. (b) T. S. Kleckley, J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247.
15. (a) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1998**, *17*, 322. (b) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 225. (c) K. J. Weller, S. D. Gray, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1995**, *14*, 5588. (d) K. D. Allen, M. A. Bruck, S. D. Gray, R. P. Kingsborough, D. P. Smith, K. J. Weller, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3315. (e) S. D. Gray, K. J. Weller, M. A. Bruck, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678. (f) S. D. Gray, D. P. Smith, M. A. Bruck, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462.
16. B. C. Bailey, H. Fan, J. C. Huffman, M. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6798.
17. A. R. Fout, B. C. Bailey, J. Tomaszewski, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12640.

18. S. Baek, T. Kurogi, D. Kang, M. Kamitani, S. Kwon, D. P. Solowey, C. Chen, M. Pink, P. J. Carroll, D. J. Mindiola, M. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12804.
19. S. Hu, G. Luo, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1866.
20. (a) W. Shaonan, W. Zhuo, B. Yinwei, C. Chen, L. Kun, Z. Bolin, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 4408 y referencias allí citadas. (b) B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 308. (c) S. Conejero, P. Lara, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, F. Vattier, E. Álvarez, C. Maya, V. Salazar, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4380. (d) G. W. Bushnell, K. R. Dixon, M. A. Khan, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1367.
21. (a) A. P. Smith, C. L. Fraser, *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, Reino Unido, **2004**, *Vol. 1*, Capítulo 1.1, pp. 1-23. (b) C. R. Luman, F. N. Castellano, *Comprehensive Coordination Chemistry II* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Pergamon, Oxford, Reino Unido, **2004**, *Vol. 1*, Capítulo 1.2, pp. 25-39. (c) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *34*, 1.
22. Ver, por ejemplo: (a) D. C. Grills, M. Z. Ertem, M. McKinnon, K. T. Ngo, J. Rochford, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *374*, 173. (b) N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 761. (c) J. K. Hurst, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 313.
23. R. Arévalo, M. Espinal-Viguri, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *Adv. Organomet. Chem.* **2016**, *65*, 47 y referencias allí citadas.
24. L. M. Kobriger, A. K. McMullen, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1989**, *8*, 77.
25. S. Leelasubcharoen, K. Lam, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **2001**, *20*, 182.
26. K. C. Jantunen, B. L. Scott, P. J. Hay, J. C. Gordon, J. L. Kiplinger, *J. Am. Soc. Chem.* **2006**, *128*, 6322.
27. K. L. Miller, B. N. Williams, D. Benitez, C. T. Carver, K. R. Ogilby, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 342.
28. C. Weetman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Polyhedron* **2016**, *103*, 115.
29. L. Cuesta, E. Hevia, D. Morales, J. Pérez, V. Riera, E. Rodríguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2005**, 116.
30. (a) A. Kumar, S.-S. Sun, A. J. Lees, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *29*, 1. (b) R. A. Kirgan, B. P. Sullivan, D. P. Rillema, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 45. (c) D. R. Striplin, G. A. Grosby, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 163. (d) K. S. Schanze, D. B. MacQueen, T. A. Perkins, L. A. Cabana, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 63.
31. (a) A. Ge, B. Rudshiteyn, P. E. Videla, C. J. Miller, C. P. Kubiak, V. S. Batista, T. Lian, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1289. (b) Y. Kuramochi, O. Ishitani, H. Ishida, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *373*, 333. (c) G. Sahara, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5096. (d) K. A. Grice, C. P. Kubiak, *Adv. Inorg. Chem.* **2014**, *66*, 163. (e) H.

- Takeda, K. Koike, T. Morimoto, H. Inumaru, O. Ishitani, *Adv. Inorg. Chem.* **2011**, *63*, 137.
32. Ver, por ejemplo: (a) K. S. Kisel, A. S. Melnikov, E. V. Grachova, A. J. Karttunen, A. Doménech-Carbó, K. Y. Monakhov, V. G. Semenov, S. P. Tunik, I. O. Koshevoy, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 1988. (b) X. Deng, J. Albero, L. Xu, H. García, Z. Li, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 8276.
33. Ver, por ejemplo: (a) F. Wang, J. Liang, H. Zhang, Z. Wang, Q. Wan, C. Tan, L. Ji, Z. Mao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 13123. (b) C. C. Konkankit, A. P. King, K. M. Knopf, T. L. Southard, J. J. Wilson, *ACS Med. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 822. (c) S. C. Marker, S. N. MacMillan, W. R. Zipfel, Z. Li, P. C. Ford, J. J. Wilson, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 1311. (d) K. M. Knopf, B. L. Murphy, S. N. MacMillan, J. M. Baskin, M. P. Barr, E. Boros, J. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14302. (e) L. C. Lee, K. Leung, K. K. Lo, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16357.
34. M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662.
35. (a) Y. Fan, X. Jin, Z. Huang, H. Yu, Z. Zeng, T. Gao, L. Feng, *Eur. J. Med. Chem.* **2018**, *150*, 347. (b) N. Shalmali, Md. R. Ali, S. Bawa, *Mini-Rev. Med. Chem.* **2018**, *18*, 142. (c) I. Ali, M. N. Lone, H. Y. Aboul-Enein, *MedChemComm* **2017**, *8*, 1742. (d) L. Zhang, X. Peng, G. L. V. Damu, R. Geng, C. Zhou, *Med. Res. Rev.* **2014**, *34*, 340.
36. (a) S. K. Singh, A. W. Savoy, *J. Mol. Liq.* **2020**, *297*, 112038. (b) H. Abushammala, J. Mao, *Polymers* **2020**, *12*, 195. (c) F. Javed, F. Ullah, M. R. Zakaria, H. Md. Akil, *J. Mol. Liq.* **2018**, *271*, 403.
37. Revisiones seleccionadas: (a) S. Kuwata, F. E. Hahn, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9642. (b) H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457. (c) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 95. (d) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485. (e) P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862. (f) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122. (g) R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595. (h) C. M. Crudden, D. P. Allen, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2247. (i) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (j) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
38. H. W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
39. H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.
40. K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.
41. A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
42. A. J. Arduengo, H. V. Rasika Días, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.
43. (a) Q. Zhao, G. Meng, S. P. Nolan, M. Szostak, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 1981. (b) K. Nagao, H. Ohmiya, *Top. Curr. Chem.* **2019**, *377*, 35. (c) E. Peris, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9988. (d) D. Janssen-Müller, C. Schlepplhorst, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.*

- 2017**, *46*, 4845. (e) D. Zhao, L. Candish, D. Paul, F. Glorius, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5978.
44. (a) O. Hollóczki, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4885. (b) X. Chen, Z. Gao, S. Ye, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 690. (c) A. T. Davies, A. D. Smith, *Recent advances in N-heterocyclic carbene organocatalysis* (Eds.: S. P. Nolan, S. J. C. Cazin) en *Science of Synthesis, N-heterocyclic Carbenes in Catalytic Organic Synthesis* **2017**, *2*, 395-442. (d) D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307. (e) S. Dwivedi, S. Gupta, S. Das, *Curr. Organocatal.* **2014**, *1*, 13. (f) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606. (g) N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988.
45. Revisiones seleccionadas: (a) S. C. Sau, P. K. Hota, S. K. Mandal, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1233. (b) A. Vivancos, C. Segarra, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9493. (c) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445. (d) M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2008**, 3601.
46. G. Sini, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 602.
47. R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381.
48. (a) A. Johnson, L. A. O'Connell, M. J. Clarke, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *210*, 151. (b) M. J. Clarke, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1397. (c) H. J. Krentzien, M. J. Clarke, H. Taube, *Bioinorg. Chem.* **1975**, *4*, 143.
49. C. Price, M. R. J. Elsegood, W. Clegg, N. H. Rees, A. Houlton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1762.
50. K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202.
51. K. Araki, S. Kuwata, T. Ikariya, *Organometallics* **2008**, *27*, 2176.
52. V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200.
53. (a) C. Mühlen, J. Linde, L. Rakers, T. T. Y. Tan, F. Kampert, F. Glorius, F. E. Hahn, *Organometallics* **2019**, *38*, 2417. (b) C. Dutta, S. S. Rana, J. Choudhury, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10674.
54. (a) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6409. (b) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495. (c) J. Ruiz, Á. Berros, B. F. Perandones, M. Vivanco, *Dalton Trans.* **2009**, 6999. (d) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, A. Menéndez-Velázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530. (e) J. Ruiz, B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298.
55. M. Brill, J. Díaz, M. A. Huertos, R. López, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584.
56. (a) S. Fombona, M. Espinal-Viguri, M. A. Huertos, J. Díaz, R. López, M. I. Menéndez, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17160. (b) M. E. Viguri, J.

- Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5732. (c) M. E. Viguri, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, I. Ara, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20326.
57. (a) A. Cebollada, M. E. Viguri, J. Pérez, J. Díaz, R. López, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2580. (b) M. E. Viguri, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12974.
58. M. Espinal-Viguri, S. Fombona, D. Álvarez, J. Díaz, M. I. Menéndez, R. López, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9253.
59. M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9530.
60. (a) R. Arévalo, L. Riera, J. Pérez, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4249. (b) R. Arévalo, M. I. Menéndez, R. López, I. Merino, L. Riera, J. Pérez, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17972. (c) R. Arévalo, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3546. (d) R. Arévalo, J. Pérez, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6785.
61. D. R. Pahls, J. T. Groves, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, *Organometallics* **2014**, *33*, 1936.
62. H. Tom Dieck, H. Friedel, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 375.
63. Los compuestos análogos $[\text{MoX}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-bipy})_2]$ (X= Cl, Br) se encuentran publicados, ver: (a) M. S. Saraiva, C. D. Nunes, V. Félix, A. P. C. Ribeiro, C. Nieto de Castro, M. J. Calhorda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3922. (b) C. W. Rodrigues, C. Limberg, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2004**, 2734.
64. (a) B. J. Brisdon, A. A. Woolf, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 291. (b) B. J. Brisdon, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, 225.
65. De aquí en adelante, se empleará la notación mostrada en las Figuras 1.1 y 1.2 para describir los sistemas η^3 -metalilo, bipy y *N*-alquilimidazol en los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. La abreviatura QC se emplea para asignar los carbonos cuaternarios.
66. (a) Z. Wang, X. Song, L. Jiang, T. T. Lin, M. K. Schreyer, J. Zhao, T. S. A. Hor, *Asian J. Org. Chem.* **2018**, *7*, 395. (b) Z. Wang, L. Jiang, D. Khairunnisa, B. Mohamed, J. Zhao, T. S. A. Hor, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 292 y referencias allí citadas.
67. (a) D. E. Ryan, D. J. Cardin, F. Hartl, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 83 y referencias allí citadas. (b) J. W. Faller, D. A. Haitko, R. D. Adams, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1654.
68. Los espectros de RMN en disolución de los compuestos **6.1a,b** y **7.1a,b** fueron registrados en CD_3CN , debido a una solubilidad demasiado baja de dichos compuestos en CD_2Cl_2 para ser caracterizados mediante ^{13}C -RMN.
69. (a) B. M. Trost, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 185. (b) B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104. (c) B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5543.
70. Los cálculos computacionales incluidos en esta Memoria han sido llevados a cabo por el Dr. Ramón López y la Dra. M. Isabel Menéndez, ambos de la Universidad de Oviedo, y el Dr. Jesús Díaz, de la Universidad de Extremadura.

71. De aquí en adelante, se empleará el símbolo * para identificar a los ligandos *N*-RIm cuyo grupo CH central ha sido desprotonado.
72. Nótese que la numeración del ligando 1,10-fenantrolina difiere de la del ligando 2,2'-bipiridina (ver Esquema 1.20).
73. Y. Kang, A. Ito, E. Sakuda, N. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 574.
74. R. Huisgen, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 357.
75. (a) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596. (b) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057.
76. L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998.
77. (a) D. Schweinfurth, L. Hettmanczyk, L. Suntrup, B. Sarkar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 554. (b) P. I. P. Elliott, *Organomet. Chem.* **2014**, *39*, 1. (c) J. D. Crowley, D. A. McMorran, *Top. Heterocycl. Chem.* **2012**, *28*, 31.
78. (a) K. Peng, V. Mawamba, E. Schulz, M. Löhr, C. Hagemann, U. Schatzschneider, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 11508. (b) P. Schmid, M. Maier, H. Pfeiffer, A. Belz, L. Henry, A. Friedrich, F. Schönfeld, K. Edkins, U. Schatzschneider, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13386. (c) W. P. Fehlhammer, W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 1599 y referencias allí citadas.
79. I. Sánchez-Sordo, J. Díez, E. Lastra, M. P. Gamasa, *Organometallics* **2019**, *38*, 1168.
80. (a) U. E. I. Horvath, L. Dobrzańska, C. E. Strasser, W. Bouwer, G. Joone, C. E. J. van Rensburg, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *111*, 80. (b) H. Duan, S. Sengupta, J. L. Petersen, N. G. Akhmedov, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12100. (c) K. Nomiya, R. Noguchi, K. Ohsawa, K. Tsuda, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 4101.
81. B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522.
82. (a) J. Zhang, Y. Zhang, J. Lin, X. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1001. (b) G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485.
83. M. Y. Antipin, G. G. Aleksandrov, Y. T. Struchkov, Y. A. Belousov, V. N. Babin, N. S. Kochetkova, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *68*, 229.
84. B. J. Brisdon, G. F. Griffin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1999.
85. M. Pulst, H. Elgabarty, D. Sebastiani, J. Kressler, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1430.
86. E. Gómez, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, A. Menéndez-Velázquez, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9527.
87. (a) F. Liu, J. Liang, J. Jin, Y. Lin, Y. Chu, P. Yang, G. Lee, S. Peng, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *735*, 1. (b) F. Liu, Y. Lin, P. Yang, *Organometallics* **2010**, *29*, 4282.
88. E. Hevia, J. Pérez, V. Riera, D. Miguel, S. Kassel, A. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4673.

89. B. S. Uppal, R. K. Booth, N. Ali, C. Lockwood, C. R. Rice, P. I. P. Elliott, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7610.
90. G. J. Stor, F. Hartl, J. W. van Outerstep, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, 14, 1115.
91. A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843.
92. (a) G. Guisado-Barrios, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51, 3236. (b) K. O. Marichev, S. A. Patil, A. Bugarin, *Tetrahedron* **2018**, 2523. (c) K. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1145.
93. D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1021.
94. K. Öfele, E. Roos, M. Herberhold, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1976**, 31, 1070.
95. (a) S. Guo, H. V. Huynh, *Organometallics* **2014**, 33, 2004. (b) J. A. Mata, F. E. Hahn, E. Peris, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 1723 y referencias allí citadas. (c) M. Viciano, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2007**, 26, 6050.
96. O. Guerret, S. Solé, H. Gornitzka, M. Teichert, G. Trinquier, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6668.
97. E. Mas-Marzá, J. A. Mata, E. Peris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3729.
98. P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 13534.
99. X. Yan, J. Bouffard, G. Guisado-Barrios, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14627.
100. (a) L. Schaper, L. Graser, X. Wei, R. Zhong, K. Öfele, A. Pöthig, M. Cokoja, B. Bechlars, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 6142. (b) L. Schaper, X. Wei, S. J. Hock, A. Pöthig, K. Öfele, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Organometallics* **2013**, 32, 3376. (c) L. Schaper, K. Öfele, R. Kadyrov, B. Bechlars, M. Drees, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3857.
101. El ligando 1-metil-1,2,4-triazol se preparó a partir de una ruta sintética ya descrita en la bibliografía, ver: Y. R. Mirzaei, B. Twamley, J. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9340.
102. Existen algunos ejemplos en los que el ligando 1,2,4-Metz se coordina a través de los nitrógenos N2 y N4, dando lugar a polímeros mono o bidimensionales de Ag(I) y Hg(II), ver: (a) H. Dong, Y. Yang, F. Zhao, W. Ji, B. Liu, H. Hu, Y. Wang, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, 44, 107. (b) D. A. Megger, J. Kösters, A. Hepp, J. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4859.
103. En el único ejemplo conocido, el NHC derivado de 1,2,4-triazol forma parte de un ligando bidentado quelato, siendo un tiolato el otro grupo funcional que se coordina al metal, ver: S. C. Holm, F. Rominger, B. F. Straub, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 719, 54.
104. U. Eckert, C. Robl, W. P. Fehlhammer, *Organometallics* **1993**, 12, 3241.
105. C. A. Ramsden, W. P. Oziminski, *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 10295.

106. La estimación de la mayor o menor capacidad dadora de ligandos NHC de diversa naturaleza a partir de la frecuencia ν_{CO} en los espectros de IR de sus complejos metálicos ha sido ampliamente empleada, ver ref. 37b y referencias allí citadas.
107. S. Fombona, J. Pérez, J. Díaz, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17870.
108. El ligando 1-metil-1,2,3-triazol se preparó modificando un método previamente descrito en la bibliografía, utilizando $KN(SiMe_3)_2$ como base, en lugar de NaOMe, ver: S. K. Bagal, P. J. Bungay, S. M. Denton, K. R. Gibson, M. S. Glossop, T. L. Hay, M. I. Kemp, C. A. L. Lane, M. L. Lewis, G. N. Maw, W. A. Million, C. E. Payne, C. Poinsard, D. J. Rawson, B. L. Stammen, E. B. Stevens, L. R. Thompson, *ACS Med. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 650.
109. J. Pérez, D. Morales, S. Nieto, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, *Dalton Trans.* **2005**, 884.
110. B. M. J. M. Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.* **2007**, 1273.
111. (a) H. Wang, B. Zhang, X. Yan, S. Guo, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 528. (b) S. N. Sluijter, T. J. Korstanje, J. I. van der Vlugt, C. J. Elsevier, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *845*, 30. (c) S. N. Sluijter, L. J. Jongkind, C. J. Elsevier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2948.
112. R. Pretorius, A. McDonald, L. R. B. da Costa, H. Müller-Bunz, M. Albrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4263 y referencias allí citadas.
113. B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395.
114. (a) M. Valencia, H. Müller-Bunz, R. A. Gossage, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3344. (b) L. Jin, D. R. Tolentino, M. Melaimi, G. Bertrand, *Sci. Adv.* **2015**, *1*, e1500304. (c) J. E. Heckler, N. Deligonul, A. L. Rheingold, T. G. Gray, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5990. (d) C. M. Álvarez, L. A. García-Escudero, R. García-Rodríguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7209.
115. J. W. Runyon, O. Steinhof, H. V. R. Días, J. C. Calabrese, W. J. Marshall, A. J. Arduengo III, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 1165.
116. A. Wacker, C. G. Yan, G. Kaltenpoth, A. Ginsberg, A. M. Arif, R. D. Ernst, H. Pritzkow, W. Siebert, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 195.
117. D. F. Shriver, K. H. Whitmire, *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, U.K., **1982**, *Vol. 4*, Capítulo 31.1, pp. 243-329.
118. Este compuesto había sido descrito anteriormente por nuestro grupo de investigación, ver Ref. 60b.
119. J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978.
120. H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972.
121. D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385.
122. J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.

123. (a) E. Caytan, S. Roland, *Organometallics* **2014**, *33*, 2115. (b) H. Su, L. M. Pérez, S. Lee, J. H. Reibenspies, H. S. Bazzi, D. E. Bergbreiter, *Organometallics* **2012**, *31*, 4063. (c) U. Hintermair, U. Englert, W. Leitner, *Organometallics* **2011**, *30*, 3726.
124. I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642.
125. A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3730.
126. (a) S. Hohloch, F. L. Duecker, M. Van der Meer, B. Sarkar, *Molecules* **2015**, *20*, 7379. (b) S. Hohloch, D. Scheiffele, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 3956.
127. (a) D. Aucamp, S. V. Kumar, D. C. Liles, M. A. Frenandes, L. Harmse, D. I. Bezuidenhout, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 16072. (b) R. Pretorius, M. R. Fructos, H. Müller-Bunz, R. A. Gossage, P. J. Pérez, M. Albrecht, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14591. (c) D. Canseco-González, A. Petronilho, H. Mueller-Bunz, K. Ohmatsu, T. Ooi, M. Albrecht, *J. Am. Soc. Chem.* **2013**, *135*, 13193.
128. H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370 y referencias allí citadas.
129. (a) X. Xu, Z. Zhang, S. Huang, L. Cao, W. Liu, X. Yan, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6931. (b) A. Priante-Flores, V. Salazar-Pereda, A. L. Rheingold, D. Mendoza-Espinosa, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 15533. (c) L. Hettmanczyk, S. J. P. Spall, S. Klenk, M. van der Meer, S. Hohloch, J. A. Weinstein, B. Sarkar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2112.
130. J. Ruiz, L. García, D. Sol, M. Vivanco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8386.
131. (a) L. Ray, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 230. (b) M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5625. (c) P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 2411. (d) H. M. J. Wang, C. Y. L. Chen, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1999**, *18*, 1216.
132. (a) T. P. Seifert, S. Bestgen, T. J. Feuerstein, S. Lebedkin, F. Krämer, C. Fengler, M. T. Gamer, M. M. Kappes, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 15427. (b) L. Cao, S. Huang, W. Liu, X. Yan, *Organometallics* **2018**, *37*, 2010.
133. D. R. Tolentino, L. Jin, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 2139.
134. K. J. Reimer, A. Shaver, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 155.
135. A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547.
136. B. M. Trost, B. M. O'Boyle, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1369.
137. R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85 y 325.
138. Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, V. Bakken, C. Adamo, J.

- Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc. Wallingford, CT, **2010**.
139. (a) G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110/1. (b) J. Tomasi, B. Mennucci, M. T. Cancès, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1999**, *464*, 211. (c) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 404. (d) M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032. (e) B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151. (f) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210.
140. A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024.
141. (a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098. (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, *37*, 785. (c) A. D. J. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
142. W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, Nueva York, **1986**.
143. P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270.
144. A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
145. (a) X. Li, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory and Comput.* **2006**, *2*, 835. (b) H. B. Schlegel, *Theor. Chem. Acc.* **1984**, *66*, 333. (c) H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214.
146. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
147. (a) J. Chai, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084106-1. (b) J. Chai, M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-20.
148. NBO Versión 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold.

*Apéndice 1. Datos cristalográficos de los compuestos
caracterizados por difracción de rayos X de monocristal*

Datos cristalográficos del compuesto 2a

Fórmula	$C_{29}H_{37}F_3MoN_4O_5S \cdot CH_2Cl_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	791.55
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	11.470(4)
b (Å)	19.086(6)
c (Å)	16.770(3)
α (°)	90
β (°)	97.713(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	3638(2)
Z	4
$F(000)$	1624
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.445
Dimensiones del cristal (mm)	0.07×0.08×0.16
μ (mm^{-1})	5.330
Temperatura (K)	160(7)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.53-69.70
Relación datos/parámetros	6742/438
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0336
wR_2 (F^2), todos los datos	0.0863

Datos cristalográficos del compuesto 3a

Fórmula	$C_{37}H_{45}F_3MoN_4O_5S \cdot CH_2Cl_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	895.70
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	12.7434(3)
b (Å)	13.9415(3)
c (Å)	24.4954(6)
α (°)	103.922(2)
β (°)	90.009(2)
γ (°)	90.412(2)
V (Å ³)	4223.95(17)
Z	4
$F(000)$	1848
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.408
Dimensiones del cristal (mm)	0.16×0.18×0.39
μ (mm^{-1})	4.659
Temperatura (K)	152(3)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.27-69.66
Relación datos/parámetros	15692/981
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0634
wR_2 (F ²), todos los datos	0.1666

Datos cristalográficos del compuesto **6.1a**

Fórmula	$C_{21}H_{19}Br_2F_3MoN_4O_5S \cdot CH_2Cl_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	837.15
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	10.2851(4)
b (Å)	14.9393(4)
c (Å)	19.2941(6)
α (°)	90
β (°)	91.734(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	2963.22(17)
Z	4
$F(000)$	1640
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.877
Dimensiones del cristal (mm)	0.17×0.09×0.05
μ (mm^{-1})	9.631
Temperatura (K)	155(7)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.74-69.62
Relación datos/parámetros	5471/361
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0714
wR_2 (F^2), todos los datos	0.2165

Datos cristalográficos del compuesto **6.2a**

Fórmula	$C_{21}H_{19}Br_2F_3MoN_4O_5S \cdot CH_2Cl_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	837.15
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	10.0737(3)
b (Å)	14.7758(4)
c (Å)	19.6882(7)
α (°)	90
β (°)	90.339(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	2930.46(16)
Z	4
$F(000)$	1640
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.897
Dimensiones del cristal (mm)	0.06×0.14×0.20
μ (mm^{-1})	9.738
Temperatura (K)	150.0(2)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.74-69.58
Relación datos/parámetros	5356/361
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0701
wR_2 (F^2), todos los datos	0.1965

Datos cristalográficos del compuesto 7.2a

Fórmula	$C_{42}H_{38}Cl_4F_6Mo_2N_8O_{10}S_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1326.60
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	12.367(5)
b (Å)	13.817(5)
c (Å)	15.103(5)
α (°)	80.851(5)
β (°)	89.171(5)
γ (°)	88.206(5)
V (Å ³)	2546.5(16)
Z	2
F(000)	1328
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.730
Dimensiones del cristal (mm)	0.03×0.4×0.09
μ (mm^{-1})	0.870
Temperatura (K)	293(2)
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.49-25.60
Relación datos/parámetros	9259/704
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0652
wR_2 (F ²), todos los datos	0.2140

Datos cristalográficos del compuesto 8a

Fórmula	C ₂₉ H ₂₇ Br ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	856.37
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	16.2203(3)
b (Å)	10.5939(2)
c (Å)	18.6391(4)
α (°)	90
β (°)	90.555(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	3202.7(1)
Z	4
F(000)	1696
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.776
Dimensiones del cristal (mm)	0.06×0.12×0.19
μ (mm ⁻¹)	7.431
Temperatura (K)	156(1)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	4.75-69.69
Relación datos/parámetros	5801/406
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0349
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.0943

Datos cristalográficos del compuesto **12.1a**

Fórmula	C ₂₃ H ₁₉ Cl ₂ F ₃ MoN ₄ O ₅ S
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	687.32
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	10.0004(6)
b (Å)	10.2479(5)
c (Å)	13.6318(7)
α (°)	92.581(4)
β (°)	94.238(4)
γ (°)	110.155(5)
V (Å ³)	1304.18(12)
Z	2
F(000)	688
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.750
Dimensiones del cristal (mm)	0.03×0.05×0.11
μ (mm ⁻¹)	7.336
Temperatura (K)	150.1(7)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.26-69.41
Relación datos/parámetros	4793/356
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0312
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.0790

Datos cristalográficos del compuesto 12.2a

Fórmula	$C_{23}H_{19}Cl_2F_3MoN_4O_5S \cdot CH_2Cl_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	772.25
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	14.1281(16)
b (Å)	13.8054(10)
c (Å)	15.1905(18)
α (°)	90
β (°)	95.552(10)
γ (°)	90
V (Å ³)	2948.9(5)
Z	4
$F(000)$	1544
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.739
Dimensiones del cristal (mm)	0.22×0.20×0.19
μ (mm^{-1})	8.194
Temperatura (K)	149.8(3)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	25.65-69.35
Relación datos/parámetros	4123/379
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0938
wR_2 (F^2), todos los datos	0.2882

Datos cristalográficos del compuesto 2I

Fórmula	C ₁₈ H ₁₇ MoN ₅ O ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	431.31
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	7.942(5)
b (Å)	10.163(5)
c (Å)	11.483(5)
α (°)	88.792(5)
β (°)	86.680(5)
γ (°)	77.778(5)
V (Å ³)	904.3(8)
Z	2
F(000)	436
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.584
Dimensiones del cristal (mm)	0.02×0.03×0.11
μ (mm ⁻¹)	0.748
Temperatura (K)	293(2)
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.78-25.63
Relación datos/parámetros	3328/235
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0281
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.0730

Datos cristalográficos del compuesto 22

Fórmula	$C_{63}H_{37}BF_{24}MoN_7O_5Re$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1720.95
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	17.651(5)
b (Å)	10.008(5)
c (Å)	37.241(5)
α (°)	90
β (°)	90.427(5)
γ (°)	90
V (Å ³)	6578(4)
Z	4
$F(000)$	3368
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.738
Dimensiones del cristal (mm)	0.05×0.07×0.24
μ (mm^{-1})	2.152
Temperatura (K)	293(2)
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.28-25.61
Relación datos/parámetros	12228/914
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0464
wR_2 (F^2), todos los datos	0.1274

Datos cristalográficos del compuesto 23

Fórmula	C ₃₅ H ₃₂ F ₃ Mo ₂ N ₇ O ₇ S
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	943.61
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	I2/a
a (Å)	16.3637(2)
b (Å)	12.1981(2)
c (Å)	21.0944(3)
α (°)	90
β (°)	104.4850(10)
γ (°)	90
V (Å ³)	4076.73(10)
Z	9
F(000)	4348
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	3.538
Dimensiones del cristal (mm)	0.11×0.18×0.24
μ (mm ⁻¹)	13.648
Temperatura (K)	293(2)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	4.22-69.67
Relación datos/parámetros	3774/255
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0483
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1304

Datos cristalográficos del compuesto 26

Fórmula	C ₂₄ H ₃₂ BMoN ₅ O ₂
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	529.29
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
a (Å)	11.633(5)
b (Å)	19.409(5)
c (Å)	22.758(5)
α (°)	90
β (°)	98.931(5)
γ (°)	90
V (Å ³)	5076(3)
Z	4
F(000)	3717
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	2.375
Dimensiones del cristal (mm)	0.08×0.18×0.39
μ (mm ⁻¹)	0.662
Temperatura (K)	293(2)
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.39-25.59
Relación datos/parámetros	9422/595
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0445
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1323

Datos cristalográficos del compuesto **29b**

Fórmula	C ₂₁ H ₂₂ F ₃ MoN ₅ O ₅ S
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	609.44
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	8.022(5)
b (Å)	11.837(5)
c (Å)	12.914(5)
α (°)	85.244(5)
β (°)	81.305(5)
γ (°)	78.817(5)
V (Å ³)	1187.3(10)
Z	2
F(000)	616
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.705
Dimensiones del cristal (mm)	0.11×0.27×0.39
μ (mm ⁻¹)	0.708
Temperatura (K)	293(2)
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.60-25.61
Relación datos/parámetros	4394/325
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0565
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1572

Datos cristalográficos del compuesto 30

Fórmula	C ₂₀ H ₂₀ F ₃ MoN ₅ O ₅ S·THF
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	667.51
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	7.984(5)
b (Å)	29.385(5)
c (Å)	11.842(5)
α (°)	90
β (°)	93.697(5)
γ (°)	90
V (Å ³)	2772(2)
Z	4
F(000)	1360
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.599
Dimensiones del cristal (mm)	0.07×0.26×0.38
μ (mm ⁻¹)	0.616
Temperatura (K)	293(2)
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.39-25.59
Relación datos/parámetros	5167/361
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0676
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.2115

Datos cristalográficos del compuesto 31

Fórmula	$C_{38}H_{38}Mo_2N_{10}O_4$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	890.65
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	Pbcn
a (Å)	27.287(1)
b (Å)	9.605(4)
c (Å)	18.650(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	4888(3)
Z	4
$F(000)$	2160
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.444
Dimensiones del cristal (mm)	0.06×0.08×0.14
μ (mm^{-1})	4.652
Temperatura (K)	150.0(1)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.25-70.35
Relación datos/parámetros	4567/341
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0360
wR_2 (F ²), todos los datos	0.1005

Datos cristalográficos del compuesto **31a**

Fórmula	$C_{40}H_{40}F_6Mo_2N_{10}O_{10}S_2 \cdot 2CH_2Cl_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1360.67
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	13.1199(4)
b (Å)	14.3198(5)
c (Å)	15.6952(5)
α (°)	64.679(3)
β (°)	83.277(2)
γ (°)	83.601(2)
V (Å ³)	2640.91(16)
Z	2
F(000)	1368
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.711
Dimensiones del cristal (mm)	0.16×0.30×0.37
μ (mm^{-1})	7.245
Temperatura (K)	140.0(2)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.12-69.74
Relación datos/parámetros	9781/690
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0476
wR_2 (F ²), todos los datos	0.1303

Datos cristalográficos del compuesto 34

Fórmula	C ₄₂ H ₃₈ Mo ₂ N ₁₀ O ₄ ·2THF
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1082.91
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c
a (Å)	22.6626(7)
b (Å)	11.1651(3)
c (Å)	37.8207(8)
α (°)	90
β (°)	93.425(2)
γ (°)	90
V (Å ³)	9552.7(4)
Z	8
F(000)	4448
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.506
Dimensiones del cristal (mm)	0.06×0.20×0.24
μ (mm ⁻¹)	4.797
Temperatura (K)	140.0(2)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	2.96-69.65
Relación datos/parámetros	17680/1225
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0794
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.2402

Datos cristalográficos del compuesto 35

Fórmula	C ₄₂ H ₄₃ F ₃ Mo ₂ N ₁₀ O ₇ PdS
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	1187.21
Sistema cristalino	ortorrómbico
Grupo espacial	Pmn2 ₁
a (Å)	21.0279(5)
b (Å)	10.8829(2)
c (Å)	11.3909(2)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å ³)	2606.75(9)
Z	2
F(000)	1188
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.513
Dimensiones del cristal (mm)	0.05×0.15×0.22
μ (mm ⁻¹)	7.559
Temperatura (K)	293(2)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	4.06-69.60
Relación datos/parámetros	3916/307
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0604
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1630

Datos cristalográficos del compuesto 36

Fórmula	C ₂₄ H ₁₉ FeMoN ₅ O ₇
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	641.23
Sistema cristalino	triclínico
Grupo espacial	P-1
a (Å)	8.821(5)
b (Å)	11.950(5)
c (Å)	13.030(5)
α (°)	85.261(5)
β (°)	73.506(5)
γ (°)	85.649(5)
V (Å ³)	1310.5(11)
Z	2
F(000)	644
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.625
Dimensiones del cristal (mm)	0.11×0.2×0.35
μ (mm ⁻¹)	1.084
Temperatura (K)	293
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.70-25.60
Relación datos/parámetros	4812/343
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.1402
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.4004

Datos cristalográficos del compuesto 37

Fórmula	C ₂₁ H ₂₁ N ₅ ReO ₃ P
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	608.60
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n
a (Å)	11.113(5)
b (Å)	11.694(5)
c (Å)	17.360(5)
α (°)	90
β (°)	106.031(5)
γ (°)	90
V (Å ³)	2168.3(15)
Z	4
F(000)	1184
D _{calcd} (g·cm ⁻³)	1.864
Dimensiones del cristal (mm)	0.09×0.11×0.20
μ (mm ⁻¹)	5.711
Temperatura (K)	293(2)
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, θ (°)	1.96-25.68
Relación datos/parámetros	4029/277
R ₁ (F, I>2σ(I))	0.0529
wR ₂ (F ²), todos los datos	0.1490

Datos cristalográficos del compuesto 40

Fórmula	$C_{77}H_{72}N_{15}Au_2F_6Mo_3O_{12}PS_2$
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	2290.33
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/n$
a (Å)	15.5547(3)
b (Å)	43.1602(6)
c (Å)	17.0204(5)
α (°)	90
β (°)	115.028(3)
γ (°)	90
V (Å ³)	10353.6(5)
Z	4
$F(000)$	4480
D_{calcd} ($g \cdot cm^{-3}$)	1.469
Dimensiones del cristal (mm)	0.09×0.32×0.41
μ (mm^{-1})	9.180
Temperatura (K)	298(2)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, θ (°)	3.30-69.54
Relación datos/parámetros	19189/1063
R_1 (F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0836
wR_2 (F ²), todos los datos	0.2824

*Apéndice 2. Publicaciones derivadas de
los resultados incluidos en esta Memoria*

Bond Activation
Activation of Aromatic C–C Bonds of 2,2'-Bipyridine Ligands

 Sergio Fombona,^[b] Maialen Espinal-Viguri,^[b] Miguel A. Huertos,^[b] Jesús Díaz,^{*,[c]}
 Ramón López,^{*,[d]} M. Isabel Menéndez,^[d] Julio Pérez,^[a, b] and Lucía Riera^{*,[a]}

Abstract: 4,4'-Disubstituted-2,2'-bipyridine ligands coordinated to Mo^{II} and Re^I cationic fragments become dearomatized by an intramolecular nucleophilic attack from a deprotonated *N*-alkylimidazole ligand in *cis* disposition. The subsequent protonation of these neutral complexes takes place on a pyridine carbon atom rather than at nitrogen, weakening an aromatic C–C bond and affording a dihydropyridyl moiety. Computational calculations allowed for the rationalization of the formation of the experimentally obtained products over other plausible alternatives.

Dearomatization of pyridines and other six-membered N-heterocycles is a challenging task that can provide a route to the synthesis of functionalized molecules present in many natural products and pharmaceuticals.^[1] Whereas nucleophilic substitution of pyridine with retention of aromaticity is facile, especially if good leaving groups such as halides are present, synthesis of dihydropyridines by nucleophilic addition is complicated mainly because of their high tendency to regain aromaticity.^[2] Organometallic reagents of the early transition and f-block metals typically metalate the *ortho* C–H bond of pyridine to afford η²-(C,N)-pyridine complexes.^[3] Related 2,2'-bipyridine (bipy) and 1,10-phenanthroline (phen) ligands have been widely employed in all areas of coordination chemistry;^[4] however, prior to our work, dearomatization of transition metal-coordinated bipy and phen under mild conditions was unknown.^[5] Dearomatization of bipy, phen, and 2,2';6',2''-terpyridine (terpy) ligands coordinated to a magnesium center, via alkyl or hydride migration from the metal, has been recently reported.^[6] This reactivity, by alkyl transfer, is reminiscent of that previously reported by Kiplinger et al. in the dearomatization of a terpy ligand coordinated to Lu^{III}.^[7] As the outcome of some pyridine dearomatization reactions has been found to be dependent on the substitution pattern of the pyridines,^[8] we have investigated the intramolecular nucleophilic attack on 4,4'-disubstituted bipy ligands^[9] and the protonation of the resulting dearomatized products. The results include unprecedented protonations at some of the ring carbon atoms, with concomitant bond-order reduction of one of the C–C bonds. These reactions, which have been demonstrated both in molybdenum and rhenium complexes, are the subject of this communication.

The addition of the equimolar amount of KN(SiMe₃)₂ to a solution of [Mo(η³-methylallyl)(4,4'-Cl₂-bipy)(CO)₂(N-MesIm)OTf] (**1a**, η³-methylallyl = η³-(2-methylallyl), 4,4'-Cl₂-bipy = 4,4'-dichloro-2,2'-bipyridine, N-MesIm = *N*-mesitylimidazole, mesityl = 2,4,6-trimethylphenyl, OTf = triflate) in THF at –78 °C led to the deprotonation of the central CH group of the imidazole, and to the C–C coupling product with the bipy ligand in *cis* disposition (Scheme 1).^[10]

The neutral complex **2a** was spectroscopically characterized in solution, showing that the C–C coupling has taken place at the 2- or 2'-positions of the bipy ligand,^[11] and not at 6 or 6', as previously found for [Re^I(bipy)(imidazole)] compounds.^[12] This reaction reflects also the great influence of the chloro substituents at the 4- and 4'-positions of the bipy ligand, as it

The neutral complex **2a** was spectroscopically characterized in solution, showing that the C–C coupling has taken place at the 2- or 2'-positions of the bipy ligand,^[11] and not at 6 or 6', as previously found for [Re^I(bipy)(imidazole)] compounds.^[12] This reaction reflects also the great influence of the chloro substituents at the 4- and 4'-positions of the bipy ligand, as it

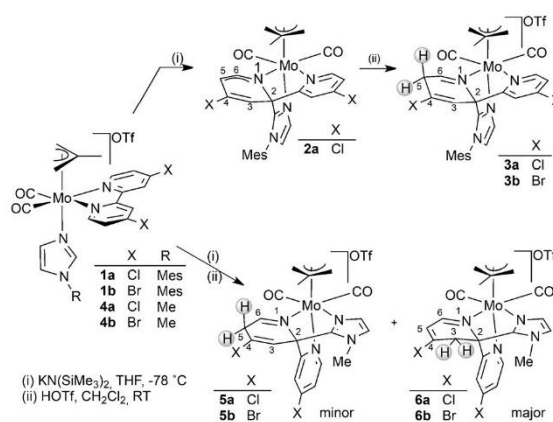
[a] Dr. J. Pérez, Dr. L. Riera
 Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología-CINN
 CSIC-Universidad de Oviedo-Principado de Asturias
 Avda. de la Vega, 4–6. 33940 El Entrego (Spain)
 E-mail: L.riera@cinn.es

[b] S. Fombona, Dr. M. Espinal-Viguri, Dr. M. A. Huertos, Dr. J. Pérez
 Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
 Universidad de Oviedo, C/Julian Clavería, 8. 33006 Oviedo (Spain)

[c] Dr. J. Díaz
 Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
 Universidad de Extremadura, Avda. de la Universidad s/n.
 10071 Cáceres (Spain)
 E-mail: jda@unex.es

[d] Dr. R. López, Dr. M. I. Menéndez
 Departamento de Química Física y Analítica
 Universidad de Oviedo, C/Julian Clavería, 8. 33006 Oviedo (Spain)
 E-mail: rlopez@uniovi.es

Supporting information and ORCIDs from the authors for this article are available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201603433>.



Scheme 1. Reactivity of [Mo(η³-methylallyl)(4,4'-X₂-bipy)(CO)₂(N-RIm)OTf] complexes.

favors C–C coupling over formation of the imidazol-2-yl complex, as found for the nonsubstituted bipy compounds $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methallyl})(\text{bipy})(\text{CO})_2(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$.^[13] It seems that the high electron-withdrawing effect of the Cl substituents enhances the electrophilic character of the pyridyl rings, making them the preferred site for the imidazole nucleophilic attack. The reaction of complex **2a** with HOTf in CH_2Cl_2 immediately afforded cationic species, as evidenced by a large shift to higher wavenumbers of the ν_{CO} bands in the IR spectrum (from 1937 and 1849 cm^{-1} to 1954 and 1869 cm^{-1}). The NMR data in CD_2Cl_2 solution clearly indicated that the protonation has occurred on a CH group of the dearomatized pyridyl, affording a CH_2 moiety (Scheme 1). The ^1H NMR spectrum of **3a** shows therefore an asymmetric dearomatized 4,4'-dichloro-2,2'-bipyridine, and a 2D ^1H - ^1H correlation spectroscopic (COSY) study clearly established that the two-hydrogen multiplet at 3.55 ppm corresponds to the methylenic unit. Accordingly, a 2D HSQC showed that this signal corresponds to a peak at 35.8 ppm in the ^{13}C NMR spectrum, its CH_2 nature being confirmed by a DEPT-135 experiment. Figure 1a shows the solid-state structure of the cation of the analogous 4,4'-dibromobipy derivative, **3b**, determined by X-ray diffraction.^[14]

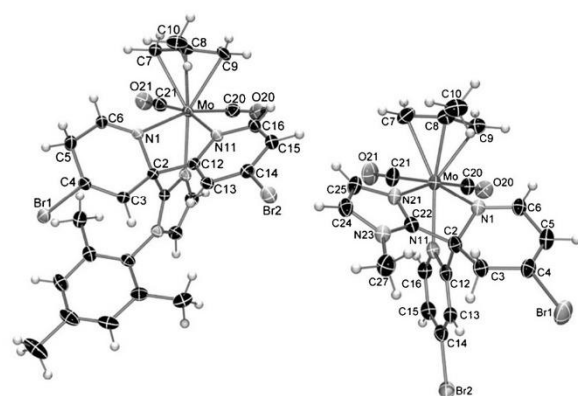


Figure 1. Molecular structures of the cations of **3b** (left) and **6b** (right), showing thermal ellipsoids at the 30% probability level.

The cationic complex consists of a *cis*- $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methallyl})(\text{CO})_2]$ fragment bonded to a tridentate N-donor ligand that results from the C–C coupling between the N-MesIm central C atom and C2 of the bipy ligand. This is the first example of a structurally determined complex containing a bipy ligand dearomatized by nucleophilic attack at that position.^[15] Also worthy of attention is the protonation at the C5-H group of the dearomatized ring rather than the amido nitrogen, affording as a result a dihydropyridyl group. Accordingly, C5–C6 and C4–C5 bond lengths of 1.516(6) and 1.491(6) Å, respectively, correspond to single bonds, and N1–C6 (1.308(6) Å) and C3–C4 (1.348(7) Å) bond lengths are typical of double bonds. An example of a protonation of a pyridine carbon over nitrogen has been reported by Harman et al.,^[16] but in that case a 2,6-dime-

thoxypyridine ligand and a π -donor metal fragment were employed to favor a η^2 -coordination to the metal.

The behavior of *N*-methylimidazole (N-Melm) complexes $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methallyl})(4,4'\text{-X}_2\text{-bipy})(\text{CO})_2(\text{N-Melm})]\text{OTf}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, **4a**; Br , **4b**) towards $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ and HOTf at -78°C was found to be analogous to that described above for compounds **1a,b**, affording the C5-H protonated complexes (**5a,b**), which were fully characterized (the solid-state structure of the cation of the dibromobipy, **5b**, is shown in Figure S1 in the Supporting Information).^[10] In contrast, when the protonation reaction was carried out at room temperature two isomers were obtained (Scheme 1). The minor products were, for both the Cl- and Br-substituted bipy complexes, the C5-H protonated species (**5a,b**), and the spectroscopic data in solution of the major products (**6a,b**) showed very similar features to those of **5a,b** indicating closely related structures. However, in **6a,b** the protonation has occurred at C3-H group of the dearomatized pyridyl group. These results indicate that **5a,b** are the kinetically preferred isomers, whereas under thermodynamic control mixtures of **5a,b** and **6a,b** are obtained. Figure 1b shows the molecular structure of the cation of **6b**, confirming the C–C coupling of the central C atom of the N-Melm and C2 of the bipy ligand, with the concomitant dearomatization of the pyridyl group involved. The protonation site is, indeed, the C3-H group, as evidenced by the C2–C3 and C3–C4 bond lengths of 1.516(6) and 1.491(6) Å, respectively, clearly indicative of single C–C bonds. The different geometry found for N-MesIm and N-Melm final products can be attributed to the larger steric hindrance of the mesityl substituent, which in a geometry like that of **5a,b** could clash with the methyl group of the methallyl ligand. In solution some molybdenum allyl dicarbonyl complexes are stereochemically non-rigid, reflecting the small difference in stability between the different geometries. Therefore, the fact that a particular geometry is found in the solid state could be due to packing factors.^[17]

DFT calculations^[18] on Mo^{II} compounds showed that the Br substituents at 4 and 4' positions of the bipy ligand make the coupling of the imidazole central C atom and the C2 of the bipy the preferred pathway of evolution of the deprotonated species (route A2 in Figure 2). For the N-Melm complex this route is 4.8 kcal mol^{-1} more favorable than route A1 (which would afford the bipy C6 coupling products P_{A1} , as found for $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ complexes),^[12] and 3.0 kcal mol^{-1} lower than route B (leading to imidazol-2-yl products P_{B} , found for analogous non-substituted bipy derivatives),^[12] as it is shown in Figure 2. Similar results are obtained for the N-MesIm complex.^[10]

An NBO analysis of the non-hydrogen atoms of the bipy ligand reveals that the most favorable site for a nucleophilic attack of the central imidazole C atom is C2 as it displays the highest positive NBO charge,^[19] leading to the lowest kinetic barrier, which is the determinant factor in the formation of the observed products. All attempts to locate a transition state for the protonation of the neutral intermediates with HOTf failed, so the discussion of the formation of the products is based on their relative energies. In agreement with the experimental results, the species protonated at C3 and C5 are more stable than those protonated at N1 (e.g., for the N-MesIm derivative

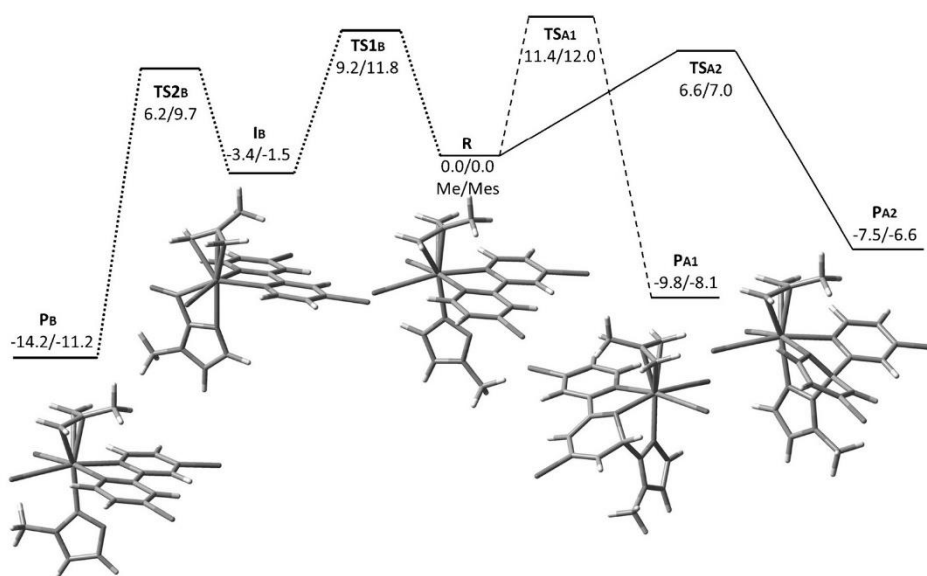
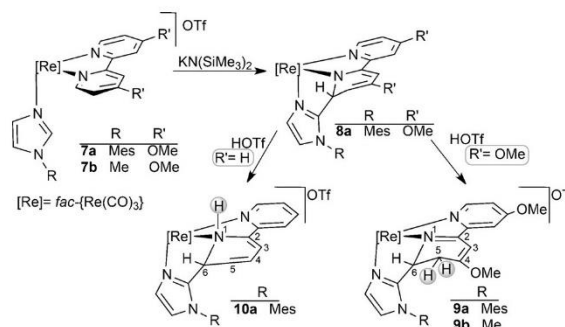


Figure 2. Gibbs energy profile in THF solution [kcal mol^{-1}] of the mechanisms for the deprotonation of complexes **4b** and **1b**.

6.6 and 8.6 kcal mol^{-1} respectively more stable), although N1 presents the largest negative NBO charge (see Tables S2 and S3 in the Supporting Information). The formation of only the isomer protonated at C5 for the N-Mesim complex can be attributed to steric effects.

The addition of $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ to previously cooled (-78°C) THF solutions of $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'-(\text{OMe})_2\text{-bipy})(\text{N-R}'\text{Im})\text{OTf}]$ ($\text{R}' = \text{Mes}$ **7a**; **7b**) afforded the corresponding neutral species, too unstable for isolation. The mesityl derivative (**8a**) could be characterized by means of ^1H NMR, showing the pattern of a dearomatized bipy complex,^[12] but remarkably the signal of the C5-H group was very upfield shifted, at 3.46 ppm. Electrophilic interception of these neutral species was achieved by addition of the equimolar amount of HOTf in each case, to afford stable cationic compounds **9a** and **9b** respectively (see Scheme 2), which were spectroscopically characterized in solution, and in the case of **9a** in the solid-state by X-ray diffraction (Figure 3).

The spectroscopic data of the new complexes **9a,b** support the novel structure shown in Figure 3, and are in agreement with the formation of C–C coupled products between the imidazole central C atom and C6 of the bipy ligands. The pyridyl group involved in this nucleophilic attack became dearomatized and protonated at the C5-H group, probably as a consequence of the strong electron-releasing effect of the methoxy groups (the analogous reaction of the nonsubstituted diimine complexes $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-MesIm})\text{OTf}]$ ($\text{N-N} = \text{bipy}$; phen) afforded the nitrogen-protonated derivatives, as shown in Scheme 2).^[20] The employment of the 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipy does not change the reactivity pattern previously found for the deprotonation of the analogous $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{N-RIm})\text{OTf}]$ compounds leading to dearomatized products by attack to the C6 position of the bipy ligand.^[12] However, the presence of the



Scheme 2. Reactivity of $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{-bipy})(\text{N-RIm})\text{OTf}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Mes}$; $\text{R}' = \text{H}, \text{OMe}$) complexes.

OMe substituents directs the protonation step towards the C5-H group rather than towards the dearomatized pyridine nitrogen atom.

The mechanism for the C–C coupling reaction is assumed to be similar to that found for the non-substituted $\{(\text{bipy})\text{Re}(\text{CO})_3\}$ complexes.^[13] As for the molybdenum compounds (see above), in the DFT computations no TS was found for the protonation of the rhenium neutral complexes. In the case of the nonsubstituted bipy, the computations reveal that the N1, C3, and C5 protonation sites of the attacked pyridine ring render products with similar stability. In contrast, when OMe substituents are present at the 4 and 4' positions the protonation at C5 becomes 11.9/9.8 and 12.3/10.3 kcal mol^{-1} more favorable than those at C3 or N1 atoms for N-MesIm/N-MeIm complexes, respectively (see Tables S5 and S6 in the Supporting Information). On the basis of these data, we believe that the small energy difference in the stability of the protonated complexes

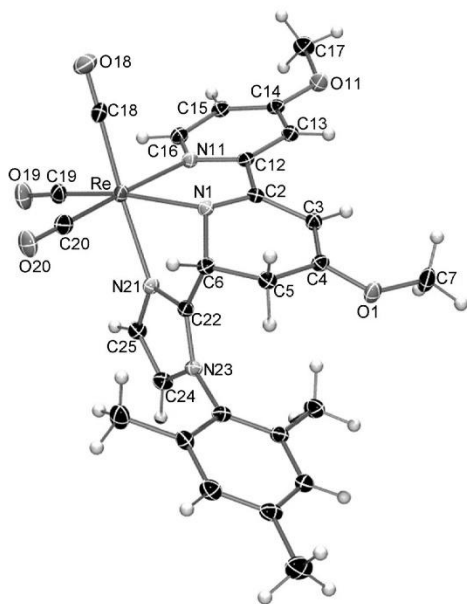
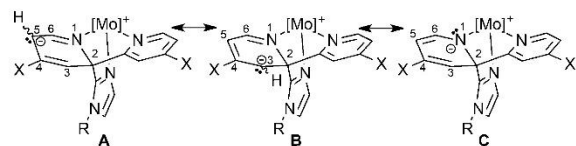


Figure 3. Molecular structure of the cation of **9a**, showing thermal ellipsoids at the 30% probability level.

in the parent bipy complexes determines the protonation at the N1 atom due to its greater negative NBO charge and the better accessibility of its electron lone pair (see Table S7 in the Supporting Information). However, the presence of methoxy substituents stabilizes the C5 protonated species, and the relative stability of the products seems to predominate over the electronegative character of the atoms of the attacked pyridine ring.

Considering jointly the experimental data and the theoretical computations, the results obtained can be rationalized. Thus, for the Mo^{II} species the high electron-withdrawing effect of the bromide (or chloride) substituents makes the resonant forms **A** and **B** (Scheme 3) stronger contributors (in this order) compared to the more conventional form with the lone pair on the amido-like nitrogen (**C** in Scheme 3). In good agreement, C3 and C5 display high electron density charges (−0.35 and −0.47 e, respectively, for the N-Meslm complex),^[19] making them preferred protonation sites. Furthermore, a topological analysis of the electron density of the dearomatized bipy ligand at the neutral species confirms the presence of double bonds for the N1–C6 and C3–C4 interactions (electron density values about 0.3300 e Å^{−3}, see Table S4 in the Supporting Information), whereas the remaining distances within the attacked



Scheme 3. Resonant forms of the dearomatized bipy ligand.

pyridyl ring correspond to single bonds (i.e., **A** in Scheme 3). Experimental NMR data of **2a** clearly agree with the proposed zwitterionic nature.^[11]

For Re^I compounds, the main resonant form is of **C** type (N1 displays virtually tetrahedral geometry, in contrast with the planar at nitrogen geometry of the Mo complexes). However, the strongly donating OMe groups enhance the electron density charge at C5 (evidenced by the signal of the C5–H remarkably upfield-shifted in the ¹H NMR spectrum, as mentioned above), which becomes protonated in the reaction with HOTf.

In summary, the nature of the substituents at the 4- and 4'-positions of the bipy ligand is responsible for the unprecedented reaction patterns found in the dearomatization of bipyridine ligands coordinated to Mo^{II} and Re^I organometallic fragments. The deprotonation/protonation sequence studied herein transforms a pyridyl into a dihydropyridyl group, weakening aromatic C–C bonds (that are single bonds in the products) instead of the usually more reactive C–N bond. This process could provide an entry to aromatic C–C bond cleavage. Further study of the effect of different substituents at 4 and 4' positions of the bipy ligand onto the reactivity of both molybdenum and rhenium complexes is ongoing in our laboratory.

Acknowledgements

Financial support from Ministerio de Economía y Competitividad/FEDER (grant CTQ2015-70231-P) and Principado de Asturias (grant GRUPIN14-103) is gratefully acknowledged. J.D. thanks COMPUTAEX for granting access to LUSITANIA supercomputing facilities.

Keywords: C–C coupling · density functional calculations · molybdenum · pyridine activation · rhenium

- [1] a) S. P. Roche, J. A. Porco, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4068–4093; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4154–4179; b) Q. Ding, X. Zhou, R. Fan, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4807–4815; c) A. S. Dudnik, V. L. Weidner, A. Motta, M. Delferro, T. J. Marks, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1100–1107, and references therein.
- [2] See, for example: a) M. S. Hill, G. Kociok-Köhne, D. J. MacDougall M. F. Mahon, C. Weetman, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12500–12509; b) D. R. Armstrong, C. M. M. Harris, A. R. Kennedy, J. J. Liggat, R. McLellan, R. E. Mulvey, M. D. T. Urquart, S. D. Robertson, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14410–14420, and references therein.
- [3] P. L. Diaconescu, *Curr. Org. Chem.* **2008**, *12*, 1388–1405, and references therein.
- [4] A. P. Smith, C. L. Fraser, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7 (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Pergamon, Oxford, **2004**, pp. 1–23.
- [5] a) L. Cuesta, E. Hevia, D. Morales, J. Pérez, V. Riera, E. Rodríguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2005**, 116–117; b) L. Cuesta, E. Hevia, D. Morales, J. Pérez, V. Riera, M. Seitz, D. Miguel, *Organometallics* **2005**, *24*, 1772–1775.
- [6] C. Weetman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Polyhedron* **2016**, *103*, 115–120.
- [7] K. C. Jantunen, B. L. Scott, P. J. Hay, J. C. Gordon, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6322–6323.
- [8] See, for example: a) K. Oshima, T. Ohmura, M. Sugimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7324–7327; b) D. V. Gutsulyak, A. van der Est, G. I. Nikonov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1384–1387; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1420–1423; c) L. Hao, J. F. Harrod, A.- M. Lebus, Y. Mu, R. Shu, E.

- Samuel, H.-G. Woo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3126–3129; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3314–3318.
- [9] The effect of different substituents on the electronic properties of a bipyridine ligand coordinated to Rh^{III} has been computationally studied, see: D. R. Pahls, J. T. Groves, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, *Organometallics* **2014**, *33*, 1936–1944.
- [10] See Supporting Information for further experimental details.
- [11] In the ¹H NMR spectrum of **2a** in solution the signals corresponding to C3-H and C5-H are remarkably upfield shifted, at 4.24 and 4.15 ppm, respectively. Accordingly, in the ¹³C NMR the signals at 87.6 and 95.5 ppm correspond to C5 and C3 atoms, respectively. See the Supporting Information for full characterization details.
- [12] M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662–5663.
- [13] M. Brill, J. Díaz, M. A. Huertos, R. López, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584–8595.
- [14] CCDC 1484487 (**3b**), 1484488 (**5b**), 1484489 (**6b**), 1050352 (**9a**), and 1484490 (**10a**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre.
- [15] An intramolecular nucleophilic attack to the 2 position of a bipy ligand had been previously observed, but the low stability of the product precluded its crystallization, see: R. Arévalo, J. Pérez, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6785–6787.
- [16] D. A. Delafuente, G. W. Kosturko, P. M. Graham, W. H. Harman, W. H. Myers, Y. Surendranath, R. C. Klet, K. D. Welch, C. O. Trindle, M. Sabat, W. D. Harman, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 406–416.
- [17] A. Cebollada, M. Espinal Viguri, J. Pérez, J. Díaz, R. López, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2580–2590, and references therein.
- [18] Computations were performed at the PCM(UFF)-B3LYP/6-31+G(d)(LANL2DZ + *f* for Mo and Re) level of theory. All the Gibbs energy values cited in the text include the dispersion energy correction (see Supporting Information for more details).
- [19] The values of the NBO analysis are reported in Table S2 in the Supporting Information.
- [20] The X-ray structure of the bipy complex, **10a**, is given in the Supporting Information (Figure S2), along with spectroscopic data for both bipy and phenanthroline complexes.

Received: July 20, 2016

Published online on October 14, 2016

C–C Coupling | *Hot Paper* |

Intermolecular C–C Coupling between 1-Methyl-1,2,3-Triazole and 2,2'-Bipyridine or 1,10-Phenanthroline in Mo^{II} Complexes

 Sergio Fombona,^[b] Julio Pérez,^[a, b] Jesús Díaz,^[c] and Lucía Riera*^[a]


Abstract: Unsupported 1-methyl-1,2,3-triazole has been coordinated to {Mo(η^3 -methallyl)(CO)₂(N-N)} (N-N = 2,2'-bipyridine, bipy; or 1,10-phenanthroline, phen) fragments, yielding cationic complexes that can be regarded as metalated triazolium salts. Their reactivity towards a strong base led to the deprotonation of the C5–H group of the triazole moiety, followed by an intermolecular nucleophilic attack to the *ortho* CH group of a bipy or phen ligand affording cyclic, bimetallic dearomatized C–C coupling products. The reaction of the neutral bipy derivative with an acid led to the formation of dihydropyridyl units by protonation of a CH group of the dearomatized rings, the dimeric nature of complexes being maintained upon protonation.

1,2,3-Triazoles are potential ligands in transition metal coordination chemistry.^[1] However, few studies had been reported previous to 2002, when the non-selective azide–alkyne Huisgen cycloaddition,^[2] employed for the synthesis of this type of azole, was dramatically improved by its Cu^I-catalyzed version. The Cu-catalyzed alkyne–azide cycloaddition (CuAAC) reaction allowed the regioselective formation of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles,^[3] and later, the Ru-catalyzed version was disclosed to yield, also regioselectively, the 1,5-disubstituted derivatives.^[4] 1,2,3-Triazole species are potentially versatile ligands offering several donor sites for metal coordination,^[5] so they may act as polydentate and bridging ligands, allowing the preparation of polymeric coordination compounds.^[1, c] On the other hand, in recent years a great number of bi and polydentate ligands containing the 1,2,3-triazole unit have been synthesized,^[6] and

their metal complexes have shown potential applications in a wide range of areas such as materials science,^[1d, 7] ion sensing,^[8] medicinal chemistry,^[9] and catalysis.^[10]

In stark contrast, coordination compounds of unsupported 1,4- or 1,5-disubstituted 1,2,3-triazole ligands remain relatively unexplored, and examples of complexes bearing terminal 1,2,3-triazole ligands are scarce.^[11] A relatively recent^[12] but steadily growing family of derivatives are 1,2,3-triazolylienes,^[5, 13] which formally result from the deprotonation of the CH group of a triazolium precursor,^[14] and are defined as abnormal or mesoionic N-heterocyclic carbenes due to their substitution pattern. Because of the differing properties of triazolylidenes compared to imidazolylidenes, and their potential application in catalysis, the interest in this new type of NHC has increased rapidly.

We have reported several examples of synthesis of relatively elaborate, non-symmetric, bidentate or tridentate ligands with C–C coupling between smaller ligands coordinated to the same metal center.^[15] This metal-templated methodology proved successful even for coupling partners considered very inert, such as non-functionalized 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline.^[16] In them an internal nucleophile is generated by C–H deprotonation of one of the ligands using an external base. If the position where the ligand is deprotonated is proximal to the diimine, the intramolecular addition occurs with little distortion of the geometry about the metal, because for the coupling this ligand needs only to tilt towards the plane of the electrophilic diimine. In contrast, the generation of the nucleophile by ligand deprotonation at a position pointing away from the metal center could preclude intramolecular coupling. Under these conditions, intermolecular coupling could be expected instead, resulting in the formation of cyclic dimers. The formation of such species from metal monomers usually results from self-assembly of ditopic ligands and metal complexes containing appropriately positioned vacant coordination sites.^[17] Our results in the application of covalent self-assembly to the synthesis of cyclic dimers are discussed below.

Cationic Mo^{II} compounds bearing a 1-methyl-1,2,3-triazole (Metz) ligand, with formulae [Mo(η^3 -methallyl)(CO)₂(Metz)(N-N)]OTf (N-N = bipy **1a**, phen **1b**; OTf = trifluoromethanesulfonate), were prepared from known [Mo(OTf)(η^3 -methallyl)(CO)₂(N-N)] precursors by substitution of the labile triflate ligands with the triazole.^[18] The new compounds were obtained in good yields, selectively, as the only products of the reactions. Coordination of the triazole ligand occurs through the better donor N3 nitrogen (compared to N2) as supported by NOE data, X-ray structure determination,^[19, 20] and the natural

[a] Dr. J. Pérez, Dr. L. Riera
Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología-CINN
CSIC-Universidad de Oviedo-Principado de Asturias
Avda. de la Vega, 4–6, 33940 El Entrego (Spain)
E-mail: l.riera@cinn.es

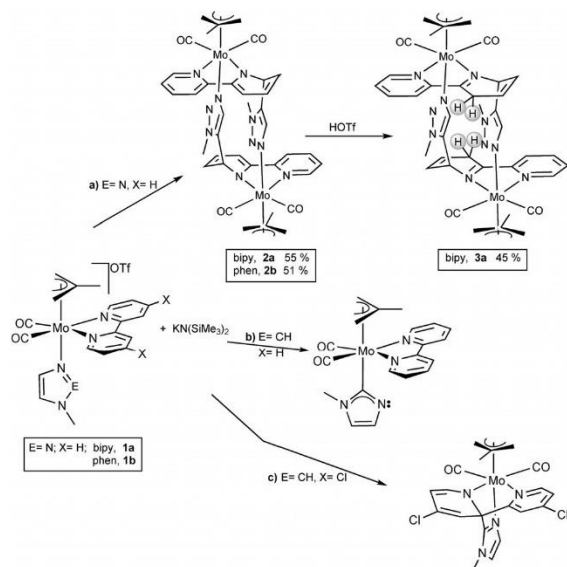
[b] S. Fombona, Dr. J. Pérez
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
Universidad de Oviedo
C/Julían Clavería, 8, 33006 Oviedo (Spain)

[c] Dr. J. Díaz
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
Universidad de Extremadura
Avda. de la Universidad s/n, 10071 Cáceres (Spain)

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/chem.201703524>.

population analysis (NBO) charges of -0.07 for N2 and -0.27 for N3.^[18] Therefore, the starting compounds **1a,b** can be considered as N-metalated triazolium salt analogues. Next, we studied the deprotonation of these new species, a reaction that, as far as we know, lacks precedents.

The reaction of $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methallyl})(\text{CO})_2(\text{Metz})(\text{bipy})]\text{OTf}$ (**1a**) with the equimolar amount of the strong base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF at -78°C afforded complex **2a** as the only product (Scheme 1 a). The IR spectrum clearly showed the formation of



Scheme 1. Different outcomes from the deprotonation reactions of $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methallyl})(\text{CO})_2]$ complexes bearing: a) Metz and bipy (or phen); b) Melm and bipy, and c) Melm and 4,4'-dichloro-2,2'-bipyridine ligands (Melm = 1-methylimidazole).

a neutral *cis* dicarbonyl Mo^{II} species (ν_{CO} bands at 1933, 1847 cm^{-1}) from the cationic precursor (IR ν_{CO} bands at 1955, 1872 cm^{-1}). The ^1H NMR spectrum of **2a** in CD_2Cl_2 featured distinct signals for every hydrogen of the bipy moiety, and for each H of the methallyl ligand, indicating the asymmetry of the molecule of **2a**. In addition, the signals between 5.85 and 4.54 ppm are clearly indicative of a dearomatized 2-pyridyl ring. Slow diffusion of hexane into a concentrated solution of complex **2a** in toluene at -20°C afforded red crystals, one of which was used for X-ray structure determination.^[21] The results, depicted in Figure 1 a, show that **2a** is a bimetallic complex, resulting from the deprotonation of the triazole C5–H group and subsequent C–C coupling with the C6 position of a bipy ligand of other $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methallyl})(\text{CO})_2]$ fragment.

The binuclear complex has a centrosymmetric molecular structure, the two metallic fragments being symmetry related (as depicted in Figure 1 a with atom * labels). Each molybdenum atom displays a pseudooctahedral geometry, if the η^3 -methallyl group is regarded as occupying one coordination position. The two CO ligands are mutually *cis*, and each being *trans* to a bipy nitrogen atom, thus, the triazole is *trans* to the

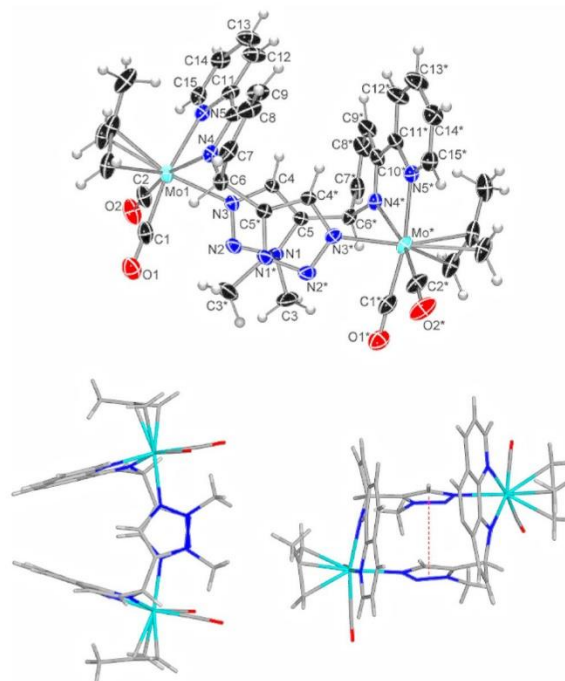


Figure 1. a) Molecular structure of complex **2a** determined by X-ray diffraction. Thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level. b) Views of the molecular structure of the dearomatized phen derivative **2b**, showing the geometry of the metalocyclic structure and the π -stacking interaction between the triazole rings.

allyl ligand. The bipy ligand has become dearomatized as a consequence of the nucleophilic attack from the deprotonated triazole C atom, the bipy C6 being now sp^3 hybridized as judged by the C6–N4 and C6–C7 bond lengths of 1.472(4) and 1.509(4) Å, respectively, typically of single bonds. The new C–C bond, created by the C–C coupling of C5 of the Metz and C6 of the bipy, of 1.520(4) Å, is also a single bond, and the involved 2-pyridyl ring is no longer a planar moiety.

Complex **2b**, obtained from deprotonation of the phen precursor **1b**, is also a bimetallic species analogous to **1a**, resulting from the C–C coupling between the C5 of the triazole and an *ortho* carbon atom of the phen ligand. In this case, the distortion of the diimine ligand because of loss of the aromaticity is less pronounced than in the bipy complex, due to the presence of the third aromatic ring that provides some rigidity to the ligand.

The dimeric structures found in **2a** and **2b** could be additionally stabilized by a face-to-face π – π stacking interaction (the centroid–centroid distances are 3.36 and 3.43 Å for the bipy and phen complexes, respectively) between the two 1,2,3-triazole rings (see Figure 1 b).^[22]

The reaction described above is intermolecular yielding a bimetallic complex (Scheme 1 a), in contrast with the formation of imidazol-2-yl complexes (Scheme 1 b) or monometallic dearomatized C–C coupling products (Scheme 1 c) obtained from the deprotonation of analogous bipy or 4,4'-dihalo-2,2'-bipy

derivatives, respectively, bearing a *N*-methylimidazole instead of the triazole ligand.^[23] In addition, note that once the C5–H group has been deprotonated the intermolecular nucleophilic attack onto a bipy ligand is preferred over the isomerization from *N*- to *C*-coordination of the so formed triazolide ligand (in a similar way to the one depicted in Scheme 1 b), despite the fact that 1,2,3-triazole ligands have been regarded as much weaker donors than *N*-methylimidazole.^[5,11a,d] Nucleophilic additions to Mo-coordinated η^3 -allyl groups are well-known reactions.^[24] However, we have not detected any product of such reactions, nor of addition to the CO ligands, which are also typical sites of nucleophilic attack.^[25]

The addition of the equimolar amount of HOTf to a solution of complex **2 a** in toluene at room temperature caused the immediate precipitation of a red solid, that was washed with hexane. Characterization of the new species, **3 a**, in solution indicated, by means of the IR ν_{CO} bands reaction (at 1958 and 1869 cm^{-1} in CH_2Cl_2), the formation of a cationic complex as consequence of the protonation, and by means of the NMR data the persistence of a dearomatized bipy ligand. Furthermore, the NMR spectra in CD_2Cl_2 solution clearly indicated that the protonation has occurred on a CH group of the dearomatized pyridyl affording a CH_2 moiety. The 2D ^1H - ^1H correlation spectroscopic (COSY) study clearly established that the two hydrogen multiplet at 3.98 ppm corresponds to the methylene unit. Accordingly, a 2D HSQC experiment showed that this signal corresponds to a peak at 29.9 ppm in the ^{13}C NMR spectrum, its CH_2 nature being confirmed by a DEPT-135 experiment. In Figure 2, the solid-state structure of the cation of

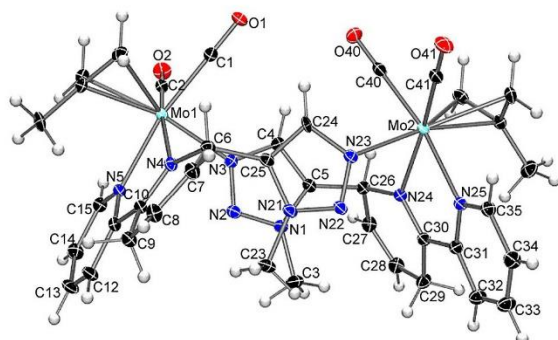


Figure 2. Molecular structure of the bimetallic cation of compound **3 a**; thermal ellipsoids are shown at the 30% probability level.

compound **3 a**, determined by X-ray diffraction, is displayed showing that the bimetallic structure is maintained upon protonation. The connectivity and disposition of the metal fragments is similar to that found in the precursor **2 a**, except by the new CH_2 moiety formed at C9 (and C29) atoms of the dearomatized pyridyl rings. Protonation at this position of a coordinated bipy ligand over protonation of amide type nitrogen (N4 and 24) had been previously found in the protonation of the C–C coupled products obtained from $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methylallyl})(\text{CO})_2(\text{Melm})(4,4'\text{-bipy-X}_2)]\text{OTf}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) precursors (see

Scheme 1 c).^[23a] This reactivity can be attributed to the fact that the amido type nitrogens in the neutral dearomatized complex **2 a** are planar (the sum of the angles around N4 and N24 is 359.9 and 359.8 °, respectively). To achieve that planarity, the lone pair of each amido nitrogen produces an enhancement of the electron density charge at the nearby carbon atoms. In fact, after the protonation reaction, the C–N bond distance is clearly indicative of a double bond (1.286(5) and 1.290(5) Å for N4–C10 and N24–C30, respectively), whereas the C9 and C29 atoms became protonated and transformed in CH_2 groups.

In summary we have demonstrated that N3-coordinated 1,2,3-triazoles can be selectively deprotonated at the C5 position, affording *N*-triazolide complexes. The evolution of these highly reactive species occurs through an intermolecular nucleophilic attack onto the 6 position of a bipy ligand affording bimetallic dearomatized C–C coupling products. The protonation of the bipy neutral species do not produce the breaking of the dimeric product, resulting in the protonation of a CH group over the amido-type N of the dearomatized pyridyl ring.

Acknowledgements

Financial support from Ministerio de Economía y Competitividad/FEDER (grant CTQ2015-70231-P) and Principado de Asturias (grant GRUPIN14-103, and Severo Ochoa fellowship to S.F.) is gratefully acknowledged.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: carbonyl complexes · C–C coupling · dearomatization · molybdenum · triazole

- [1] a) B. Schulze, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522–2571; b) P. I. P. Elliot, *Organomet. Chem.* **2014**, *39*, 1–25; c) G. Aromí, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 485–546; d) H. Struthers, T. L. Mindt, R. Schibli, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 675–696.
- [2] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 565–598; *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637.
- [3] a) M. Meldal, C. W. Tornøe, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2952–3015; b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708–2711; c) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- [4] B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923–8930.
- [5] D. Schweinfurth, L. Hettmanczyk, L. Suntrup, B. Sarkar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, *643*, 554–584.
- [6] a) R. A. S. Vasdev, D. Preston, J. D. Crowley, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2402–2414 and references therein; b) J. D. Crowley, D. A. McMorran, *Top. Heterocycl. Chem.* **2012**, *28*, 31–84 and references therein.
- [7] a) J. P. Byrne, J. A. Kitchen, T. Gunnlaugsson, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5302–5325; b) O. Roubeau, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15230–15244; c) P. Guha, H. Phan, J. S. Kinyon, W. S. Brotherton, K. Sreenath, J. T. Simmons, Z. Wang, R. J. Clark, N. S. Dalal, M. Shatruk, L. Zhu, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3465–3477; d) D. Schweinfurth, F. Weisser, D. Bubrin, L. Bogani, B. Sarkar, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 6114–6121; e) N. Chandrasekhar, R. Chandrasekar, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9872–9878.

- [8] a) J. J. Bryant, U. H. F. Bunz, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1354–1367; b) Y. H. Lau, P. J. Rutledge, M. Watkinson, M. H. Todd, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2848–2866.
- [9] a) J.-P. Meyer, P. Adumeau, J. S. Lewis, B. M. Zeglis, *Bioconjugate Chem.* **2016**, *27*, 2791–2807; b) C. A. Kluba, T. L. Mindt, *Molecules* **2013**, *18*, 3206–3226; c) T. L. Mindt, H. Struthers, L. Brans, T. Anguelov, C. Schweinsberg, V. Maes, D. Tourwé, R. Schibli, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15096–15097.
- [10] D. Huang, P. Zhao, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *272*, 145–165, and references therein.
- [11] a) B. S. Uppal, R. K. Booth, N. Ali, C. Lockwood, C. R. Rice, P. I. P. Elliot, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7610–7616; b) J. D. Crowley, E. L. Gavey, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4035–4037; c) S. Badèche, J.-C. Daran, J. Ruiz, D. Astruc, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4903–4908; d) B. M. J. M. Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.* **2007**, 1273–1276.
- [12] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534–13535.
- [13] For a review, see: K. F. Donnelly, A. Petronilho, M. Albrecht, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145–1159.
- [14] There are two exceptions: a) the synthesis from an ammonia adduct, see: L. Schaper, K. Öfele, R. Kadyrov, B. Bechlers, M. Drees, M. Cokoja, W. A. Herrman, F. K. Kühn, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3857–3859; b) alkylation of neutral cyclometalated triazolyl complexes, see: E. M. Schuster, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8764–8767; c) C. M. Álvarez, L. A. García-Escudero, R. García-Rodríguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7209–7211.
- [15] a) A. Cebollada, M. Espinal-Viguri, J. Pérez, J. Díaz, R. López, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2580–2590; b) M. Espinal-Viguri, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12974–12977; c) M. Espinal Viguri, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, I. Ara, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20326–20329; d) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495–8507.
- [16] a) R. Arévalo, L. Riera, J. Pérez, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4249–4252; b) R. Arévalo, L. Riera, J. Pérez, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3546–3549; c) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662–5663.
- [17] For examples of self-assembly molecular arrangements using 1,2,3-triazole ligands, see, for example, refs. [6a] and [11c].
- [18] See the Supporting Information for further experimental details.
- [19] DFT calculations have shown that N3 is a better donor compared to N2 in 1,2,3-triazole ligands: a) D. Urankar, B. Pinter, A. Pevec, F. De Proft, I. Turel, J. Kosmrlj, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4820–4829; b) A. Maisonial, P. Serafin, M. Traïkia, E. Debiton, V. Théry, D. J. Aitken, P. Lemoine, B. Vio-ssat, A. Gautier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 298–305; c) A. Bastero, D. Font, M. A. Pericas, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2460–2468.
- [20] See the Supporting Information for further details, including NOESY spectra of **1a,b**, X-ray structure of $[\text{Mo}(\eta^3\text{-methylly})(\text{CO})_2(\text{Metz})(\text{bipy})]\text{BAR}'_4$ ($\text{Ar}' = 3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$), and theoretical calculations about relative stabilities of N3 and N2 coordinated isomers of triazole compound **1a**.
- [21] CCDC 1562060, 1562061, and 1562062 (**2a**, **2b**, and **3a**, respectively) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre.
- [22] π -Stacking interactions between triazole and phenyl units on adjacent ligands coordinated to a metal fragment have been reported. See, for example, ref. [11a,b].
- [23] a) S. Fombona, M. Espinal-Viguri, M. A. Huertos, J. Díaz, R. López, M. I. Menéndez, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17160–17164; b) M. Brill, J. Díaz, M. A. Huertos, R. López, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584–8595.
- [24] B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5543–5545. For the asymmetric version of this reaction, see: B. M. Trost, I. Hachiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1104–1105.
- [25] DFT calculations on the formation of imidazol-2-yl complexes by deprotonation of imidazole ligands of the fragment $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CO})_2(\text{bipy})\}$ have shown that the first step is a nucleophilic attack from the deprotonated imidazole CH group onto a *cis* carbonyl ligand, see ref. [22b]. An analogous result was found for *fac*- $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{N-RIm})(\text{bipy})]^+$ complexes, see: J. Ruiz, B. F. Perandones, J. F. Van der Maelen, S. Garcia-Granda, *Organometallics* **2010**, *29*, 4639–4642.

 Manuscript received: July 28, 2017

Accepted manuscript online: September 14, 2017

Version of record online: October 20, 2017

Organometallic Chemistry | *Hot Paper* |

Regiochemistry Control by Bipyridine Substituents in the Deprotonation of Re^I and Mo^{II} *N*-Alkylimidazole Complexes

 Maialen Espinal-Viguri,^[b] Sergio Fombona,^[b] Daniel Álvarez,^[d] Jesús Díaz,^{*,[c]}
 M. Isabel Menéndez,^[d] Ramón López,^{*,[d]} Julio Pérez,^[a, b] and Lucía Riera^{*,[a]}

Abstract: Compounds containing *N*-alkylimidazoles (*N*-RIm) and 4,4'-disubstituted 2,2'-bipyridines (4,4'-R'₂bipy) coordinated to cationic {Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂} and {Re(CO)₃} fragments undergo deprotonation of the C2-H group of the *N*-RIm ligands in their reactions with KN(SiMe₃)₂. The resulting internal nucleophile adds either to one pyridyl ring, which becomes dearomatized and can undergo ring opening in the subsequent reaction with excess MeOTf, or to the metal center, yielding imidazol-2-yl complexes, which in turn add HOTf or MeOTf, affording *N*-heterocyclic carbene complexes. Which pathway is followed is dictated by the metal and the

nature of the imidazole (R) and bipyridine (R') substituents. For Re^I compounds, addition to pyridine is found with R' = *t*Bu and OMe, whereas for R = Me and R' = NMe₂, imidazolyl formation is preferred. Coordination of 4,7-Cl₂-1,10-phenanthroline to Mo^{II} favors C–C coupling, in contrast to the analogous parent bipy or phenanthroline complexes, for which formation of the imidazol-2-yl complexes had been found. DFT calculations showed the theoretically expected products in each case, and following their predictions new types of products were obtained experimentally.

Introduction

The study of the dearomatization of pyridines mediated by transition metal complexes is expected to provide homogeneous models for the industrially relevant, yet poorly understood, hydrodenitrogenation process.^[1] The first examples of pyridine ring opening, reported by Wolczanski et al.^[2] and Wigley et al.,^[3] involved strongly reducing early transition metal complexes capable of binding pyridines in the very rare κ²-C,*N* mode. In such compounds, the strong backdonation from the metal fragment weakens the metal-coordinated C–N bond so much that the complex can be regarded as a metallaaziridine. As a consequence, the electrophilic character of its α-carbon

atom increases. Mindiola and co-workers effected pyridine ring opening by a completely different approach, namely, cycloaddition between the pyridine C=N bond and a highly reactive titanium alkylidene intermediate.^[4] Diaconescu et al.^[5] achieved the ring opening of substituted imidazoles by group 3 metals Sc and Y^[6] as well as by U alkyl complexes. More recently, Luo and Hou reported the extrusion of a nitrogen atom from a pyridine or quinoline ring at a trinuclear titanium polyhydride complex through reduction of a HC=N unit followed by cleavage of the two C–N bonds.^[7]

In the chemistry of main group metals, several reagents are known to dearomatize pyridine rings.^[8] In the cases in which mechanistic information is available, the initial formation of a metal pyridine complex is followed by intramolecular metal-to-pyridine group transfer of NH₂, R, H, or F.^[9] Formally related are alkyl transfers from *f*-block metals to pyridines. In the overwhelmingly large majority of their transition metal complexes, pyridine donors are κ¹-*N* coordinated.^[1a,10] Outer-sphere nucleophilic attack on coordinated pyridines in these species has been proposed long ago by Gillard and Lyons,^[11,12] but the few uncontroversial examples required hydrothermal conditions.^[13]

We have demonstrated several examples of pyridyl ring dearomatization by intramolecular nucleophilic attack of a deprotonated *N*-alkylimidazole (*N*-RIm) ligand on coordinated 2,2'-bipyridine (bipy) and 1,10-phenanthroline (phen).^[14] In the products of these reactions one of the C–N bonds has been activated and transformed into a single bond. Bipy and phen have been widely employed in all areas of coordination chemistry;^[15] however, prior to our work, examples of dearomatization of transition-metal-coordinated bipy and phen under mild conditions were hardly known.^[16,17] In one instance,

[a] Dr. J. Pérez, Dr. L. Riera
 Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología-CINN
 CSIC-Universidad de Oviedo-Principado de Asturias
 Avda. de la Vega 4–6, 33940 El Entrego (Spain)
 E-mail: l.riera@cinn.es

[b] Dr. M. Espinal-Viguri, S. Fombona, Dr. J. Pérez
 Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
 Universidad de Oviedo, C/ Julián Clavería, 8. 33006 Oviedo (Spain)

[c] Dr. J. Díaz
 Departamento de Química Orgánica e Inorgánica
 Universidad de Extremadura, Avda. de la Universidad s/n.
 10071 Cáceres (Spain)
 E-mail: jdial@unex.es

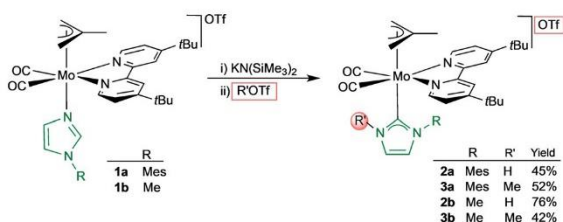
[d] D. Álvarez, Dr. M. i. Menéndez, Dr. R. López
 Departamento de Química Física y Analítica
 Universidad de Oviedo, C/ Julián Clavería, 8. 33006 Oviedo (Spain)
 E-mail: rlopez@uniovi.es

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/chem.201901060>.

we found that two successive methylations of the dearomatized pyridyl moiety cleave a C–N bond with formation of a pyridyl ring-opening product.^[149] Herein, we report a study on the effect of the nature of bipy or phen backbone substituents on the deprotonation outcome of Mo^{II} and Re^I imidazole complexes.^[18] The electronic properties of these substituents determine the type of product obtained, and allow one to favor either intramolecular C–C coupling products (involving bipy C2 or C6, depending on the nature of the substituent) or formation of imidazol-2-yl products. Some of the substituents employed herein promote the pyridyl ring-opening reaction, of which a single example was previously known.

Results and Discussion

We started our study on the effect of the nature of the groups at the 4- and 4'-positions of 2,2'-bipyridine ligands by employing *tert*-butyl groups as substituents. The addition of equimolar amounts of KN(SiMe₃)₂ to THF solutions of [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-*t*Bu₂bipy)(*N*-RIm)]OTf (R = Mes (2,4,6-trimethylphenyl), **1a**; Me, **1b**)^[19–21] at –78 °C resulted in a color change from orange to brown, and in a shift to lower wavenumbers of the IR ν_{CO} bands consistent with the formation of neutral products (e.g., from 1950, 1868 to 1930, 1848 cm⁻¹ for **1a**). The stability of these species was not high enough to allow their isolation, so electrophilic interception was performed by addition of an equimolar amount, in each case, of HOTf or MeOTf to afford **2a,b** or **3a,b**, respectively (see Scheme 1).



Scheme 1. Reactivity of [Mo(η³-C₄H₇)(CO)₂(4,4'-*t*Bu₂bipy)(*N*-RIm)]OTf (**1a,b**). Synthesis of Mo^{II} NHC complexes.

Similar spectroscopic key features were found for all of the new compounds, indicating that the same type of product was formed. The IR ν_{CO} bands indicate retention of the *cis*-{Mo(CO)₂} unit, shifted to higher wavenumbers compared to the neutral intermediates as a consequence of the reaction with the electrophilic reagents (e.g., 1946, 1865 cm⁻¹ for **2a**). NMR spectra clearly showed the presence of a molecular mirror plane, so formation of the corresponding *N*-heterocyclic carbene (NHC) complexes can be proposed, via the C-bonded imidazol-2-yl neutral species, which are subsequently protonated or methylated on the nonsubstituted nitrogen atom. Accordingly, ¹H NMR spectra of **2a,b** and **3a,b** showed only the signals for two imidazole CH groups, and the low-intensity signal corresponding to the Mo–C_{carbene} atom in the ¹³C NMR spectra, in the range 185.2–186.8 ppm, is good evidence of the formation of NHC complexes. The solid-state structure determi-

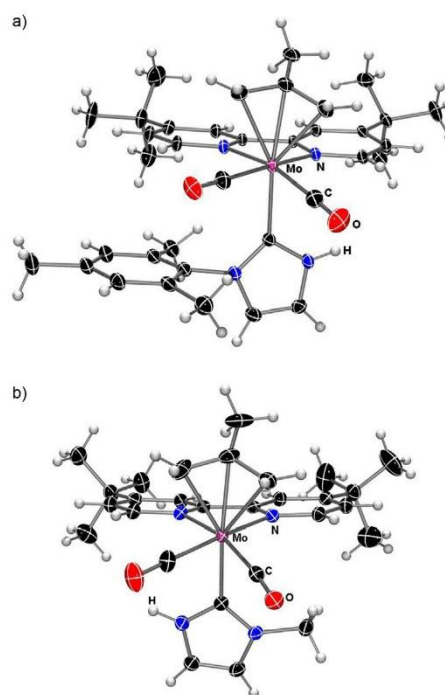


Figure 1. Molecular structure of the cations of: a) **2a**, and b) **2b** with thermal ellipsoids at 30% probability.

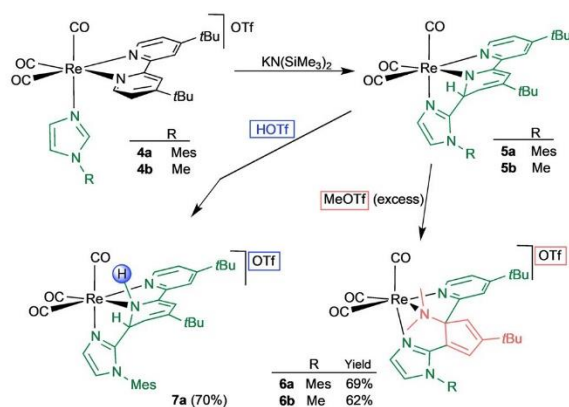
nation by X-ray diffraction of compounds **2a** and **2b** confirmed the formation of Mo^{II} NHC complexes (Figure 1).^[22]

In both structures the NH-NHC ligand is in *trans* disposition to the η³-methylallyl ligand, whereas the bipy and the two carbonyl ligands define the meridional plane of the pseudooctahedral molybdenum coordination environment. The Mo–C_{carbene} bond lengths of 2.247(4) and 2.228(4) Å for compounds **2a** and **2b** are in the range from 2.143(2) to 2.285(9) Å established for Mo^{II} NHC complexes.^[23]

This behavior is reminiscent of that previously found for the nonsubstituted Mo^{II} bipy complexes,^[24,25] whereas for 4,4'-X₂bipy (X = Cl, Br) derivatives products of C–C coupling between imidazole C2 and bipy C2 were observed.^[14d]

To carry out similar studies on Re^I compounds, cationic *fac*-{Re(CO)₃} *N*-alkylimidazole complexes were prepared by simple substitution of the triflate anion by the *N*-RIm ligand in [Re(OTf)(CO)₃(4,4'-R'₂bipy)] (R' = *t*Bu, OMe, NMe₂) complexes.^[19] We had previously found that for the nonsubstituted bipy complexes [Re(CO)₃(bipy)(*N*-RIm)]OTf, deprotonation of the central CH group of the imidazole ligand triggered nucleophilic attack on the C6 atom of bipy, which became dearomatized.^[149] This reaction can be regarded as a C–C coupling reaction in which a nucleophile generated in situ (the deprotonated imidazole carbon atom) attacks an electrophile (the bipy ligand). Therefore, for Re^I *N*-alkylimidazole species, electron-donating substituents were chosen in an attempt to increase the electron density of the aromatic diimine ligand, diminish its electrophilic character, and hence discourage the C–C coupling reaction

and encourage the reaction to follow a different pathway. The reaction of the *tert*-butyl derivatives [Re(CO)₃(4,4'-*t*Bu₂bipy)(*N*-RIm)]OTf (R = Mes, **4a**; Me **4b**) with an equimolar amount of KN(SiMe₃)₂ afforded immediately, as indicated by the IR ν_{CO} values, neutral species, which in the case of **5b** could be characterized in solution by means of ¹H NMR spectroscopy. The ¹H NMR spectrum showed distinct signals for each nucleus of the bipy moiety and strongly upfield shifted signals of one ring (at 5.70, 5.54, and 4.92 ppm). These features indicate that the reaction involved a transformation of the bipy ligand, so we can propose that complex **5b** results from the intramolecular nucleophilic attack at a bipy C6 atom by the deprotonated imidazole, which generates a new C–C bond with consequent dearomatization of the involved pyridyl ring (Scheme 2), in a similar reaction pathway to that found for the nonsubstituted bipy *N*-RIm complexes.^[14g]



Scheme 2. Reactivity of [Re(CO)₃(4,4'-*t*Bu₂bipy)(*N*-RIm)]OTf towards the strong base KN(SiMe₃)₂, and afterwards towards an electrophile (HOTf or MeOTf).

The addition of excess MeOTf in CH₂Cl₂ to neutral intermediates **5a,b** led to two successive methylations and cleavage of the C–N bond of the dearomatized ring, resulting in formation of ring-opening products **6a,b** (Scheme 2). The new compounds were spectroscopically characterized in solution, and, for **6a**, also by X-ray diffraction in the solid state (Figure 2a).^[22]

The most striking feature of these new complexes is the fact that, in the overall reaction, one of the pyridine rings of the bipy chelate underwent nitrogen extrusion to afford an *N*-bonded cyclopentadienyldimethylamino group. Activation of bipy ligands is very rare, as they form very stable five-membered chelate rings with transition metals,^[26] and cleavage of their pyridine C–N bonds remains unknown, apart from our previous example with the parent bipy [Re(CO)₃(bipy)(*N*-Melm)]OTf complex.^[14g] Even when an excess of MeOTf was used with the analogous *N*-mesitylimidazole derivative, [Re(CO)₃(bipy)(*N*-MesIm)]OTf, pyridine ring opening did not take place; instead, only the product of C–C coupling and monomethylation was obtained. A product of this latter type, namely **7a**, was obtained from the reaction of **5a** with HOTf

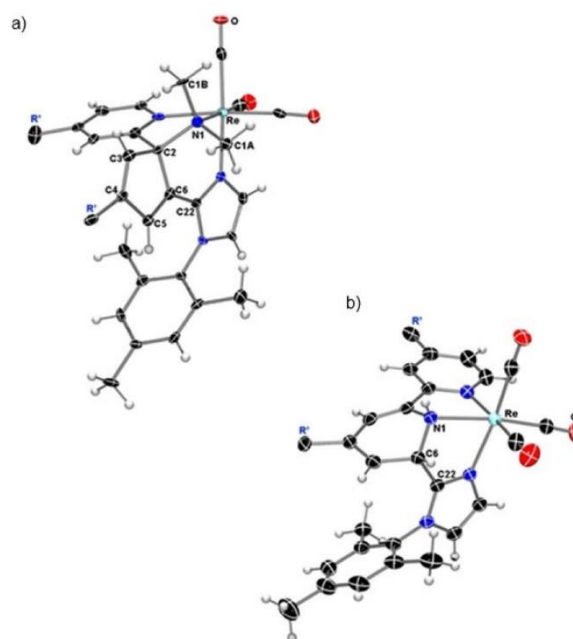


Figure 2. Molecular structure of the cation of compounds: a) **6a**, and b) **7a** with thermal ellipsoids at the 30% probability (R' = *t*Bu).

(Scheme 2) and was fully characterized. As shown in Figure 2b, the central imidazole C atom (C22) is bonded to an *ortho* bipy C atom (C6), dearomatization of that pyridyl ring is maintained, and protonation has occurred on the nitrogen atom of the dearomatized ring (N1), transforming it from an amido nitrogen atom, in **5a**, to an amino-like nitrogen atom in **7a**.

It is remarkable that the strongly electron releasing *tert*-butyl substituents not only do not prevent nucleophilic attack on the bipy ligand by the *N*-bonded 2-imidazolyl group formed in the deprotonation reaction, but also in fact enhance the reactivity of the complexes, as for the 4,4'-*t*Bu₂bipy derivatives the less nucleophilic *N*-MesIm ligand is able to cause the ring-opening process, too. Presumably, the remote 4,4'-location of the *tert*-butyl substituents deprives them of steric influence on the attack at bipy C_{ortho} while their electron-releasing character makes the C–C coupling product more reactive towards the MeOTf electrophile.

Similar results have been found for the methylation reaction (excess of MeOTf) of the 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipy rhenium complexes once deprotonated.^[27] For both *N*-alkylimidazole ligands, *N*-MesIm and *N*-Melm, C–C coupling and pyridyl ring-opening products were obtained (species **8a** and **8b**, respectively). The solid-state structure of *N*-methylimidazole derivative **8b** was determined by X-ray diffraction (Figure 3).^[22] These results highlight the generality of this new type of ring-opening process, which takes place under very mild condition, and starts from stable and easily available metal complexes.

In an attempt to block the nucleophilic attack at the *ortho* C6 atom of the diimine ligand (C2 for phen), 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline (2,9-Me₂phen) was used instead. The reaction

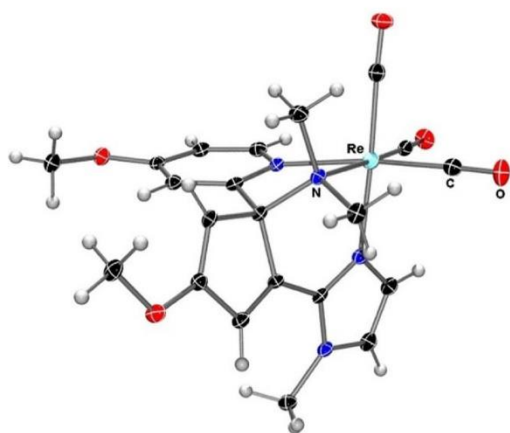
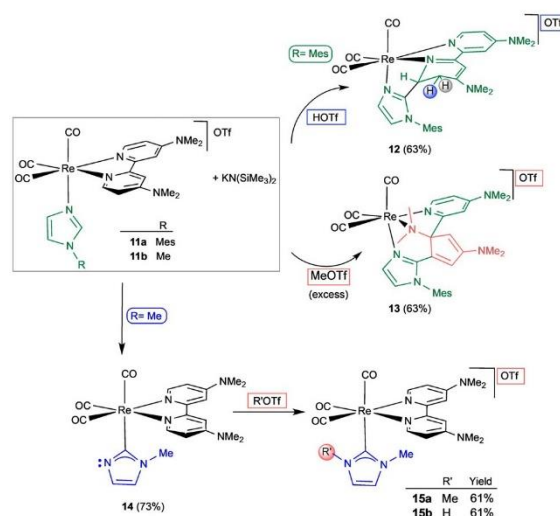


Figure 3. Molecular structure of the cation of compound **8b** with thermal ellipsoids at 30% probability.

of $[\text{Re}(\text{CO})_3(2,9\text{-Me}_2\text{phen})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**9**) with the strong base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ and then MeOTf led to deprotonation and methylation of an α -methyl group, affording an asymmetric 2-ethyl-9-methyl-1,10-phenanthroline ligand coordinated to the $\{\text{Re}(\text{CO})_3(N\text{-MesIm})\}$ fragment, as was evidenced spectroscopically in solution and by X-ray diffraction in the solid state (compound **10**, see Supporting Information for further experimental details).

When the even more electron-donating dimethylamino groups were used as substituents at 4- and 4'-positions of the bipy ligand in $\text{fac}\text{-}\{\text{Re}(\text{CO})_3(N\text{-RIm})\}$ fragments, a different reactivity pattern was found for methyl- and mesitylimidazole complexes. The reactivity pattern found for the latter was reminiscent of that described above, that is, C–C coupling between the deprotonated imidazole central carbon atom and C6 of the bipy ligand, affording a dearomatized neutral product that is too unstable to be characterized. Subsequent addition of an equimolar amount of HOTf led to formation of cationic rhenium complex **12** bearing a methylenic group at the 5-position of the dearomatized pyridyl ring as a consequence of the protonation reaction (Scheme 3). This fact was evidenced by ^1H NMR spectroscopy in solution. The ^1H NMR spectrum showed signals corresponding to a nonsymmetric dearomatized bipy ligand, and a 2D $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ COSY study clearly established that the two ^1H multiplets at 2.33 and 2.89 ppm corresponded to the CH_2 moiety. A 2D HSQC study showed that these signals correspond to a peak at 27.1 ppm in the ^{13}C NMR spectrum, and a DEPT-135 experiment confirmed that it corresponds to a CH_2 group.

The solid-state structure of **12**, determined by X-ray diffraction (Figure 4),^[22] confirmed the presence of a tridentate ligand formed by coupling between the deprotonated imidazole C2 atom and the C6 carbon of the bipy ligand. The bond lengths around C5 (C5–C6 1.513(4), C5–C4 1.498(4) Å), which are indicative of single C–C bonds, are good evidence for the formation of the CH_2 unit at this position, in accordance with the NMR data in solution.^[28]



Scheme 3. Different reactivity pathways found for $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-}(\text{NMe}_2)_2\text{bipy})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (**11a,b**) depending on the nature of the imidazole substituent (Me vs. Mes).

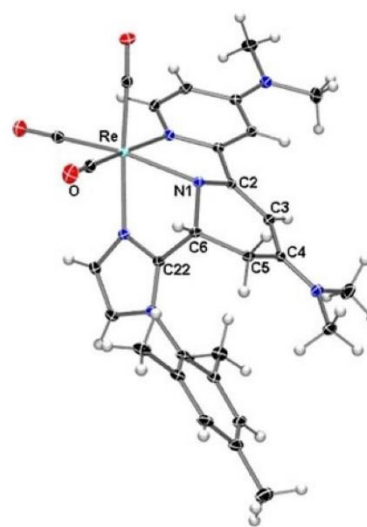


Figure 4. Molecular structure of the cation of compound **12** with thermal ellipsoids at 30% probability.

As shown in Scheme 3, the reaction of the *N*-MesIm complex **11a** with $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ and MeOTf in excess afforded another example of a C–C coupling and ring-opening product, namely, compound **13**, as those described above for 4,4'-di-*tert*-butyl- and 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipy rhenium compounds (see Supporting Information for full spectroscopic characterization and X-ray structure in the solid state).

A different reactivity pattern was found, in contrast, for *N*-methylimidazole complex **11b**. Deprotonation of $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-}(\text{NMe}_2)_2\text{bipy})(N\text{-Melm})]\text{OTf}$ (**11b**) in THF at low temperature (-78°C) led to the formation of neutral complex **14**, as indicated by its ν_{CO} IR bands (at 2000, 1884, and 1878 cm^{-1}). The

^1H NMR spectrum of **14** in CD_2Cl_2 clearly showed that the outcome of this reaction was different from those described above, since no features of dearomatization were observed. Instead, a symmetric $4,4'$ -(NMe_2) $_2$ - $2,2'$ -bipy ligand was detected, and, in agreement with the deprotonation of the imidazole central CH group, only two signals at 6.90 and 6.86 ppm for this ligand could be found. Furthermore, the ^{13}C NMR spectrum of **14** showed a low-intensity signal at 178.5 ppm attributable to a Re-bonded C atom. Thus, it seems that the dimethylamino substituents at the 4- and 4'-positions make the bipy ligand so electron rich that the nucleophilic attack by the carbenate generated in situ, which is also very rich in electron density, as it results from the deprotonation of *N*-Melm, is directed to the rhenium atom instead, affording an imidazol-2-yl complex (Scheme 3). Complexes featuring C-bonded imidazol-2-yl ligands with a nonsubstituted N atom are very rare and have been proposed as intermediates in the tautomerization of *N*-alkylimidazoles to NHC ligands.^[29] Addition of the equimolar amount of MeOTf to a solution of imidazol-2-yl complex **14** in CH_2Cl_2 led to methylation of the non-substituted nitrogen atom, and corresponding NHC compound **15a** was obtained. Figure 5 shows the molecular structure of the cation of **15a** confirming its carbenic nature.^[22] The Re–C(22) distance of 2.192(8) Å is similar to those of other NHC complexes with an $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ fragment.^[30]

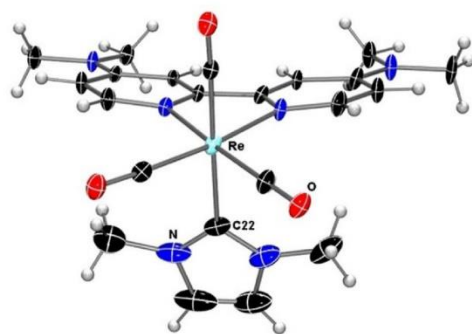


Figure 5. Molecular structure of the cation of compound **15a** with thermal ellipsoids at the 30% probability level.

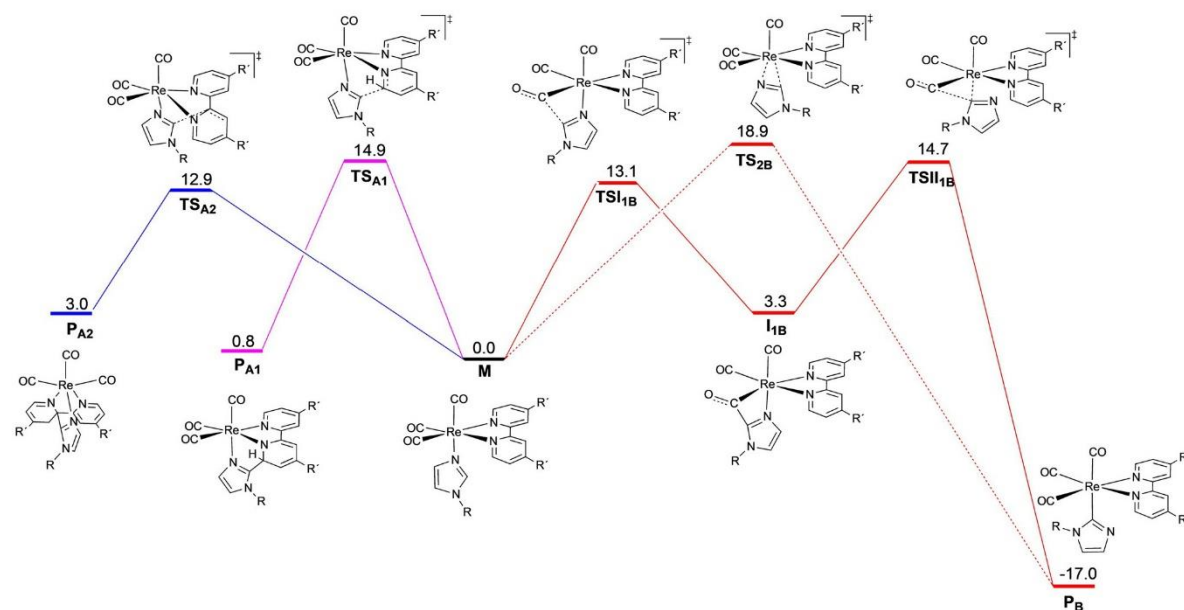
The spectroscopic data of **15a** in solution are in agreement with the formation of the *N,N'*-dimethylimidazol-2-ylidene ligand. The ^1H NMR spectrum of **15a** in CD_2Cl_2 shows the presence of an intact $4,4'$ -(NMe_2) $_2$ - $2,2'$ -bipy ligand and the signals of a symmetric Me_2 -NHC ligand: one singlet at 6.80 ppm for the two equivalent C–H groups, and other at 3.53 ppm that integrates for 6H, attributable to the two methyl substituents. The ^{13}C NMR spectrum of **15a** is consistent with the formulation given above and the presence of a mirror plane. It shows two signals, one of double intensity compared with the other, for the three carbonyl ligands, and a low-intensity signal at 177.1 ppm, characteristic of the carbene carbon atom of the NHC ligand.

The analogous reaction of imidazol-2-yl complex **14** with HOTf instead of MeOTf afforded, in a similar way, the corre-

sponding NH-NHC compound **15b** (see Scheme 3). Complexes containing NH-NHC ligands are less common, as their synthesis is more difficult because the most common preparation method of deprotonation of *N,N'*-dialkylimidazolium salts cannot be used.^[29a,31] The spectroscopic data in solution (IR, ^1H and ^{13}C NMR) of **15b** are similar to those found for compound **15a**. The characteristic signal of the carbene C atom is observed in the ^{13}C NMR spectrum as a low-intensity peak at 177.0 ppm. The NH group is clearly observed in the ^1H NMR spectrum as a broad singlet at 9.54 ppm, and the IR ν_{CO} bands of compound **15b** in CH_2Cl_2 solution at 2022, 1909 cm^{-1} are indicative of a cationic *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ fragment (ν_{CO} bands of neutral imidazol-2-yl complex **14** are observed at 2000, 1884, and 1878 cm^{-1}). On the other hand, the solid-state structure of compound **15b** was determined by X-ray diffraction and, although the data were very poor because of twinning, confirmed the connectivity of the cationic complex and formation of the NHC ligand (see Supporting Information). Although the study of transition metal NHC complexes is an ongoing, prominent field of organometallic chemistry, the chemistry of rhenium(I) NHC complexes has been little explored, and in the vast majority of the reported complexes the NHC moiety is part of a bidentate ligand.^[32] The incorporation of strong donor substituents into the bipy skeleton can be an alternative for the preparation of NHC complexes with the $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$ fragment, which is widely employed in several areas of chemical research.^[33]

A DFT study was carried out with the aim of understanding the different behaviors experimentally observed for the deprotonation of $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{bipy})(\text{N-Rlm})\text{OTf}]$ ($\text{R}' = \text{tBu}$, NMe_2 ; $\text{R} = \text{Me}$, Mes) compounds in THF solution (see Computational Details and Supporting Information for a discussion about the chosen computational protocol). The starting structures to develop the potential-energy surface for the four mechanisms studied (**M** in Scheme 4) are the neutral species resulting from the deprotonation of the central CH group of the *N*-Rlm ligand of $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{bipy})(\text{N-Rlm})\text{OTf}]$ compounds. These possible reaction pathways have been already considered in our previous studies^[14d,24,34] and comprise: 1) C–C coupling reactions between the deprotonated imidazole C atom (C_{im}) and an *ortho* pyridyl C atom of the bipy ligand, that is, bipy C6 or C2 (pathway A1 or A2, respectively, in Scheme 4) to afford the corresponding dearomatized products P_{A1} and P_{A2} , respectively, and 2) formation of C-bonded imidazol-2-yl product P_{B} by a two-step mechanism starting with nucleophilic attack at a *cis*-CO ligand (pathway 1B in Scheme 4) or by formation of a κ^2 -C,*N*-imidazolyl transition state (pathway 2B in Scheme 4). Table 1 lists the Gibbs energy of each species (transition states, intermediates, and products) relative to the corresponding **M** of each reactive process. The optimized structures and energies of all the species located are shown in Figures S1–S4 and Tables S1 and S2, respectively (see Supporting Information).

As shown in Table 1, for the *t*Bu substituent the formation of $\text{C}_{\text{im}}\text{--C6}$ ($\text{P}_{\text{A1-tBu}}$) and $\text{C}_{\text{im}}\text{--C2}$ ($\text{P}_{\text{A2-tBu}}$) coupling products is favored over the reaction to yield the imidazol-2-yl product ($\text{P}_{\text{B-tBu}}$). The formation of $\text{P}_{\text{A1-tBu}}$ and $\text{P}_{\text{A2-tBu}}$, controlled by their respective transition states $\text{TS}_{\text{A1-tBu}}$ and $\text{TS}_{\text{A2-tBu}}$, has lower



Scheme 4. Schematic view of the DFT structures involved in the formation of the C_m -C6 (P_{A1} , blue) and C_m -C2 (P_{A2} , purple) coupling products, and those involved in the formation of the imidazol-2-yl product (P_B , red) starting from $[Re(CO)_3(4,4'-R'-bipy)(N-Rlm)]$ (M) complexes. Relative Gibbs energies [$kcal\ mol^{-1}$] depicted in the figure are those corresponding to the deprotonation of $[Re(CO)_3(4,4'-NMe_2bipy)(N-Melm)]^+$; for the full energy values, see Table 1.

Table 1. Gibbs energies [$kcal\ mol^{-1}$] of all the TSs, intermediates, and product types relative to the corresponding starting complex $M^{[a]}$ for the four different reaction pathways depicted in Scheme 4.

M	R'	R	TS _{A1}	P _{A1}	TS _{A2}	P _{A2}	TS _{I1B}	I _{1B}	TS _{I1B}	P _B	TS _{2B}
[Re]	<i>t</i> Bu	Me	10.6	-6.4	9.8	-2.3	14.2	2.2	13.4	-18.9	16.4
[Re]	<i>t</i> Bu	Mes	7.5	-11.4	5.3	-7.8	8.4	1.2	9.5	-21.5	14.4
[Re]	NMe ₂	Me	14.9	0.8	12.9	3.0	13.1	3.3	14.7	-17.0	18.9
[Re]	NMe ₂	Mes	9.1	-6.5	5.7	-3.3	11.4	4.6	9.3	-23.0	13.8
[Re]	Br	Me	5.4	-12.6	3.4	-9.8	10.4	-0.4	10.8	-20.3	13.9
[Re]	Br	Mes	6.4	-15.9	3.6	-11.7	11.3	0.4	9.6	-21.8	15.1
[Mo]	Cl	Me	7.9	-13.9	7.7	-6.5	8.6	-3.4	4.0	-15.5	— ^[b]
[Mo]	Cl	Mes	5.1	-16.5	6.3	-10.3	6.9	-3.4	6.1	-16.9	— ^[b]

[a] $[Re] = [Re(CO)_3(4,4'-R'-bipy)(N-Rlm)]$; $[Mo] = [Mo(\eta^1-C_4H_5)(CO)_2(4,7-Cl_2phen)(N-Rlm)]$. [b] Non-located TS.^[37]

energy barriers than those for the formation of P_B -*t*Bu.^[35] TS_{A1} -*t*Bu has a higher energy barrier than TS_{A2} -*t*Bu, as C6 (net atomic charge, NAC, of +0.078e) is less electrophilic than C2 (NAC of +0.220e). However, P_{A1} -*t*Bu is more stable than P_{A2} -*t*Bu, as the C_m -C2 coupling significantly disrupts the π -electron delocalization between the two pyridyl rings. The proximity of the energy barriers for P_{A1} -*t*Bu and P_{A2} -*t*Bu formation, along with the greater stability of P_{A1} -*t*Bu compared to P_{A2} -*t*Bu, allow the formation of P_{A1} -*t*Bu, as experimentally observed (complexes **5a,b**, see above).

When a more electron donating group, such as NMe₂, is attached to the bipy ligand at the 4- and 4'-positions, a different picture is found. As shown in Figure 6a, the molecular electrostatic potential (MEP) map for M species shows a notable increase of the electron density at the bipy core atoms (more pronounced green color compared to the MEP map of the 4,4'-*t*Bu₂bipy ligand).^[36] As a consequence, the nucleophilic

attack at the 4,4'-bis(dimethylamino)bipy ligand is more energy demanding than that at 4,4'-*t*Bu₂bipy.

On the other hand, the MEP map of the deprotonated central C atom of *N*-Melm compared to that of *N*-MesIm (see Figure 6b). For the *N*-MesIm species the attack at the 4,4'-(NMe₂)₂bipy ligand is energetically favored over formation of the imidazol-2-yl complex (see Table 1), a fact that jointly with the stabilities of the dearomatized products P_{A1} -NMe₂ (-6.5 $kcal\ mol^{-1}$) and P_{A2} -NMe₂ (-3.3 $kcal\ mol^{-1}$) explains the formation of the former. In contrast, the higher electron density of the *N*-Melm ligand makes the attack at the electronically enriched 4,4'-bis(dimethylamino)bipy ligand similar in energy cost to that found for imidazol-2-yl formation via pathway 1B.^[38] The high stability of the imidazol-2-yl species (P_B -NMe₂), along with the instability of the dearomatized C-C coupling products, determines the formation of the former (complex **14**).

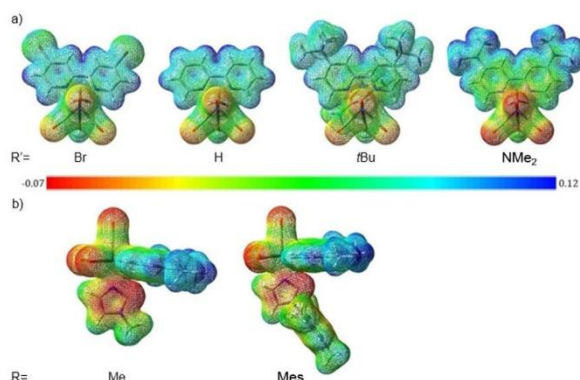


Figure 6. MEP map for the starting deprotonated complexes $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-R}'_2\text{bipy})(\text{N-RIm})]$ (**M**) showing visually the change of the electron density of: a) the bipy ligand depending on the electronic nature of the substituents at the 4- and 4'-positions ($\text{R} = \text{Me}$; $\text{R}' = \text{Br}, \text{H}, \text{tBu}$ or NMe_2), and b) the substituent of the *N*-alkylimidazole ligand ($\text{R} = \text{Me}$ or Mes ; $\text{R}' = \text{NMe}_2$).

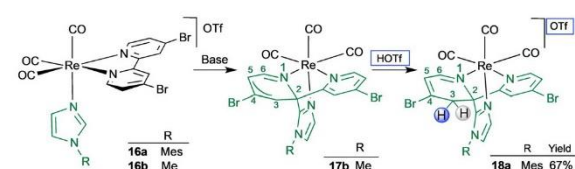
The electron-rich 4,4'-bis(dimethylamino)bipy ligand is on the edge of deciding the reactivity towards C–C coupling or formation of an imidazol-2-yl complex, depending on the nature of *N*-alkylimidazole co-ligand. We then explored, by means of DFT calculations, the reactivity of analogous $\text{Re}(\text{CO})_3$ compounds bearing bipy ligands with electron-withdrawing groups, such as bromo substituents, at the 4- and 4'-positions. The presence of these substituents would make the bipy ligand more electrophilic, and therefore should favor the dearomatization and C–C coupling reactions (see Scheme S1, Figures S5 and S6, and Table S3 in the Supporting Information). Indeed, the MEP analysis for **M** species containing a 4,4'-dibromobipy ligand shows a notable loss of electron density at the bipy backbone (less pronounced green color) compared to those bearing *t*Bu and NMe_2 (see Figure 6a, wherein the non-substituted 2,2'-bipyridine **M** complex has been included for comparison purposes).

Table 1 shows that for 4,4'-dibromobipy complexes the lowest Gibbs energy barrier is that corresponding to $\text{C}_{\text{im}}\text{-C}_2$ coupling via $\text{TS}_{\text{A}_2\text{-Br}}$ to yield $\text{P}_{\text{A}_2\text{-Br}}$ products, notably more stable than the analogous ones with *t*Bu and NMe_2 substituents. Therefore, in this case, kinetic control prevails, and $\text{P}_{\text{A}_2\text{-Br}}$ are the theoretically expected products for both *N*-Melm and *N*-MesIm ligands.

In the case of $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-allyl})\}$ complexes, the coordination of 4,7-dichloro-1,10-phenanthroline was included in the present work. DFT computations performed at the same level of theory as those for Re complexes highlighted that the greater rigidity of phen compared to bipy particularly disfavors the attack on the fused *ortho* C atoms, that is, C11 or C13,^[39] namely, C_{bridge} herein (see Figures S7 and S8 and Table S4 in the Supporting Information). For the *N*-MesIm complex, the Gibbs energy barrier for the formation of the imidazol-2-yl product ($\text{P}_{\text{B}}\text{-Clphen}$) is notably higher than those for the formation of C–C coupling products, precluding the formation of this product (see Table 1). These data together with the enhanced stability of the $\text{C}_{\text{im}}\text{-C}_2$ coupling product compared with the $\text{C}_{\text{im}}\text{-C}_{\text{bridge}}$

product, allow us to predict the formation of the former, $\text{P}_{\text{A}_1}\text{-Clphen}$ product. For the *N*-Melm ligand, the Gibbs energy barriers corresponding to the formation of the three types of products are very similar (Table 1). Therefore, the higher stability of the $\text{C}_{\text{im}}\text{-C}_2$ coupling product ($\text{P}_{\text{A}_1}\text{-Clphen}$) and imidazol-2-yl ($\text{P}_{\text{B}}\text{-Clphen}$) would be responsible for the formation of a mixture of these two types of products.

The results of the computational calculations prompted us to study experimentally the deprotonation of *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ imidazole complexes bearing a 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine ligand. The addition of an equimolar amount of $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ to a low-temperature solution of $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{bipy})(\text{N-Melm})]\text{-OTf}$ (**16b**) afforded a neutral complex (**17b**, as judged by the lower-frequency IR ν_{CO} bands, at 2012, 1908, 1895 cm^{-1} in THF), which was spectroscopically characterized in solution at low temperature (253 K).^[19] The ^1H NMR spectrum showed that the bipy ligand was no longer symmetrical, and signals at 5.77 and 4.32 ppm were clearly indicative of dearomatization of one of the pyridyl rings. In the same way, in the ^{13}C NMR spectrum three signals of the bipy ligand were remarkably upfield shifted at 95.3, 91.8, and 78.9 ppm. A 2D HMBC NMR spectrum of **17b** showed a two-bond correlation between the bipy hydrogen atom at 5.77 ppm and the ^{13}C NMR signal at 78.9 ppm, assigned to a bipy quaternary carbon atom (DEPT-135), demonstrating that the attack occurred at C2 of the bipy ligand, as predicted by DFT calculations (Scheme 5). Analogous nucleophilic attack at quaternary C2 atoms of 4,4'-dihalobipyridines upon deprotonation of *N*-alkylimidazole ligands had been previously found by us at $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CO})_2\}$ fragments, with similar spectroscopic features.^[14d]

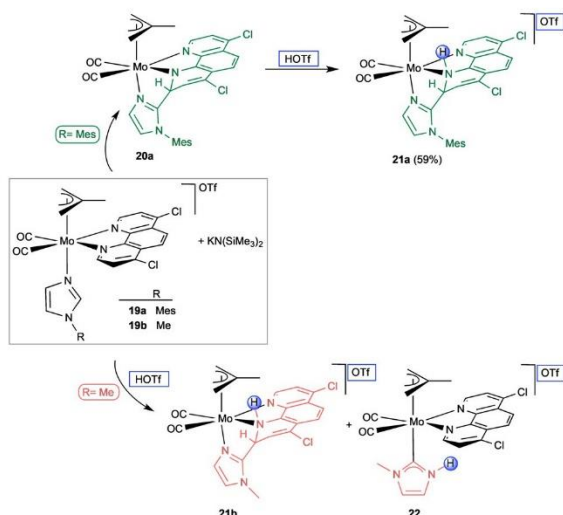


Scheme 5. Reactivity of $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'\text{-Br}_2\text{bipy})(\text{N-RIm})]\text{OTf}$ compounds towards the strong base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, and afterwards towards HOTf.

Deprotonation and subsequent protonation of *N*-MesIm complex **16a** afforded a new species **18a** resulting from the formation of a dihydropyridyl group (see Scheme 5). The ^1H NMR spectrum of **18a** shows, therefore, an asymmetric dearomatized 4,4'-dibromo-2,2'-bipyridine ligand, and a 2D $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ COSY study clearly established that the 2H multiplet at 3.58 ppm corresponds to the methylenic unit. Accordingly, a 2D HSQC study showed that this signal correlates with a peak at 38.4 ppm in the ^{13}C NMR spectrum, the CH_2 nature of which was confirmed by a DEPT-135 experiment. DFT calculations showed that the C3-protonated complex bearing the *N*-MesIm and 4,4'- $\text{Br}_2\text{-2,2'}$ -bipy ligands is 2.2 kcal mol^{-1} more favorable than that protonated at C5-, which is the most likely alternative carbon atom for protonation in this type of complexes (see Figure S9 in the Supporting Information).

Finally, to ascertain whether a different kind of products could be obtained by deprotonation of *N*-RIm complexes of the $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-allyl})(\text{CO})_2\}$ fragment, we used the 4,7-dichloro-1,10-phenanthroline ligand, as suggested by the theoretical calculations. Thus, addition of an equimolar amount of $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ to a THF solution of $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{phen})(N\text{-MesIm})]\text{OTf}$ (**19a**) at -78°C resulted in formation of neutral product **20a** (IR ν_{CO} bands in THF at 1931 and 1847 cm^{-1}).

The ^1H and ^{13}C NMR spectra of **20a** featured distinct signals for every nucleus of the phen and allyl moieties, as well as for each of the three methyl groups of the mesityl substituent. The two carbonyl ligands appeared also as two singlets in the ^{13}C NMR spectrum. These features reflect the asymmetry of the molecule of **20a**, and therefore indicate that the reaction involved a transformation of the phen ligand. The subsequent addition of an equimolar amount of HOTf in CH_2Cl_2 afforded a more stable cationic product, namely, **21a**, which showed in the NMR spectrum the formation of a product of C–C coupling between the deprotonated central carbon atom imidazole and the C2 carbon atom of the phen ligand (see Scheme 6).



Scheme 6. Different reactivity pathways found for $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{phen})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ (**19a,b**) compounds depending on the nature of the imidazole substituent (Me vs. Mes).

The *N*-methylimidazole compound **19b** afforded, upon a deprotonation–protonation sequence, an analogous dearomatized species, namely, **21b**, which could be structurally characterized in the solid state by X-ray diffraction (Figure 7a).^[22]

The cationic complex contains a new tridentate N-donor ligand formed by C–C coupling between the central imidazole C atom (C22) and the C2 carbon atom of the phen ligand. As a consequence of the formation of this new single C21–C2 bond, the pyridyl group is dearomatized, as evidenced by the bond lengths (C2–C3 1.50(2), C2–N1 1.52(1), and N1–C11 1.46(1) Å), which are clearly longer than those expected for an aromatic ring. The C2 atom is, therefore, sp^3 -hybridized and shows angles consistent with an approximately tetrahedral ge-

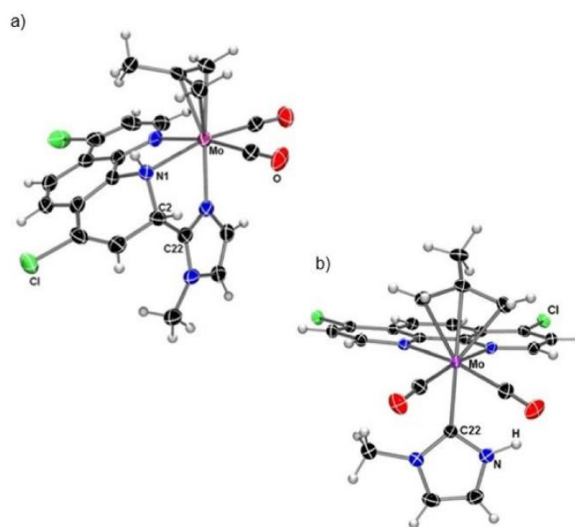


Figure 7. Molecular structures of the cations of: a) **21b**, and b) **22** with thermal ellipsoids at 30% probability.

ometry [C3–C2–N1 111.9(8), C3–C2–C22 117.7(8), C22–C2–N1 102.5(8) $^\circ$]. A similar situation is encountered for the angles around N1 of 107.8(6), 110.1(6), and 110.6(9) $^\circ$, in agreement with a pyramidal geometry of this atom (the sum of the angles around N1 is 330.6 $^\circ$), which has been protonated. However, as already evidenced by the DFT calculations (see above), for the *N*-methylimidazole derivative **19b**, another protonation product was obtained along with **21b** that was found to be the NH-NHC species **22** (Scheme 6). It seems, therefore, that in the case of *N*-Melm, the higher electron density of this ligand does not preclude the formation of the imidazol-2-yl complex, as found for the $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(N\text{-N})(N\text{-RIm})]\text{OTf}$ complexes with nonsubstituted bipy and phen,^[24] and a mixture of both kind of compounds, C–C-coupled and imidazol-2-yl, are obtained. Compound **22** was also characterized by X-ray diffraction in the solid state (Figure 7b).^[22] The cationic complex of **22** shows a pseudooctahedral geometry around the metal center. The intact 4,7-dichlorophenyl ligand is coplanar with the two CO ligands, and the carbene moiety is *trans* to the η^3 -methylallyl ligand. The Mo–C22 bond distance of 2.242(3) Å is in good agreement with reported $\text{Mo}^{\text{II}}\text{--C}_{\text{NHC}}$ bond lengths (see above).

Conclusions

Two families of cationic complexes bearing mutually *cis* 4,4'-disubstituted-2,2'-bipyridine and *N*-alkylimidazole ligands were synthesized, and it was shown that the combination of imidazole and bipy substituents at the same metal fragment determines the type of product obtained on deprotonation. Two kinds of products were obtained: 1) complexes in which a new C–C bond between the central carbon atom of the imidazole ligand and one *ortho* carbon atom of the bipyridine ligand (C2 or C6) was formed, and in which the involved pyridine ring

became dearomatized, and 2) imidazol-2-yl complexes. Both are consistent with initial deprotonation of the imidazole central CH group and subsequent intramolecular addition of the thus-generated nucleophile to the bipy ligand or to the metal center. Which type of compound is formed was found to depend on the metal, the nature of the substituent at the imidazole ring, and the nature of the substituents of the bipy backbone (see Figure 8).

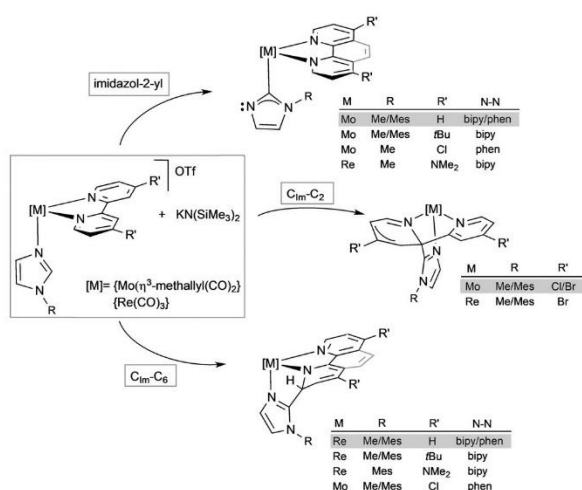


Figure 8. Summary schematic view of the types of compounds obtained depending on the metal and the nature of the substituents at imidazole ring or of the bipy/phen backbone. Shaded compounds have been previously reported.^[14c,g,24]

For the $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-methylal})(\text{CO})_2\}$ fragment formation of imidazol-2-yl products is preferred over C–C coupling and dearomatization, unless dihalo-substituted α -diimines are used to favor the C–C coupling products (with C2 of 4,4'-Cl₂bipy, as reported in the preliminary communication,^[14d] and with C2, i.e., analogous to bipy C6, of 4,7-Cl₂phen reported herein).

For $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ derivatives, formation of dearomatized C–C coupling products is preferred over the formation of imidazol-2-yl complexes, which can be attributed to the lower lability of the imidazole ligand compared to the Mo^{II} fragment. The use of strongly electron releasing substituents ($\text{R}' = \text{tBu}$, OMe , NMe_2) does not prevent nucleophilic attack at the 4,4'-R'₂bipy ligand. Rather, it enhances the reactivity of the C–C coupling complexes towards MeOTf affording new pyridine ring-opening products. Only in the case of the combination of the most electron-rich ligands tested herein (4,4'-(NMe₂)₂bipy and *N*-Melm) formation of the rhenium imidazol-2-yl complex was observed.

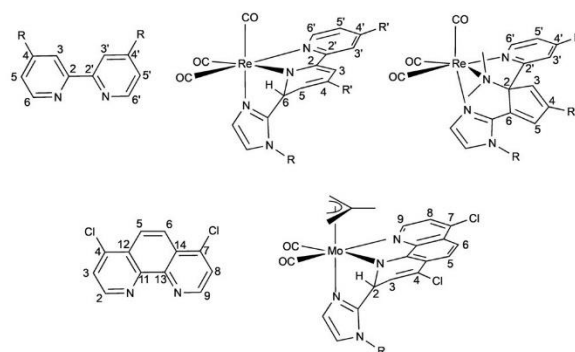
DFT calculations have shown that the reactivity patterns found depend on a delicate balance between kinetic and thermodynamic factors. In general, energy barriers for the formation of C–C coupling products are lower than those for the formation of the imidazol-2-yl product. Furthermore, the barrier for nucleophilic attack on the C2 atom of the bipy ligand is lower than that for the bipy C6 carbon atom, but the stability

of the C_{1m}–C2 coupling product is lower than that of the C_{1m}–C6 coupling product. Therefore, C_{1m}–C6 coupling products are formed when the difference in energy barriers for such attacks is small. Thermodynamically, the imidazol-2-yl product is always the most stable species. For the $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ species, the presence of electron-donor groups such as *t*Bu, OMe, and NMe₂ at the 4,4'-positions of the bipy ligand increases the electron density of this ligand and thus disfavors the formation of C_{1m}–C_{bipy} coupling products. However, this does not overcome the energy cost required for the formation of the imidazol-2-yl product, except for $[\text{Re}(\text{CO})_3(4,4'-(\text{NMe}_2)_2\text{bipy})(\text{N-Melm})\text{OTf}]$. On the other hand, DFT calculations also predicted that the presence of an electron-withdrawing group, such as bromo, at the 4- and 4'-positions of the bipy ligand would produce a remarkable decrease of the energy barrier for the formation of the C_{1m}–C2 coupling product, along with notable stabilization of such C–C coupling product, which indeed has been experimentally obtained.

Experimental Section

General

All manipulations were carried out under a nitrogen atmosphere by using Schlenk techniques. Solvents were distilled from Na (toluene and hexanes), Na/benzophenone (THF), and CaH₂ (CH₂Cl₂). Deuterated dichloromethane (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) was stored under nitrogen in a Young's tube and used without further purification. ¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 300, DPX-300, or Avance 400 spectrometer. NMR spectra were referenced to the internal residual solvent peak for ¹H and ¹³C{¹H}; NMR spectroscopy. Solution IR spectra were obtained with a PerkinElmer FT 1720-X spectrometer by using 0.2 mm CaF₂ cells. NMR samples were prepared under nitrogen by using Kontes manifolds purchased from Aldrich. Full experimental details of all compounds are given in the Supporting Information, whereas herein only representative compounds are included. Labeling scheme for bipy and phen derivatives:



Crystal structure determination

For compounds **2a**, **2b**, **7a**, **8b**, **21b**, and **22**, crystal data were collected with an Oxford Diffraction Xcalibur Nova single-crystal diffractometer by using CuK α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) at 100(2) K. Images were collected at a 65 mm fixed crystal–detector distance, by using the oscillation method, with 1° oscillation and variable ex-

posure time per image (4–16 s). Data collection strategy was calculated with the program CrysAlis^{Pro} CCD.^[40] Data reduction and cell refinement was performed with the program CrysAlis^{Pro} RED.^[40] An empirical absorption correction was applied by using SCALE3 AB-SPACK.^[40] For compounds **6 a**, **12**, and **15 a**, data collection was performed with a Bruker APPEX II diffractometer by using graphite-monochromated Mo_{Kα} radiation ($\lambda=0.71073$ Å) from a fine-focus sealed-tube source at 100 K. Data Computing and reduction were done with the APPEX II software.^[41] In all cases empirical absorption corrections were applied by using SADABS.^[42] In all cases the structures were solved with SIR92^[43] or SIR97^[44] and finally refined by full-matrix, least-squares based on F^2 by SHELXL.^[45] Molecular graphics were made with ORTEP 3.^[46]

Computational details

Quantum chemical computations at the PCM-B97D/6–31+G(d) (LANL2DZ for Br, LANL2DZ+f for Re and Mo) level of theory were carried out with the Gaussian 09 series of programs.^[47] The updated version of Schlegel's algorithm^[48] was used from the outset to fully optimize the geometry of stable species (reactants, intermediates, and products) and transition states (TSs) in THF solution with the polarizable continuum model (PCM)^[49] and the universal force field (UFF) radii^[50] in conjunction with the dispersion-corrected generalized gradient approximation (GGA) density functional B97D^[51] and the 6-31+G(d)^[52] basis set for H, C, N, O, and Cl combined with the LANL2DZ^[53] basis set for the remaining atoms without (Br) and with f polarization functions^[54] of exponents 1.043 (Mo) and 0.869 (Re). B97D is a reparametrized version of the original B97 functional including Grimme's second generation dispersion correction (D2). A relative permittivity of 7.43 was assumed in the calculations to simulate THF as the solvent experimentally used. The nature of the stationary points was verified by analytical computations of harmonic vibrational frequencies. The analysis of the normal mode corresponding to the imaginary frequency in the TS was carried out to check that the two minimum-energy structures connecting each TS. Thermodynamic quantities (ΔH , ΔS , and ΔG) were also calculated within the ideal gas, rigid rotor, and harmonic oscillator approximations at a pressure of 1 atm and a temperature of 298.15 K.^[55] The calculation of thermodynamic quantities in solution starting with molecular partition functions developed for computing gas-phase thermodynamics properties is a standard procedure that has proven to be a correct and useful approach.^[56] The electronic structure of some relevant species was analyzed in terms of the natural bond orbital (NBO) method of Weinhold et al.^[57] and the molecular electrostatic potential (MEP).^[58]

Synthesis of 2a

KN(SiMe₃)₂ (0.20 mL of a 0.7 M solution in toluene, 0.140 mmol) was added to a solution of [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-tBu₂bipy)](N-MesIm)OTf (**1 a**, 0.100 g, 0.123 mmol) in THF (20 mL) previously cooled to -78 °C. The solvent was evaporated to dryness under reduced pressure, a solution of HOTf (12 μ L, 0.136 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) was then added, and the reaction mixture was stirred for 10 min. The reaction mixture was filtered through a cannula and evaporated to a volume of 5 mL. The addition of hexane (20 mL) caused the precipitation of an orange solid, which was washed with hexane (1 \times 15 mL) and diethyl ether (1 \times 15 mL) and dried in vacuo. Yield: 45 mg (45%). IR (CH₂Cl₂): 1946, 1865 cm⁻¹ (ν_{CO}). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ =10.71 (*s*_{br}, 1H, NH), 8.38 (d, J =5.8 Hz, 2H, H_{6,6}), 8.07 (d, J =1.7 Hz, 2H, H_{3,3}), 8.07 (dd, J =5.8, 1.7 Hz, 2H, H_{5,5}), 7.37 (m, 1H, CH N-MesIm), 6.86 (s, 2H, Mes), 6.71 (m, 1H, CH N-

MesIm), 2.91 (s, 2H, H_{syn} η^3 -C₄H₇), 2.41 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.61 (m, 8H, H_{anti} η^3 -C₄H₇ and CH₃ N-MesIm), 1.46 (s, 18H, CH₃ tBu), 0.71 (s, 3H, CH₃ η^3 -C₄H₇). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ =225.3 (CO), 186.1 (Mo-C), 164.0, 153.8, 153.2, 125.2, 119.6 (4,4'-tBu₂bipy), 139.7, 136.7, 135.9, 129.3 (Mes), 123.5, 121.8 (CH N-MesIm), 87.5 (C₂ η^3 -C₄H₇), 59.4 (C₁ and C₃ η^3 -C₄H₇), 36.0 (C(CH₃)₃), 30.5 (6CH₃ tBu), 21.4 (CH₃ N-MesIm), 19.1 (CH₃ η^3 -C₄H₇ and 2CH₃ N-MesIm). Elemental analysis (%) calcd for C₃₇H₄₅F₃MoN₄O₅S: C 54.81, H 5.59, N 6.91; found: C 55.22, H 5.31, N 7.25.

Synthesis of 3b

Compound **3 b** was prepared as described above for the synthesis of **2 a** starting from [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(4,4'-tBu₂bipy)](N-Melm)OTf (**1 b**, 0.100 g, 0.141 mmol), KN(SiMe₃)₂ (0.25 mL of a 0.7 M solution in toluene, 0.175 mmol) and MeOTf (17 μ L, 0.155 mmol). Compound **3 b** was obtained as an orange microcrystalline solid. Yield: 0.43 g (42%). IR (CH₂Cl₂): 1945, 1862 cm⁻¹ (ν_{CO}). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ =8.86 (d, J =5.9 Hz, 2H, H_{6,6}), 8.07 (d, J =1.7 Hz, 2H, H_{3,3}), 7.61 (dd, J =5.9, 1.7 Hz, 2H, H_{5,5}), 6.87 (m, 2H, CH N-Melm), 3.42 (s, 6H, N-CH₃), 3.33 (s, 2H, H_{syn} η^3 -C₄H₇), 1.88 (s, 2H, H_{anti} η^3 -C₄H₇), 1.41 (s, 18H, CH₃ tBu), 0.89 (s, 3H, CH₃ η^3 -C₄H₇). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ =226.1 (CO), 186.8 (Mo-C), 165.5, 154.7, 153.5, 124.0 (4,4'-tBu₂bipy), 125.0 (CH N-Melm), 89.0 (C₂ η^3 -C₄H₇), 60.1 (C₁ and C₃ η^3 -C₄H₇), 39.6 (2CH₃ N-CH₃), 36.2 (C(CH₃)₃), 30.5 (6CH₃ tBu), 17.8 (CH₃ η^3 -C₄H₇). Elemental analysis (%) calcd for C₃₀H₃₉F₃MoN₄O₅S: C 50.00, H 5.45, N 7.77; found: C 49.68, H 5.59, N 8.01.

Synthesis of 6a

KN(SiMe₃)₂ (0.13 mL of a 0.7 M solution in toluene, 0.091 mmol) was added to a solution of [Re(CO)₃(N-MesIm)(4,4'-tBu₂bipy)]OTf (**4 a**, 75 mg, 0.086 mmol) in THF (20 mL) previously cooled to -78 °C. The solvent was evaporated to dryness under reduced pressure, the residue dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL), and MeOTf (21 μ L, 0.189 mmol) added. The mixture was stirred at room temperature for 30 min., filtered through a cannula, and evaporated to dryness. The resulting yellow solid was washed with hexane (3 \times 15 mL) and dried in vacuo. Yield: 54 mg (69%). IR (CH₂Cl₂): 2033, 1928, 1922 cm⁻¹ (ν_{CO}). ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ =8.78 (d, J =5.9 Hz, 1H, H₆), 7.69 (d, J =1.5 Hz, 1H, CH N-MesIm), 7.51 (dd, J =6.0, 2.0 Hz, 1H, H₅), 7.25 (d, J =2.0 Hz, 1H, H₃), 7.21 (*s*_{br}, 1H, N-MesIm), 7.15 (d, J =1.5 Hz, 1H, CH N-MesIm), 7.04 (*s*_{br}, 1H, N-MesIm), 6.51, 6.48 (d, J =1.6 Hz, 1H each, H₃ and H₅), 3.44, 2.80 (s, 3H each, N-CH₃), 2.42, 2.07 (s, 3H each, CH₃ N-MesIm), 1.28 (s, 9H, CH₃ tBu), 1.24 (s, 3H, CH₃ N-MesIm), 1.13 (s, 9H, CH₃ tBu). ¹³C{¹H} NMR (CD₂Cl₂): δ =195.9, 195.0, 194.3 (CO), 166.8, 166.1, 158.4 (C₄, C₄' and C₂), 153.6 (C₆), 141.8, 139.4, 135.3, 134.7, 133.9, 132.0, 130.2, 130.1 (4,4'-tBu₂bipy and N-MesIm), 134.8, 124.6 (CH N-MesIm), 131.8, 123.4 (C₃ and C₅), 124.3 (C₅'), 119.4 (C₃'), 88.0 (C₆), 57.2, 47.4 (N-CH₃), 35.7, 33.1 (C(CH₃)₃), 29.7, 28.3 (3CH₃ tBu), 20.9, 17.4, 16.1 (CH₃ N-MesIm). Elemental analysis (%) calcd for C₃₆H₄₃F₃N₄O₆ReS: C 47.88, H 4.80, N 6.20; found: C 47.52, H 4.75, N 6.57.

Synthesis of 7a

KN(SiMe₃)₂ (0.13 mL of a 0.7 M solution in toluene, 0.094 mmol) was added to a solution of [Re(CO)₃(N-MesIm)(4,4'-tBu₂bipy)] (**4 a**, 75 mg, 0.086 mmol) in THF (20 mL) previously cooled to -78 °C. The solvent was evaporated to dryness under reduced pressure, the residue dissolved in CH₂Cl₂ (20 mL), and HOTf (9 μ L, 0.095 mmol) was then added. The mixture was stirred at room temperature for 10 min, filtered through a cannula, and evaporated to dryness. The resulting yellow solid was washed with hexane (3 \times

15 mL) and dried in vacuo. Yield: 54 mg (70%). IR (CH_2Cl_2): 2032, 1928, 1916 cm^{-1} (ν_{CO}). ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.87 (d, J = 6.0 Hz, 1H, H_6), 8.11 (s_{br} , 1H, NH), 7.67 (d, J = 1.4 Hz, 1H, H_3), 7.40 (dd, J = 6.0, 1.4 Hz, 1H, H_5), 7.29 (d, J = 1.4 Hz, 1H, CH *N*-MesIm), 7.13, 6.98 (s_{br} , 1H each, *N*-MesIm), 6.96 (d, J = 1.4 Hz, 1H, CH *N*-MesIm), 6.86 (s_{br} , 1H, H_3), 5.29 (m, 1H, H_6), 5.12 (m, 1H, H_5), 2.40, 2.04, 1.75 (s, 3H each, CH_3 *N*-MesIm), 1.40, 0.95 (s, 9H, CH_3 *t*Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 196.5, 194.9, 194.4 (CO), 164.7, 157.0 (4,4'-*t*Bu₂bipy), 152.9 (C_6), 149.5, 145.3, 141.3, 139.6, 135.3, 134.8, 131.6, 130.0, 129.8 (4,4'-*t*Bu₂bipy and *N*-MesIm), 130.2, 124.4 (CH *N*-MesIm), 124.3 (C_3), 123.4 (C_5), 118.9 (C_3), 118.1 (C_3), 58.1 (C_6), 35.9, 34.3 (C(CH_3)), 30.2, 28.3 (3 CH_3 *t*Bu), 21.1, 18.5, 17.2 (CH_3 *N*-MesIm). Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{ReS}$: C 46.73, H 4.38, N 6.41; found: C 46.98, H 4.44, N 6.07.

Synthesis of 14

$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.14 mL of a 0.7 M solution in toluene, 0.096 mmol) was added to a solution of $[\text{Re}(\text{N-Melm})(\text{CO})_3(4,4'-(\text{NMe}_2)_2\text{bipy})]$ (**11b**, 65 mg, 0.087 mmol) in THF (20 mL) previously cooled to -78°C . The color of the solution changed from yellow to red, and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue was redissolved in toluene (20 mL), filtered through a cannula, and evaporated to dryness. The resulting red solid was washed with hexane (3×15 mL) and dried in vacuo. Yield: 47 mg (73%). IR (THF): 2000, 1884, 1878 cm^{-1} (ν_{CO}). ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.35 (d, J = 6.6 Hz, 2H, $\text{H}_{6,6}$), 7.27 (d, J = 2.5 Hz, 2H, $\text{H}_{3,3}$), 6.72 (s, 1H, CH *N*-Melm), 6.48 (dd, J = 6.6, 2.5 Hz, 2H, $\text{H}_{5,5}$), 6.45 (s, 1H, CH *N*-Melm), 3.79 (s, 3H, CH_3 *N*-Melm), 3.14 (s, 12H, CH_3 NMe₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 202.4 (2CO), 196.1 (CO), 178.5 (Re-C), 157.3, 154.8, 151.9, 108.3, 104.3 (4,4'- $(\text{NMe}_2)_2\text{bipy}$), 128.1, 120.2 (CH *N*-Melm), 39.8 (CH_3 NMe₂), 33.5 (CH_3 *N*-Melm).

Synthesis of 15a

$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.14 mL of a 0.7 M solution in toluene, 0.096 mmol) was added to a solution of $[\text{Re}(\text{N-Melm})(\text{CO})_3(4,4'-(\text{NMe}_2)_2\text{bipy})]\text{OTf}$ (**11b**, 65 mg, 0.087 mmol) in THF (20 mL) previously cooled to -78°C . The color of the solution changed from yellow to red, and the solvent was evaporated to dryness under reduced pressure. The residue was dissolved in CH_2Cl_2 (20 mL), filtered through a cannula, and MeOTf (11 μL , 0.096 mmol) was added. The solution was stirred for 15 min. at room temperature, and then evaporated to dryness. The resulting red solid was washed with hexane (3×15 mL) and dried in vacuo. Yield: 40 mg (61%). IR (CH_2Cl_2): 2020, 1914, 1899 cm^{-1} (ν_{CO}). ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.58 (d, J = 6.8 Hz, 2H, $\text{H}_{6,6}$), 7.28 (d, J = 2.7 Hz, 2H, $\text{H}_{3,3}$), 6.80 (s, 2H, CH *N*-Melm), 6.60 (dd, J = 6.8, 2.7 Hz, 2H, $\text{H}_{5,5}$), 3.53 (s, 6H, CH_3 *N*-Melm), 3.20 (s, 12H, CH_3 NMe₂). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 197.4 (2CO), 192.9 (CO), 177.1 (Re-C), 156.9, 155.5, 153.2, 108.5, 105.5 (4,4'- $(\text{NMe}_2)_2\text{bipy}$), 123.5 (CH *N*-Melm), 40.1 (CH_3 NMe₂), 39.3 (CH_3 *N*-Melm). Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{ReS}$: C 34.46, H 3.46, N 11.10; found: C 34.25, H 3.16, N 10.84.

Synthesis of 18a

$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.20 mL of a 0.7 M solution in toluene, 0.140 mmol) was added to a solution of $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})(4,4'\text{-Br}_2\text{bipy})]$ (**16a**, 100 mg, 0.109 mmol) in THF (20 mL) previously cooled to -78°C . The color of the solution changed immediately from yellow to red. The IR data of this neutral species, analogous to complex **17b**, in THF are: 2013, 1909, 1896 (ν_{CO}). The solvent was evaporated to dryness under reduced pressure, and a solution of HOTf (12 μL , 0.131 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL), previously cooled to -78°C , was

then added. The color of the reaction mixture changed again to yellow, and it was stirred for 10 min, filtered through a cannula, and evaporated to dryness. The resulting yellow solid was washed with hexane (3×15 mL) and dried in vacuo. Yield: 67 mg (67%). IR (CH_2Cl_2): 2038, 1936 cm^{-1} (ν_{CO}). ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 8.78 (d, J = 6.3 Hz, 1H, H_6), 8.35 (s_{br} , 1H, H_6), 7.68 (d, J = 6.3 Hz, 1H, H_3), 7.61, 7.56 (s, 1H each, CH *N*-MesIm), 3.58 (s_{br} , 2H, CH_2), 2.44, 1.93, 1.51 (s, 3H each, CH_3 *N*-MesIm). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 195.2, 195.0, 194.8 (CO), 174.1 (C_6), 156.1 (C_6), 155.8, 145.7, 142.3, 139.3, 136.0, 134.6, 130.8, 121.8 (4,4'-Br₂bipy), 132.1, 126.5 (CH *N*-MesIm), 130.8, 130.7 (*N*-MesIm), 130.3 (C_5), 125.1 (C_3), 117.0 (C_5), 74.5 (C_2), 38.4 (C_3 , CH_2), 21.5, 17.8, 17.5 (CH_3 *N*-MesIm). Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_6\text{ReS}$: C 33.96, H 2.19, N 6.09; found: C 37.18, H 2.45, N 5.97.

Synthesis of 21a

$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0.20 mL of a 0.7 M solution in toluene, 0.140 mmol) was added to a solution of $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(4,7\text{-Cl}_2\text{phen})(\text{N-MesIm})]\text{OTf}$ (**19a**, 0.100 g, 0.126 mmol) in THF (20 mL) previously cooled to -78°C . The solvent was evaporated to dryness under reduced pressure, a solution of HOTf (13 μL , 0.151 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was then added, and the reaction mixture was stirred for 10 min. The reaction mixture was filtered through a cannula and evaporated to a volume of 5 mL. The addition of hexane (20 mL) caused the precipitation of a red solid, which was washed with diethyl ether (2×15 mL) and dried in vacuo. Yield: 0.059 g (59%). IR (CH_2Cl_2): 1951, 1867 cm^{-1} (ν_{CO}). ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 9.12 (d, J = 5.3 Hz, 1H, H_9), 8.23 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H_5/H_6), 7.91 (d, J = 8.7 Hz, 1H, H_6/H_5), 7.72 (d, J = 5.3 Hz, 1H, H_9), 7.36 (s_{br} , 1H, CH *N*-MesIm), 7.09, 6.97 (s, 1H each, Mes), 6.93 (s, 1H, CH *N*-MesIm), 5.48 (d, J = 4.7 Hz, 1H, H_3), 5.20 (s_{br} , 1H, H_2), 3.68 (s_{br} , 1H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 3.40 (s_{br} , 1H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 2.27, 2.03 (s, 3H each, CH_3 *N*-MesIm), 1.64, 1.56 (s, 1H each, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 1.52 (s, 3H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 1.25 (s, 3H, CH_3 *N*-MesIm). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_2Cl_2): δ = 226.2, 224.1 (CO), 153.6, 146.6, 144.2, 142.6, 141.3, 135.0, 134.9, 134.0, 132.8, 130.1, 129.8, 129.3, 127.7, 126.9, 125.7, 124.1, 123.2 (4,7-Cl₂phen and *N*-MesIm), 130.7, 124.6 (CH *N*-MesIm), 84.3 ($\text{C}_2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 60.8, 52.6 (C_1 and $\text{C}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 57.34 (C_2 4,7-Cl₂phen), 20.9 (CH_3 *N*-MesIm), 19.3 ($\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$), 16.8, 16.6 (CH_3 *N*-MesIm). Elemental analysis (%) calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{MoN}_4\text{O}_5\text{S}$: C 47.04, H 3.44, N 7.08; found: C 46.60, H 3.25, N 7.13.

Acknowledgements

Financial support from Ministerio de Economía y Competitividad/FEDER (grant CTQ2015-70231-P), Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (grant PGC2018-097366-B-100) and Principado de Asturias (grant GRUPIN14-103, and Severo Ochoa predoctoral fellowship to S.F.) is gratefully acknowledged. J.D. thanks CenITs and COMPUTAEX for allowing us the use of supercomputing facilities.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: carbene ligands · C–C coupling · molybdenum · rhenium · substituent effects

- [1] a) M. Bachrach, T. J. Marks, J. M. Notestein, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1455–1476; b) E. Furimsky, F. E. Massoth, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2005**, *47*, 297–489; c) R. Prins, *Adv. Catal.* **2001**, *46*, 399–464; d) T. C. Ho, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1988**, *30*, 117–160.
- [2] a) J. B. Bonanno, A. S. Veige, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173–184; b) T. S. Kleckley, J. L. Bennet, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247–248; c) K. J. Covert, D. R. Neithamer, M. C. Zonneville, R. E. LaPointe, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2494–2508; d) D. R. Neithamer, L. Parkanyi, J. F. Mitchell, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421–4423.
- [3] a) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1998**, *17*, 322–329; b) K. J. Weller, P. A. Fox, S. D. Gray, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1997**, *16*, 3139; c) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 225–228; d) K. D. Allen, M. A. Bruck, S. D. Gray, R. P. Kingsborough, D. P. Smith, K. J. Weller, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3315–3333; e) K. J. Weller, S. D. Gray, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1995**, *14*, 5588–5597; f) S. D. Gray, K. J. Weller, M. A. Bruck, P. M. Briggs, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678–10693; g) S. D. Gray, D. P. Smith, M. A. Bruck, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462–5463.
- [4] a) S. Baek, T. Kurogi, D. Kang, M. Kamitani, S. Kwon, D. P. Solowey, C.-H. Chen, M. Pink, P. J. Carroll, D. J. Minidiola, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12804–12814; b) A. R. Fout, B. C. Bailey, J. Tomaszewski, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12640–12641; c) B. C. Bailey, H. Fan, J. C. Huffman, M. H. Baik, D. J. Mindiola, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6798–6799.
- [5] a) M. J. Monreal, S. Kjan, P. L. Diaconescu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8352–8355; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8502–8505; b) C. T. Carver, D. Benitez, K. L. Miller, B. N. Williams, E. Tkatchouk, W. A. Goddard III, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10269–10278; c) C. T. Carver, P. L. Diaconescu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7558–7559.
- [6] A similar ring-opening reaction mediated by yttrium alkyl complexes can be found in: a) W. Yi, J. Zhang, S. Huang, L. Weng, X. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 867–876; b) Y. Zhang, J. Zhang, J. Hong, F. Zhang, L. Weng, X. Zhou, *Organometallics* **2014**, *33*, 7052–7058.
- [7] S. Hu, G. Luo, T. Shima, Y. Luo, Z. Hou, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1866–1873.
- [8] K. Murakami, S. Yamada, T. Kaneda, K. Itami, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9302–9332.
- [9] P. S. Fier, J. F. Hartwig, *Science* **2013**, *342*, 956–960 and references therein.
- [10] B. K. Liebov, W. D. Harman, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13721–13755 and references therein.
- [11] R. D. Gillard, J. R. Lyons, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 585–586.
- [12] A review of the contributions to this field carried out by Gillard and related chemistry can be found in: E. C. Constable, *Polyhedron* **2016**, *103*, 295–306.
- [13] a) K. B. Szpakowski, K. Latham, C. J. Rix, J. M. White, B. Moubarak, K. S. Murray, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1691–1696; b) X.-M. Zhang, M.-L. Tong, X.-M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1029–1031; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1071–1073.
- [14] a) S. Fombona, J. Pérez, J. Díaz, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 17870–17873; b) R. Arévalo, L. Riera, J. Pérez, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4249–4252; c) R. Arévalo, M. I. Menéndez, R. López, I. Merino, L. Riera, J. Pérez, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17972–17975; d) S. Fombona, M. Espinal-Viguri, M. A. Huertos, J. Díaz, R. López, M. I. Menéndez, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 17160–17164; e) R. Arévalo, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3546–3549; f) R. Arévalo, J. Pérez, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6785–6787; g) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662–5663; h) L. Cuesta, E. Hevia, D. Morales, J. Pérez, V. Riera, E. Rodríguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2005**, 116–117.
- [15] A. P. Smith, C. L. Fraser, in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 1 (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier Pergamon, Oxford **2004**, pp. 1–23.
- [16] a) S. Leelasubcharoen, K. C. Lam, T. E. Concolino, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **2001**, *20*, 182–187; b) L. M. Kobriger, A. K. McMullen, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1989**, *8*, 77–81.
- [17] a) Dearomatization of bipy and phen ligands coordinated to a magnesium center through alkyl or hydride migration from the metal center has been reported: C. Weetman, M. S. Hill, M. F. Mahon, *Polyhedron* **2016**, *103*, 115–120; b) The only example of dearomatization of a 2,2':6,2''-terpyridine ligand has been found for an Lu^{III} complex: K. C. Jantunen, B. L. Scott, P. J. Hay, J. C. Gordon, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6322–6323.
- [18] The effect of different substituents on the electronic properties of a bipyridine ligand coordinated to Rh^{III} has been computationally studied: D. R. Pahls, J. T. Groves, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, *Organometallics* **2014**, *33*, 1936–1944.
- [19] See the Supporting Information for further experimental details.
- [20] Complexes of the {Mo^{II}(η³-allyl)(CO)₂} fragment have been the subject of two recent reviews: a) M. J. Calhorda, P. J. Costa, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 83–100; b) D. E. Ryan, D. J. Cardin, F. Hartl, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *335*, 103–149.
- [21] [MoBr(η³-C₃H₅)(CO)₂(α-dimine)] complexes wherein α-dimine is a 4,4'-disubstituted-2,2'-bipyridine or a 2,9-disubstituted-1,10-phenanthroline have been recently reported: M. S. Saraiva, C. D. Nunes, V. Félix, A. P. C. Ribeiro, C. Nieto de Castro, M. J. Calhorda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 3922–3932.
- [22] CCDC 1901150 (**2a**), 1901151 (**2b**), 1050350 (**6a**), 1050351 (**7a**), 1901152 (**8b**), 1050353 (**12**), 1901153 (**15a**), 1901154 (**21b**), and 1901155 (**22**) contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data are provided free of charge by The Cambridge Crystallographic Data Centre.
- [23] Z. Wang, L. Jiang, D. Khairunnisa, B. Mohamed, J. Zhao, T. S. A. Hor, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293–294, 292–326.
- [24] M. Brill, J. Díaz, M. A. Huertos, R. López, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584–8595.
- [25] Transformation of a *N*-alkylimidazole ligand into a NH-NHC ligand at an Mn^I center can be found in: J. Ruiz, B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298–9299.
- [26] Nitrogen extrusion on reaction with an electrophile has been published by Mindiola et al. for a completely different fragment (ref. [4]).
- [27] The synthesis of [Re(CO)₃(4,4'-(OMe)₂bipy)(*N*-Rlm)]OTf compounds and reactivity towards KN(SiMe₃)₂ and afterwards towards HOTf have been published as a preliminary communication (ref. [14d]).
- [28] Spectroscopic and structural data of compound **12** are analogous to those found for the products resulting from a deprotonation/protonation sequence of [Re(CO)₃(4,4'-(OMe)₂bipy)(*N*-Rlm)]OTf compounds. For a more detailed discussion, see the preliminary communication (ref. [14d]).
- [29] a) S. Kuwata, F. E. Hahn, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9642–9677 and references therein; b) J. Ruiz, D. Sol, J. F. Van der Maelen, M. Vivanco, *Organometallics* **2017**, *36*, 1035–1041; c) D. Vagedes, G. Kehr, D. König, K. Wedeking, R. Fröhlich, G. Erker, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2015–20121; d) A. Wacker, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 843–849.
- [30] a) R. Fraser, C. G. C. E. Van Sittert, P. H. van Rooyen, M. Landman, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *835*, 60–69; b) C.-H. Chen, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, J.-T. Chen, S.-T. Liu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2747–2754; c) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9530–9533; d) T. A. Martin, C. E. Ellul, M. F. Mahon, M. E. Warren, D. Allan, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2011**, *30*, 2200–2211; e) M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495–8507; f) O. Hiltner, E. Herdtweck, M. Drees, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1825–1831.
- [31] a) M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293–294, 95–115.
- [32] a) P. V. Simpson, M. Falasca, M. Massi, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12429–12438; b) C. Hille, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15–31; c) S. J. Hock, L.-A. Schaper, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5073–5089.
- [33] See, for example: a) S. Oh, J. R. Gallagher, J. T. Miller, Y. Surendranath, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1820–1823; b) K. K.-W. Lo, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2985–2995; c) S. Sato, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282*–283, 50–59; d) A. Zarkadoulas, E. Koutsouri, C. Kefalidi, C. A. Mitsopoulou, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304*–305, 55–72; e) L. M. Kiefer, J. T. King, K. J. Kubarych, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1123–1130; f) A. Leonidova, G. Gasser, *ACS Chem. Biol.* **2014**, *9*, 2180–2193 and references therein.
- [34] DFT calculations have shown that the transformation of Mn^I imidazole complexes into NHC species involves an initial attack at a *cis* carbonyl ligand: J. Ruiz, B. F. Perandones, J. F. Van der Maelen, S. García-Granda, *Organometallics* **2010**, *29*, 4639–4642.

- [35] The formation of the imidazol-2-yl product **P₈-tBu** via the κ^2 -C,N-imidazolyl transition state (**TS₂₈-tBu**) implies a higher Gibbs energy barrier (16.4/14.4 kcal mol⁻¹ for *N*-Melm/*N*-MesIm, respectively).
- [36] Note that the electron density is transferred from the bipy ligand through the metal center to the carbonyl ligands, a fact that can be visually appraised by a more pronounced red color for these ligands. The electron-density changes are also experimentally observed in the frequency of the IR ν_{CO} bands.
- [37] No TSs were investigated, as they were not found for the analogous nonsubstituted bipy complexes [Mo(η^3 -C₄H₇)(CO)₂(bipy)(*N*-RIm)] (R = Me, Mes) (ref. [24]).
- [38] Imidazol-2-yl formation via pathway 2B is more energetically demanding (**TS₂₈-NMe₂**: 18.9 kcal mol⁻¹ for *N*-Melm).
- [39] See the Experimental Section for a complete labeling scheme of bipy and phen ligands.
- [40] CrysAlis^{Pro} CCD, CrysAlis^{Pro} RED, Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, Oxfordshire, UK.
- [41] APPEX II, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2004.
- [42] G. M. Sheldrick, *SHELX-97 (SHELXS 97 and SHELXL 97), Programs for Crystal Structure Analyses*, University of Göttingen: Göttingen (Germany), 1996.
- [43] A. Altomare, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [44] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [45] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [46] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565.
- [47] Gaussian 09, Revision B.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
- [48] a) X. Li, M. J. Frisch, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 835–839; b) H. B. Schlegel, *Theor. Chem. Acc.* **1984**, *66*, 333–340; c) H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214–218.
- [49] a) G. Scalmani, M. J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 114110/1-15; b) J. Tomasi, B. Mennucci, M. T. Cancès, *J. Mol. Struct.* **1999**, *464*, 211–226; c) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 404–417; d) M. T. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032–3041; e) B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5151–5158; f) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210–3221.
- [50] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard III, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10039.
- [51] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- [52] W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- [53] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283.
- [54] A. W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K. F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111–114.
- [55] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, New York, 1976.
- [56] R. F. Ribeiro, A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 14556–14562.
- [57] a) E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926; b) F. Weinhold, J. E. Carpenter, *The Structure of Small Molecules and Ions* (Eds.: R. Naaman, Z. Vager), Plenum, New York, 1988, pp. 227–236.
- [58] *Molecular Electrostatic Potential: Concepts and Applications* (Eds.: J. S. Murray, K. Sen), Elsevier, Amsterdam, 1996.

Manuscript received: March 6, 2019
 Revised manuscript received: April 25, 2019
 Accepted manuscript online: April 29, 2019
 Version of record online: June 24, 2019

