

**UNIVERSIDAD DE OVIEDO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA**

**DESPROTONACIÓN DE LIGANDOS  
N-ALQUILIMIDAZOL COORDINADOS A  
FRAGMENTOS METÁLICOS**

**SERGIO FOMBONA CORRIONERO**

**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

**JULIO 2015**

JULIO A. PÉREZ MARTÍNEZ, Profesor Titular de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, y

LUCÍA RIERA MENÉNDEZ, Científica Titular del CSIC del Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CSIC - Universidad de Oviedo)

CERTIFICAN:

Que la Memoria titulada “**Desprotonación de ligandos N-alkylimidazol coordinados a fragmentos metálicos**” ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo por el estudiante del Máster en Química y Desarrollo Sostenible Sergio Fombona Corrionero bajo su dirección, y autorizan su presentación para que sea calificada como Trabajo Fin de Máster.

Oviedo, 9 de Julio de 2015

**Fdo. Julio A. Pérez Martínez**

*Tutor*

**Fdo. Lucía Riera Menéndez**

*Tutora*

**Vº Bº Ricardo Llavona Guerra**  
**Director del departamento de**  
**Química Orgánica e Inorgánica**  
*Profesor del Máster en Química y*  
*Desarrollo Sostenible*  
*Co-Tutor*

## *ÍNDICE*

Lista de abreviaturas empleadas	iii
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>10</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>12</b>
1. Síntesis de $[MoCl(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-^tBu_2)]$ ( <b>1</b> )	13
2. Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-^tBu_2)(N-RIm)][OTf]$ (R= Me, <b>2</b> ; Mes, <b>3</b> )	15
3. Reactividad de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-^tBu_2)(N-MeIm)][OTf]$ ( <b>2</b> ) frente a una base fuerte y posteriormente frente a un electrófilo. Síntesis de <b>2a</b> y <b>2b</b>	19
4. Reactividad de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-^tBu_2)(N-MesIm)][OTf]$ ( <b>3</b> ) frente a una base fuerte y posteriormente frente a un electrófilo. Síntesis de <b>3a</b> y <b>3b</b>	25
5. Síntesis de $[MoCl(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-Br_2)]$ ( <b>4</b> )	29
6. Síntesis de $[Mo(OTf)(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-Br_2)]$ ( <b>5</b> )	30
7. Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-Br_2)(N-RIm)][OTf]$ (R= Me, <b>6</b> ; Mes, <b>7</b> )	31
8. Reactividad de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-Br_2)(N-MeIm)][OTf]$ ( <b>6</b> ) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf. Síntesis de <b>6.1</b> y <b>6.2</b>	34
9. Reactividad de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-Br_2)(N-MesIm)][OTf]$ ( <b>7</b> ) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf. Síntesis de <b>7.1</b> y <b>7.2</b>	41
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>47</b>
1. Aspectos generales	48

1.1 Condiciones generales de reacción	48
1.2 Técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos	49
2. Síntesis de los compuestos incluidos en la memoria	51
2.1 Síntesis de $[MoCl(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-tBu_2)]$ ( <b>1</b> )	51
2.2 Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-tBu_2)(N-MeIm)][OTf]$ ( <b>2</b> )	52
2.3 Reacción de <b>2</b> con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de <b>2a</b>	53
2.4 Reacción de <b>2</b> con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior adición de MeOTf. Síntesis de <b>2b</b>	55
2.5 Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-tBu_2)(N-MesIm)][OTf]$ ( <b>3</b> )	56
2.6 Reacción de <b>3</b> con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de <b>3a</b>	58
2.7 Reacción de <b>3</b> con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior adición de MeOTf. Síntesis de <b>3b</b>	59
2.8 Síntesis de $[MoCl(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-Br_2)]$ ( <b>4</b> )	61
2.9 Síntesis de $[Mo(OTf)(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-Br_2)]$ ( <b>5</b> )	62
2.10 Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-Br_2)(N-MeIm)][OTf]$ ( <b>6</b> )	63
2.11 Reacción de <b>6</b> con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de <b>6.1</b> y <b>6.2</b>	65
2.12 Síntesis de $[Mo(\eta^3-C_4H_7)(CO)_2(bipy-Br_2)(N-MesIm)][OTf]$ ( <b>7</b> )	66
2.13 Reacción de <b>7</b> con $KN(SiMe_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de <b>7.1</b> y <b>7.2</b>	68
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>70</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>72</b>
<b>APÉNDICE</b>	<b>76</b>

## Lista de abreviaturas empleadas

$\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$	alilo
$\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$	metalilo; 2-metilalilo
<b>Bipy</b>	2,2'-bipiridina
<b>Bipy-Br<sub>2</sub></b>	4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina
<b>Bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub></b>	4,4'-di- <i>terc</i> -butil-2,2'-bipiridina
<sup>t</sup> <b>Bu</b>	<i>terc</i> -butilo
<b>COE</b>	cicloocteno
<b>Cy</b>	ciclohexilo
<b>DFT</b>	Density Functional Theory (Teoría del Funcional de la Densidad)
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier)
<b>L</b>	ligando neutro
<b>Me</b>	metilo
<b>Mes</b>	mesitilo; 2,4,6-trimetilfenilo
<b>NHC</b>	carbeno <i>N</i> -heterocíclico
<b>NH-NHC</b>	carbeno NH, <i>N</i> -heterocíclico
<b><i>N</i>-MeIm</b>	<i>N</i> -metilimidazol
<b><i>N</i>-MesIm</b>	<i>N</i> -mesitilimidazol
<b><i>N</i>-RIIm</b>	<i>N</i> -alquilimidazol
<b>OTf</b>	triflato; trifluorometanosulfonato
<b>Ph</b>	fenilo
<b>Phen</b>	1,10-fenantrolina
<sup>i</sup> <b>PrOH</b>	2-propanol

<b>RMN</b>	resonancia magnética nuclear
<b>t. a.</b>	temperatura ambiente
<b>THF</b>	tetrahidrofurano
<b>TMS</b>	tetrametilsilano
<b>X</b>	ligando aniónico

### **Abreviaturas empleadas para RMN**

$\delta$	desplazamiento químico
<b>COSY</b>	Correlation Spectroscopy
<b>d</b>	doblete
<b>dd</b>	doblete de dobletes
<b>DEPT</b>	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
<b>HMBC</b>	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
<b>HSQC</b>	Heteronuclear Single-Quantum Correlation
<b>Hz</b>	hertzios
<b>J</b>	constante de acoplamiento
<b>m</b>	multiplete
<b>ppm</b>	partes por millón
<b>QC</b>	carbono cuaternario (quaternary carbon)
<b>s</b>	singulete
<b>s<sub>br</sub></b>	singulete ancho

## *INTRODUCCIÓN*

Bipiridinas, fenantrolinas e imidazoles son algunos ejemplos de heterociclos aromáticos nitrogenados ampliamente utilizados en Química Organometálica<sup>1</sup> y Catálisis Homogénea,<sup>2</sup> debido principalmente a la capacidad dadora del átomo de nitrógeno, que los convierte en buenos ligandos frente a gran variedad de centros metálicos. En concreto, la 2,2'-bipiridina (bipy) se coordina, casi sin excepciones, como un ligando bidentado formando anillos quelatos de cinco miembros muy estables. De hecho, se conocen complejos con este ligando de prácticamente todos los metales de transición en diversos estados de oxidación.<sup>3</sup> Debido a su marcado carácter inerte y a su robustez es, por tanto, un excelente ligando auxiliar, que estabiliza al fragmento metálico y dirige la reactividad del complejo hacia otros ligandos.

Como consecuencia de estas propiedades no es de extrañar que la activación de este tipo de ligandos resulte extremadamente inusual.<sup>4,5</sup> Las reacciones de activación, incluyendo procesos de desaromatización y funcionalización, de otros ligandos *N*-heterocíclicos como piridina,<sup>6,7,8</sup> terpiridina<sup>9</sup> y otros derivados<sup>10</sup> son también muy

---

<sup>1</sup> (a) A. P. Smith, C. L. Fraser, *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 1* (Eds.: J. A. McCleverty, A. B. P. Meyer), Pergamon, Oxford, **2004**. (b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley, New York, **1999**. (c) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1989**, *34*, 1.

<sup>2</sup> (a) T. M. Boller, J. M. Murphy, M. Hapke, T. Ishiyama, N. Miyaura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14263. (b) J. M. McFarland, M. B. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13490.

<sup>3</sup> C. Kaes, A. Kartz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.

<sup>4</sup> Se conocen algunos ejemplos en los que un ligando 2,2'-bipiridina participa en procesos redox, ver: (a) C. C. Scarborough, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9773. (b) B. N. Williams, W. Huang, K. L. Miller, P. L. Diaconescu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11493.

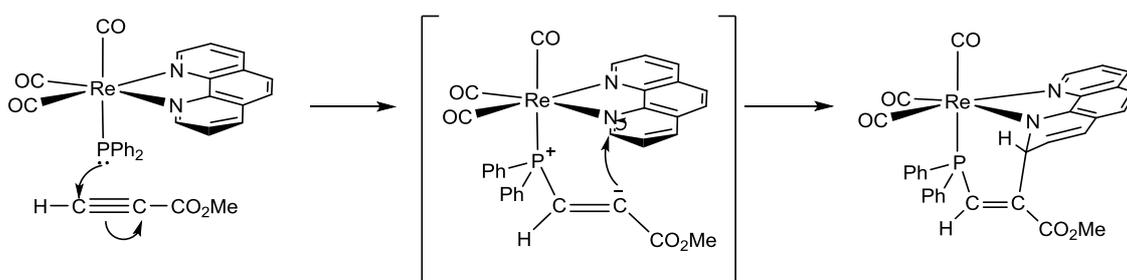
<sup>5</sup> Previamente a los resultados de nuestro grupo se había publicado un precedente en el que un anión hidroxilo atacaba como nucleófilo al carbono *orto* de un ligando bipy en un complejo dinuclear de Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>: X. M. Zhang, M. L. Tong, X. M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1029.

<sup>6</sup> R. F. Jordan, S. A. Guran, *Organometallics* **1990**, *9*, 2116.

<sup>7</sup> (a) D. R. Neirhamer, L. Parkanyi, J. F. Mitchel, P. T. Wolczansky, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421. (b) T. S. Kleckley, J. L. Bennet, P. T. Wolczansky, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247. (c) K. J. Covert, D. R. Neirhamer, M. C. Zonneville, R. E. Lapointe, C. P. Schaller, P. T. Wolczansky, *Inorg. Chem.* **1999**, *30*, 2494. (d) J. B. Bonanno, A. S. Veige, P. T. Wolczansky, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173.

poco frecuentes. En estos procesos suelen participar metales de los primeros grupos de transición en altos estados de oxidación, los cuales son muy electrófilos y, por tanto, muy reactivos. En ellos la coordinación  $\eta^2$ -(N,C) del ligando heterocíclico es el paso crucial para la posterior transformación del mismo.

Considerablemente diferente es el resultado publicado por nuestro grupo de investigación en 2005, en el que la reacción del compuesto de fórmula  $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{phen})]$  con acetilenos activados da lugar a la activación del ligando fenantrolina y, consecuentemente, a su desaromatización.<sup>11</sup> En el Esquema 1 se muestra, a modo de ejemplo, la reacción con propiolato de metilo.



**Esquema 1.** Reacción del complejo  $[\text{Re}(\text{PPh}_2)(\text{CO})_3(\text{phen})]$  con propiolato de metilo

La reactividad análoga del complejo con un ligando bipy en lugar de phen dio lugar a productos cuya escasa estabilidad no permitió su caracterización. La activación de un ligando 2,2'-bipiridina coordinado al fragmento *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$  se logró, no

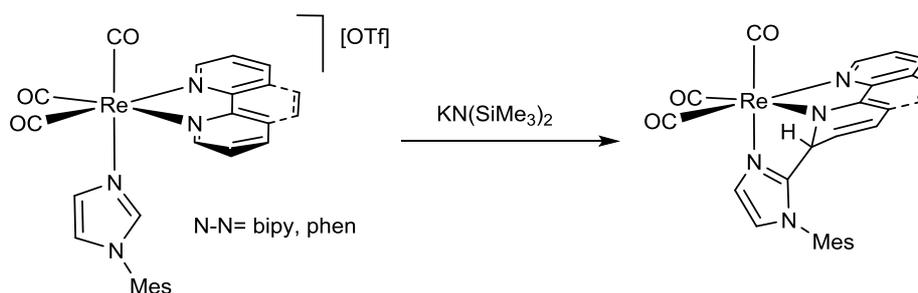
<sup>8</sup> (a) S. D. Gray, D. P. Smith, M. A. Bruck, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462. (b) S. D. Gray, K. J. Weller, M. A. Bruck, P. M. Brigs, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678. (c) K. J. Weller, S. D. Gray, P. M. Brigs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1995**, *14*, 5588. (d) K. D. Allen, M. A. Bruck, S. D. Gray, R. P. Kinsborough, D. P. Smith, K. J. Weller, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3315. (e) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Brigs, D. E. Wigley, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 225. (f) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Brigs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1998**, *17*, 322.

<sup>9</sup> K. C. Jantunen, B. L. Scoot, P. J. Hay, J. C. Gordon, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6322.

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

<sup>11</sup> (a) L. Cuesta, E. Hevia, D. Morales, J. Pérez, V. Riera, M. Seitz, D. Miguel, *Organometallics* **2005**, *24*, 1772. (b) L. Cuesta, E. Hevia, D. Morales, J. Pérez, V. Riera, E. Rodríguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2005**, 116.

obstante, unos años después al hacer reaccionar los compuestos  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(\text{N-RIm})][\text{OTf}]$  (N-N= bipy, phen; R= Me, Mes (mesitilo, 2,4,6-trimetilfenilo)) con una base fuerte. En estos casos se produce la desprotonación del grupo CH central del imidazol que, mediante el ataque nucleófilo a uno de los carbonos *orto* de la bipy, da lugar a la formación del producto de acoplamiento C-C, con la consecuente desaromatización del anillo piridínico involucrado (Esquema 2).<sup>12</sup>



**Esquema 2.** Desprotonación de los compuestos  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-MesIm})(\text{N-N})][\text{OTf}]$

Cabe destacar que los complejos  $[\text{ReX}(\text{CO})_3(\text{N-N})]$  han sido objeto de amplios y numerosos estudios, debido a sus propiedades fotofísicas y fotoquímicas,<sup>13</sup> así como a su participación en procesos de activación catalítica de  $\text{CO}_2$ ,<sup>14</sup> mostrando una elevada estabilidad (son, en su mayoría, estables en condiciones atmosféricas, compatibles con medio acuoso y considerablemente inertes frente a la sustitución de ligandos). Dado lo regular de su geometría octaédrica han sido ampliamente empleados en Química

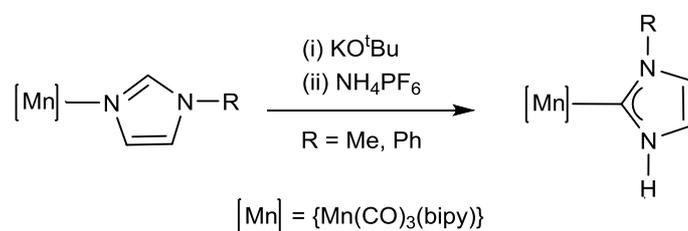
<sup>12</sup> M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662.

<sup>13</sup> (a) A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711. (b) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163. (c) K. S. Schance, D. B. MacQueen, T. B. Perkins, L. A. Caban, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 63. (d) D. J. Stufkens, A. Vlcek Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127. (e) I. R. Farrel, A. Vlcek Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 87. (f) D. R. Striplin, G. A. Crosby, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 163.

<sup>14</sup> (a) J. P. Collins, J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *93*, 245. (b) P. Christensen, A. Hamnett, A. V. G. Muir, J. A. Timney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1455. (c) G. J. Stor, F. Hartl, J. W. van Outerstep, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, *14*, 1115. (d) F. P. A. Johnson, M. W. George, F. Hartl, J. J. Turner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3374. (e) T. Scheiring, A. Klein, W. J. Kaim, *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2569. (f) B. R. Rossenaar, F. Hartl, D. J. Stufkens, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6194.

Supramolecular,<sup>15</sup> y en los últimos años se han comenzado a estudiar sus aplicaciones como agentes anticancerígenos.<sup>16</sup>

La reactividad de los compuestos de renio con ligandos *N*-alquilimidazol, que acabamos de comentar, y que da lugar a la formación de productos de acoplamiento C-C, contrasta con la que poco antes se había encontrado para los compuestos análogos de Mn(I).<sup>17</sup> Así, la desprotonación de los compuestos  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(N\text{-RIm})][\text{OTf}]$  (R= Me, Ph), seguida por una reacción de protonación, da lugar a la formación de complejos con un ligando carbeno *N*-heterocíclico (NHC, Esquema 3).



**Esquema 3.** Reactividad de los compuestos  $[\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{bipy})(N\text{-RIm})][\text{OTf}]$  (R= Me, Ph)

Esta diferencia en el comportamiento al pasar de los compuestos de manganeso a los de renio podría atribuirse, en principio, a la mayor fortaleza del enlace metal-nitrógeno del ligando imidazol en el caso del renio, de manera que, una vez que se ha producido la desprotonación, en el caso del renio resulta más favorable el ataque intramolecular al ligando biperidina contiguo que la ruptura del enlace Re-N.

En las últimas dos décadas, los carbenos NHC han experimentado un gran auge dentro de la Química Organometálica debido a la posibilidad de aislarlos como especies

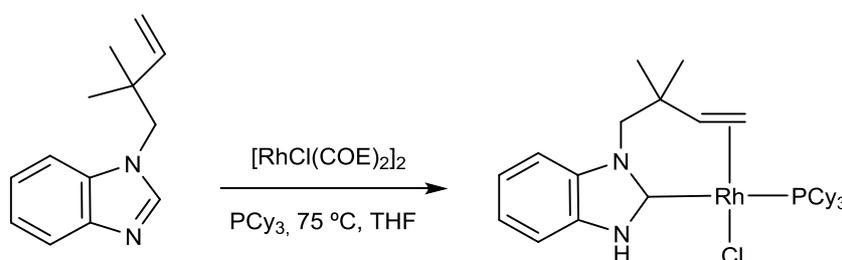
<sup>15</sup> (a) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 759. (b) R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11813. (c) R. V. Slone, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5422.

<sup>16</sup> A. Laonodiva, G. Gasser *ACS Chem. Biol.* **2014**, 9, 2180.

<sup>17</sup> J. Ruiz, B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9298.

libres y a las excelentes prestaciones que poseen muchos de sus complejos metálicos en procesos de catálisis homogénea.<sup>18</sup>

Los procesos de tautomerización de un ligando *N*-alquilimidazol a NH-NHC son muy raros, y, hasta donde sabemos sólo se conocen los ejemplos publicados por Sundberg en 1974,<sup>19</sup> en los que en medio ácido se produce la tautomerización de un ligando imidazol a NHC en un fragmento de Ru(II), y mucho más recientemente el trabajo de Bergman y colaboradores en el que consiguen la tautomerización de derivados de bencimidazol, de *N*- a *C*- coordinados, empleando complejos de Rh(I) (Esquema 4).<sup>20,21</sup>



**Esquema 4.** Tautomerización de un derivado de bencimidazol mediada por un complejo de Rh(I)

Teniendo en cuenta la gran diferencia encontrada en la reactividad de los compuestos  $[M(CO)_3(N-N)(N-RIm)][OTf]$  ( $M = Mn, Re$ ) frente a bases fuertes dependiendo de la naturaleza del metal, se decidió extender los estudios de

<sup>18</sup> Revisiones seleccionadas: (a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810. (c) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (d) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.

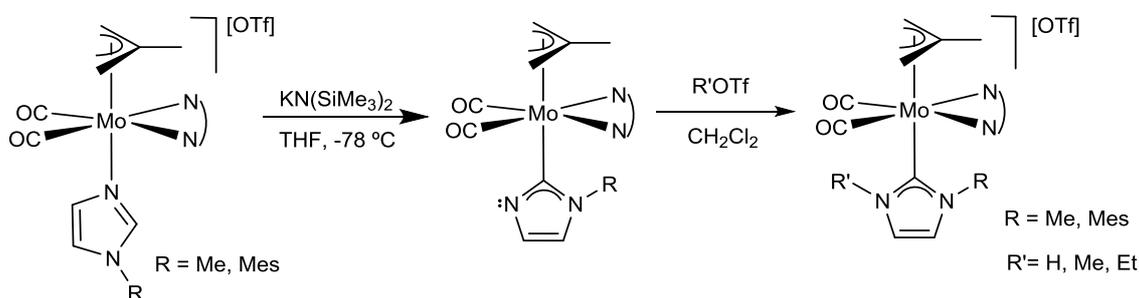
<sup>19</sup> (a) R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor Jr., H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381. (b) R. J. Sundberg, R. E. Shepherd, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6558.

<sup>20</sup> K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202.

<sup>21</sup> Se conocen, no obstante, los estudios de Kuwata y Grotjahn con rutenio e iridio respectivamente, en los que la tautomerización de un imidazol a NHC está favorecida por la formación de un anillo quelato: (a) K. Araki, S. Kuwata, T. Ikariya, *Organometallics* **2008**, *27*, 2176. (b) V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. Dipasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200.

desprotonación de compuestos con ligandos *N*-alquilimidazol a otros fragmentos organometálicos. En particular se escogieron compuestos de Mo(II) derivados del fragmento  $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\}$ .

En la reacción de los compuestos catiónicos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(N\text{-RIm})][\text{OTf}]$  ( $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ , 2-metilalilo) con una base fuerte se produce la desprotonación del grupo CH central del imidazol, de manera análoga a como hemos visto que ocurría para los complejos  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})(N\text{-RIm})][\text{OTf}]$ . Sin embargo, en este caso, el ligando imidazol, una vez desprotonado, experimenta una tautomerización de N a C-coordinado, obteniéndose el complejo 2-imidazolilo correspondiente (Esquema 5), no observándose la formación de los productos de acoplamiento C-C con el ligando bipyridina, también en disposición *cis* al *N*-RIm. El posterior tratamiento de estos compuestos neutros con HOTf ó MeOTf da lugar a la protonación o metilación del nitrógeno no sustituido, dando lugar a los correspondientes complejos NHC.<sup>22</sup> La acción de una base externa seguida de la adición de un ácido origina, por tanto, la tautomerización de un ligando *N*-alquilimidazol a NHC. Esta reacción, que sólo contaba con el precedente bibliográfico de Mn(I)<sup>17</sup> antes mencionado se ha extendido recientemente a otros fragmentos metálicos.<sup>23</sup>

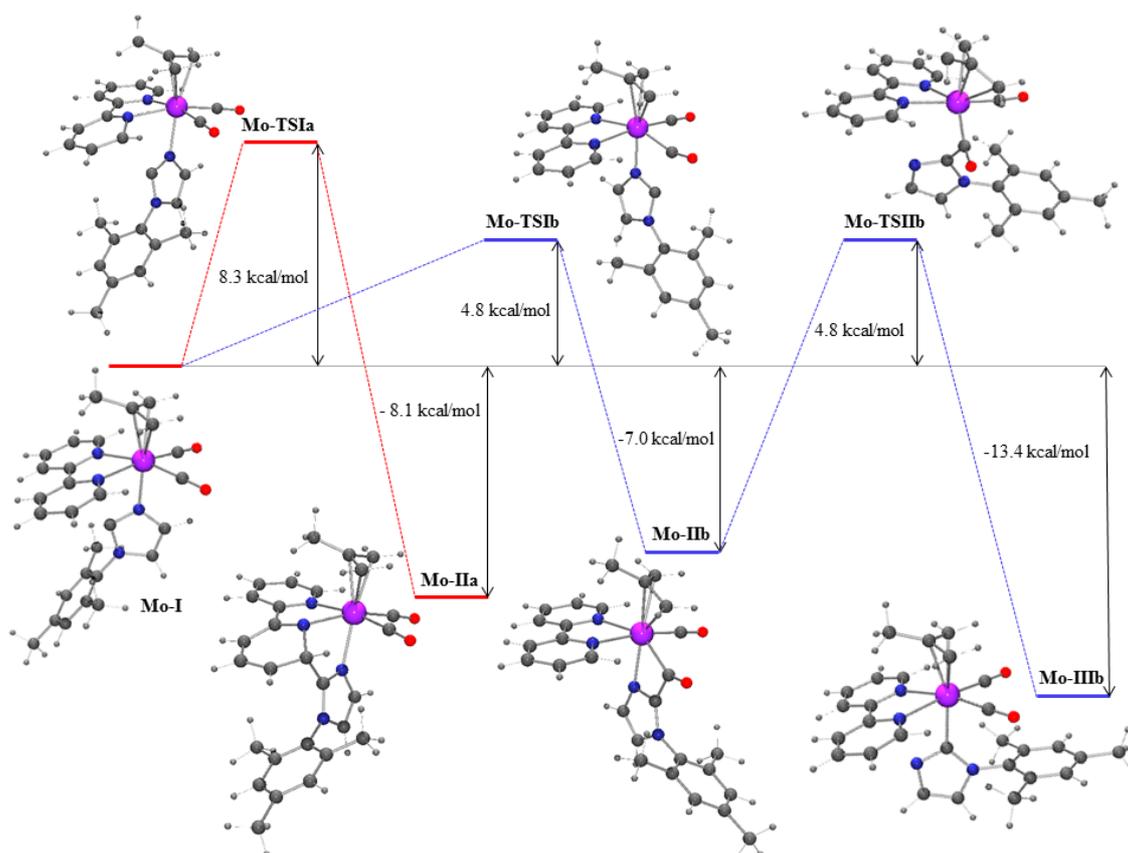


**Esquema 5.** Reactividad de los compuestos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(N\text{-RIm})][\text{OTf}]$

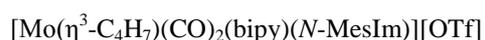
<sup>22</sup> M. Brill, J. Díaz, M. A. Huertos, R. López, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584.

<sup>23</sup> (a) C. Hsieh, R. Pulukkody, M. Y. Darensbourg, *Chem Commun.* **2013**, *49*, 9326. (b) F. He, P. Braunstein, M. Wesolek, A. A. Danopoulos, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2814.

Teniendo en cuenta los resultados experimentales se llevó a cabo un estudio teórico que ayudara a comprender la diferencia de comportamiento de los compuestos de molibdeno con respecto a los de renio. Los resultados pusieron de manifiesto que, en el caso de los compuestos de molibdeno, el camino de reacción que conduce a la formación de los complejos 2-imidazolilo está energéticamente más favorecido que el correspondiente a la formación de los productos de acoplamiento C-C (Figura 1), de acuerdo con los resultados experimentales, si bien la diferencia entre ambos caminos de reacción resultó ser, según los resultados de los cálculos, de sólo 3.5 Kcal/mol.<sup>22</sup>



**Figura 1.** Perfiles de reacción para la evolución del producto de desprotonación de



En base a los resultados obtenidos de estos cálculos computacionales se podría plantear si una ligera modificación en el entorno de coordinación de los complejos

$[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy})(N\text{-RIm})][\text{OTf}]$  podría dar lugar a un cambio en su reactividad frente a bases fuertes, pudiendo pasar, por ejemplo de obtener complejos 2-imidazolilo a obtener los productos de acoplamiento C-C. El empleo de ligandos 2-piridilimino en lugar de la 2,2'-bipiridina condujo, efectivamente, a la obtención de los productos de acoplamiento C-C entre el carbono central del imidazol y el átomo de carbono imínico.<sup>24</sup>

Nos planteamos entonces estudiar el efecto de un cambio más sutil, como es el empleo de los compuestos análogos de molibdeno con ligandos 2,2'-bipiridina con sustituyentes en las posiciones 4,4'. Este estudio nos permitirá establecer si los patrones de reactividad encontrados previamente poseen una cierta generalidad, o si por el contrario la modificación electrónica del ligando bipy es suficiente para variar por completo la reactividad de los complejos.

---

<sup>24</sup> A. Cebollada, M. Espinal Viguri, J. Pérez, J. Díaz, R. López, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2580.

## *OBJETIVOS*

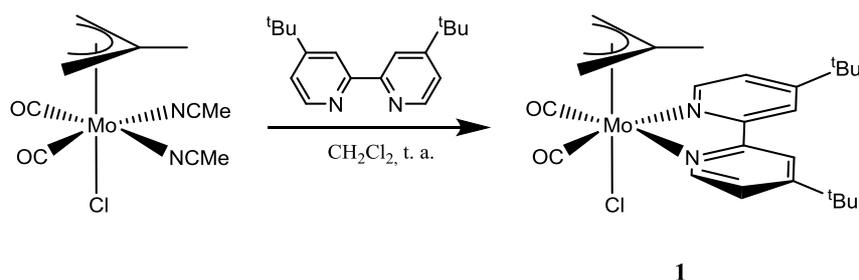
El principal objetivo de la presente Memoria ha sido estudiar el efecto de la naturaleza de sustituyentes en posiciones 4 y 4' de un ligando 2,2'-bipiridina sobre la reactividad de los compuestos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-R}_2)(\text{N-R}'\text{Im})][\text{OTf}]$  frente a bases fuertes. En particular, los objetivos concretos han sido:

1. Síntesis y caracterización de nuevos compuestos catiónicos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-R}_2)(\text{N-R}'\text{Im})][\text{OTf}]$  (R= <sup>t</sup>Bu, Br; R'= Me, Mes);
2. Llevar a cabo las reacciones de desprotonación de los nuevos compuestos sintetizados;
3. Hacer reaccionar a los productos de desprotonación con electrófilos tales como HOTf o MeOTf, de manera que los productos resultantes puedan ser caracterizados (presumiblemente debido a su mayor estabilidad) y determinar la naturaleza de las especies desprotonadas, en caso de que éstas no fueran lo suficientemente estables.

## *RESULTADOS Y DISCUSIÓN*

## 1. Síntesis del compuesto $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)]$ (**1**)

La adición de 1.1 equivalentes de 4,4'-di-*tert*-butil-2,2'-bipiridina ( $\text{bipy-}^t\text{Bu}_2$ ) a una disolución del compuesto  $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  en diclorometano provoca un cambio de color instantáneo de naranja a rojo intenso. La reacción que tiene lugar es la sustitución de los dos ligandos MeCN por el ligando bipyridina, el cual se coordina como ligando bidentado quelato, formándose un anillo de cinco miembros (Esquema 6). El compuesto **1** se obtiene con un alto rendimiento (84%), como único producto de reacción y sus datos espectroscópicos en disolución son análogos a los del complejo con un ligando  $\eta^3$ -alilo en lugar de  $\eta^3$ -metalilo,  $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)]$ .<sup>25</sup>



Esquema 6. Síntesis del compuesto **1**

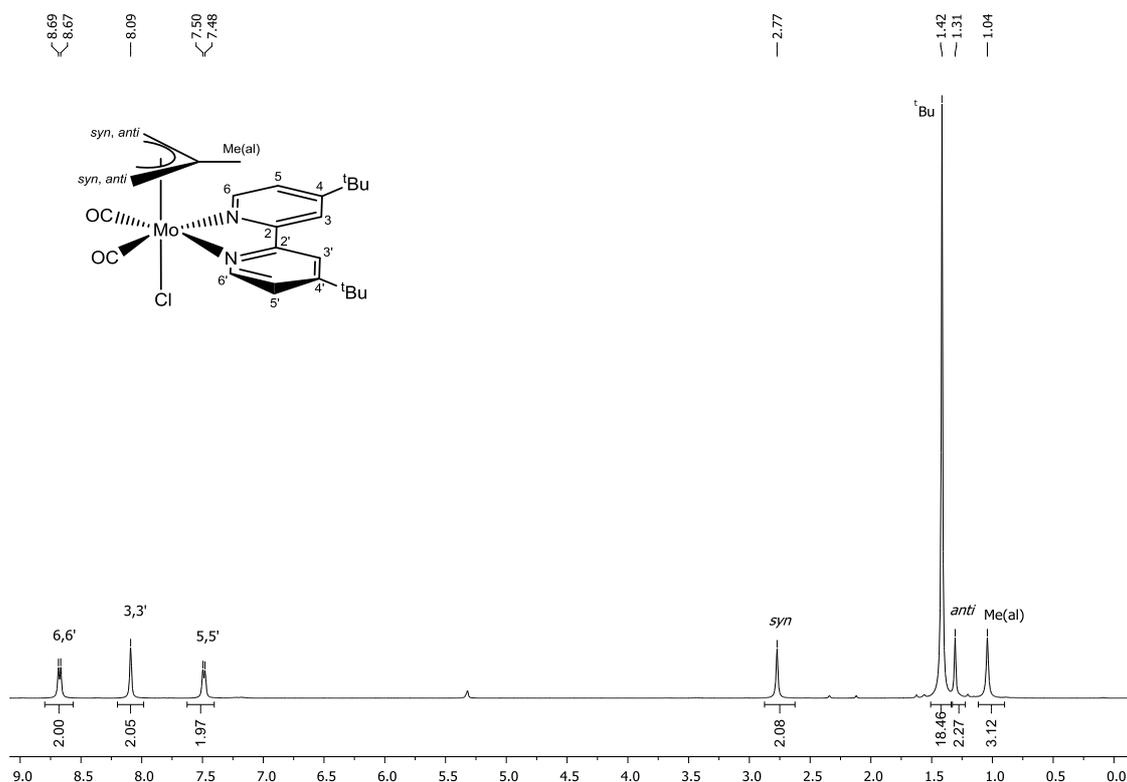
El espectro IR en disolución de **1** muestra, en la zona correspondiente a las tensiones  $\nu_{\text{CO}}$ , dos bandas intensas típicas de un fragmento *cis*- $\{\text{Mo}^{\text{II}}(\text{CO})_2\}$  (a 1947 y 1862  $\text{cm}^{-1}$ ).

El espectro  $^1\text{H-RMN}$  de **1** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  presenta tres señales debidas a los hidrógenos aromáticos del ligando  $\text{bipy-}^t\text{Bu}_2$ , uno para cada uno de los grupos C-H de las posiciones 6,6', 3,3' y 5,5' (a 8.68, 8.09 y 7.49 ppm respectivamente). En la zona alifática se observa una señal para los dos hidrógenos *syn* del metalilo (a 2.77 ppm), una señal que integra por 18 hidrógenos y que corresponde a los grupos  $\text{CH}_3$  de los dos

<sup>25</sup> C. W. Rodrigues, C. Limberg, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2004**, 2734.

*tert*-butilos (a 1.42 ppm), una señal para los dos hidrógenos *anti* del metalilo (a 1.31 ppm) y finalmente una señal que asignamos al grupo CH<sub>3</sub> del metalilo (a 1.04 ppm). Este espectro muestra, por tanto, la existencia de un plano de simetría en la molécula que hace equivalentes los dos anillos de la bipy y los dos grupos CH<sub>2</sub> del ligando metalilo, que es por tanto un ligando  $\eta^3$ -metalilo estático y simétrico.

En la Figura 2 se muestra el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **1** en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

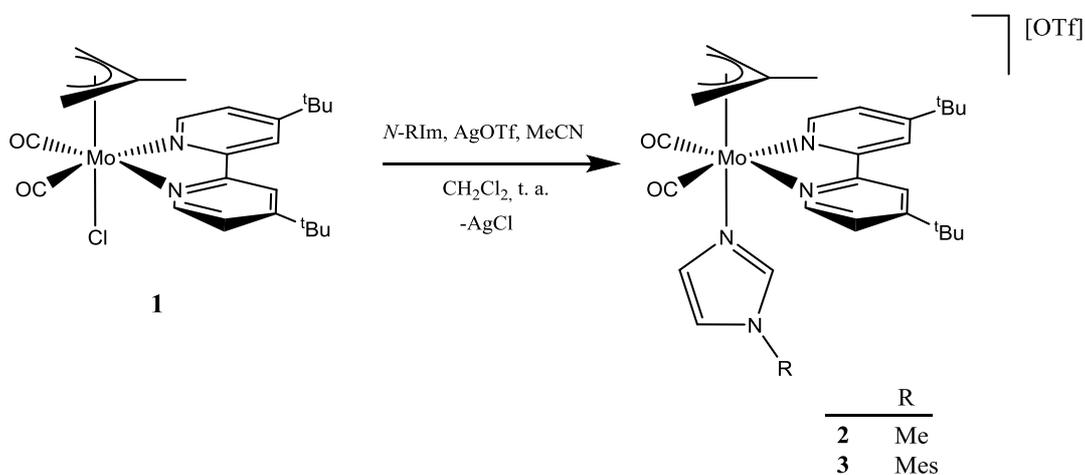


**Figura 2.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto **1** en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

El espectro de <sup>13</sup>C-RMN de **1** refleja también la existencia del plano de simetría mencionado, pudiendo apreciarse, por ejemplo, una única señal para los dos ligandos carbonilo, cinco señales correspondientes a una bipy simétrica o sólo una señal para los dos carbonos terminales del ligando metalilo.

## 2. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(\text{N-RIm})][\text{OTf}]$ ( $\text{R} = \text{Me}$ , **2**; $\text{Mes}$ , **3**)

A una disolución de  $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)]$  (**1**) en diclorometano se adiciona  $\text{AgOTf}$ , el imidazol correspondiente (*N*-metilimidazol, *N*-MeIm, **2**; *N*-mesitilimidazol, *N*-MesIm **3**) y unas 5 ó 6 gotas de MeCN. La reacción se agita durante 2 horas protegida de la luz, formándose los compuestos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(\text{N-MeIm})][\text{OTf}]$  (**2**) y  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(\text{N-MesIm})][\text{OTf}]$  (**3**). La formación de los productos **2** y **3** implica la sustitución del cloruro por el imidazol, formándose un complejo metálico catiónico que tiene triflato como contraión. Esta reacción se lleva a cabo en presencia de acetonitrilo para favorecer la disolución del triflato de plata en el medio de reacción, precipitando cloruro de plata. Los compuestos **2** y **3** se obtienen en buen rendimiento (76 y 84% respectivamente) y como únicos productos organometálicos de reacción.



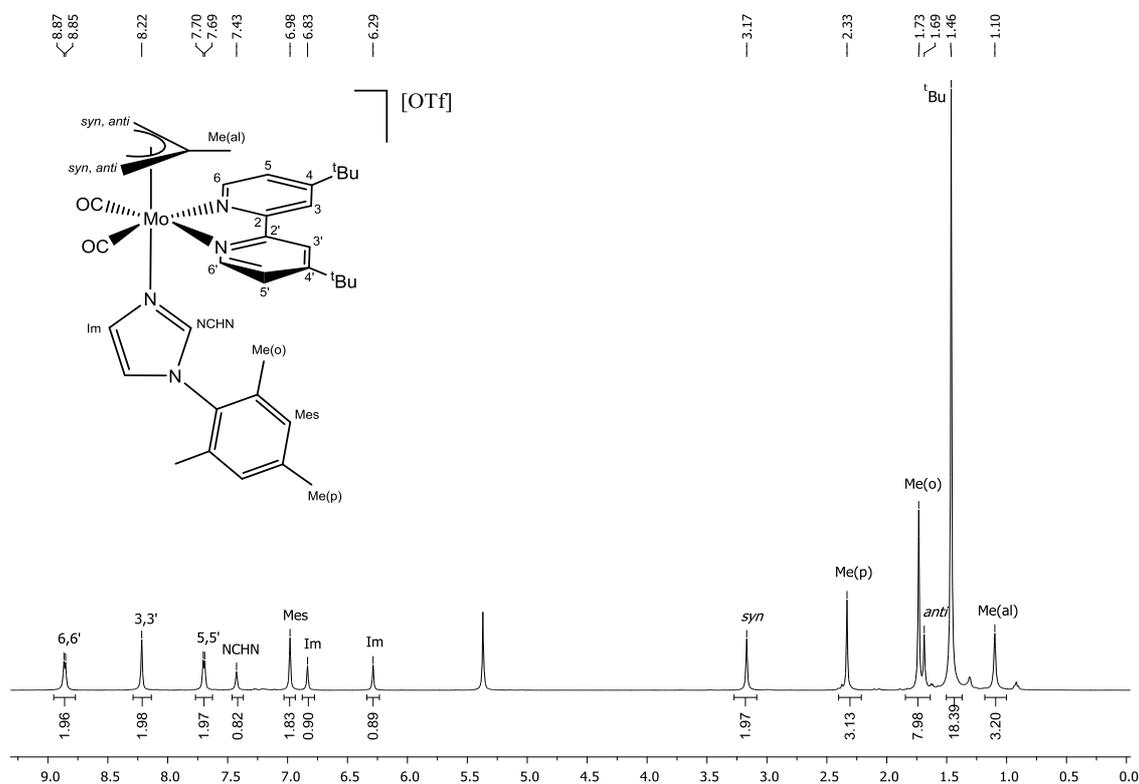
**Esquema 7.** Síntesis de los compuestos **2** y **3**

El espectro IR en la zona  $\nu_{\text{CO}}$  de los compuestos **2** y **3** muestra dos bandas (a 1950 y 1866  $\text{cm}^{-1}$  para **2**; a 1953 y 1870  $\text{cm}^{-1}$  para **3**), correspondientes al fragmento *cis*-dicarbonílico. Cabe destacar que la diferencia de frecuencia entre estas bandas y las

del complejo precursor **1** 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  $\nu_{\text{CO}}$ . La razón es que al disminuir la densidad electrónica del centro metálico hay una menor retrodonación del mismo al orbital antienlazante  $\pi^*$  del CO, que se traduce en una mayor fortaleza del enlace C-O y una mayor frecuencia de su banda de tensión. Sin embargo, en este caso, los imidazoles son más dadores que el ligando cloruro, 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 tan marcado.

Los espectros  $^1\text{H}$ -RMN de **2** y **3** son análogos a los del precursor **1** en lo referente a las señales de la bipy- $^t\text{Bu}_2$  y el metalilo, que muestran la existencia de un plano de simetría en la molécula. No obstante, para **2** y **3** también se observan las señales correspondientes a la incorporación de un ligando *N*-MeIm (en **2**) o *N*-MesIm (en **3**) por cada fragmento  $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$ . Así, por ejemplo, para **2** se observan 3 señales a 7.41, 6.85 y 6.15 ppm que corresponden a los tres grupos CH del anillo de imidazol, y un singulete a 3.61 ppm que integra para tres hidrógenos y que asignamos, por tanto, al grupo metilo del *N*-MeIm. En el espectro de **3**, se observan las señales correspondientes al sustituyente mesitilo, es decir, un singulete a 6.98 ppm que integra por dos hidrógenos correspondiente a los dos grupos CH y dos singuletes a 2.33 y 1.73 ppm que integran por 3 y 6 hidrógenos, y que asignamos a los grupos metilo en *para* y *orto* respectivamente.

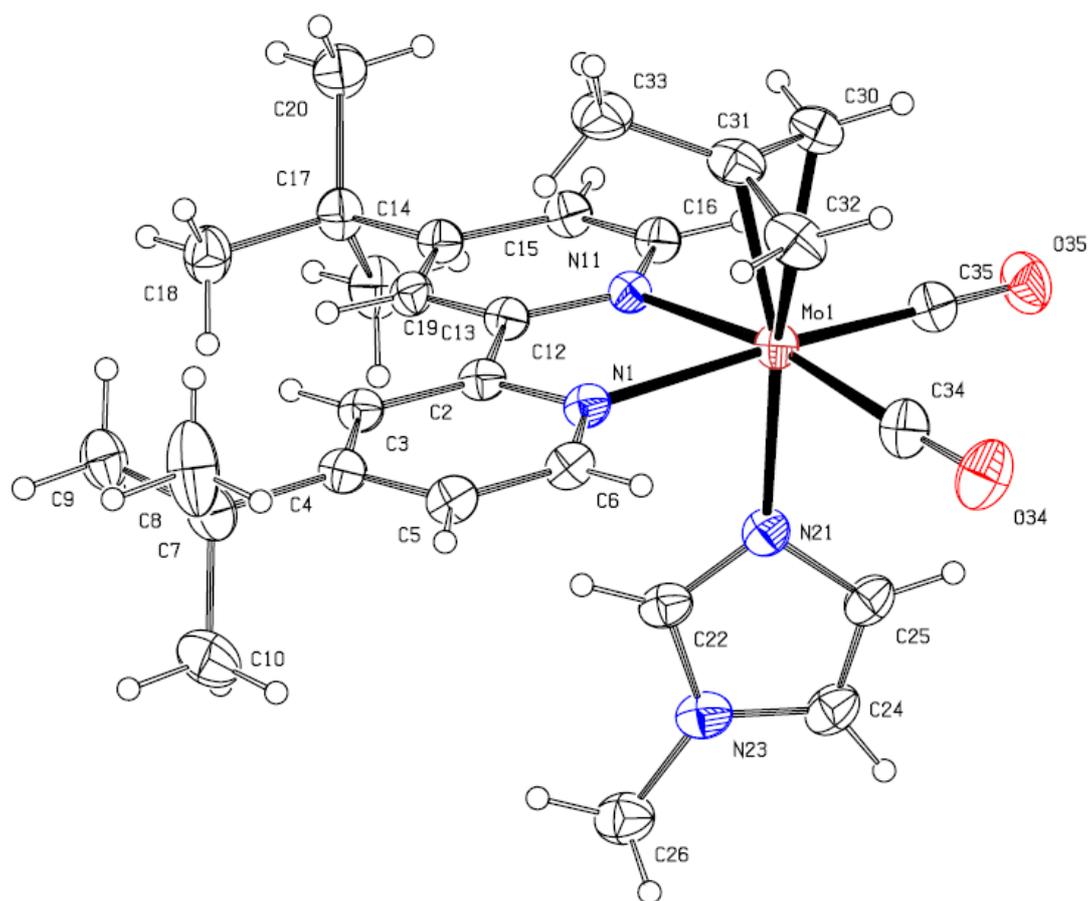
En la Figura 3 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **3**.



**Figura 3.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **3** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de **2** y **3** son análogos al del precursor **1**, salvo que en éstos se observan ahora las señales correspondientes a los ligandos *N*-MeIm y *N*-MesIm respectivamente.

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del compuesto **2** en diclorometano a temperatura ambiente dio lugar a la formación de cristales de color rojo, uno de los cuales fue empleado para la determinación estructural en estado sólido de este compuesto mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 4 se muestra una representación gráfica de la estructura del catión presente en **2** y en la Tabla 1 se recogen distancias y ángulos de enlace seleccionados.



**Figura 4.** Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **2**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-N(21)	2.229(4)	N(21)-C(22)	1.332(7)
Mo(1)-C(34)	1.967(6)	C(22)-N(23)	1.361(6)
Mo(1)-C(35)	1.955(5)	N(23)-C(24)	1.359(7)
Mo(1)-N(1)	2.244(4)	C(24)-C(25)	1.315(7)
Mo(1)-N(11)	2.231(3)	N(21)-C(25)	1.388(6)

Ángulos de enlace (°)			
O(34)-C(34)-Mo(1)	176.1(5)	C(34)-Mo(1)-N(21)	84.94(19)
O(35)-C(35)-Mo(1)	179.0(4)	C(35)-Mo(1)-N(21)	89.83(17)
N(21)-Mo(1)-N(1)	82.68(13)	C(22)-N(21)-C(25)	104.7(4)
N(21)-Mo(1)-N(11)	82.91(13)		

**Tabla 1.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **2**

Como puede observarse en la Figura 4, el átomo de molibdeno presenta una geometría pseudooctaédrica, si se considera, como se ha hecho tradicionalmente para los compuestos  $[\text{MoX}(\eta^3\text{-alilo})(\text{CO})_2\text{L}_2]$ ,<sup>26</sup> que el ligando  $\eta^3$ -metalilo ocupa una única posición de coordinación. Teniendo esto en cuenta, el ligando bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> coordinado como quelato y los dos ligandos carbonilo definen el plano ecuatorial de la molécula, a ambos lados del cual, y en posiciones mutuamente *trans*, se disponen el ligando  $\eta^3$ -metalilo y el *N*-mesitilimidazol. La orientación del ligando  $\eta^3$ -metalilo es con su cara abierta dirigida hacia la bisectriz de los ligandos carbonilo, como ocurre habitualmente en este tipo de compuestos.<sup>27</sup> La distancia Mo1-N21 de 2.229(4) Å es análoga a la encontrada en otros complejos con el fragmento  $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$  y ligandos *N*-alquilimidazol.<sup>22,24</sup>

### 3. Reactividad del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(\text{N-MeIm})][\text{OTf}]$ (**2**)

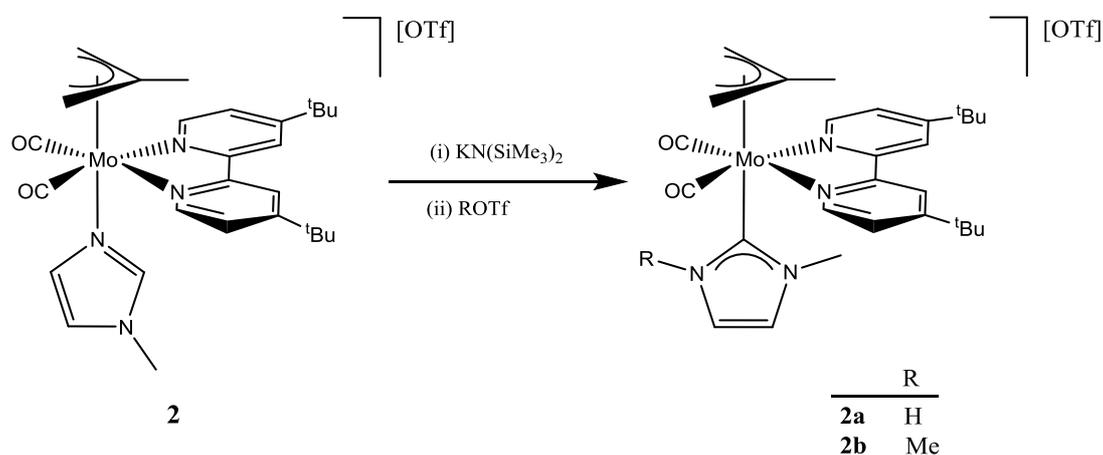
**frente a una base fuerte y posteriormente frente a un electrófilo. Síntesis de 2a y 2b**

A una disolución del compuesto  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(\text{N-MeIm})][\text{OTf}]$  (**2**) en THF se adiciona a baja temperatura (-78 °C), un pequeño exceso de la base KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El color de la disolución, inicialmente naranja, cambia a marrón de manera instantánea. Tras la adición de base se observan las bandas correspondientes a **2** (a 1946 y 1866 cm<sup>-1</sup>), así como la aparición de dos nuevas bandas (a 1923 y 1836 cm<sup>-1</sup>). Esta disminución en la frecuencia de las bandas concuerda con la formación de un complejo neutro a partir de uno catiónico. Según la disolución va alcanzando temperatura ambiente, el color de la misma se va oscureciendo, y la intensidad de las bandas del complejo neutro aumenta al tiempo que disminuye la intensidad de las del

<sup>26</sup> (a) B. J. Bridson, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 125, 225. (b) B. J. Bridson, A. A. Woolf, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 291.

<sup>27</sup> M. D. Curtis, O. Einsenstein, *Organometallics* **1984**, 3, 887.

precursor. Finalmente sólo se observan las bandas correspondientes al producto neutro. 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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dio lugar a la variación de las bandas  $\nu_{\text{CO}}$  hacia frecuencias más altas en el espectro de IR, como es de esperar al reaccionar con un sustrato electrófilo. Se produce así la formación del compuesto **2a** (Esquema 8) cuyo IR muestra dos bandas  $\nu_{\text{CO}}$  a 1948 y 1861  $\text{cm}^{-1}$ .



Esquema 8. Reactividad del compuesto **2**

El espectro  $^1\text{H}$ -RMN del nuevo compuesto **2a** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Figura 5) muestra las señales típicas de un ligando bipyridina y un ligando  $\eta^3$ -metalilo simétricos, y, muy significativamente, sólo se observan 2 singuletes a 7.00 y 6.74 ppm que corresponden a dos grupos CH del anillo de 5 miembros, así como un singlete ancho y de baja intensidad a 10.19 ppm característico de un grupo NH. Ello permite proponer que la base desprotona el grupo CH central del ligando *N*-MeIm, originando un ligando 2-imidazolilo cuyo modo de coordinación pasa de N- a C- coordinado. La posterior

adición del 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 8.

El espectro  $^{13}\text{C}$ -RMN de **2a** muestra sólo una señal para los dos ligandos carbonilo (a 226.3 ppm), o para los dos carbonos terminales del ligando  $\eta^3$ -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 singlete de baja intensidad, cuyo desplazamiento químico (185.2 ppm) es similar al encontrado en la bibliografía para compuestos de Mo(II) con ligandos NHC.<sup>22,28</sup>

En la Figura 5 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **2a** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

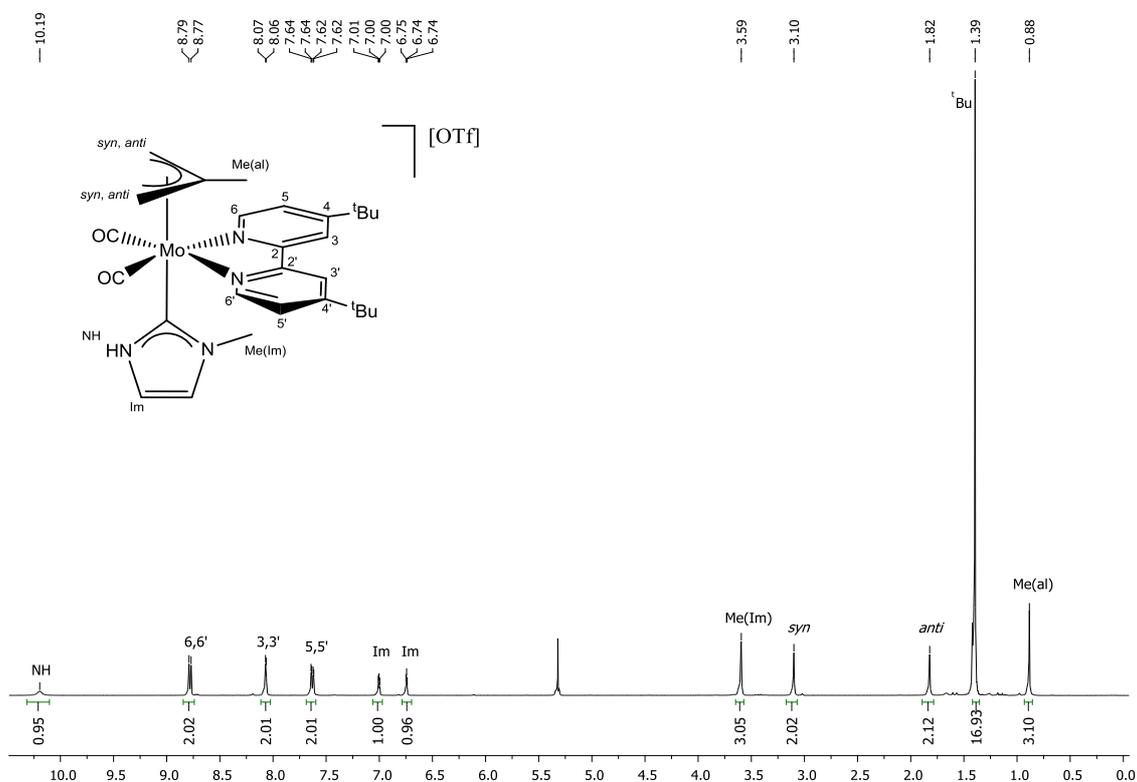
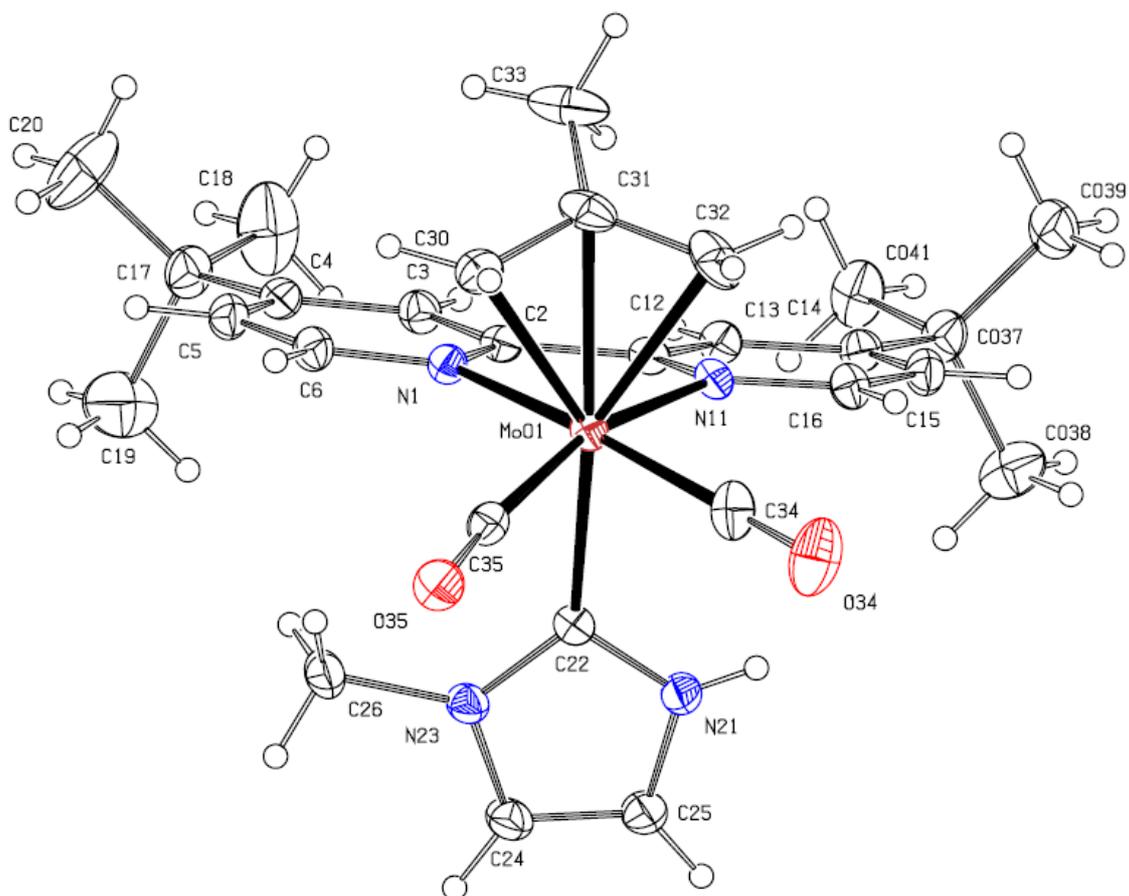


Figura 5. Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **2a** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

<sup>28</sup> V. V. K. M. Kandepi, A. P. Costa, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2009**, *28*, 4544 y referencias allí citadas.

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, a partir de los cuales pudo determinarse la estructura en estado sólido de este compuesto mediante difracción de rayos X de monocristal. En la Figura 6 se muestra una representación gráfica de la estructura del catión presente en **2a**, y en la Tabla 2 se recogen distancias y ángulos de enlace seleccionados.



**Figura 6.** 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(34)	1.967(5)	N(23)-C(24)	1.383(5)
Mo(1)-C(35)	1.957(4)	C(25)-C(24)	1.338(6)
Mo(1)-N(1)	2.246(3)	N(21)-C(25)	1.376(5)
Mo(1)-N(11)	2.232(3)	N(21)-C(22)	1.345(5)

Ángulos de enlace (°)			
O(34)-C(34)-Mo(1)	179.0(4)	C(34)-Mo(1)-C(22)	88.19(17)
O(35)-C(35)-Mo(1)	173.8(3)	C(35)-Mo(1)-C(22)	84.44(15)
C(22)-Mo(1)-N(1)	82.19(12)	N(21)-C(22)-N(23)	103.8(3)
C(22)-Mo(1)-N(11)	81.29(12)		

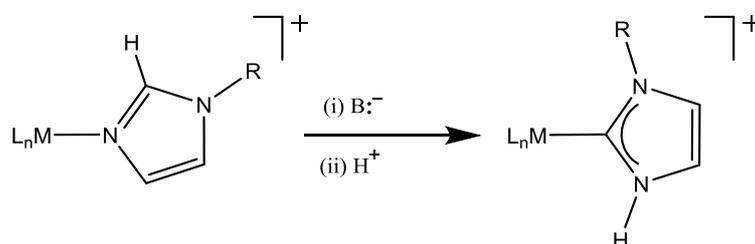
**Tabla 2.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **2a**

En la Figura 6 se muestra que 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;<sup>22,28</sup> 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 (Esquema 9).<sup>29</sup> El interés de los NH-NHCs radica

<sup>29</sup> Esta metodología se ha empleado en contadas ocasiones para obtener complejos NH-NHC, ver refs. 17, 23 y M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495.

principalmente en su posible funcionalización posterior o en el empleo del grupo NH en procesos de reconocimiento molecular.<sup>30</sup>



**Esquema 9.** Tautomerización de imidazol a NHC mediada por un complejo metálico y la acción consecutiva de una base y un ácido

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, obteniéndose el nuevo compuesto **2b** (Esquema 8). La reacción de metilación y formación de un complejo catiónico se observa claramente mediante espectroscopia IR, ya que se produce un aumento de la frecuencia de las bandas  $\nu_{CO}$  (hasta 1945 y 1862  $\text{cm}^{-1}$ ).

En el espectro  $^1\text{H-RMN}$  del compuesto **2b** 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 correspondiente a los dos grupos metilo del imidazol, que integra por seis hidrógenos (a 3.42 ppm), lo que demuestra inequívocamente la formación de un ligando NHC simétrico con grupos metilo en ambos átomos de nitrógeno. En el espectro  $^{13}\text{C-RMN}$  se observa la señal correspondiente al carbono carbénico Mo-C a 186.8 ppm.

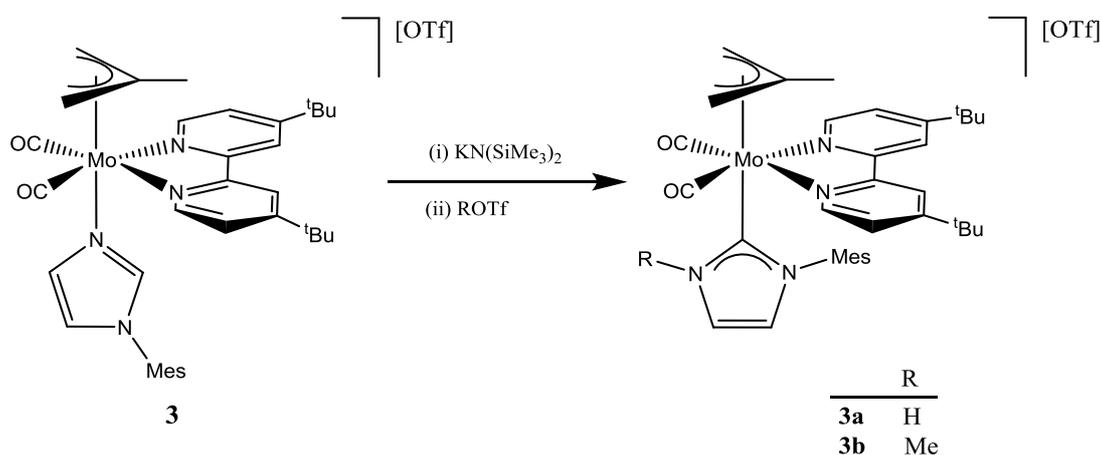
<sup>30</sup> M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 226.

#### 4. Reactividad del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(N\text{-MesIm})][\text{OTf}]$ (**3**)

##### frente a una base fuerte y posteriormente frente a un electrófilo. Síntesis de **3a** y **3b**

De manera análoga a lo descrito en la Sección anterior para el compuesto **2**, se adiciona a baja temperatura un pequeño exceso de  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  a una disolución de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(N\text{-MesIm})][\text{OTf}]$  (**3**) en THF. Tras dejar que la disolución alcance temperatura ambiente, el color de la misma va oscureciéndose de naranja a marrón y tras 15 minutos se observan únicamente dos bandas en la zona  $\nu_{\text{CO}}$  a menor frecuencia que para el precursor (1929 y 1848  $\text{cm}^{-1}$ ), indicando la formación de un complejo neutro.

Tras la evaporación del disolvente y la adición *in situ* de un pequeño exceso de ácido tríflico o triflato de metilo, el espectro de IR muestra 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  $\text{cm}^{-1}$  para **3a**, y hasta 1944 y 1864  $\text{cm}^{-1}$  para **3b**), debido a la formación de complejos catiónicos (Esquema 10).

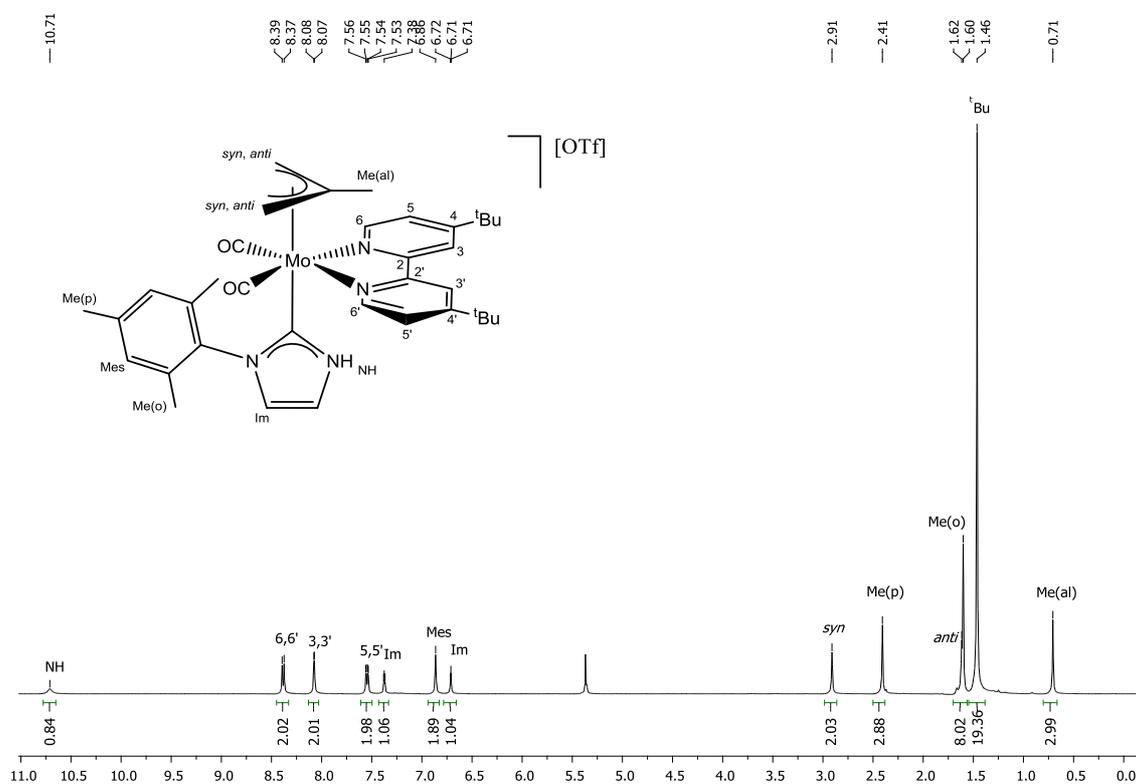


Esquema 10. Reactividad del compuesto **3**

Los datos de RMN en disolución ( $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, COSY y HSQC) indican que la reactividad del compuesto **3** con un ligando *N*-MesIm es análoga a la encontrada

para el complejo con *N*-MeIm (**2**), formándose los correspondientes carbenos NHC (Esquema 10).<sup>31</sup> Así, en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN se observan sólo dos señales para los dos grupos CH del heterociclo de 5 miembros (ambos carbenos son asimétricos en este caso), y para el compuesto **3a** se confirma la formación del grupo NH al observarse, además, una señal ancha a 10.71 ppm.

En la Figura 7 se muestra, a modo de ejemplo, el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto **3a** en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



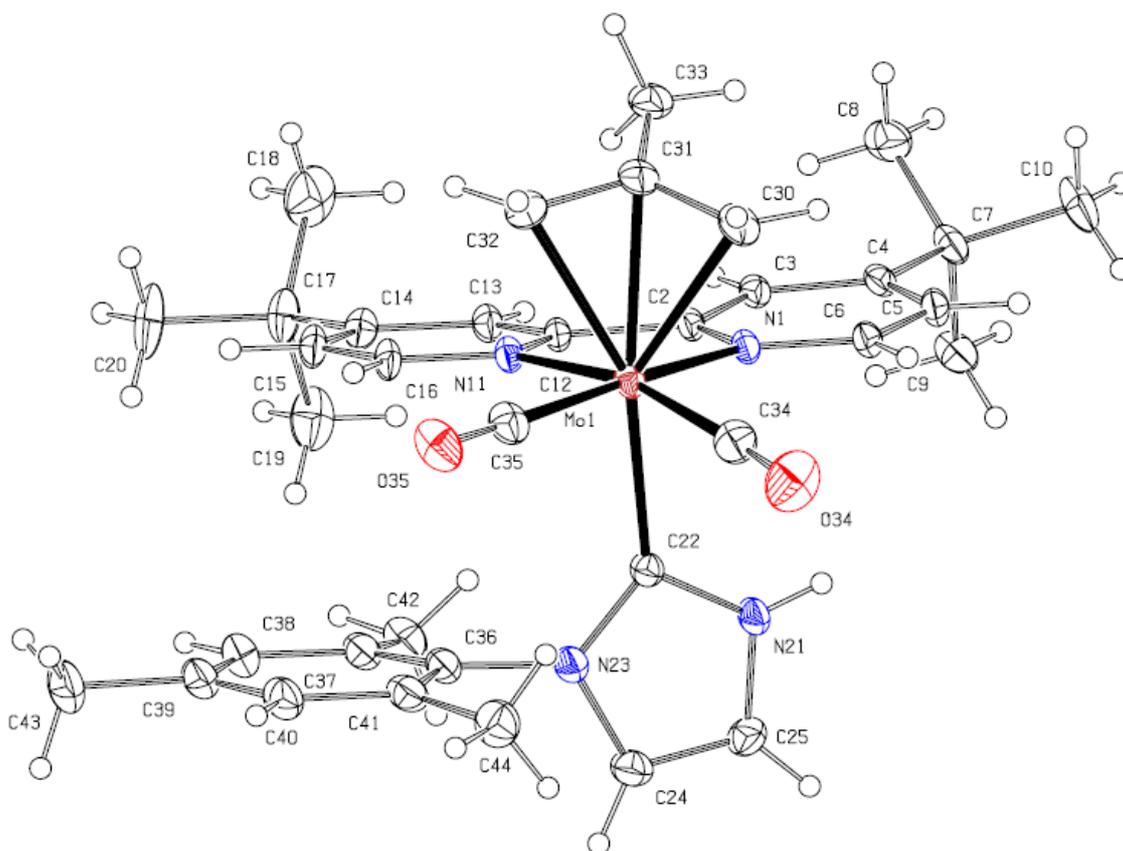
**Figura 7.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto **3a** en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

En los espectros de <sup>13</sup>C-RMN de los nuevos compuestos **3a** y **3b** se observa claramente una señal característica correspondiente al átomo de carbono carbénico (a

<sup>31</sup> Previamente se ha encontrado que la naturaleza del sustituyente del imidazol puede determinar el producto de la reacción: M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, A. Menéndez-Velázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530.

186.1 ppm para **3a**, y a 186.6 ppm para **3b**) lo que confirma la formación de un ligando NHC en ambos casos.

La estructura en estado sólido del compuesto **3a** se determinó mediante difracción de rayos X de monocristal, mostrándose en la Figura 8 una representación gráfica del catión. En la Tabla 3 se recogen los parámetros estructurales (distancias y ángulos de enlace) más significativos de la misma.



**Figura 8.** 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)	81.18(19)
O(35)-C(35)-Mo(1)	178.1(4)	C(35)-Mo(1)-C(22)	92.89(18)
C(22)-Mo(1)-N(1)	81.35(14)	N(21)-C(22)-N(23)	103.3(4)
C(22)-Mo(1)-N(11)	85.43(14)		

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

En la Figura 8 se puede apreciar que el complejo catiónico de **3a** es isoestructural con el encontrado en el compuesto **2a** (pág. 21), siendo las distancias y ángulos de enlace muy similares en ambos. De hecho, la distancia Mo-C<sub>carbénico</sub> 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 [Mo( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy)(*N*-RIm)]<sup>+</sup> frente a bases fuertes, pues, como ya hemos comentado en la Introducción, la desprotonación de los complejos análogos con 2,2'-bipyridina daba lugar igualmente a los complejos 2-imidazolilo, que por reacción con electrófilos originaban los correspondientes complejos NHC.<sup>22</sup>

Recientemente se ha estudiado el efecto de algunos sustituyentes en posiciones 4,4' de un ligando bipy sobre la reactividad de complejos alquilo de Rh(III), encontrando que la naturaleza de los sustituyentes afecta notablemente a las características electrónicas del complejo, y por tanto, a su reactividad.<sup>32</sup> En nuestro caso, los grupos <sup>t</sup>Bu, dadores de densidad electrónica, hacen que el ataque nucleófilo por parte del imidazol desprotonado sobre la diimina no esté favorecido; sin embargo, no hacen al centro metálico lo suficientemente rico para evitar la formación del imidazolilo, precursor del carbeno NHC.

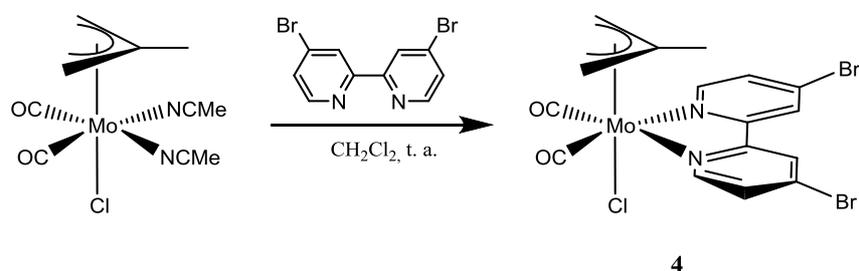
<sup>32</sup> D. R. Palhs, J. T. Groves, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, *Organometallics* **2014**, *33*, 1936.

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.

## 5. Síntesis del compuesto $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)]$ (**4**)

La síntesis de **4** es análoga a la descrita en el primer epígrafe de esta Sección para **1**, mediante la adición de un pequeño exceso de 4,4'-dibromo-2,2'-bipiridina (bipy-Br<sub>2</sub>) 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, observándose un cambio de color instantáneo en la disolución de naranja a violeta intenso.

El compuesto **4** se obtiene en buen rendimiento (92%) y como único producto de reacción.

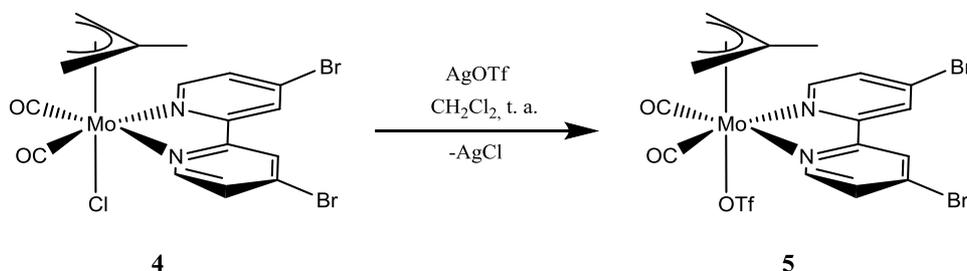


Esquema 11. Síntesis del compuesto **4**

El espectro IR es coherente con la formación de **4**, observándose dos bandas intensas correspondientes a un fragmento *cis*-{Mo(CO)<sub>2</sub>} (a 1953 y 1871 cm<sup>-1</sup>). Los espectros de RMN del compuesto **4** son análogos a los encontrados para el compuesto **1**, salvo por la ausencia de las señales debidas a los *tert*-butilos.

## 6. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)]$ (**5**)

A una disolución del complejo  $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)]$  (**4**) en diclorometano se adiciona un pequeño exceso de  $\text{AgOTf}$ , y la reacción se mantiene con agitación y protegida de la luz durante 1 hora, teniendo lugar la formación de  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)]$  (**5**). En esta reacción, el ligando triflato desplaza al ligando cloruro de la esfera de coordinación del centro metálico. La fuerza impulsora de la reacción es la precipitación de cloruro de plata, que se obtiene como subproducto en el medio de reacción (Esquema 12).



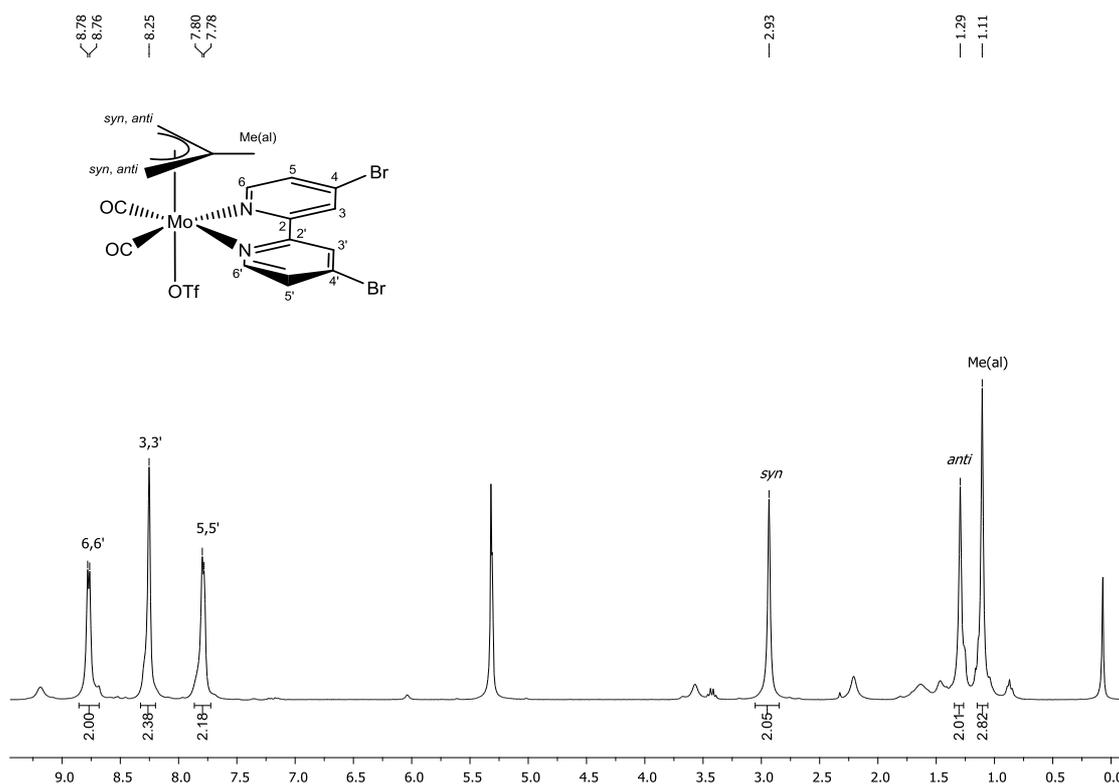
Esquema 12. Síntesis del compuesto **5**

El compuesto **5** se obtiene en buen rendimiento (86%) y como único producto organometálico de la reacción. Su espectro IR muestra dos bandas  $\nu_{\text{CO}}$  intensas (a 1963 y 1884  $\text{cm}^{-1}$ ), a frecuencia mayor que las del compuesto de partida **4**, debido a la sustitución del ligando cloruro por el ligando triflato, menos dador, por lo que la densidad electrónica del complejo disminuye. Como consecuencia el enlace C-O tiene mayor fortaleza y la frecuencia de las bandas  $\nu_{\text{CO}}$  aumenta.

Los espectros de RMN de **5** son análogos a los encontrados para el precursor **4**, ya que el carbono del ligando triflato ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) frecuentemente no se aprecia en los espectros de  $^{13}\text{C}$ . Esto se debe a que se trata de un carbono cuaternario con un tiempo de relajación elevado, y además se acopla con los tres átomos de flúor a los que se

encuentra enlazado obteniéndose un cuadruplete, de forma que la intensidad de la señal se reduce considerablemente y puede llegar a no distinguirse del ruido, como ocurre en este caso.

En la Figura 9 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **5**.

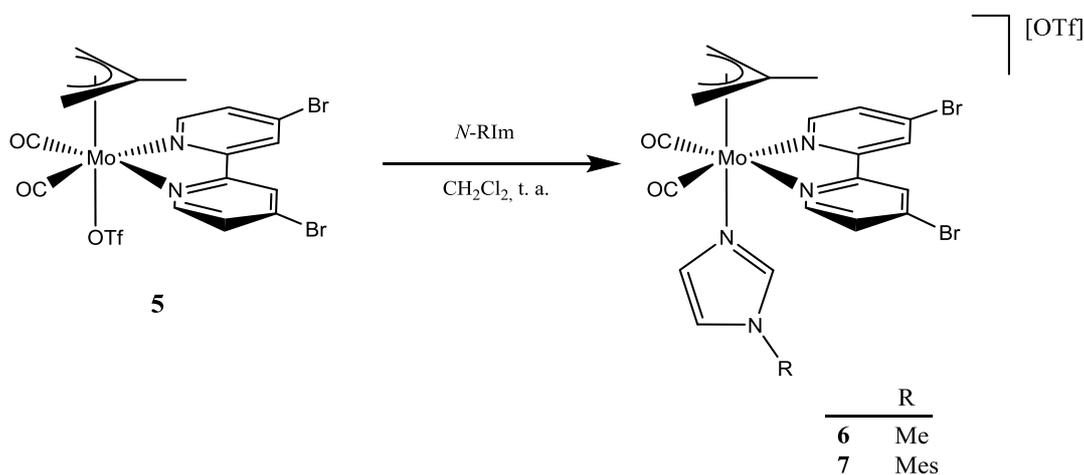


**Figura 9.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **5** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

## 7. Síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)(\text{N-RIm})][\text{OTf}]$ ( $\text{R} = \text{Me}$ , **6**; $\text{Mes}$ , **7**)

A una disolución del compuesto  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)]$  (**5**) en diclorometano se añade un ligero exceso del imidazol correspondiente ( $\text{N-MeIm}$ , **6**;  $\text{N-MesIm}$  **7**). Tras dejar la reacción con agitación a temperatura ambiente durante unas 8 horas se forman los compuestos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)(\text{N-MeIm})][\text{OTf}]$  (**6**) y

$[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)(N\text{-MesIm})][\text{OTf}]$  (**7**) respectivamente. La reacción que tiene lugar es la sustitución del triflato por el imidazol en la esfera de coordinación del metal, formándose un complejo catiónico con un ligando *N*-RIm coordinado y triflato como contraión (Esquema 13).



**Esquema 13.** Síntesis de los compuestos **6** y **7**

Los compuestos **6** y **7** se obtienen en buen rendimiento (90 y 74% respectivamente) y como únicos productos de reacción.

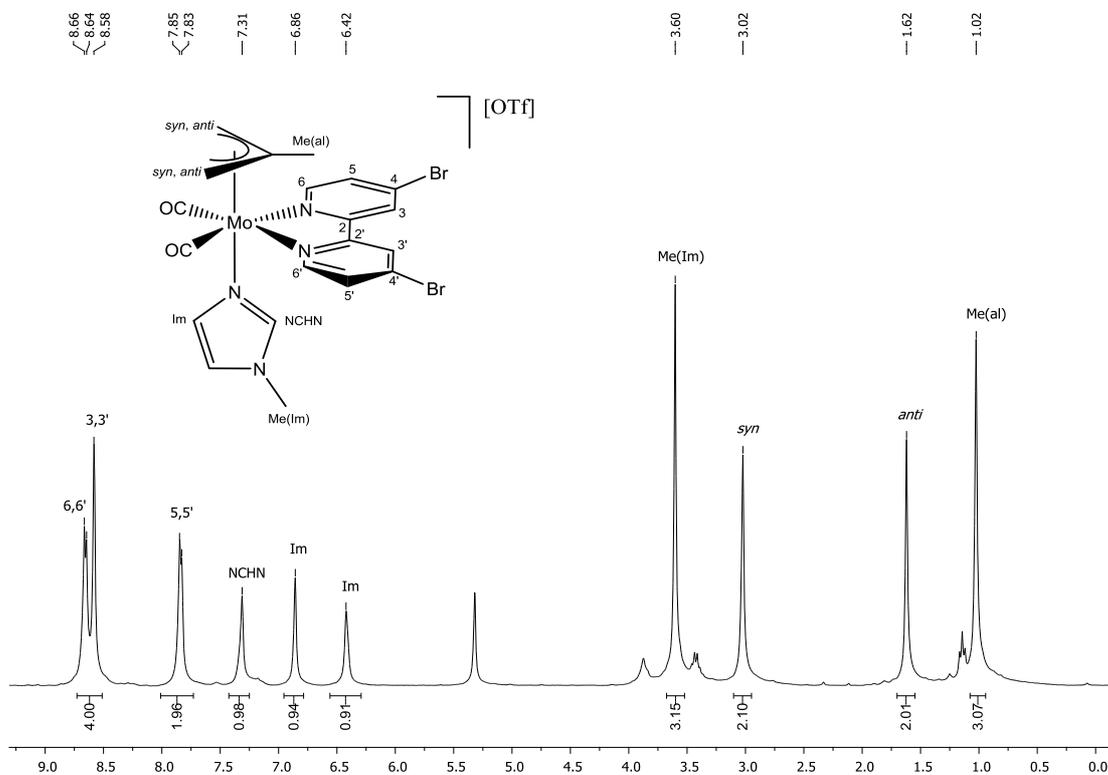
La síntesis de los compuestos **2** y **3**, con el ligando  $\text{bipy-}^t\text{Bu}_2$ , se ha realizado en un solo paso (Esquema 7), de forma que el imidazol desplaza al cloruro de la esfera de coordinación del molibdeno, formándose un complejo catiónico con triflato como contraión. Sin embargo, hemos encontrado que siguiendo esta estrategia sintética en el caso de los compuestos análogos **6** y **7** con  $\text{bipy-Br}_2$ , éstos no se obtienen como únicos productos organometálicos de la reacción, sino que en los espectros de RMN se observa la formación de mezclas del complejo intermedio **5** que contiene el triflato coordinado, además de producto de partida y de los productos finales de reacción **6** ó **7**. Esto se puede deber a que con el ligando  $\text{bipy-Br}_2$  el centro metálico es más deficiente electrónicamente y la sustitución del ligando aniónico triflato es, por tanto, más difícil

(este hecho se ve reflejado en la frecuencia de las bandas  $\nu_{\text{CO}}$ ; así mientras el IR de **1** es 1947, 1862  $\text{cm}^{-1}$ , el IR de **4** corresponde a un complejo considerablemente más electrofílico 1953, 1871  $\text{cm}^{-1}$ ).

En los espectros IR de los compuestos **6** y **7** se observan dos bandas en la zona  $\nu_{\text{CO}}$  a frecuencias casi idénticas para ambos compuestos (1955 y 1873  $\text{cm}^{-1}$  para **6**; 1956 y 1874  $\text{cm}^{-1}$  para **7**). A su vez, estas bandas aparecen a menor frecuencia que las del complejo precursor (1963 y 1884  $\text{cm}^{-1}$  para **5**). Como hemos comentado anteriormente, la transformación de un complejo neutro en uno catiónico provoca, por lo general, un aumento en la frecuencia de las bandas de vibración  $\nu_{\text{CO}}$ . Sin embargo, en este caso se observa el efecto contrario. Esto es debido 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.

Los espectros de RMN de los compuestos **6** y **7** son análogos a los de los compuestos **2** y **3** respectivamente, observándose la existencia de un plano de simetría que hace equivalentes las dos mitades de la molécula.

En la Figura 10 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **6** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  a modo de ejemplo.



**Figura 10.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **6** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

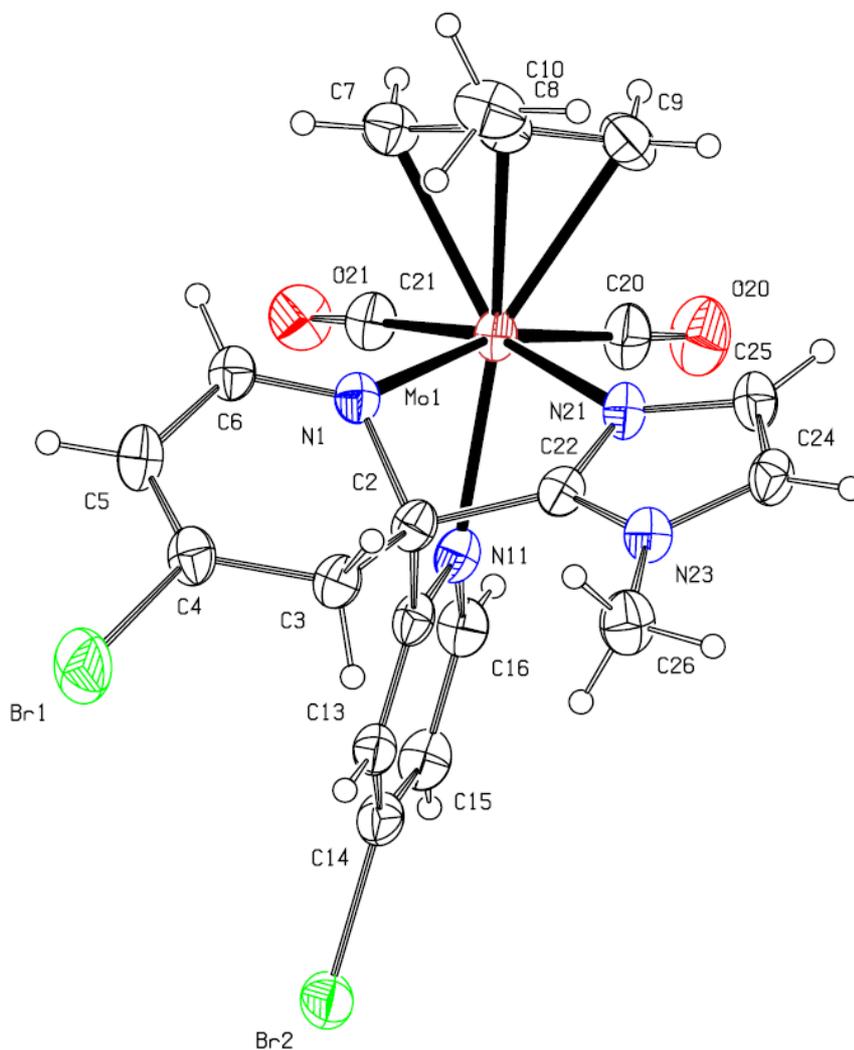
## 8. Reactividad del compuesto $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)(\text{N-MeIm})][\text{OTf}]$ (**6**) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf. Síntesis de **6.1** y **6.2**

A una disolución del compuesto  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)(\text{N-MeIm})][\text{OTf}]$  (**6**) 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 marrón de la disolución se aclara considerablemente. El seguimiento de la reacción por espectroscopia infrarroja en la zona  $\nu_{\text{CO}}$  indica que la reacción es prácticamente instantánea, y muestra dos bandas en la zona de los carbonilos a frecuencias menores ( $1937, 1849\text{ cm}^{-1}$ ) que las del complejo

de partida (1952, 1872  $\text{cm}^{-1}$ ). Estos resultados concuerdan con la formación de un complejo neutro.

Debido a la baja estabilidad de este complejo neutro no fue posible su aislamiento y caracterización, por lo que decidimos hacerlo reaccionar *in situ* con un electrófilo para obtener un producto más estable. Tras la evaporación del disolvente, la adición de un ligero exceso de ácido triflico en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  provocó el aumento de la frecuencia de las bandas  $\nu_{\text{CO}}$  (hasta 1952 y 1868  $\text{cm}^{-1}$ ), reflejando la formación de un complejo catiónico.

La difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada 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 la determinación estructural en estado sólido mediante difracción de rayos X de monocristal. Los resultados indicaron que **6.1** 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 11, y en la Tabla 4 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.



**Figura 11.** Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **6.1**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(21)	1.954(10)	C(2)-C(3)	1.531(12)
Mo(1)-C(20)	1.961(11)	C(3)-C(4)	1.471(12)
Mo(1)-N(21)	2.218(7)	C(4)-C(5)	1.312(14)
Mo(1)-N(11)	2.239(7)	C(5)-C(6)	1.456(13)
Mo(1)-N(1)	2.260(7)	N(1)-C(6)	1.282(10)
N(1)-C(2)	1.502(11)	N(11)-C(12)	1.357(12)
C(2)-C(22)	1.526(12)	C(13)-C(12)	1.362(12)
C(2)-C(12)	1.542(12)		

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)

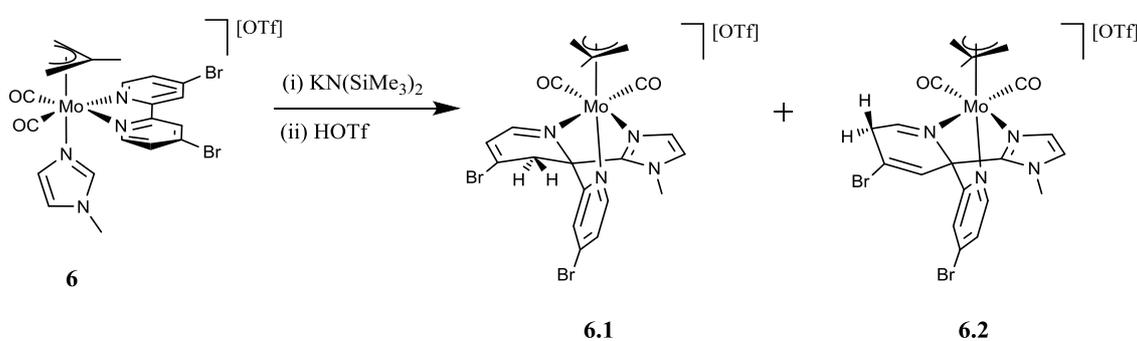
**Tabla 4.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **6.1**

Como puede observarse en la Figura 11, 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 nucleófilamente al metal (obteniéndose el correspondiente 2-imidazolilo como hemos visto que ocurría con los derivados con <sup>t</sup>Bu), sino sobre el carbono C2 de uno de los anillos de la bipy. Como resultado, dicho anillo queda desaromatizado, perdiendo la planicidad. Posteriormente, tras la adición de ácido triflico se produce la protonación del carbono C3, obteniéndose el complejo catiónico con triflato como contraión.

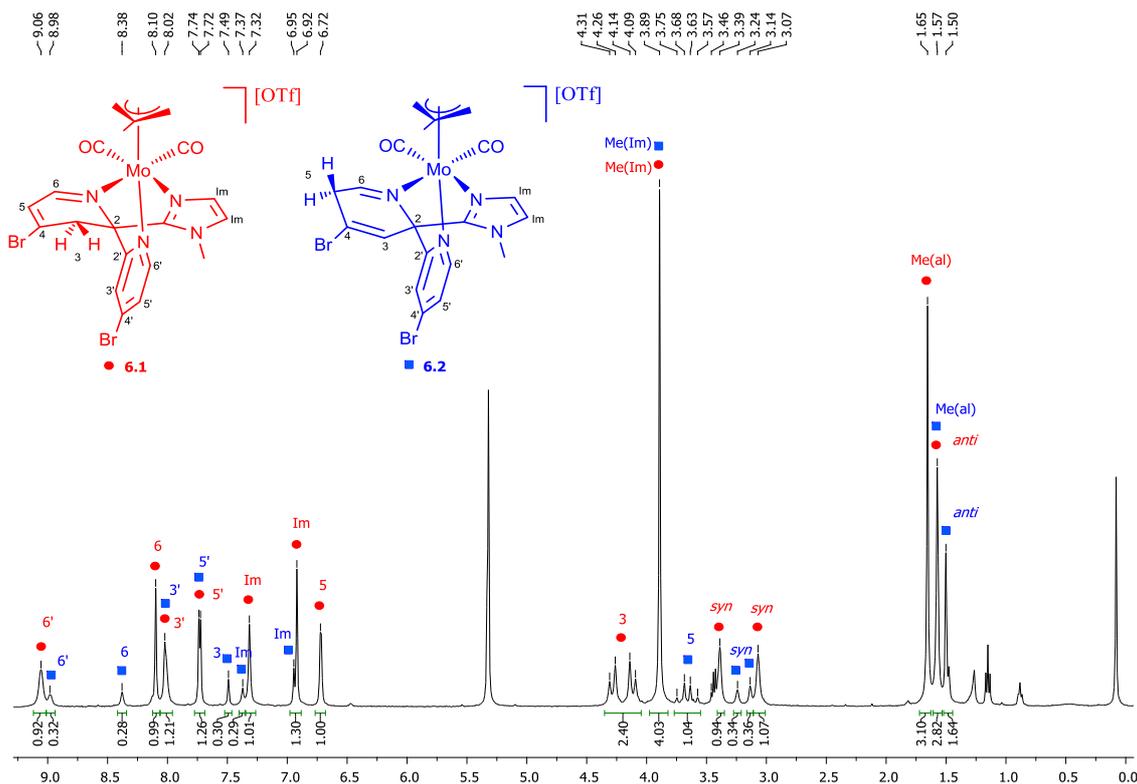
Las distancias N1-C2 (1.502(11) Å) y C2-C3 (1.531(12) Å) son típicas de enlaces sencillos N-C y C-C respectivamente, así como el nuevo enlace formado C2-C22 (1.526(12) Å). Además, los ángulos de enlace en torno al carbono C2 indican que su geometría es aproximadamente tetraédrica, como es de esperar 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 C3 como consecuencia de la protonación. Las distancias de enlace C2-C3, de 1.531(12) Å, y C3-C4, de 1.471(12) Å, corresponden claramente a enlaces C-C sencillos, mientras que las distancias de enlace N1-C6 y C4-C6 (de 1.282(10) Å y 1.312(14) Å respectivamente) son claramente 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 posición *trans* respecto al  $\eta^3$ -metalilo, mientras que en el compuesto precursor el ligando que ocupa esta posición es el imidazol. Esto indica que la reacción de acoplamiento C-C está acompañada por una rotación de la cara trigonal formada por los tres ligandos *N*-heterocíclicos, probablemente para minimizar los efectos estéricos del nuevo producto formado. Un efecto similar ha sido observado recientemente en nuestro grupo de investigación al estudiar las reacciones de desprotonación de los complejos análogos con un ligando piridilimino en lugar de 2,2'-bipiridina.<sup>24</sup> No obstante, en el complejo catiónico de **6.1** 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 bipiridina se alejan enormemente de la coplanaridad original, y se disponen formando un ángulo diedro de 75.5°.

Al analizar el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del crudo de reacción de la desprotonación/protonación de [Mo( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-Br<sub>2</sub>)(*N*-MeIm)][OTf] (**6**) se observa, en primer lugar, que en realidad se produce la formación de dos productos organometálicos **6.1** y **6.2** (Esquema 14).



Esquema 14. Reactividad del compuesto **6**



**Figura 12.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de la mezcla de **6.1** y **6.2** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

El patrón de las señales en el espectro  $^1\text{H}$ -RMN indica que ninguno de los dos productos posee un plano de simetría. Esto es debido a que tras la desaromatización de uno de los anillos de bipy- $\text{Br}_2$  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. Esto resulta coherente con la estructura determinada por difracción de rayos X para uno de los dos compuestos de la mezcla, más concretamente el producto mayoritario, que denominamos **6.1**. La señal más informativa del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN para ambos compuestos es el multiplete correspondiente al  $\text{CH}_2$  del anillo de bipy desaromatizado, que se encuentra en la zona alifática (a 4.20 ppm para **6.1**, y a 3.66 ppm para **6.2**). El espectro de 2D-COSY muestra un acoplamiento de dicho  $\text{CH}_2$  con un hidrógeno aromático para **6.1** y dos acoplamientos con hidrógenos aromáticos para **6.2**. Esto nos permite identificar la

estructura obtenida mediante difracción de rayos X de monocristal como el catión que contiene **6.1**, en donde el CH<sub>2</sub> (correspondiente a la posición 3 del anillo) se acopla con el hidrógeno de la posición 5. También nos permite proponer una estructura para **6.2**, la cual resultaría del ataque nucleófilo del carbono central del imidazol al mismo carbono cuaternario de la bipy, pero en esta ocasión la protonación posterior tendría lugar en la posición 5 del anillo. De esta manera, el CH<sub>2</sub> se acoplaría con los hidrógenos de las posiciones 3 y 6 del anillo. Esta propuesta resulta coherente con la estructura encontrada mediante difracción de rayos X de monocristal para el nuevo compuesto **7.1** (que trataremos en la Sección siguiente), obtenida a partir del precursor análogo con *N*-MeIm y en donde se produce el ataque nucleófilo a la misma posición de la bipy, pero la posterior protonación en la posición 5 del anillo. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **7.1** se observa un multiplete correspondiente al CH<sub>2</sub> del anillo desaromatizado a 3.64 ppm, un desplazamiento químico casi idéntico al correspondiente para el CH<sub>2</sub> de la bipy de **6.2** (3.66 ppm).

Los hidrógenos en posiciones 6', 3' y 5' del anillo piridínico intacto aparecen en la zona de hidrógenos aromáticos para los dos productos (9.06, 8.02 y 7.73 ppm respectivamente para **6.1**; 8.98, 8.02 y 7.73 ppm respectivamente para **6.2**). En el caso de **6.1**, las señales correspondientes a los hidrógenos 6 y 5 del anillo que sufre el ataque se mantienen en la zona aromática, encontrándose a 8.10 y 6.72 ppm respectivamente. Para **6.2**, los hidrógenos C-H del anillo atacado que mantienen sus señales en la zona de aromáticos son 6 y 3, encontrándose a 8.38 y 7.49 ppm respectivamente. Los dos grupos CH del *N*-MeIm se encuentran a desplazamientos químicos usuales en ambos productos (7.32 y 6.92 ppm para **6.1**; 7.49 y 6.96 ppm para **6.2**). La señal correspondiente a los grupos CH<sub>3</sub> de ambos complejos coincide al mismo desplazamiento químico, 3.89 ppm, lo cual no es muy sorprendente dado que en realidad **6.1** y **6.2** son dos isómeros del

mismo complejo. Debido a la pérdida del plano de simetría, se observa una señal para cada hidrógeno *syn* del metalilo (a 3.39 y 3.07 ppm para **6.1**; a 3.24 y 3.14 para **6.2**). Por último, se observan las señales para el CH<sub>3</sub> y los dos hidrógenos *anti* del metalilo (a 1.65 y 1.57 ppm respectivamente para **6.1**; a 1.57 y 1.50 ppm respectivamente para **6.2**).

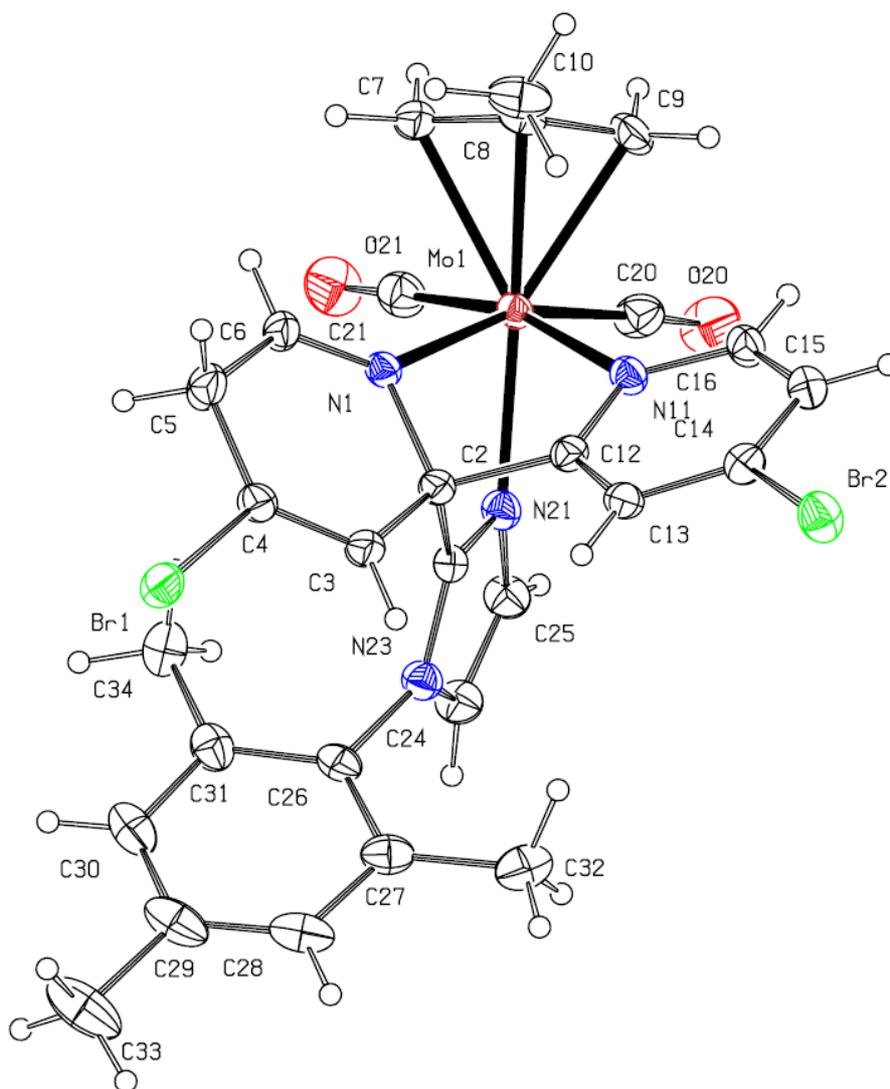
Si bien resulta sorprendente que el ataque nucleófilo por parte del imidazol desprotonado tenga lugar sobre el carbono C2 de la bipy (pues en los resultados previos con el fragmento {Re(CO)<sub>3</sub>(bipy)} dicho ataque se producía sobre uno de los C<sub>orto</sub>, como ya hemos comentado), ataques nucleófilos sobre este carbono (C2) habían sido observados también en nuestro grupo de investigación al desprotonar un grupo CH<sub>3</sub> de un ligando SMe<sub>2</sub> coordinado a {Re(CO)<sub>3</sub>(bipy)}.<sup>33</sup> De hecho, un análisis teórico preliminar de la distribución de cargas, llevado a cabo por el Dr. Ramón López del área de Química Física de esta universidad, puso de manifiesto que en el complejo [Re(CO)<sub>3</sub>(bipy)(SMe<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> el átomo de carbono C2 es, precisamente, el más electrofílico del ligando 2,2'-bipiridina.

## 9. Reactividad del compuesto [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-Br<sub>2</sub>)(N-MesIm)][OTf] (**7**) frente a una base fuerte y posteriormente frente a HOTf. Síntesis de **7.1** y **7.2**

Finalmente llevamos a cabo, de manera análoga a como se ha descrito en las secciones precedentes, la reacción de desprotonación del compuesto [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-Br<sub>2</sub>)(N-MesIm)][OTf] (**7**) y posterior tratamiento del producto neutro resultante con HOTf. Se obtiene así una mezcla de dos compuestos organometálicos catiónicos, **7.1** y **7.2** (Esquema 15, pág. 44).

<sup>33</sup> R. Arévalo, J. Pérez, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6785.

Mediante la difusión lenta de hexano sobre una disolución concentrada del crudo de reacción en diclorometano a temperatura ambiente se produjo la formación de 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 13 se representa gráficamente el catión encontrado en el compuesto **7.1** y en la Tabla 5 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos.



**Figura 13.** Estructura en estado sólido del catión presente en el compuesto **7.1**

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-C(21)	1.954(5)	C(2)-C(12)	1.542(12)
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)

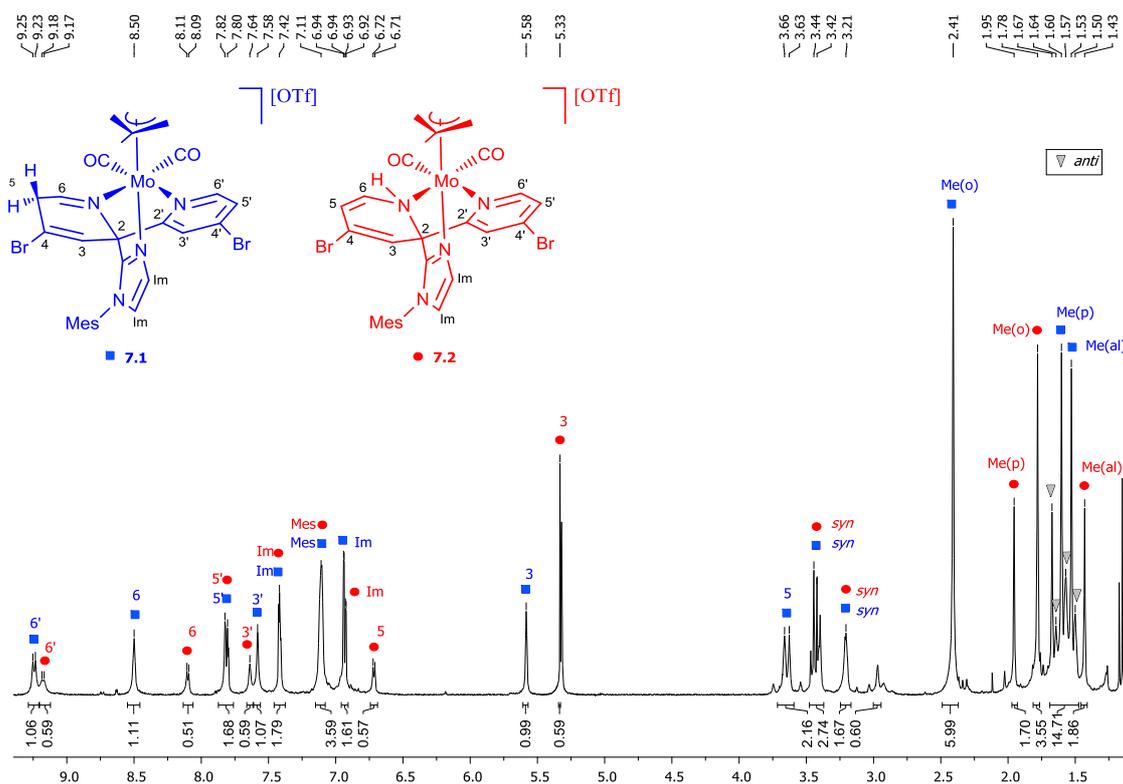
Ángulos de enlace (°)			
C(6)-N(1)-C(2)	119.4(3)	C(22)-C(2)-C(12)	106.1(3)
N(1)-C(2)-C(22)	102.3(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(4)
C(3)-C(2)-C(12)	112.4(3)	N(1)-Mo(1)-N(11)	71.35(11)
C(3)-C(2)-N(1)	115.9(3)	N(11)-C(12)-C(13)	122.5(4)
C(3)-C(2)-C(22)	114.1(3)	N(1)-C(2)-C(12)	104.9(3)

**Tabla 5.** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados del compuesto **7.1**

El complejo catiónico representado en la Figura 13 contiene un fragmento  $\{\text{Mo}(\eta^3\text{-metalilo})(\text{CO})_2\}$  al que está coordinado un ligando tridentado quelato resultante del acoplamiento C-C entre el carbono central del imidazol y el C2 de la bipyridina, de manera análoga a lo que ocurría para el compuesto **6**. Sin embargo, en esta ocasión es el carbono C5, y no el carbono C3, como se observaba para el compuesto **6.1**, el que resulta protonado, dando lugar a la formación de un grupo  $\text{CH}_2$ . Los parámetros estructurales encontrados en el catión de **7.1** son muy similares a los ya comentados para la estructura del complejo catiónico presente en **6.1**, 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 **6.1**, y es que en este caso el ligando *trans* al metalilo continúa siendo el *N*-MesIm, es decir, la formación del producto de acoplamiento C-C no va acompañada de una rotación de los ligandos *N*-dadores. Esto puede deberse al mayor impedimento estérico del sustituyente mesitilo en comparación con el metilo

(presente en **6.1**). Como consecuencia, en este caso el ángulo diedro entre los dos anillos piridínicos de la bipy es mucho menor, de  $51.4^\circ$ .

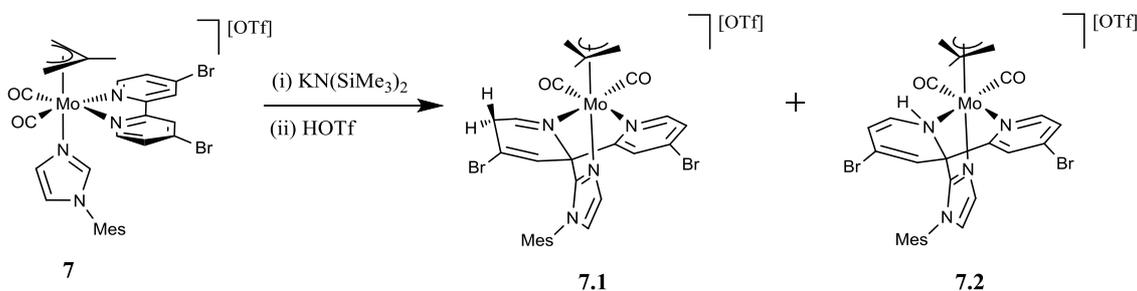
Aunque estos resultados son muy recientes y continuamos completándolos en la actualidad, hemos llevado a cabo un estudio preliminar de los datos espectroscópicos en disolución.



**Figura 14.** Espectro de  $^1\text{H-RMN}$  de la mezcla de los compuestos **7.1** y **7.2** en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

En la Figura 14 se muestra el espectro  $^1\text{H-RMN}$  de la mezcla de los productos **7.1** y **7.2**, que indica claramente la ausencia del plano de simetría en ambos compuestos. El patrón de las señales correspondientes al producto mayoritario (**7.1**) es consistente con la estructura encontrada en estado sólido. Se observa así, muy significativamente, un multiplete a 3.64 ppm que corresponde al  $\text{CH}_2$  del anillo de bipy desaromatizado. En el espectro de 2D-COSY se observa claramente un acoplamiento de este  $\text{CH}_2$  con los

hidrógenos de las posiciones 6 y 3 del mismo anillo, y un experimento preliminar DEPT-135 (no pudo registrarse con éxito debido a que la concentración de la muestra resultó insuficiente) mostró inequívocamente que esta señal corresponde a un grupo  $\text{CH}_2$ . Por otra parte, como ya hemos comentado, este multiplete tiene un desplazamiento químico casi idéntico al del multiplete correspondiente al  $\text{CH}_2$  de la bipy para el compuesto **6.2**, para el cual hemos propuesto una estructura análoga a la hallada para el compuesto **7.1**. Por otro lado, las señales correspondientes a la especie minoritaria **7.2** indican: (1) la presencia de un ligando 2,2'-bipiridina asimétrico; (2) la desprotonación del *N*-MesIm; (3) la existencia de un grupo piridínico desaromatizado, y (4) la ausencia de grupos  $\text{CH}_2$  resultantes de la protonación de un CH aromático. Por todo ello, proponemos como estructura más razonable aquella procedente del ataque nucleófilo del carbono central del imidazol al carbono C2 de la bipy y protonación del nitrógeno del anillo desaromatizado (Esquema 15).



**Esquema 15.** Reactividad del compuesto **7**

Productos de este tipo son los que se han obtenido al llevar a cabo la desprotonación y posterior protonación de los compuestos  $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(N\text{-RIm})][\text{OTf}]$ .<sup>12</sup> Como se muestra en el Esquema 15, en este caso el imidazol, una vez desprotonado, ataca como nucleófilo a uno de los  $\text{C}_{\text{orto}}$  de la bipy para dar lugar al producto de acoplamiento C-C y desaromatización. Como consecuencia, el

átomo de nitrógeno del anillo piridínico activado pasa de ser de tipo imínico a ser de tipo amido, y el que experimenta la protonación una vez que se añade el HOTf. Para los complejos de molibdeno objeto de estudio de la presente Memoria, en ausencia de estudios mecanísticos, podríamos proponer que la presencia de los sustituyentes bromuro es lo que favorece que la protonación tenga lugar sobre un grupo CH aromático en lugar de sobre el átomo de nitrógeno del anillo piridínico desaromatizado. No obstante, parece razonable proponer que éste (el átomo de nitrógeno) es el que se protona inicialmente y mediante una prototopía 1,5 ó 1,3 se originan los productos de protonación en el carbono 5 ó 3 respectivamente. Un proceso de este tipo ha sido previamente propuesto para complejos tris(pirazolilborato) de wolframio con ligandos dimetoxipiridina.<sup>34</sup>

---

<sup>34</sup> 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.

## *PARTE EXPERIMENTAL*

## 1. Aspectos generales

### 1.1 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 ( $\pm 0.0001$  g). Los matraces Schlenk y otros materiales de vidrio o acero utilizados para manipular reactivos (jeringas, pipetas Pasteur y cánulas) o para contenerlos (tubos Young, tubos de cristalización y tubos de RMN), fueron secados en una estufa adecuada para dicho material a temperaturas de entre  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  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  $1\text{ mL}$  ( $\pm 0.05\text{ mL}$ ). Para las adiciones de reactivos en cantidades del orden de  $\mu\text{L}$  se utilizó una jeringa Hamilton de  $50\ \mu\text{L}$  ( $\pm 1\ \mu\text{L}$ ). Para las reacciones llevadas a cabo a  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  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  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante al menos 12 horas y se enfrió posteriormente a presión reducida en la columna de filtración. El diclorometano ha sido destilado sobre  $\text{CaH}_2$ , 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 **2a**, **2b**, **3a**, **3b**, **6.1**, **6.2**, **7.1** y **7.2** se agitó previamente durante al menos 12 horas con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y protegido de la luz. Todos los reactivos han sido obtenidos de fuentes comerciales, excepto los compuestos de partida [MoCl(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]<sup>35</sup> y *N*-MesIm,<sup>36</sup> que se han preparado de acuerdo con los métodos bibliográficos descritos.

## 1.2 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<sup>-1</sup>, empleando celdas de CaF<sub>2</sub> 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)

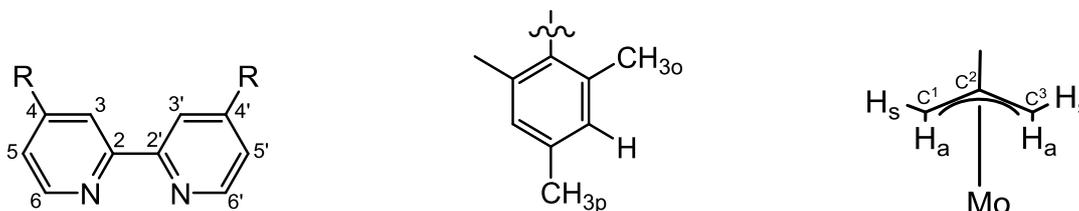
La resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}, DEPT-135 y los espectros 2D HMBC, 2D HSQC y 2D COSY han sido realizados en espectrómetros Bruker DPX-300, Bruker AV-300, Bruker AV-400 y Bruker NAV-400 de los Servicios Científico Técnicos de la Universidad de Oviedo. En 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

---

<sup>35</sup> H. Tom Dieck, H. Friedel, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 375.

<sup>36</sup> A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547.

desoxigenados y guardados protegidos de la luz en tubos Young sobre tamices moleculares de 4 Å. Los valores de desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se expresan en partes por millón (ppm), tomando como referencia TSM ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ). Los espectros de  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron con desacoplamiento total de protón y se expresan como  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. Las notaciones empleadas para la asignación de señales en los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  RMN han sido:



En el caso de bipys desaromatizadas se toma como anillo 1 (con carbonos 2, 3, 4, 5 y 6) el desaromatizado y anillo 2 (con carbonos 2', 3', 4', 5' y 6') el anillo que mantiene la aromaticidad.

### 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.

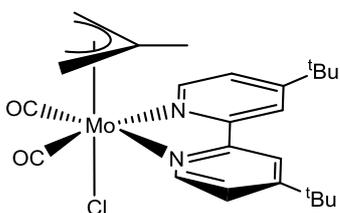
### Estudios de difracción de rayos X

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.

## 2. Síntesis de los compuestos incluidos en esta Memoria

### 2.1 Síntesis de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)]$ (**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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) se le añade 4,4'-di-*tert*-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 de **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

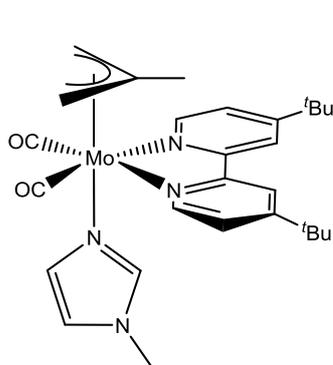
( $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{ClMoN}_2\text{O}_2$ ) **Encontrado** %C 56.78 %H 6.21 %N 5.50

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1947, 1862 ( $\nu_{\text{CO}}$ )

**$^1\text{H-RMN}$**   $\delta$  8.68 (d,  $J = 5.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{6,6'}$ ,  $\text{bipy-}^t\text{Bu}_2$ ); 8.09 (m, 2H,  $\text{H}_{3,3'}$ ,  $\text{bipy-}^t\text{Bu}_2$ ); 7.49 (m, 2H,  $\text{H}_{5,5'}$ ,  $\text{bipy-}^t\text{Bu}_2$ ); 2.77 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}}$   $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); 1.42 (s, 18H,  $\text{CH}_3$   $^t\text{Bu}$ ); 1.31 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}}$   $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); 1.04 (s, 3H,  $\text{CH}_3$   $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN  $\delta$  227.5 (2 CO); 163.7 (QC bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 154.2 (QC bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 151.8 ( $\text{C}_{6,6'}$  bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 123.8 ( $\text{C}_{5,5'}$  bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 119.5 ( $\text{C}_{3,3'}$  bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 81.4 ( $\text{C}^2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); 53.0 ( $\text{C}^{1,3} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); 35.9 (QC  $^t\text{Bu}$ ); 30.6 ( $\text{CH}_3$   $^t\text{Bu}$ ); 19.4 ( $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ).

## 2.2 Síntesis de $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(N\text{-MeIm})][\text{OTf}]$ (**2**)



A una disolución del compuesto  $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)]$  (**1**) (200 mg, 0.391 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) se le añade  $\text{AgOTf}$  (121 mg, 0.469 mmol),  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.1 mL, 1.895 mmol) y *N*-metilimidazol (34  $\mu\text{L}$ ,

0.430 mmol). La mezcla se agita durante dos 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 de **2** como un sólido naranja que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

**Rendimiento** 210 mg (76%)

<b>Análisis Elemental</b>	<b>Calculado</b>	<b>%C</b> 49.29	<b>%H</b> 5.28	<b>%N</b> 7.93
( $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{F}_3\text{MoN}_4\text{O}_5\text{S}$ )	<b>Encontrado</b>	<b>%C</b> 49.06	<b>%H</b> 5.24	<b>%N</b> 7.96

**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1950, 1866 ( $\nu_{\text{CO}}$ )

**<sup>1</sup>H-RMN**

(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz)

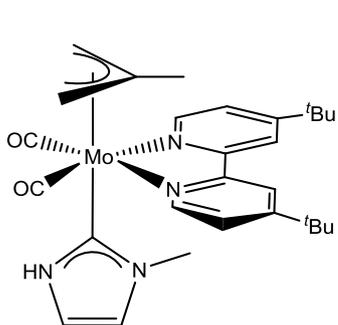
δ 8.73 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H, H<sub>6,6'</sub> bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>); 8.20 (s, 2H, H<sub>3,3'</sub> bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>); 7.61 (m, 2H, H<sub>5,5'</sub> bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>); 7.41 (s, 1H, NCHN *N*-MeIm); 6.85 (m, 1H, CH *N*-MeIm); 6.15 (m, 1H, CH *N*-MeIm); 3.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub> *N*-MeIm); 3.03 (s, 2H, H<sub>syn</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 1.57 (s, 2H, H<sub>anti</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 1.43 (s, 18H, CH<sub>3</sub> <sup>t</sup>Bu); 0.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN**

(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 400 MHz)

δ 225.8 (2 CO); 165.7 (QC bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>); 154.2 (QC bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>); 152.3 (C<sub>6,6'</sub> bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>); 140.19 (NCHN *N*-MeIm); 128.5 (CH *N*-MeIm); 125.2 (C<sub>5,5'</sub> bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>); 122.7 (CH *N*-MeIm); 120.8 (C<sub>3,3'</sub> bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>); 83.9 (C<sup>2</sup> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 56.6 (C<sup>1,3</sup> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 36.2 (QC <sup>t</sup>Bu); 35.0 (CH<sub>3</sub> *N*-MeIm); 30.5 (CH<sub>3</sub> <sup>t</sup>Bu); 19.0 (CH<sub>3</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>).

**2.3 Reacción de 2 con KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y posterior adición de HOTf. Síntesis de 2a**



[OTf]

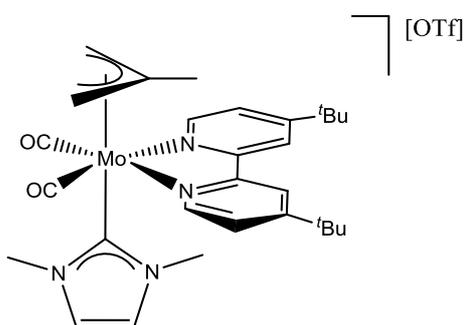
A una disolución del compuesto [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(*N*-MeIm)][OTf] (**2**) (100 mg, 0.141 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.25 mL de una disolución 0.7 M en

tolueno, 0.175 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 (14 μL, 0.158 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). La

disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> hasta un volumen de aproximadamente 5 mL y se precipita mediante la adición de hexano (20 mL). El compuesto **2a** se obtiene como un sólido naranja que se seca a presión reducida.

<b>Rendimiento</b>	51 mg (51%)
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , cm <sup>-1</sup> )	1948, 1861 (ν <sub>CO</sub> )
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 300 MHz)	δ 10.19 (s <sub>br</sub> , 1H, NH); 8.78 (d, <i>J</i> = 5.9 Hz, 2H, H <sub>6,6'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 8.07 (d, <i>J</i> = 1.8 Hz, 2H, H <sub>3,3'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 7.63 (dd, <i>J</i> = 5.9, 1.8 Hz, 2H, H <sub>5,5'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 7.00 (m, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 6.74 (m, 1H, CH <i>N</i> -MeIm); 3.59 (s, 3H, CH <sub>3</sub> <i>N</i> -MeIm); 3.10 (s, 2H, H <sub>syn</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 1.82 (s, 2H, H <sub>anti</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 1.39 (s, 18H, CH <sub>3</sub> <sup>t</sup> Bu); 0.88 (s, 3H, CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 300 MHz)	δ 226.3 (2 CO); 185.2 (Mo-C); 164.5 (QC bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 154.0 (QC bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 153.0 (C <sub>6,6'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 125.0 (C <sub>5,5'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 123.0 (CH <i>N</i> -MeIm); 120.8 (CH <i>N</i> -MeIm); 120.3 (C <sub>3,3'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 88.1 (C <sup>2</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 58.9 (C <sup>1,3</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 38.4 (CH <sub>3</sub> <i>N</i> -MeIm); 36.1 (QC <sup>t</sup> Bu); 30.5 (CH <sub>3</sub> <sup>t</sup> Bu); 18.3 (CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).

## 2.4 Reacción de 2 con KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y posterior adición de MeOTf. Síntesis de 2b



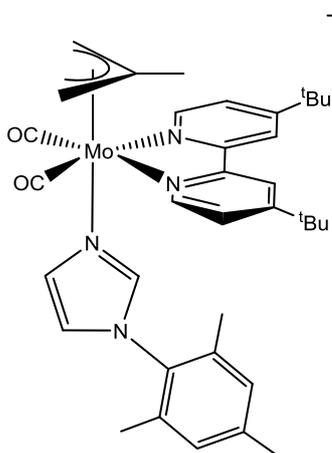
A una disolución del compuesto [Mo( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(*N*-MeIm)][OTf] (**2**) (100 mg, 0.141 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a -78 °C, se le añade KN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.25 mL de una disolución 0.7 M en

tolueno, 0.175 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 (17  $\mu$ L, 0.155 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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.

<b>Rendimiento</b>	43 mg (42%)
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , cm <sup>-1</sup> )	1945, 1862 ( $\nu_{\text{CO}}$ )
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz)	$\delta$ 8.86 (d, $J$ = 5.9 Hz, 2H, H <sub>6,6'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 8.07 (d, $J$ = 1.7 Hz, 2H, H <sub>3,3'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 7.61 (dd, $J$ = 5.9, 1.7 Hz, 2H, H <sub>5,5'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 6.87 (s, 2H, CH <i>N</i> -MeIm); 3.42 (s, 6H, CH <sub>3</sub> <i>N</i> -MeIm); 3.33 (s, 2H, H <sub>syn</sub> $\eta^3$ -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 1.88 (s, 2H, H <sub>anti</sub> $\eta^3$ -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 1.41 (s, 18H, CH <sub>3</sub> <sup>t</sup> Bu); 0.89 (s, 3H, CH <sub>3</sub> $\eta^3$ -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN	$\delta$ 226.1 (2 CO); 186.8 (Mo-C); 165.5 (QC bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> );
(CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz)	154.7 (QC bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 153.5 (C <sub>6,6'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 125.0 (CH <i>N</i> -MeIm); 124.0 (C <sub>5,5'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 120.6 (C <sub>3,3'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 89.0 (C <sup>2</sup> $\eta^3$ -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 60.1 (C <sup>1,3</sup> $\eta^3$ -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 39.6 (CH <sub>3</sub> <i>N</i> -MeIm); 36.2 (QC <sup>t</sup> Bu); 30.5 (CH <sub>3</sub> <sup>t</sup> Bu); 17.8 (CH <sub>3</sub> $\eta^3$ -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).

## 2.5 Síntesis de [Mo( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)(*N*-MesIm)][OTf] (**3**)



A una disolución del compuesto [MoCl( $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)] (**1**) (200 mg, 0.391 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) se le añade AgOTf (121 mg, 0.469 mmol), CH<sub>3</sub>CN (0.1 mL, 1.895 mmol) y *N*-mesitilimidazol (80 mg, 0.430 mmol). La mezcla se agita durante dos horas a temperatura ambiente protegida de la luz. El

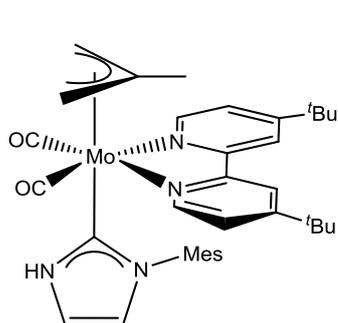
crudo de reacción se filtra a través de tierra de diatomeas y la disolución resultante se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición de hexano (20 mL) causa la precipitación de **3** como un sólido naranja que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

**Rendimiento** 266 mg (84%)

<b>Análisis Elemental</b>	<b>Calculado</b>	<b>%C</b> 50.95	<b>%H</b> 5.29	<b>%N</b> 6.26
(C <sub>37</sub> H <sub>45</sub> F <sub>3</sub> MoN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S·CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	<b>Encontrado</b>	<b>%C</b> 51.08	<b>%H</b> 5.31	<b>%N</b> 6.22

<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , cm <sup>-1</sup> )	1953, 1870 (ν <sub>CO</sub> )
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz)	δ 8.86 (d, <i>J</i> = 5.5 Hz, 2H, H <sub>6,6'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 8.22 (m, 2H, H <sub>3,3'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 7.70 (m, 2H, H <sub>5,5'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 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 <sub>syn</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 2.33 (s, 3H, CH <sub>3p</sub> <i>N</i> -MesIm); 1.73 (s, 6H, CH <sub>3o</sub> <i>N</i> -MesIm); 1.69 (s, 2H, H <sub>anti</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 1.46 (s, 18H, CH <sub>3</sub> <sup>t</sup> Bu); 1.10 (s, 3H, CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 300 MHz)	δ 225.7 (2 CO); 166.1 (QC bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 154.3 (QC bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 152.3 (C <sub>6,6'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 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 <sub>5,5'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 123.0 (CH <i>N</i> -MesIm); 120.7 (C <sub>3,3'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 84.4 (C <sup>2</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 57.0 (C <sup>1,3</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 36.3 (QC <sup>t</sup> Bu); 30.5 (CH <sub>3</sub> <sup>t</sup> Bu); 21.3 (CH <sub>3p</sub> Mes); 19.2 (CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 17.3 (CH <sub>3o</sub> Mes).

## 2.6 Reacción de 3 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de HOTf. Síntesis de 3a

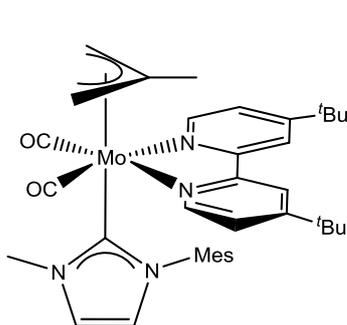


A una disolución del compuesto  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(N\text{-MesIm})][\text{OTf}]$  (**3**) (100 mg, 0.123 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se le añade  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.20 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.140 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 (12  $\mu\text{L}$ , 0.136 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 $\times$ 15 mL), éter dietílico (1 $\times$ 10 mL) y se seca a presión reducida.

<b>Rendimiento</b>	45 mg (45%)
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{cm}^{-1}$ )	1946, 1865 ( $\nu_{\text{CO}}$ )
<b><math>^1\text{H-RMN}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)	$\delta$ 10.71 (s <sub>br</sub> , 1H, NH); 8.38 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H, $\text{H}_{6,6'}$ bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 8.07 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{3,3'}$ bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 7.55 (dd, $J = 5.8, 1.7$ Hz, 2H, $\text{H}_{5,5'}$ bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 7.37 (m, 1H, CH $N\text{-MesIm}$ ); 6.86 (s, 2H, CH Mes); 6.71 (m, 1H, CH $N\text{-MesIm}$ ); 2.91 (s, 2H, $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); 2.41 (s, 3H, $\text{CH}_{3\text{p}}$ Mes); 1.61 (m, 8H, $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ y $\text{CH}_{3\text{o}}$ Mes); 1.46 (s, 18H, $\text{CH}_3$ $^t\text{Bu}$ ); 0.71 (s, 3H, $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN	$\delta$ 225.3 (2 CO); 186.1 (Mo-C); 164.0 (QC bipy- $^t\text{Bu}_2$ );
( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)	153.8 (QC bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 153.2 ( $\text{C}_{6,6'}$ bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 139.7 (QC Mes); 136.7 (QC Mes); 135.9 (QC Mes); 129.3 (CH Mes); 125.2 ( $\text{C}_{5,5'}$ bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 123.5 (CH <i>N</i> -MesIm); 121.8 (CH <i>N</i> -MesIm); 119.6 ( $\text{C}_{3,3'}$ bipy- $^t\text{Bu}_2$ ); 87.5 ( $\text{C}^2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); 59.4 ( $\text{C}^{1,3} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); 36.0 (QC $^t\text{Bu}$ ); 30.5 ( $\text{CH}_3$ $^t\text{Bu}$ ); 21.4 ( $\text{CH}_{3p}$ Mes); 18.1 ( $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ y $\text{CH}_{3o}$ Mes).

## 2.7 Reacción de **3** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ y posterior adición de MeOTf. Síntesis de **3b**

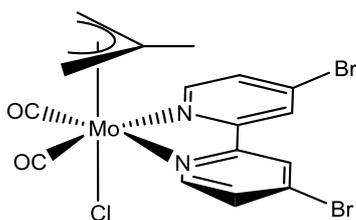


[OTf] A una disolución del compuesto  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-}^t\text{Bu}_2)(\text{N-MesIm})][\text{OTf}]$  (**3**) (100 mg, 0.123 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se le añade  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.20 mL de una disolución 0.7 M en

tolueno, 0.140 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 (15  $\mu\text{L}$ , 0.136 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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.

<b>Rendimiento</b>	53 mg (52%)
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , cm <sup>-1</sup> )	1944, 1864 (ν <sub>CO</sub> )
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz)	δ 8.16 (d, <i>J</i> = 5.8 Hz, 2H, H <sub>6,6'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 8.05 (m, 2H, H <sub>3,3'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 7.38 (m, 2H, H <sub>5,5'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 7.19 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 6.76 (s, 2H, CH Mes); 6.70 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 3.92 (s, 3H, CH <sub>3</sub> <i>N</i> -MesIm); 2.99 (s, 2H, H <sub>syn</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 2.38 (s, 3H, CH <sub>3p</sub> Mes); 1.56 (m, 8H, H <sub>anti</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> y CH <sub>3o</sub> Mes); 1.43 (s, 18H, CH <sub>3</sub> <sup>t</sup> Bu); 0.55 (s, 3H, CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 400 MHz)	δ 225.1 (2 CO); 186.6 (Mo-C); 164.3 (QC bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 153.9 (QC bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 153.0 (C <sub>6,6'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 139.5 (QC Mes); 136.48 (QC Mes); 135.6 (QC Mes); 129.1 (CH Mes); 125.5 (CH <i>N</i> -MesIm); 125.1 (CH <i>N</i> -MesIm); 123.7 (C <sub>5,5'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 119.4 (C <sub>3,3'</sub> bipy- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> ); 88.0 (C <sup>2</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 60.3 (C <sup>1,3</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 40.3 (CH <sub>3</sub> <i>N</i> -MesIm); 35.5 (QC <sup>t</sup> Bu); 30.0 (CH <sub>3</sub> <sup>t</sup> Bu); 20.9 (CH <sub>3p</sub> Mes); 17.9 (CH <sub>3o</sub> Mes); 16.9 (CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).

## 2.8 Síntesis de $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)]$ (**4**)



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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (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 de **4** como un sólido violeta que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

**Rendimiento** 315 mg (92%)

<b>Análisis Elemental</b>	<b>Calculado</b>	<b>%C</b> 34.53	<b>%H</b> 2.35	<b>%N</b> 5.03
$(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{ClMoN}_2\text{O}_2)$	<b>Encontrado</b>	<b>%C</b> 34.51	<b>%H</b> 2.14	<b>%N</b> 5.05

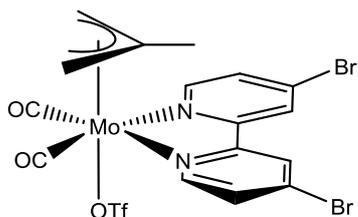
**IR** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 1953, 1871 ( $\nu_{\text{CO}}$ )

**$^1\text{H}$ -RMN** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)  $\delta$  8.59 (d,  $J = 5.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{6,6'}$  bipy- $\text{Br}_2$ ); 8.27 (m, 2H,  $\text{H}_{3,3'}$  bipy- $\text{Br}_2$ ); 7.68 (m, 2H,  $\text{H}_{5,5'}$  bipy- $\text{Br}_2$ ); 2.76 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{syn}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); 1.37 (s, 2H,  $\text{H}_{\text{anti}} \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); 1.07 (s, 3H,  $\text{CH}_3 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)  $\delta$  226.8 (2 CO); 154.0 (QC bipy- $\text{Br}_2$ ); 152.6 ( $\text{C}_{6,6'}$  bipy- $\text{Br}_2$ ); 136.0 (QC bipy- $\text{Br}_2$ ); 130.2 ( $\text{C}_{5,5'}$  bipy- $\text{Br}_2$ ); 126.9 ( $\text{C}_{3,3'}$  bipy- $\text{Br}_2$ ); 82.63 ( $\text{C}^2 \eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$ ); la señal correspondiente a los dos carbonos terminales del grupo  $\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7$  ( $\text{C}^1$  y  $\text{C}^3$ ) se encuentra solapada con la señal residual del disolvente, no obstante, el experimento

bidimensional 2D-HSQC muestra inequívocamente su presencia; 19.6 (CH<sub>3</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>).

## 2.9 Síntesis de [Mo(OTf)(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-Br<sub>2</sub>)] (5)



A una disolución del compuesto [MoCl(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-Br<sub>2</sub>)] (4) (200 mg, 0.359 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) se le añade AgOTf (111 mg, 0.431 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 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 **5** como un sólido rojo que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

**Rendimiento** 207 mg (86%)

<b>Análisis Elemental</b>	<b>Calculado</b>	<b>%C</b> 30.47	<b>%H</b> 1.96	<b>%N</b> 4.18
(C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>3</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S)	<b>Encontrado</b>	<b>%C</b> 30.13	<b>%H</b> 1.84	<b>%N</b> 4.19

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>) 1963, 1884 (ν<sub>CO</sub>)

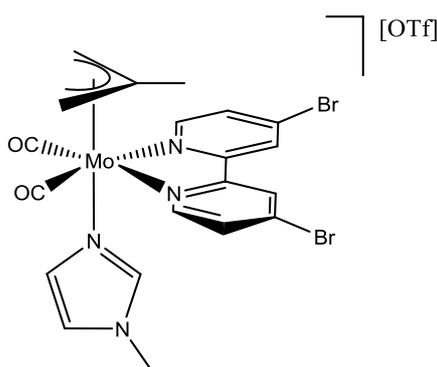
**<sup>1</sup>H-RMN** (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz) δ 8.77 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, H<sub>6,6'</sub> bipy-Br<sub>2</sub>); 8.25 (m, 2H, H<sub>3,3'</sub> bipy-Br<sub>2</sub>); 7.79 (m, 2H, H<sub>5,5'</sub> bipy-Br<sub>2</sub>); 2.93 (s, 2H, H<sub>syn</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 1.29 (s, 2H, H<sub>anti</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 1.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN

( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)

$\delta$  224.7 (2 CO); 154.2 (QC bipy- $\text{Br}_2$ ); 153.2 ( $\text{C}_{6,6}$ , bipy- $\text{Br}_2$ ); 137.6 (QC bipy- $\text{Br}_2$ ); 130.8 ( $\text{C}_{5,5}$ , bipy- $\text{Br}_2$ ); 127.0 ( $\text{C}_{3,3}$ , bipy- $\text{Br}_2$ ); 81.8 ( $\text{C}^2$   $\eta^3$ - $\text{C}_4\text{H}_7$ ); la señal correspondiente a los dos carbonos terminales del grupo  $\eta^3$ - $\text{C}_4\text{H}_7$  ( $\text{C}^1$  y  $\text{C}^3$ ) se encuentra solapada con la señal residual del disolvente, no obstante, el experimento bidimensional 2D-HSQC muestra inequívocamente su presencia; 19.6 ( $\text{CH}_3$   $\eta^3$ - $\text{C}_4\text{H}_7$ ).

2.10 Síntesis de  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)(\text{N-MeIm})][\text{OTf}]$  (**6**)



A una disolución del compuesto  $[\text{Mo}(\text{OTf})(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)]$  (**5**) (200 mg, 0.298 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) se le añade *N*-metilimidazol (26  $\mu\text{L}$ , 0.328 mmol). La mezcla se agita durante ocho horas 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 marrón que se lava con hexano (2 $\times$ 20 mL) y se seca a presión reducida.

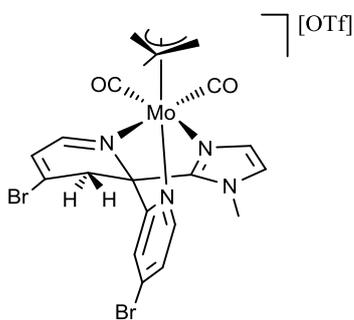
**Rendimiento** 202 mg (90%)

<b>Análisis Elemental</b>	<b>Calculado</b>	<b>%C</b> 33.53	<b>%H</b> 2.55	<b>%N</b> 7.45
( $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{F}_3\text{MoN}_4\text{O}_5\text{S}$ )	<b>Encontrado</b>	<b>%C</b> 33.52	<b>%H</b> 2.41	<b>%N</b> 7.45

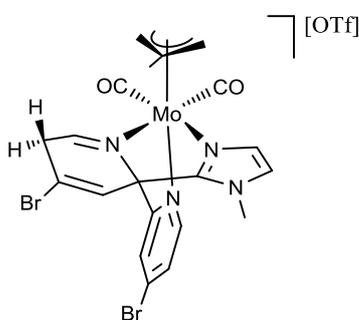
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , cm <sup>-1</sup> )	1955, 1873 (ν <sub>CO</sub> )
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 300 MHz)	δ 8.63 (m, 4H, H <sub>3,3'</sub> y H <sub>6,6'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 7.84 (m, 2H, H <sub>5,5'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 7.31 (m, 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 <sub>3</sub> <i>N</i> -MeIm); 3.02 (s, 2H, H <sub>syn</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 1.62 (s, 2H, H <sub>anti</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 1.02 (s, 3H, CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 300 MHz)	δ 225.1 (2 CO); 153.8 (QC bipy-Br <sub>2</sub> ); 152.8 (C <sub>6,6'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 139.9 (NCHN <i>N</i> -MeIm); 137.9 (QC bipy-Br <sub>2</sub> ); 131.6 (C <sub>5,5'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 129.1 (CH <i>N</i> -MeIm); 128.5 (C <sub>3,3'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 122.8 (CH <i>N</i> -MeIm); 84.6 (C <sup>2</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 56.8 (C <sup>1,3</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 35.1 (CH <sub>3</sub> <i>N</i> -MeIm); 19.0 (CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).

2.11 Reacción de **6** con  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  y posterior adición de HOTf. Síntesis de **6.1** y

## 6.2



## 6.1



## 6.2

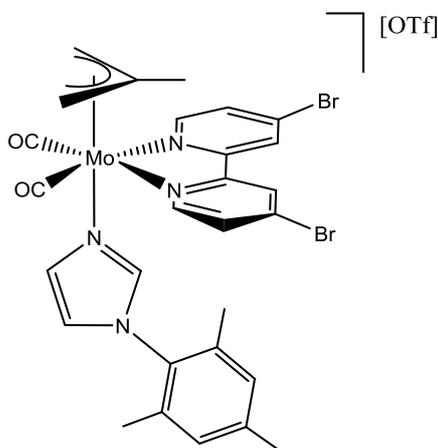
A una disolución del compuesto  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)(\text{N-MeIm})][\text{OTf}]$  (**6**) (100 mg, 0.133 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se le añade  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.20 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.140 mmol), aclarándose el color de la disolución 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 (13  $\mu\text{L}$ , 0.146 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora

el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  hasta un volumen de aproximadamente 5 mL y se precipita mediante la adición de hexano (20 mL). La mezcla de **6.1** y **6.2** se obtiene como un sólido marrón que se lava con hexano (1 $\times$ 20 mL) y éter dietílico (1 $\times$ 15 mL) y se seca a presión reducida.

<b>Rendimiento</b>	47 mg (47%)
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{cm}^{-1}$ )	1952, 1868 ( $\nu_{\text{CO}}$ )
<b><math>^1\text{H-RMN}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 400 MHz)	$\delta$ 9.06 (m, 1H, $\text{H}_6$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>6.1</b> ); 8.98 (m, 1H, $\text{H}_6$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>6.2</b> ); 8.38 (m, 1H, $\text{H}_6$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>6.2</b> ); 8.10 (s, 1H, $\text{H}_6$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>6.1</b> ); 8.02 (m, 2H, $\text{H}_3$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>6.1</b> y <b>6.2</b> ); 7.73 (m, 2H, $\text{H}_5$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>6.1</b> y <b>6.2</b> ); 7.49 (m, 1H,

H<sub>3</sub> bipy-Br<sub>2</sub> **6.2**); 7.37 (s, 1H, CH *N*-MeIm **6.2**); 7.32 (s, 1H, CH *N*-MeIm **6.1**); 6.96 (s, 1H, CH *N*-MeIm **6.2**); 6.92 (s, 1H, CH *N*-MeIm **6.1**); 6.72 (m, 1H, H<sub>5</sub> bipy-Br<sub>2</sub> **6.1**); 4.20 (m, 2H, CH<sub>2</sub> bipy-Br<sub>2</sub> **6.1**); 3.89 (m, 6H, CH<sub>3</sub> *N*-MeIm **6.1** y **6.2**); 3.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub> bipy-Br<sub>2</sub> **6.2**); 3.39 (m, 1H, H<sub>syn</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **6.1**); 3.24 (m, 1H, H<sub>syn</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **6.2**); 3.14 (m, 1H, H<sub>syn</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **6.2**); 3.07 (m, 1H, H<sub>syn</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **6.1**); 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **6.1**); 1.57 (m, 5H, CH<sub>3</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **6.2** y 2 H<sub>anti</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **6.1**); 1.50 (m, 2H, H<sub>anti</sub> η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **6.2**).

## 2.12 Síntesis de [Mo(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-Br<sub>2</sub>)(*N*-MesIm)][OTf] (**7**)



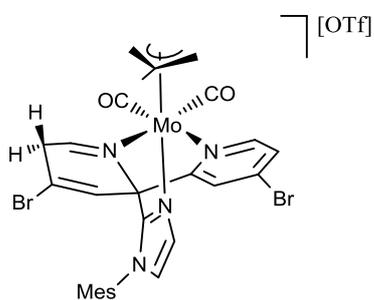
A una disolución del compuesto [Mo(OTf)(η<sup>3</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>2</sub>(bipy-Br<sub>2</sub>)] (**5**) (200 mg, 0.298 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) se le añade *N*-mesitilimidazol (61 mg, 0.328 mmol). La mezcla se agita durante ocho horas a temperatura ambiente. La disolución se concentra a presión reducida hasta un volumen de aproximadamente 5 mL. La adición

de hexano (20 mL) causa la precipitación de **7** como un sólido rojo que se lava con hexano (2×20 mL) y se seca a presión reducida.

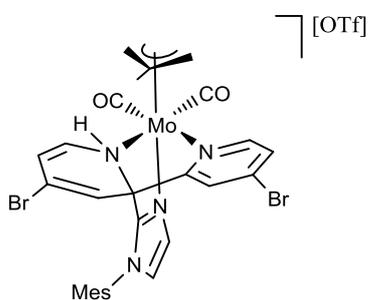
<b>Rendimiento</b>	189 mg (74%)			
<b>Análisis Elemental</b>	<b>Calculado</b>	<b>%C</b> 40.67	<b>%H</b> 3.18	<b>%N</b> 6.54
(C <sub>29</sub> H <sub>27</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>3</sub> MoN <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S)	<b>Encontrado</b>	<b>%C</b> 40.56	<b>%H</b> 3.03	<b>%N</b> 6.67
<b>IR</b> (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , cm <sup>-1</sup> )	1956, 1874 (ν <sub>CO</sub> )			
<b><sup>1</sup>H-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 300 MHz)	δ 8.72 (m, 4H, H <sub>3,3'</sub> y H <sub>6,6'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 7.91 (m, 2H, H <sub>5,5'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 7.57 (s, 1H, NCHN <i>N</i> -MesIm); 6.96 (s, 2H, CH Mes); 6.83 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 6.20 (m, 1H, CH <i>N</i> -MesIm); 3.14 (s, 2H, H <sub>syn</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 2.30 (s, 3H, CH <sub>3p</sub> Mes); 1.72 (m, 8H, CH <sub>3o</sub> Mes y H <sub>anti</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 1.10 (s, 3H, CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ).			
<b><sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN</b> (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 300 MHz)	δ 225.0 (2 CO); 153.9 (QC bipy-Br <sub>2</sub> ); 152.9 (C <sub>6,6'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 140.9 (QC Mes); 140.1 (NCHN <i>N</i> -MesIm); 138.3 (QC); 135.0 (QC); 131.9 (QC Mes); 131.8 (C <sub>5,5'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 129.8 (CH Mes); 128.4 (C <sub>3,3'</sub> bipy-Br <sub>2</sub> ); 128.1 (CH <i>N</i> -MesIm); 123.4 (CH <i>N</i> -MesIm); 85.2 (C <sup>2</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 57.3 (C <sup>1,3</sup> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 21.3 (CH <sub>3p</sub> Mes); 19.2 (CH <sub>3</sub> η <sup>3</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> ); 17.3 (CH <sub>3o</sub> Mes).			

2.13 Reacción de **7** con  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  y posterior adición de HOTf. Síntesis de **7.1** y

## 7.2



7.1



7.2

A una disolución del compuesto  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-Br}_2)(\text{N-MesIm})][\text{OTf}]$  (**7**)

(100 mg, 0.117 mmol) en THF (20 mL), previamente enfriada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , se le añade  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.20 mL de una disolución 0.7 M en tolueno, 0.140 mmol). El THF

se evapora a presión reducida y se añade, mediante una cánula y presión de nitrógeno, una disolución previamente preparada de HOTf (12  $\mu\text{L}$ , 0.136 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL). La disolución resultante se filtra con una cánula y presión de nitrógeno, se evapora el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

hasta un volumen de aproximadamente 5 mL y se precipita mediante la adición de hexano (20 mL). La mezcla de **7.1** y **7.2** se obtiene como un sólido rojo que se lava con hexano (1 $\times$ 20 mL), éter dietílico (1 $\times$ 15 mL) y se seca a presión reducida.

<b>Rendimiento</b>	49 mg (49%)
<b>IR</b> ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , $\text{cm}^{-1}$ )	1955, 1869 ( $\nu_{\text{CO}}$ )
<b><math>^1\text{H-RMN}</math></b> ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 MHz)	$\delta$ 9.24 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, $\text{H}_6$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>7.1</b> ); 9.18 (m, 1H, $\text{H}_6$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>7.2</b> ); 8.50 (m, 1H, $\text{H}_6$ bipy- $\text{Br}_2$ <b>7.1</b> ); 8.10 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H, $\text{H}_6$ bipy- $\text{Br}_2$ <b>7.2</b> ); 7.81 (m, 2H, $\text{H}_5$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>7.1</b> y <b>7.2</b> ); 7.64 (m, 1H, $\text{H}_3$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>7.2</b> ); 7.58 (m, 1H, $\text{H}_3$ , bipy- $\text{Br}_2$ <b>7.1</b> ); 7.42 (m, 2H, CH $\text{N-MesIm}$ <b>7.1</b> y <b>7.2</b> ); 7.11 (m, 4H, CH Mes <b>7.1</b> y <b>7.2</b> );

6.93 (m, 2H, CH *N*-MesIm **7.1** y **7.2**); 6.72 (d,  $J = 4.0$  Hz, 1H, H<sub>5</sub> bipy-Br<sub>2</sub> **7.2**); 5.58 (m, 1H, H<sub>3</sub> bipy-Br<sub>2</sub> **7.1**); 5.33 (m, 1H, H<sub>3</sub> bipy-Br<sub>2</sub> **7.2**); 3.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub> bipy-Br<sub>2</sub> **7.1**); 3.43 (m, 2H, H<sub>syn</sub>  $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **7.1** y **7.2**); 3.21 (m, 2H, H<sub>syn</sub>  $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **7.1** y **7.2**); 2.41 (s, 6H, CH<sub>3o</sub> Mes **7.1**); 1.95 (s, 3H, CH<sub>3p</sub> Mes **7.2**); 1.78 (s, 6H, CH<sub>3o</sub> Mes **7.2**); 1.67 (m, 1H, H<sub>anti</sub>  $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 1.64 (m, 1H, H<sub>anti</sub>  $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 1.60 (s, 3H, CH<sub>3p</sub> Mes **7.1**); 1.57 (m, 1H, H<sub>anti</sub>  $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 1.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>  $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **7.1**); 1.50 (m, 1H, H<sub>anti</sub>  $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>); 1.43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>  $\eta^3$ -C<sub>4</sub>H<sub>7</sub> **7.2**).

## *CONCLUSIONES*

1. Se ha llevado a cabo la síntesis de los compuestos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-R}_2)(\text{N-R}'\text{Im})][\text{OTf}]$  ( $\text{R} = \text{'Bu, Br; R}' = \text{Me, Mes}$ ) mediante sencillas reacciones de sustitución a partir de  $[\text{MoCl}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{NCMe})_2]$ .
2. La reacción de los nuevos compuestos  $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)(\text{CO})_2(\text{bipy-R}_2)(\text{N-R}'\text{Im})][\text{OTf}]$  con la base fuerte  $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$  da lugar a la desprotonación del grupo CH central del ligando *N*-alquilimidazol.
3. Los productos neutros que resultan de la desprotonación son muy inestables y reaccionan con electrófilos para dar lugar a la formación de distintas especies dependiendo de los sustituyentes en las posiciones 4,4' de la bipyridina.
4. Cuando se emplean sustituyentes *terc*-butilo, el imidazol desprotonado cambia su modo de coordinación de N- a C- coordinado, para dar lugar al correspondiente complejo 2-imidazolilo. Éstos son precursores de complejos con ligandos NHC, que se obtienen por protonación o metilación del nitrógeno no sustituido del ligando 2-imidazolilo.
5. Cuando se emplea el ligando bipy-Br<sub>2</sub>, el imidazol desprotonado ataca como nucleófilo al carbono C2 de la bipy, de manera que se obtienen productos de acoplamiento C-C y desaromatización. La reacción de las especies desprotonadas con HOTf da lugar mayoritariamente a la protonación de un grupo CH aromático (en posición 3 ó 5 del anillo que ha experimentado el acoplamiento), formándose un grupo dihidropiridilo.

## *BIBLIOGRAFÍA*

- <sup>1</sup> (a) A. P. Smith, C. L. Fraser, *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 1* (Eds.: J. A. McCleverty, A. B. P. Meyer), Pergamon, Oxford, **2004**. (b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., Wiley, New York, **1999**. (c) E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1989**, *34*, 1.
- <sup>2</sup> (a) T. M. Boller, J. M. Murphy, M. Hapke, T. Ishiyama, N. Miyaura, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14263. (b) J. M. McFarland, M. B. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13490.
- <sup>3</sup> C. Kaes, A. Kartz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.
- <sup>4</sup> Se conocen algunos ejemplos en los que un ligando 2,2'-bipiridina participa en procesos redox, ver: (a) C. C. Scarborough, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9773. (b) B. N. Williams, W. Huang, K. L. Miller, P. L. Diaconescu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11493.
- <sup>5</sup> Previo a los resultados de nuestro grupo se había publicado un precedente en el que un anión hidroxilo atacaba como nucleófilo al carbono *orto* de un ligando bipy en un complejo dinuclear de Cu<sup>I</sup>/Cu<sup>II</sup>: X. M. Zhang, M. L. Tong, X. M. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1029.
- <sup>6</sup> R. F. Jordan, S. A. Guran, *Organometallics* **1990**, *9*, 2116.
- <sup>7</sup> (a) D. R. Neirhamer, L. Parkanyi, J. F. Mitchel, P. T. Wolczansky, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4421. (b) T. S. Kleckley, J. L. Bennet, P. T. Wolczansky, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 247. (c) K. J. Covert, D. R. Neirhamer, M. C. Zonneville, R. E. Lapointe, C. P. Schaller, P. T. Wolczansky, *Inor. Chem.* **1999**, *30*, 2494. (d) J. B. Bonanno, A. S. Veige, P. T. Wolczansky, E. B. Lobkovsky, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 173.
- <sup>8</sup> (a) S. D. Gray, D. P. Smith, M. A. Bruck, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5462. (b) S. D. Gray, K. J. Weller, M. A. Bruk, P. M. Brigs, D. E. Wigley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10678. (c) K. J. Weller, S. D. Gray, P. M. Brigs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1995**, *14*, 5588. (d) K. D. Allen, M. A. Bruck, S. D. Gray, R. P. Kinsborough, D. P. Smith, K. J. Weller, D. E. Wigley, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3315. (e) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Brigs, D. E. Wigley, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 225. (f) K. J. Weller, I. Filippov, P. M. Brigs, D. E. Wigley, *Organometallics* **1998**, *17*, 322.
- <sup>9</sup> K. C. Jantunen, B. L. Scoot, P. J. Hay, J. C. Gordon, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6322.

- <sup>10</sup> P. L. Diaconescu, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1352 y referencias allí citadas.
- <sup>11</sup> (a) L. Cuesta, E. Hevia, D. Morales, J. Pérez, V. Riera, M. Seitz, D. Miguel, *Organometallics* **2005**, *24*, 1772. (b) L. Cuesta, E. Hevia, D. Morales, J. Pérez, V. Riera, E. Rodríguez, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2005**, 116.
- <sup>12</sup> M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5662.
- <sup>13</sup> (a) A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711. (b) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1889**, *22*, 163. (c) K. S. Schance, D. B. MacQueen, T. B. Perkins, L. A. Caban, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 63. (d) D. J. Stufkens, A. Vlcek Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127. (e) I. R. Farrel, A. Vlcek Jr., *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 87. (f) D. R. Striplin, G. A. Crosby, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 163.
- <sup>14</sup> (a) J. P. Collins, J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *93*, 245. (b) P. Christensen, A. Hamnett, A. V. G. Muir, J. A. Timney, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1455. (c) G. J. Stor, F. Hartl, J. W. van Outerstep, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, *14*, 1115. (d) F. P. A. Johnson, M. W. George, F. Hartl, J. J. Turner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3374. (e) T. Scheiring, A. Klein, W. J. Kaim, *Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 2569. (f) B. R. Rossenaar, F. Hartl, D. J. Stufkens, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6194.
- <sup>15</sup> (a) V. Balzani, A. Juris, M. Venturi, S. Campagna, S. Serroni, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759. (b) R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813. (c) R. V. Slone, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5422.
- <sup>16</sup> A. Laonodiva, G. Gasser *ACS Chem. Biol.* **2014**, *9*, 2180.
- <sup>17</sup> J. Ruiz, B. F. Perandones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9298.
- <sup>18</sup> Revisiones seleccionadas: (a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290. (b) M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8810. (c) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612. (d) O. Schuster, L. Yang, H. G. Raubenheimer, M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3445.
- <sup>19</sup> (a) R. J. Sundberg, R. F. Bryan, I. F. Taylor Jr., H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 381. (b) R. J. Sundberg, R. E. Shepherd, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6558.
- <sup>20</sup> K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3202.
- <sup>21</sup> Se conocen, no obstante, los estudios de Kuwata y Grotjahn con rutenio e iridio respectivamente, en los que la tautomerización de un imidazol a NHC está favorecida por la formación de un anillo quelato: (a) K. Araki, S. Kuwata, T. Ikariya,

- Organometallics* **2008**, *27*, 2176. (b) V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. Dipasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200.
- <sup>22</sup> M. Brill, J. Díaz, M. A. Huertos, R. López, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8584.
- <sup>23</sup> (a) C. Hsieh, R. Pulukkody, M. Y. Darensbourg, *Chem Commun.* **2013**, *49*, 9326. (b) F. He, P. Braunstein, M. Wesolek, A. A. Danopoulos, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2814.
- <sup>24</sup> A. Cebollada, M. Espinal Viguri, J. Pérez, J. Díaz, R. López, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2580.
- <sup>25</sup> C. W. Rodrigues, C. Limberg, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **2004**, 2734.
- <sup>26</sup> (a) B. J. Bridson, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, 225. (b) B. J. Bridson, A. A. Woolf, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 291.
- <sup>27</sup> M. D. Curtis, O. Einsenstein, *Organometallics* **1984**, *3*, 887.
- <sup>28</sup> V. V. K. M. Kandepi, A. P. Costa, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2009**, *28*, 4544 y referencias allí citadas.
- <sup>29</sup> Esta metodología se ha empleado en contadas ocasiones para obtener complejos NH-NHC, ver refs. 17, 23 y M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, J. Díaz, R. López, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8495.
- <sup>30</sup> M. C. Jahnke, F. E. Hahn, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 226.
- <sup>31</sup> Previamente se ha encontrado que la naturaleza del sustituyente del imidazol puede determinar el producto de la reacción: M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, A. Menéndez-Velázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13530.
- <sup>32</sup> D. R. Palhs, J. T. Groves, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, *Organometallics* **2014**, *33*, 1936.
- <sup>33</sup> R. Arévalo, J. Pérez, L. Riera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6785.
- <sup>34</sup> 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.
- <sup>35</sup> H. Tom Dieck, H. Friedel, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 375.
- <sup>36</sup> A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547.

## *APÉNDICE*

**Apéndice. Datos cristalográficos de los compuestos estudiados por difracción de rayos X de monocristal**

*Datos cristalográficos del compuesto 2*

Fórmula	$C_{29}H_{37}F_3MoN_4O_5S$
Peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )	706.63
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	10.4189(3)
b (Å)	12.4395(4)
c (Å)	25.3229(5)
$\alpha$ (°)	90.0
$\beta$ (°)	101.453(2)
$\gamma$ (°)	90.0
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3216.65(15)
Z	4
$F(000)$	1456
$D_{calcd}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1.459
Dimensiones del cristal (mm)	0.20×0.24×0.42
$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	4.465
Temperatura (K)	155(8)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, $\theta$ (°)	3.56-69.69
Relación datos/parámetros	5945/416
$R_1$ (F, $I > 2\sigma(I)$ )	0.0584
$wR_2$ (F <sup>2</sup> ), todos los datos	0.1783

*Datos cristalográficos del compuesto 2a*

Fórmula	$C_{30}H_{39}Cl_2F_3MoN_4O_5S$
Peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )	791.55
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	11.4704(10)
b (Å)	19.0860(10)
c (Å)	16.7701(10)
$\alpha$ (°)	90.0
$\beta$ (°)	97.7130(10)
$\gamma$ (°)	90.0
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3638.16(4)
Z	4
$F(000)$	1624
$D_{calcd}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1.445
Dimensiones del cristal (mm)	0.07×0.08×0.16
$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	5.330
Temperatura (K)	160(7)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, $\theta$ (°)	3.53-69.70
Relación datos/parámetros	6742/419
$R_1$ (F, $I > 2\sigma(I)$ )	0.0505
$wR_2$ (F <sup>2</sup> ), todos los datos	0.1355

Datos cristalográficos del compuesto **3a**

Fórmula	$C_{38}H_{47}Cl_2F_3MoN_4O_5S$
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)
$\alpha$ (°)	103.922(2)
$\beta$ (°)	90.009(2)
$\gamma$ (°)	90.412(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	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
$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	4.659
Temperatura (K)	152(3)
Radiación (Å)	1.54184
Rango de toma de datos, $\theta$ (°)	3.27-69.66
Relación datos/parámetros	15692/981
$R_1$ (F, $I > 2\sigma(I)$ )	0.0634
$wR_2$ (F <sup>2</sup> ), todos los datos	0.1665

## Datos cristalográficos del compuesto 6.1

Fórmula	$C_{22}H_{21}Br_2Cl_2F_3MoN_4O_5S$
Peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )	837.15
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/a$
a (Å)	10.074(5)
b (Å)	14.776(5)
c (Å)	19.688(5)
$\alpha$ (°)	90.000(5)
$\beta$ (°)	90.339(5)
$\gamma$ (°)	90.000(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2930.6(19)
Z	4
$F(000)$	1640
$D_{calcd}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1.897
Dimensiones del cristal (mm)	0.06×0.14×0.20
$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	3.487
Temperatura (K)	151(2)
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, $\theta$ (°)	1.72-25.59
Relación datos/parámetros	5356/361
$R_1$ (F, $I > 2\sigma(I)$ )	0.0718
$wR_2$ ( $F^2$ ), todos los datos	0.2012

## Datos cristalográficos del compuesto 7.1

Fórmula	$C_{29}H_{27}Br_2F_3MoN_4O_5S$
Peso molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ )	856.37
Sistema cristalino	monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
a (Å)	16.220(5)
b (Å)	10.594(5)
c (Å)	18.639(5)
$\alpha$ (°)	90.000(5)
$\beta$ (°)	90.555(5)
$\gamma$ (°)	90.000(5)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3203(2)
Z	4
$F(000)$	1696
$D_{calcd}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	1.776
Dimensiones del cristal (mm)	0.06×0.12×0.19
$\mu$ ( $mm^{-1}$ )	3.032
Temperatura (K)	156(1)
Radiación (Å)	0.71073
Rango de toma de datos, $\theta$ (°)	2.19-25.61
Relación datos/parámetros	5801/406
$R_1$ (F, $I > 2\sigma(I)$ )	0.0391
$wR_2$ (F <sup>2</sup> ), todos los datos	0.1059