

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA

FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO FIN DE MÁSTER

REACTIVIDAD COMPARADA DE LIGANDOS ISOCIANURO Y CARBONILO COORDINADOS FRENTE A AMINAS

CARMEN MEJUTO NIEBLAS

2012

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2011-2012

Dña. **Carmen Mejuto Nieblas**, Licenciada en Química, ha realizado la Memoria titulada “**REACTIVIDAD COMPARADA DE LIGANDOS ISOCIANURO Y CARBONILO COORDINADOS FRENTE A AMINAS**” bajo la dirección de la profesora Dña. Marilín Vivanco Fernández, Profesora Titular de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo.

La directora certifica que la citada Memoria ha sido realizada en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo bajo su dirección, autorizando su presentación para que sea calificada como **Trabajo Fin de Máster** del *Máster Universitario Química y Desarrollo Sostenible* correspondiente al Curso 2011-2012.

Oviedo, Junio 2012

Fdo.: Carmen Mejuto Nieblas

Fdo.: Dra. Marilín Vivanco Fernández

Fdo: Dra. M.Esther García Díaz

Índice

1 Introducción	7
1.1 Reacción de isocianuros coordinados con aminas.....	9
1.1.1 Generación de carbenos cíclicos por reacción de complejos isocianuro con aminas.....	11
A partir de ligandos isocianuro funcionalizados.....	11
A partir de aminas funcionalizadas.....	13
1.2 Reactividad de ligandos carbonilo frente aminas.....	15
1.2.1 Generación de carbenos cíclicos por reacción de carbonilos con aminas.....	17
2 Discusión de resultados	19
2.1 Reacción con metilamina gaseosa.....	21
2.2 Reacción con metilamina acuosa.....	25
2.3 Reacción con 3-bromopropilamina.....	30
3 Parte experimental	41
3.1 Técnicas de caracterización empleadas.....	42
3.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.....	42
3.1.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	42
3.1.3 Difracción de Rayos X.....	43
3.2 Condiciones generales de reacción.....	43
3.3 Métodos preparativos y datos analíticos y espectroscópicos de los compuestos.....	43
<i>cis</i> -[Mn(CNC ₆ H ₅){C(O)(NHCH ₃)}(CO) ₂ (bipy)] (2a).....	44
<i>cis</i> -[Mn{CNC ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ }(NH ₂ CH ₃)(CO) ₂ (bipy)]ClO ₄ (4b).....	45
<i>cis</i> -[Mn(CNCH ₃)(NH ₂ CH ₃)(CO) ₂ (bipy)]CF ₃ SO ₃ (4c).....	46
<i>fac</i> -[Mn{C(NH(C ₆ H ₅))(N ⁻ CH ₂ CH ₂ CH ₂)}(CO) ₃ (bipy)]ClO ₄ (5a).....	47
<i>fac</i> -[Mn{C(NHCH ₃)(N ⁻ CH ₂ CH ₂ CH ₂)}(CO) ₃ (bipy)]CF ₃ SO ₃ (5c).....	48
<i>fac</i> -[Mn{C(NHCH ₂ (C ₆ H ₅))(N ⁻ CH ₂ CH ₂ CH ₂)}(CO) ₃ (bipy)]ClO ₄ (5d).....	49
<i>fac</i> -[Mn{C(NHC ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)(N ⁻ CH ₂ CH ₂ CH ₂)}(CO) ₃ (bipy)]Br (5b).....	50
<i>cis</i> -[Mn{CNC ₆ H ₃ (CH ₃) ₂ }(COCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH)(CO) ₂ (bipy)]Br (6).....	50
4 Conclusiones	52
5 Bibliografía	54
6 Apéndice	58

LISTA DE ABREVIATURAS

IR: Infrarrojo

RMN: Resonancia magnética nuclear

R: Sustituyentes alquilo o arilo

M: Metal

Me: Metil, CH₃

Bz: Benzil, C₇H₇

Ph: Fenil, C₆H₅

^tBu: Terbutil, C₄H₉

Xilil: 2,6-Dimetilfenil, C₆H₃(CH₃)₂

Bipy: 2,2'-Bipiridina, C₁₀H₈N₂

THF: Tetrahidrofurano

BuLi: Butil-litio

ORTEP: Representación de elipsoides térmicos

- **EN LOS ESPECTROS DE IR.**

v: Frecuencia de tensión

d: Intensidad débil

m: Intensidad media

f: Intensidad fuerte

mf: Intensidad muy fuerte

a: Señal ancha

- **EN LOS ESPECTROS DE RMN.**

ppm: Partes por millón (desplazamiento químico)

Hz: Hertzios

J: Constante de acoplamiento

δ : Desplazamiento químico

{¹H}: Desacoplado de protón

s: Singlete

sa: Singlete ancho

d: Doblete

t: Triplete

q: Quintuplete

m: Multiplete

1 Introducción

1 INTRODUCCIÓN.

Los ligandos carbonilo (CO) e isocianuro (CNR) forman un vasto grupo de complejos dentro de la química organometálica que han sido ampliamente estudiados por diversos motivos. Uno de ellos es su probada capacidad para estabilizar multitud de compuestos organometálicos de elementos de transición muy variados, debido a sus peculiares características σ -dadoras y π -aceptoras. Otro motivo importante es la reactividad que muestran estos ligandos coordinados, especialmente en procesos de inserción y ataques nucleofílicos. Dentro de este último aspecto es bien sabido que los ligandos CO y CNR se activan al enlazarse a un centro metálico, siendo susceptibles de experimentar ataques nucleofílicos por diversas bases, como organolitios, hidruros, alcoholes (o alcoholatos) y aminas.^[1] Ello propicia la formación de nuevos fragmentos orgánicos, en ocasiones altamente reactivos, dotando a estos complejos de una gran utilidad sintética.

Para el caso concreto de las aminas próticas (primarias o secundarias), que serán objeto de estudio en el ámbito del presente trabajo, la reacción de CO y CNR coordinados puede generar respectivamente nuevos ligandos carbamóilo y diaminocarbeno. Cuando dichos procesos de acoplamiento entre CO o CNR y aminas ocurren sobre superficies metálicas, se pueden obtener de forma catalítica nuevas moléculas orgánicas tales como carbodiimidas, isocianatos o ureas.^[2] A pesar de que, como detallaremos posteriormente dentro de esta introducción, la reactividad de complejos carbonílicos y complejos con ligandos isocianuro frente a aminas ha sido bien estudiada en la literatura científica (especialmente en el último caso), por lo que nosotros sabemos sólo existen dos precedentes de estudio de la reactividad de dichos ligandos en complejos mixtos CO/CNR.^[3] A nuestro entender, estos estudios tienen interés no sólo desde el punto de vista del avance en el conocimiento básico de la reactividad de ambos ligandos coordinados, sino porque ocasionalmente pudieran ocurrir transformaciones que

^[1] Crociani, B. (Ed. P.S. Braterman) *Reactions of Coordinated Ligands*, Plenum Press, Nueva York, **1986**, pg 553-638.

^[2] Angelici, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 847.

^[3] (a) Angelici, R. J.; Christian, P. A.; Dombek, B. D.; Pfeffer, G. A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 287. (b) Sawai, T.; Angelici, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 91.

involucraran simultáneamente a dichos ligandos, propiciando la formación de nuevos fragmentos orgánicos.^[4]

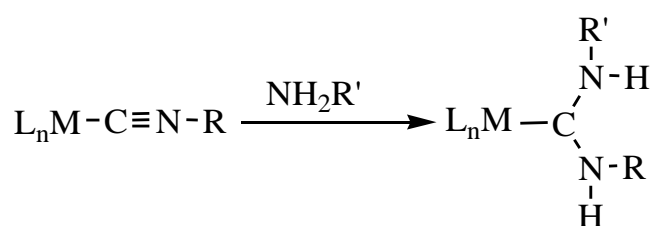
En este contexto, dentro del presente trabajo decidimos abordar los siguientes objetivos:

1. Estudio de la reactividad de los complejos con ligandos mixtos CO/CNR *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]⁺ frente a la amina primaria NH₂Me.
2. Estudio de la reactividad de los complejos *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]⁺ frente a la amina primaria funcionalizada NH₂CH₂CH₂CH₂Br, con vistas a generar complejos alcoxiamino- y diaminocarbeno cíclicos.

Seguidamente expondremos una breve revisión bibliográfica centrada en la reactividad de ligandos CO y CNR coordinados a metales de transición.

1.1 Reacción de isocianuros coordinados con aminas.

La coordinación de un isocianuro a un metal de transición puede activar a esta molécula frente a una serie de reacciones, siendo el tipo más importante las que implican ataques nucleofílicos al átomo de carbono de dicho ligando isocianuro. Los nucleófilos próticos, como alcoholes o aminas, han sido particularmente útiles en estas reacciones dando lugar a la formación de complejos carbeno. En particular, cuando estos nucleófilos son aminas primarias y secundarias los productos de reacción son complejos diaminocarbeno, siendo éste un método estándar para generar los citados complejos (Esquema 1)^[1,5]



Esquema 1. Reacción de una amina primaria sobre el isocianuro coordinado a un centro metálico.

^[4] (a) Carnahan, E. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3230. (b) Carnahan, E. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4166.

^[5] Michelin, R. A.; Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F. C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 75.

Estos ataques nucleofílicos al isocianuro están favorecidos cuando se encuentra coordinado a centros metálicos “pobres electrónicamente”, hecho que aumenta el carácter electrofílico de dicho ligando. También dependerá de los otros ligandos coordinados al metal y del sustituyente R del isocianuro. Así, ligandos buenos π -aceptores reducen la densidad electrónica en el metal incrementando la electrofilia del ligando isocianuro, al igual que ocurre con grupos R electroattractores.

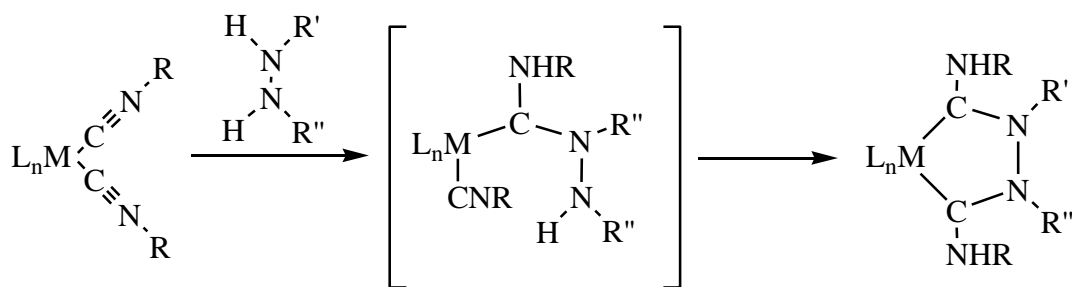
El incremento en la frecuencia de tensión CN del ligando isocianuro coordinado respecto del ligando libre ($\Delta\nu = \nu(\text{CN})_{\text{coord}} - \nu(\text{CN})_{\text{libre}}$) refleja el carácter electrofílico del átomo de carbono del isocianuro y por tanto su capacidad para reaccionar con nucleófilos.^[5,6] Un valor positivo de $\Delta\nu \geq 40 \text{ cm}^{-1}$ parece indicar que el ligando CNR es susceptible al ataque nucleofílico. Esta es la condición necesaria pero no suficiente para que la reacción de isocianuros coordinados con aminas tenga lugar, ya que los factores estéricos de los ligandos auxiliares y del grupo R son también importantes, así como la basicidad de la propia amina.

Cuando el compuesto posee dos ligandos isocianuro adyacentes, la reacción con una amina primaria puede producir el ataque de ambos isocianuros formándose un complejo bis(diaminocarbene). Este mismo tipo de reactividad puede tener lugar con nucleófilos bifuncionales, como diaminas o hidracinas.^[7]

En el Esquema 2 se representa la doble adición de un derivado de hidracina que está favorecida por el efecto templato del metal, de modo que el complejo intermedio aminohidracinocarbene raramente es observado.

^[6] (a) Chatt, R. J.; Richards, R. L.; Royston, G. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1433. (b) Crociani, B.; Boschi, T.; Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2021. (c) Belluco, U.; Michelin, R. A.; Uguagliati, P.; Crociani, B. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 565.

^[7] (a) Moncada, A. I.; Tanski, J. M.; Slaughter, L. M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6247. (b) Moncada, A. I.; Manne, S.; Tanski, J. M.; Slaughter, L. M. *Organometallics* **2006**, *25*, 491. (c) Wanniarachchi, Y. A.; Slaughter, L. M. *Chem. Commun.* **2007**, 3294. (d) Wanniarachchi, Y. A.; Slaughter, L. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 1055. (e) Wanniarachchi, Y.; Subramaniam, S. S.; Slaughter, L. M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3297.



Esquema 2. Ataque nucleofílico de un derivado de hidracina a dos ligandos isocianuro adyacentes.

Mediante este método sintético fue preparado, aunque accidentalmente, el primer complejo carbeno en 1915 por Tschugajeff (Chugaev) y Skanawy-Grigorjewa.^[8] La reacción implica el tratamiento de tetrakis(metilisocianuro)platino(II) con hidracina, aunque el producto de reacción no fue reconocido como carbeno hasta 50 años más tarde.^[9] Por ello, a los complejos bis(carbeno) del tipo anteriormente comentado se les conoce como tipo Chugaev.^[10]

1.1.1 Generación de carbenos cíclicos por reacción de complejos isocianuro con aminas.

A partir de ligandos isocianuro funcionalizados

Mientras que la adición de aminas a isocianuros coordinados generalmente conduce a la formación de complejos con ligandos carbeno acíclicos, el uso de isocianuros funcionalizados con nucleófilos da acceso a complejos con ligandos carbeno heterocíclicos a través de una adición intramolecular 1,2 al triple enlace C≡N.

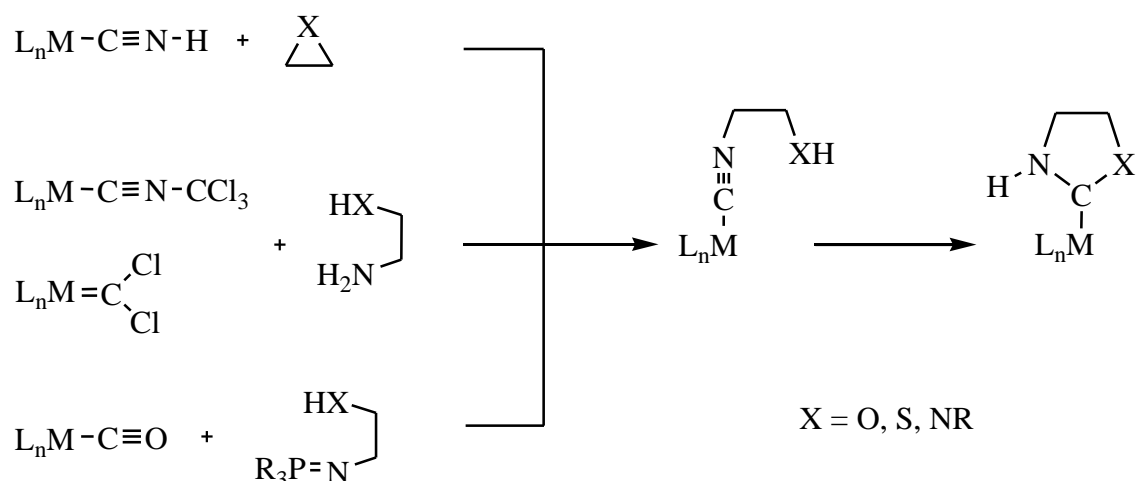
Se han preparado isocianuros con un grupo nucleófilo coordinados al metal a través de distintas estrategias, algunas aparecen recogidas en el Esquema 3.^[5,11] Si el isocianuro coordinado resulta suficientemente activado, estos ligandos experimentan una adición nucleofílica intramolecular para dar complejos carbeno. En el caso concreto que nos ocupa, cuando X = NR, se obtendrán los diaminocarbeno cíclicos.

^[8] Tschugajeff, L.; Skanawy-Grigorjewa, M. J. *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, 47, 776.

^[9] Burke, A.; Balch, A. L.; Enemark, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2555.

^[10] Una revisión sobre este tema: Slaughter, L. M. *Comments Inorg. Chem.* **2008**, 29, 46.

^[11] (a) Hahn, F.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 3122. (b) Beck, G.; Fehlhammer, W. P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1344. (c) Ku, R. Z.; Chen, D. Y.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Liu, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2631.



Esquema 3. Síntesis de complejos carbenos por ciclación de isocianuros funcionalizados.

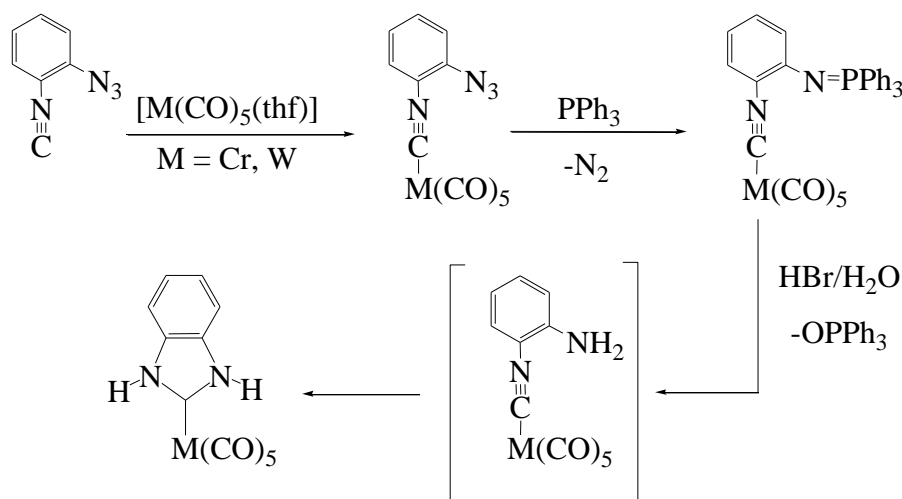
Un caso particular son los arilisocianuros β -funcionalizados, los cuales no sólo contienen el isocianuro y el sustituyente nucleofílico en la misma molécula sino que además esos grupos están adecuadamente orientados en un plano, estando favorecido el ataque nucleofílico intramolecular. Esta geometría junto con la aromaticidad del anillo de cinco miembros originado, propicia una marcada tendencia a formar el heterociclo.^[11a,12]

Esta reactividad queda ejemplificada por el 2-aminofenilisocianuro, que debido a su inestabilidad como ligando libre debe de ser generado *in situ* coordinado a un metal, siendo el 2-azidofenilisocianuro un producto de partida adecuado (Esquema 4),^[13] (también puede utilizarse ocasionalmente 2-nitrofenilisocianuro^[14]). Una vez formado el complejo con 2-aminofenilisocianuro, éste cicla espontáneamente generando el correspondiente derivado conteniendo un ligando carbeno N-heterocíclico benzanulado.

^[12] Tamm, M.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *182*, 175 y referencias allí citadas.

^[13] Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Meier, N.; Lügger, T.; Fehlhammer, W. P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 704.

^[14] Hahn, F. E.; Plumel, C. G.; Münder, M.; Lügger, T. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 6285.

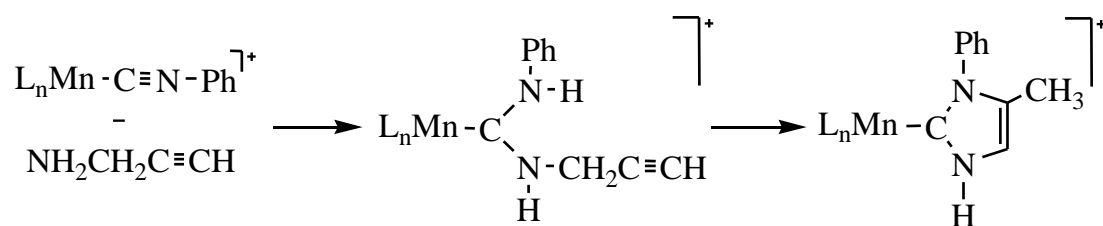


Esquema 4. Generación y ciclación por efecto plantilla del 2-aminofenilisocianuro.

De modo análogo pueden conseguirse ciclos de 6 miembros partiendo del complejo con el ligando isocianuro *o*-(NH₂CH₂)C₆H₄-N≡C.^[15]

A partir de aminas funcionalizadas

Otra manera adicional de sintetizar complejos con ligandos diaminocarbeno cíclicos es el empleo de una amina funcionalizada. En este contexto, en nuestro grupo de investigación se han preparado carbenos N-heterocíclicos mediante el acoplamiento de un ligando fenilisocianuro con propargilamina, reacción recogida en el Esquema 5.^[16]

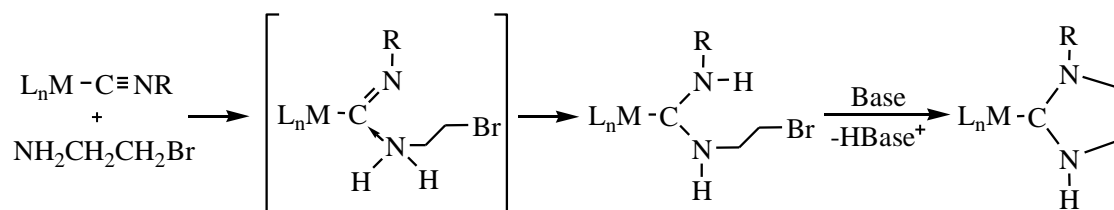


Esquema 5. Acoplamiento de un ligando fenilisocianuro con propargilamina para dar un carbeno N-Heterocíclico.

^[15] Basato, M.; Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Sgarbossa, P.; Tassan, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5414.

^[16] (a) Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M. E.G.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8584. (b) Ruiz, J.; Perandones, B. F.; García, G.; Mosquera, M. E. G. *Organometallics* **2007**, *26*, 5687.

Especial atención merece la reacción de complejos isocianuro con haloaminas por su estrecha relación con alguno de los resultados incluidos en el presente trabajo. Así, se ha descrito la reacción de complejos de Pd(II) y Pt(II) conteniendo ligandos isocianuro con 2-bromoetilamina, originándose ligandos carbeno del tipo imidazolidin-2-ilideno (Esquema 6).^[17] También se ha descrito recientemente^[18] la reacción de un isocianuro coordinado a Fe(II) con 2-cloroetilamina y 3-cloropropilamina.



Esquema 6. Ataque de un ligando isocianuro por 2-bromoetilamina, dando lugar a un carbeno cíclico saturado.

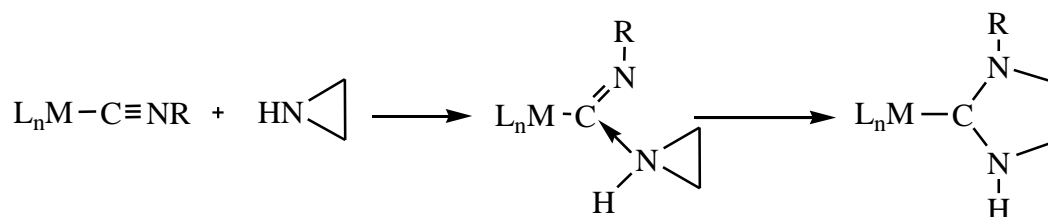
El mecanismo propuesto implica la adición nucleofílica de la haloamina al isocianuro coordinado generándose un complejo con un ligando diaminocarbeno acíclico; la desprotonación de esta especie por una base (la propia amina o una base externa) origina la ciclación intramolecular con la eliminación formal de halogenuro de hidrógeno.

A este mismo tipo de derivados diaminocarbeno conteniendo un ciclo saturado de cinco eslabones se ha llegado utilizando como amina la aziridina.^[17b,19] La aziridina contiene un ciclo de tres eslabones, muy tensionado, lo que propicia la expansión del ciclo tras el ataque nucleofílico al isocianuro (Esquema 7).

^[17] (a) Michelin, R. A.; Zanotto, L.; Braga, D.; Sabatino, P.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 93. (b) Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A.; Benetollo, F.; Bombieri, G.; Castilho, T. J.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 189, 175. (c) Belluco, U.; Michelin, R. A.; Ros, R.; Bertani, R.; Facchin, G.; Mozzon, M.; Zanotto, L. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, 198-200, 883.

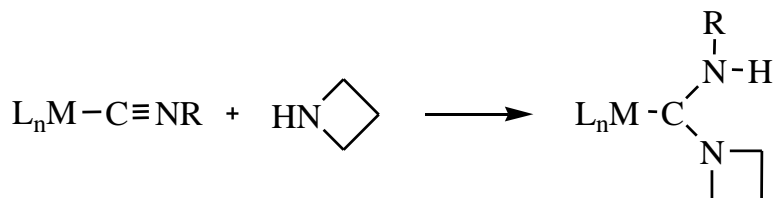
^[18] Yu, Insun; Wallis, C. J.; Patrick, B. O.; Diaconescu, P. L.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2010**, 29, 6065.

^[19] Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2809.



Esquema 7. Apertura de la aziridina por reacción con un ligando isocianuro, originándose un carbeno cíclico.

La reacción análoga con otras aminas cíclicas con un mayor número de eslabones conduce a carbenos acíclicos,^[20] en vez del carbeno heterocíclico. Este es el caso de la reacción con la azetidina (amina cíclica de cuatro miembros) mostrada en el Esquema 8 que origina los complejos diaminocarbeno acíclicos, no teniendo lugar la apertura del anillo de la azetidina.



Esquema 8. Reacción de azetidina sobre el isocianuro coordinado a un centro metálico, formándose un carbeno acíclico.

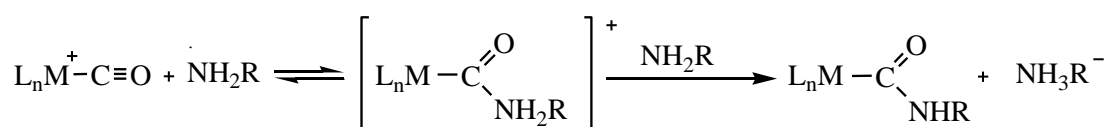
1.2 Reactividad de ligandos carbonilo frente aminas.

El ligando CO, isoelectrónico con el isocianuro, puede sufrir ataques nucleofílicos al igual que éste cuando se encuentra coordinado a un centro metálico. La tendencia de un ligando carbonilo a reaccionar con aminas depende también de la densidad electrónica en el átomo de carbono, la cual viene reflejada por los valores de frecuencias de tensión CO, $\nu(\text{CO})$. Bajas frecuencias indican una alta densidad electrónica en el carbono y así una baja tendencia a reaccionar con bases. Por el contrario, cuanto más altos son los valores de las frecuencias $\nu(\text{CO})$ más alta es la carga positiva en el átomo de carbono haciéndole más sensible a sufrir ataques nucleofílicos.

^[20] (a) Bertani, R.; Mozzon, M.; Benetollo, F.; Bombiari, G.; Michelin, R. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1197. (b) Michelin, R. A.; Bertani, R.; Mozzon, M.; Zanutto, L.; Benetollo, F.; Bombieri, G. *Organometallics* **1990**, 9, 1449.

Así, valores para constantes de fuerza de tensión CO superiores a 16.5 mdyn/Å o valores de $\nu(\text{CO})$ superiores a aproximadamente 2000 cm^{-1} indican que el ligando CO es susceptible de experimentar ataques nucleofílicos por aminas.^[21] Estos valores parecen ser una buena guía para estimar la reactividad en los carbonilo coordinados, si bien otras consideraciones como los factores estéricos o la nucleofilia de la amina, deben ser tenidos en cuenta.

El producto de reacción del ligando carbonilo y una amina es un complejo carbamoílo, tal como se recoge en el Esquema 9:



Esquema 9. Formación de un derivado carbamoílo por ataque nucleofílico de una amina primaria al ligando carbonilo.

El mecanismo generalmente aceptado implica el ataque de la amina al CO para dar un aducto intermedio, el cual sufre una desprotonación por parte de la propia amina generando el complejo carbamoílo final.

A veces la conversión del complejo carbonilo no es completa, produciéndose un equilibrio reversible cuya posición depende de la acidez de la disolución y del propio disolvente empleado.^[22]

Muchos complejos carbamoílo son intermedios clave en la formación, frecuentemente de forma catalítica, de productos de interés industrial como carbamatos,^[23] formamidas^[24] y ureas.^[2,25]

^[21] (a) Angelici, R. J. *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 335. (b) Singh, M. M.; Angelici, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 163. (c) Ovchinnikov, M. V.; Guzei, I. A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, 20, 691.

^[22] Motschi, H.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1982**, 1, 343.

^[23] (a) Giannoccaro, P.; Dibenedetto, A.; Gargano, M.; Quaranta, E.; Aresta, M. *Organometallics* **2008**, 27, 967. (b) Valli, V. L. K.; Alper, H. *Organometallics* **1995**, 14, 80.

^[24] Ovchinnikov, M. V.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6130.

^[25] (a) Zhu, B.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14460. (b) McCusker, J. E.; Logan, J.; McElwee-White, L. *Organometallics* **1998**, 17, 4037.

Cuando la base empleada es la hidracina, se produce la transformación de un ligando carbonilo en un grupo isocianato (Esquema 10), reacción que transcurre a través de la formación de una especie carbazoílo intermedia altamente inestable.^[21a]

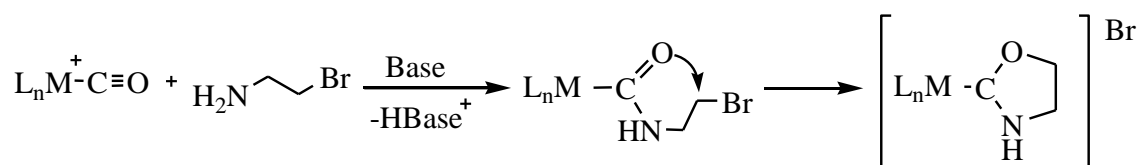


Esquema 10. Reacción de la hidracina frente a un ligando carbonilo, con la formación de un complejo isocianato.

Si bien en la mayor parte de los complejos con ligandos carbamoílo, éste se encuentra coordinado de forma monodentada, se ha descrito algún ejemplo de coordinación bidentada a través de los átomos de carbono y oxígeno.^[26]

1.2.1 Generación de carbenos cíclicos por reacción de carbonilos con aminas.

La reacción de complejos carbonílicos con 2-haloetilamina, que posee un buen grupo saliente en posición β (como es el halogenuro), conduce a ligandos carbeno del tipo oxazolidin-2-ilideno (Esquema 11).^[17c,22,27] La reacción implica la formación inicial del complejo carbamoílo y la ciclación posterior mediante sustitución nucleofílica del sustituyente halogenuro. Se ha descrito un caso donde la haloamina empleada es 3-bromopropilamina obteniéndose un carbeno cíclico de seis eslabones.^[28]



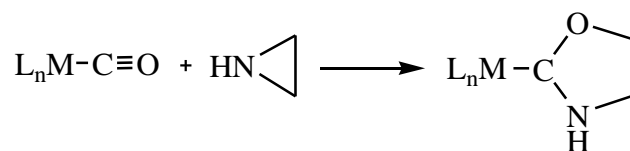
Esquema 11. Reacción de un complejo carbonílico con 2-bromoetilamina con la formación de un carbeno cíclico del tipo oxazolidin-2-ilideno.

^[26] (a) Anderson, S.; Berridge, T. E.; Hil, A. F.; Ng, Y, T. White, A. J. P.; Williams, D. *J. Organometallics* **2004**, *23*, 2686. (b) Wang, T. F.; Hwu, C. C.; Tsai, C. W.; Wen, Y. S. *Organometallics* **1998**, *17*, 131. (c) Fagan, P. J.; Manriquez, J. M.; Vollmer, S. H.; Day Secaur, C.; Day, V. W.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2206.

^[27] Zanotto, L.; Bertini, R.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3265.

^[28] Singh, M. M.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691.

Complejos con ligandos carbeno cíclicos análogos a los anteriores se han preparado también por reacción de un ligando carbonilo con aziridina. La tensión del ciclo aziridina origina su apertura y la formación de un aminooxicarbeno cíclico de cinco eslabones (Esquema 12).^[27,28,29]



Esquema 12. Formación de un carbeno cíclico por reacción de aziridina sobre el isocianuro coordinado a un centro metálico.

La extensión de la reacción anterior a otras aminas cíclicas de un mayor número de eslabones (pirrolidina (5), piperidina, (6))^[30] y por tanto menos tensionadas origina exclusivamente especies carbamoilo ya que en este caso la apertura del ciclo no tiene lugar.

^[29] Singh, M. M.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2699.

^[30] (a) Aresta, M., Giannoccaro, P.; Tommasi, I.; Dibenedetto, A.; Lanfredi, A. M. M.; Ugozzoli, F. *Organometallics* **2000**, *19*, 3879. (b) Huang, L.; Ozawa, F.; Osakada, K.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1989**, *8*, 2065.

2 Discusión de resultados

2 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Como acabamos de apuntar, el presente trabajo trata sobre la reactividad comparada de aminas frente a ligandos carbonilo e isocianuro en compuestos mixtos conteniendo ambos ligandos, habida cuenta de la escasez de este tipo de estudios.

Las especies elegidas para este fin han sido los complejos octaédricos de fórmula general *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**1a**: R = Ph, **1b**: R = Xilil, **1d**: R = Bz, **1e**: R = ^tBu) y *fac*-[Mn(CNMe)(CO)₃(bipy)]CF₃SO₃ (**1c**) (Figura 1), por poseer ligandos carbonilo e isocianuro y ser ambos potencialmente susceptibles al ataque nucleofílico por aminas. Como puede apreciarse, se han seleccionado varios isocianuros con diferentes propiedades electrónicas y estéricas, para valorar cómo influyen éstas en la reactividad con aminas. Así, R puede ser un sustituyente arílico (Ph y Xilil) o alquílico (Me, Bz y ^tBu) y dentro de cada grupo R presenta propiedades estéricas diferentes, Xilil más voluminosos que Ph, y ^tBu el más voluminoso dentro de los alquílicos.

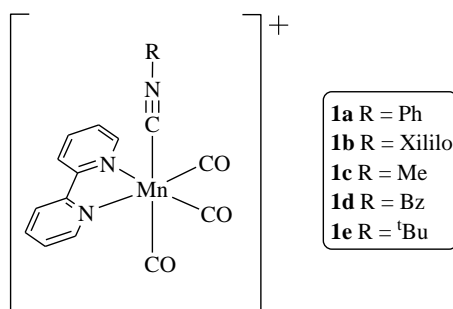


Figura 1. Complejos *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]⁺, (**1**).

En la Introducción se ha detallado que para que se produzca un ataque efectivo de un nucleófilo, como es una amina primaria, al átomo de carbono del ligando isocianuro, es preciso que $\Delta\nu(\text{CN}) > 40 \text{ cm}^{-1}$ (incremento en la frecuencia de tensión CN al coordinarse el isocianuro respecto al ligando libre). En la Tabla 1 se recogen los valores de las frecuencia de IR para los compuestos tipo **1** junto con los valores de $\Delta\nu(\text{CN})$ y puede observarse que todos ellos son potencialmente susceptibles al ataque por aminas. Las frecuencias de tensión $\nu(\text{CO})$ para estos compuestos también invitan a pronosticar que los ligandos CO pueden ser atacados por aminas, ya que $\nu(\text{CO}) > 2000 \text{ cm}^{-1}$.

Tabla 1. Datos de espectroscopía IR para los compuestos **1**.

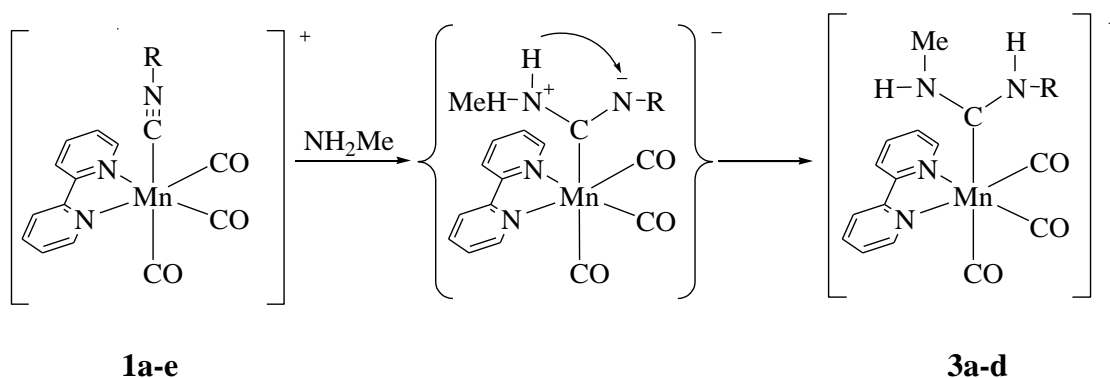
Compuesto	IR ^a ν_{CN} (cm ⁻¹)	$\Delta \nu_{\text{CN}}$ (cm ⁻¹)	IR ^a ν_{CO} (cm ⁻¹)
1a	$\nu(\text{CN})$ 2175 (m)	45	$\nu(\text{CO})$ 2050 (mf), 1990 (f), 1957 (f)
1b	$\nu(\text{CN})$ 2171 (m)	49	$\nu(\text{CO})$ 2050 (mf), 1989 (f), 1957 (f)
1c	$\nu(\text{CN})$ 2223 (m)	57	$\nu(\text{CO})$ 2050 (mf), 1983 (f), 1953 (f)
1d	$\nu(\text{CN})$ 2207 (m)	53	$\nu(\text{CO})$ 2050 (mf), 1985 (f), 1954 (f)
1e	$\nu(\text{CN})$ 2191(m)	52	$\nu(\text{CO})$ 2050 (mf), 1983 (f), 1953 (f)

^aCH₂Cl₂

Las aminas elegidas para este estudio han sido la metilamina, NH₂Me, y la amina primaria funcionalizada 3-bromopropilamina, NH₂CH₂CH₂CH₂Br, con vistas en este segundo caso a generar complejos carbeno cíclicos. A continuación vamos a discutir los resultados obtenidos con ambas aminas.

2.1 Reacción con metilamina gaseosa.

La reacción de metilamina gaseosa con los compuestos tipo **1** a temperatura ambiente genera, en tiempos variables de reacción, los complejos carbeno **3** por ataque de la amina al ligando isocianuro (Esquema 13).



Esquema 13. Formación de los complejos **3** por reacción con metilamina gaseosa.

Estos derivados conteniendo ligandos diaminocarbeno acíclicos ya habían sido preparados con anterioridad por nuestro grupo de investigación.^[31] En la Tabla 2 se recogen los datos espectroscópicos más relevantes de los compuestos tipo **3**, con el objeto de poder hacer comparaciones posteriores.

Tabla 2. Selección de datos espectroscópicos de los compuestos **3**.

Compuesto	IR ^a ν_{CO} (cm ⁻¹)	¹³ C{ ¹ H} RMN (δ , ppm) ^b
3a	$\nu(\text{CO})$ 2031 (mf), 1949 (f), 1924 (f)	
3b	$\nu(\text{CO})$ 2033 (mf), 1952 (f), 1924 (f)	221.7 (s, C _{carbeno}), 35.1 (s, NCH ₃), 17.7 (s, C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)
3c	$\nu(\text{CO})$ 2029 (mf), 1946 (f), 1921 (f)	222.3 (s, C _{carbeno}), 35.2 (s, NCH ₃), 29.6 (s, NCH ₃)
3d	$\nu(\text{CO})$ 2031 (mf), 1949 (f), 1924 (f)	Isómero A (55%): 222.2 (s, C _{carbeno}), 52.5 (s, CH ₂), 35.4 (s, NCH ₃) Isómero B (45%): 221.8 (s, C _{carbeno}), 47.0 (s, CH ₂), 29.7 (s, NCH ₃)

^aCH₂Cl₂

^bCD₂Cl₂

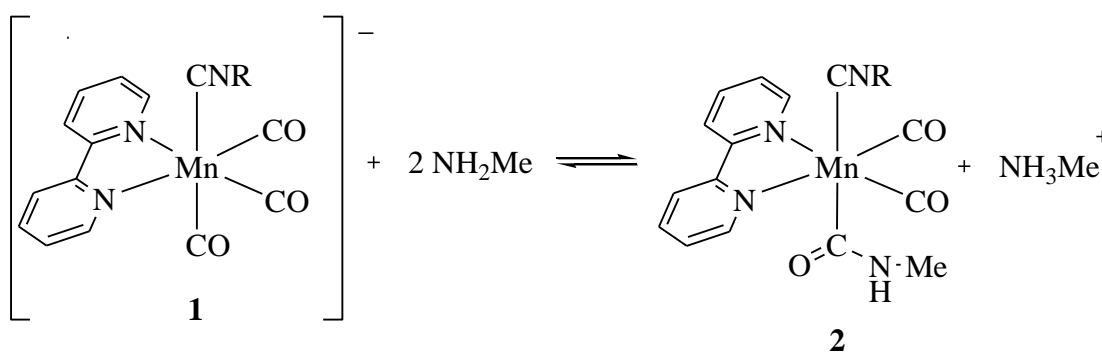
Cuando el compuesto de partida es **1e** (R = ^tBu) la reacción con metilamina en las mismas condiciones, no conduce al complejo diaminocarbeno a pesar de que su valor de $\Delta\nu(\text{CN})$ es de 52 cm⁻¹. En principio, este valor debería conferirle una alta reactividad frente a la reacción con amina, y sin embargo parece que el alto impedimento estérico del sustituyente ^tBu impide la reacción.

Al estudiar con detenimiento las reacciones anteriores mediante espectroscopía IR, se observa en los instantes iniciales de la reacción unas bandas de $\nu(\text{CO})$ a muy bajas frecuencias en una proporción muy pequeña respecto al compuesto de partida y al producto carbeno final (también observados en el espectro infrarrojo) y con la apariencia correspondiente a un *cis*-dicarbonilo. Esto nos hizo pensar en la posibilidad de que hubiera tenido lugar un ataque a un ligando carbonilo por parte de la amina. Este compuesto, que se forma en pequeña proporción y en el inicio de la reacción, va

[31] Ruiz, J.; Perandones, B. F. *Organometallics* **2009**, 28, 830.

desapareciendo en pocos minutos, y únicamente se obtiene como producto final el complejo carbeno **3**.

Con el propósito de analizar esa especie intermedia decidimos llevar a cabo la reacción a baja temperatura, con el objeto de frenar el ataque de la amina al ligando isocianuro, ya que la formación de dicha especie parecía ser el producto cinético de la reacción. Así, el borboteo de metilamina sobre una disolución del compuesto **1a** enfriada a -30°C conduce al cambio instantáneo en la coloración de la disolución que pasa de amarilla a rojo intenso, y en el espectro de infrarrojo se observa una fuerte bajada en la banda de tensión CN (2076 respecto a 2175 cm^{-1} del compuesto inicial) al tiempo que en la zona de tensión CO aparecen dos bandas a frecuencias bastante bajas (1916 y 1858 cm^{-1}) coherentes con la formación de un *cis*-dicarbonilo neutro (Esquema 14).



Esquema 14. Formación de los compuestos carbamoilo **2**.

En el esquema se muestra la formación de esta especie carbamoilo **2a**, fruto del ataque de la amina a un ligando CO y posterior desprotonación con otro equivalente de amina que formará la sal de amonio como subproducto. El ligando carbonilo atacado será previsiblemente el situado en *trans* al isocianuro por presentar mayor carácter electrofílico, al ser el isocianuro un ligando más π -aceptor que la bipyridina.

El compuesto **2a** resultó ser inestable y simplemente al concentrar la disolución que lo contiene, con el propósito de asilarlo, se regenera el compuesto de partida **1a**. Una explicación plausible a esta observación es que al concentrar se evapora el exceso de la amina disuelta y la sal de amonio presente en el medio protona la especie carbamoilo sobre el átomo de nitrógeno dando lugar al compuesto inicial, con la liberación de dos equivalentes de metilamina que también se eliminan con la evaporación. En definitiva,

el proceso representado en el Esquema 14 resultó ser reversible y sólo está claramente desplazado hacia la derecha en presencia de un gran exceso de amina.

Con el fin de poder aislar esta especie **2a** y en vista a su inestabilidad, una vez formada eliminamos las sales de amonio del medio de reacción mediante la adición de KOH, operando en todo momento a -30°C . Este procedimiento nos permitió obtener el compuesto **2a** de forma pura. Se registraron los espectros de ^1H RMN y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN a baja temperatura (-30°C) y los datos se encuentran recogidos en Tabla 3. Para el resto de los compuestos tipo **2** únicamente se recogen los datos de sus espectros de infrarrojo en disolución.

Tabla 3. Datos espectroscópicos seleccionados de los compuestos **2**.

Compuesto	IR ^a $\nu(\text{cm}^{-1})$	^1H RMN (δ , ppm) ^b	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (δ , ppm) ^b
2a	$\nu(\text{CN})$ 2076 (m), $\nu(\text{CO})$ 1916 (f), 1858 (f)	5.57 (1H, sa, NH), 2.46 (3H, d, $^3J(\text{H,H}) = 4.5$ Hz, CH_3)	229.2 (s, 2CO), 220.6 (s, C=O), 181.4 (s, CN), 26.5 (s, CH_3)
2b	$\nu(\text{CN})$ 2070 (m), $\nu(\text{CO})$ 1915 (f), 1856 (f)		
2c	$\nu(\text{CN})$ 2140 (m), $\nu(\text{CO})$ 1914 (f), 1843 (f)		
2d	$\nu(\text{CN})$ 2116 (m), $\nu(\text{CO})$ 1918 (f), 1845 (f)		
2e	$\nu(\text{CN})$ 2108 (m), $\nu(\text{CO})$ 1910 (f), 1844 (f)		

^a CH_2Cl_2

^b CD_2Cl_2 , -30°C .

En el espectro ^1H RMN de **2a** se observa una señal doblete a 2.46 ppm correspondiente al grupo CH_3 del ligando carbamoilo y el NH de dicho ligando aparece como una señal ancha a 5.57 ppm. La presencia de cuatro señales para los hidrógenos del ligando 2,2'-bipiridina (dos dobletes y dos triplete, ver parte experimental) indica el entorno simétrico de la misma y por tanto confirma la disposición mutuamente *trans* de los grupos isocianuro y carbamoilo.

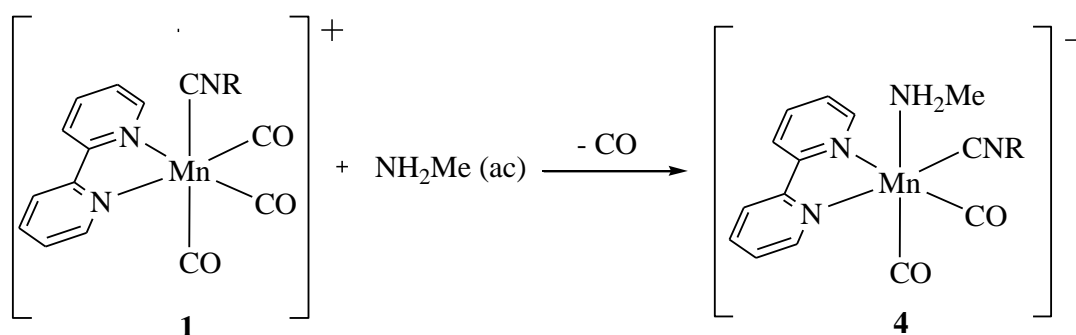
El espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN reafirma la presencia del grupo carbamoilo con señales a 220.6 para CONHCH_3 y 26.5 ppm para CONHCH_3 .

Como se indicó al inicio de este apartado, la reacción de metilamina gaseosa con los compuestos tipo **1** a temperatura ambiente origina los complejos diaminocarbeno tipo **3** (las especies carbamoilo **2** se detectan en todos los casos pero en proporción mínima). A esa temperatura el ataque de la amina al isocianuro no está bloqueado y la reacción acaba en el producto termodinámico más estable, los compuestos **3**.

Observamos, por tanto, que en los derivados catiónicos *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]⁺ tanto el ligando isocianuro (salvo para R = ^tBu) como un ligando carbonilo pueden sufrir ataques por la metilamina, siendo mucho más rápida la reacción de ataque a un ligando CO. Sin embargo, en el medio de reacción las especies carbamoilo se encuentran en equilibrio con los compuestos de partida y el ataque de la amina sobre el ligando isocianuro acaba dando los productos carbeno finales.

2.2 Reacción con metilamina acuosa.

La adición de metilamina acuosa (40%) directamente sobre una disolución de los compuestos **1a-e** en diclorometano, produce un cambio de color de amarillo a rojo dando lugar a la formación de los complejos *cis*-dicarbonilo tipo **4** (Esquema 15), según los datos espectroscópicos que comentaremos seguidamente se ha producido por tanto la sustitución formal de un ligando carbonilo por una molécula de amina y paralelamente, un cambio de posición del ligando isocianuro.



Esquema 15. Formación de los compuestos **4** por reacción de **1** con amina acuosa.

Efectivamente, al finalizar la reacción, que tiene lugar en tiempos variables según el compuesto de partida, el espectro de IR muestra dos bandas intensas de $\nu(\text{CO})$ indicando la formación de un *cis*-dicarbonilo junto con una banda de $\nu(\text{CN})$ que, si bien baja en frecuencia unos 70 cm^{-1} , su presencia indica que el ligando isocianuro no ha

sido atacado por la amina. Los compuestos **4b** y **4c** se obtienen puros, pero en el caso de **4a**, **4d** y **4e** estos derivados, aún siendo mayoritarios, aparecen mezclados con otras especies y no han podido aislarse como productos puros, por ello únicamente se recogen los datos de sus espectros de IR (Tabla 4).

Tabla 4. Datos espectroscópicos seleccionados de los compuestos tipo **4**.

Compuesto	IR ^a $\nu(\text{cm}^{-1})$	¹ H RMN (δ , ppm) ^b	¹³ C{ ¹ H} RMN (δ , ppm) ^b
4a	$\nu(\text{CN})$ 2101 (m), $\nu(\text{CO})$ 1953 (f), 1898 (f)		
4b	$\nu(\text{CN})$ 2097 (m), $\nu(\text{CO})$ 1957 (f), 1897 (f)	2.48 (3H, t, ³ J(H,H) = 6.4 Hz, NCH ₃), 2.26 (1H, sa, NH), 2.01 (1H, sa, NH)	224.3 (s, CO), 220.8 (s, CO), 183.9 (s, CN), 34.3 (s, NCH ₃), 19.5 (s, C ₆ H ₃ (CH ₃) ₂)
4c	$\nu(\text{CN})$ 2162 (m), $\nu(\text{CO})$ 1957 (f), 1899 (f)	2.68 (1H, sa, NH), 2.27 (3H, t, ³ J(H,H) = 6.2 Hz NCH ₃), 1.66 (1H, sa, NH)	225.7 (s, CO), 221.7 (s, CO), 170.3 (s, CN), 33.2 (s, NCH ₃), 31.7 (CNCH ₃)
4d	$\nu(\text{CN})$ 2140 (m), $\nu(\text{CO})$ 1947 (f), 1889 (f)		
4e	$\nu(\text{CN})$ 2124 (m), $\nu(\text{CO})$ 1955 (f), 1887 (f)		

^aCH₂Cl₂

^bCD₂Cl₂

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón de los compuestos **4b** y **4c** aparece una señal triplete a 2.48 y 2.27 ppm respectivamente, correspondiente a los hidrógenos del grupo metilo de la metilamina coordinada, además de dos señales anchas derivadas de los dos hidrógenos N-H del mismo ligando. La presencia de la metilamina también queda confirmada por la existencia de dos bandas de tensión N-H alrededor de 3300 cm⁻¹ al registrar el espectro de IR en dispersión de nujol.

Por otro lado, el espectro de ¹H RMN resultó también sumamente informativo en la zona de los protones aromáticos correspondientes al ligando 2,2'-bipiridina, al mostrar ocho señales (siete para **4c** por coincidencia de dos de ellas) indicando la asimetría de dicho ligando y la no equivalencia de los dos anillos piridina (asignación en parte

experimental). Esto permite concluir que los dos ligandos CO, que se encuentran entre ellos en disposición *cis*, no pueden estar ambos en el plano del ligando bipy (Figura 2).

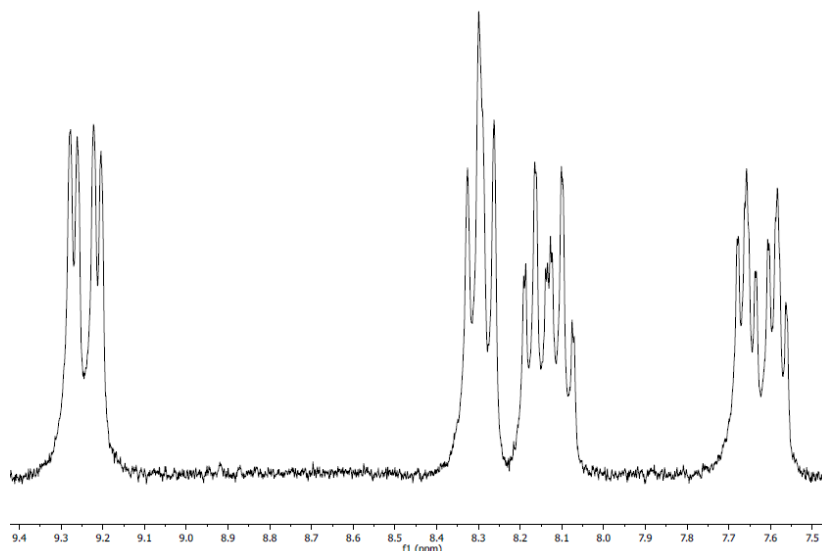


Figura 2. Espectro de ^1H RMN del compuesto **4b** en la zona de los hidrógenos del ligando de la bipy.

Los datos de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos **4b** y **4c** también evidencian la presencia de metilamina con señales para el grupo metilo a 34.3 y 33.2, respectivamente. La ausencia de un plano de simetría entre los dos anillos piridina de la bipy también se pone de manifiesto en este espectro, al aparecer diez señales, una para cada átomo de carbono de dicho ligando.

La asignación estructural para estos compuestos aún no es concluyente, pues los dos compuestos isómeros representados en la Figura 3, son coherentes con los datos espectroscópicos comentados. Ambos incluyen una agrupación de los dos carbonilos mutuamente *cis* y ambos contienen un ligando bipy asimétrico.

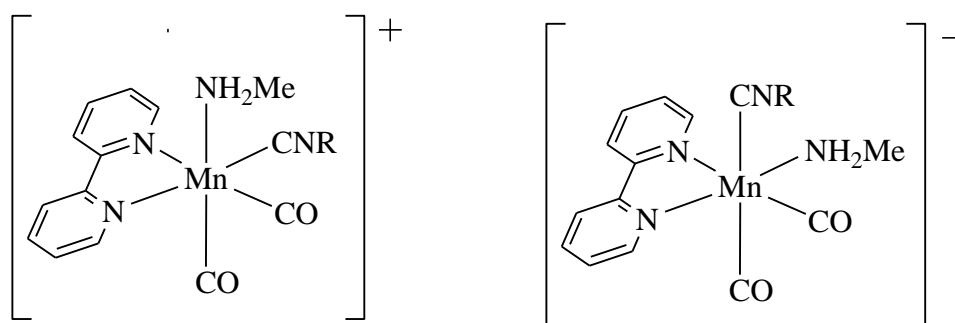


Figura 3. Posibles estructuras para los compuestos **4**.

La estructura definitiva se confirmó mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal del compuesto **4b** (Figura 4 y Tabla 5). Los cristales utilizados para dicha medida se obtuvieron por lenta difusión de hexano en una disolución de **4b** en diclorometano.

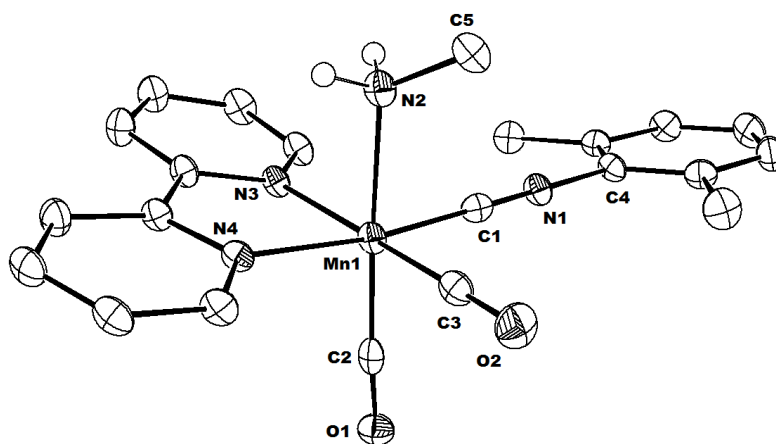


Figura 4. Dibujo ORTEP del catión complejo **4b**, ilustrado con elipsoides térmicos al 50%. Los átomos de hidrógeno (salvo los del grupo amina) se han omitido para una mayor claridad.

La estructura de rayos X ratifica la coordinación de la metilamina y muestra un cambio en la posición de coordinación del isocianuro respecto al complejo inicial **1b**, pasando a colocarse en el plano del ligando 2,2'-bipiridina.

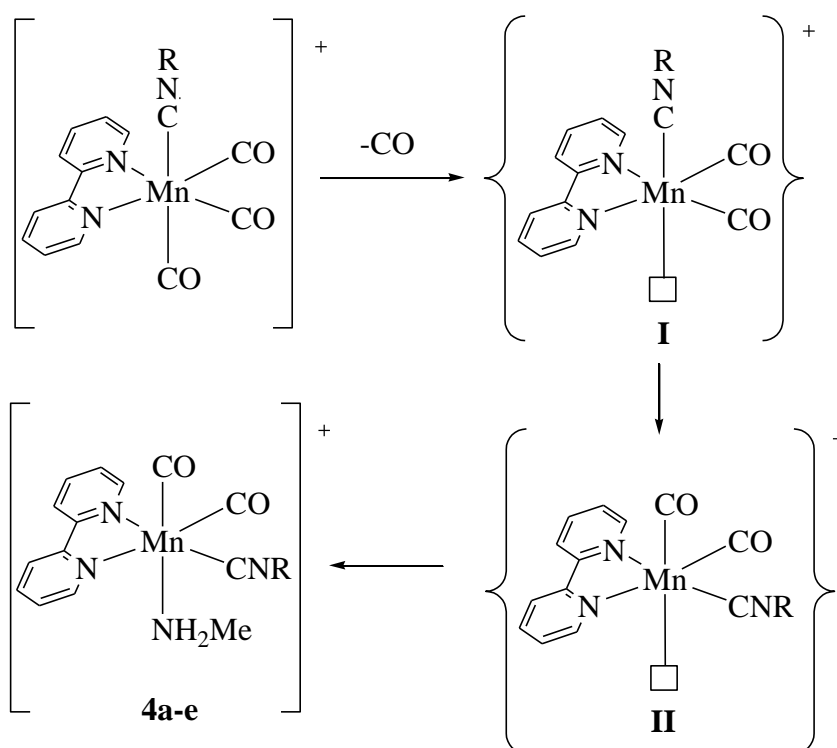
Los datos de las distancias y ángulos de enlace más significativos se encuentran recogidos en la Tabla 5, y no haremos ningún comentario adicional pues están dentro del rango esperado para este tipo de derivados.

Tabla 5. Principales distancias y ángulos de enlace para el compuesto **4b**.

Distancia de enlace	Å	Ángulos de enlace	(°)
Mn1-C1	1.872 (3)	Mn1-C1-N1	179.4 (2)
Mn1-C2	1.788 (3)	Mn1-N2-C5	119.21 (19)
Mn1-C3	1.787 (3)	C1-N1-C4	174.3 (3)

Mn1-N2	2.111 (3)	N3-Mn1-N4	78.23 (9)
C2-O1	1.151 (3)		
C3-O2	1.157 (3)		
C5-N2	1.479 (4)		

Un posible mecanismo para la formación de estos compuestos **4** se muestra en el Esquema 16.



Esquema 16. Posible mecanismo de formación de las especies **4**.

En primer lugar se produciría la eliminación de un ligando carbonilo formándose intermedio pentacoordinado, **I**. Este evolucionaría hacia el intermedio **II** que sitúa al ligando CO en la posición apical de la pirámide de base cuadrada, situación de mayor estabilidad dado el elevado carácter π -aceptor de este ligando.^[32] Finalmente una molécula de metilamina ocuparía la posición de coordinación vacante generándose los compuestos **4**. La eliminación de CO en el primer paso podría producirse de forma

^[32] Kovacs, A.; Frenking, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 2510.

directa, o bien tras un ataque nucleofílico a la amina y posterior hidrólisis del carbamoilo generado produciéndose la correspondiente formamida como subproducto, si bien no hemos podido detectar esta especie en el medio de reacción. Aun así, esta segunda hipótesis parece plausible ya que en los instantes iniciales de la reacción se detectan pequeñas cantidades de los complejos carbamoilo tipo **2**.

Cabe indicar finalmente que un cambio de coordinación del isocianuro de una posición axial a ecuatorial había sido observada previamente en complejos carbonílicos de Mn(I) estrechamente relacionados con los aquí considerados.^[33]

2.3 Reacción con 3-bromopropilamina.

La reacción de las especies *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]⁺ (**1**) con 3-bromopropilamina podría originar tanto el ataque a ligandos carbonilo como isocianuro, del mismo modo que ocurría con la metilamina. A diferencia de la metilamina, la funcionalización de esta amina podría permitir el acceso a carbenos cíclicos. Previsiblemente, teniendo en cuenta los resultados del apartado 2.1, la reacción más rápida sería el ataque de la amina al ligando carbonilo *trans* al isocianuro formándose los derivados carbamoilo, los cuales estarían en equilibrio con el compuesto de partida y el ataque de la amina sobre el isocianuro acabaría dando los productos termodinámicamente más estables que serían los complejos diaminocarbeno acíclicos.

En este caso, la reacción con más amina desprotonaría el carbeno y conduciría a la ciclación de dicho ligando. De acuerdo con los datos bibliográficos sobre la reactividad de 2-bromoetilamina^[17] que genera ligandos carbeno del tipo imidazolidin-2-ilideno y un ejemplo con 3-cloropropilamina^[18] que da un derivado análogo, en nuestro caso esperaríamos la formación de un carbeno cíclico de seis eslabones (tipo A) como el representado en la Figura 5.

^[33] Alonso, F. J.; Riera, V.; Villafañe, F.; Vivanco, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, 39.

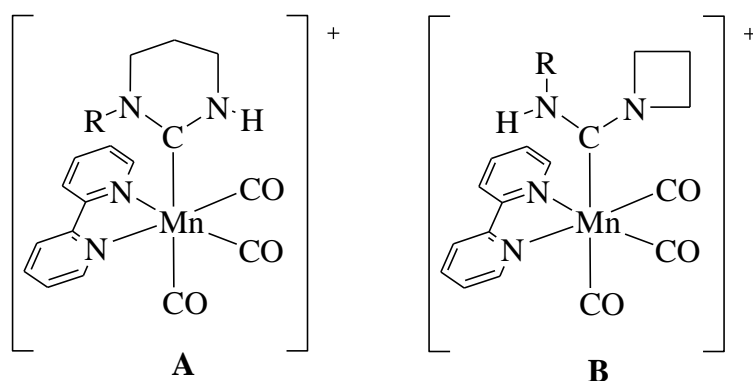
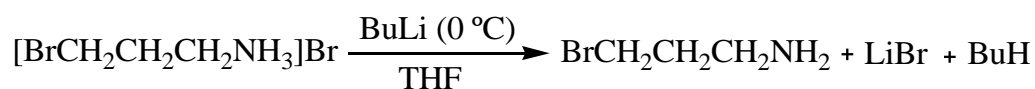


Figura 5. Posibles estructuras para los complejos diaminocarbenos.

Sin embargo, sorprendentemente los productos de reacción son los complejos con un ligando diaminocarbeno acíclico con un sustituyente azetidina, tipo B de la figura. Estos compuestos son el resultado de la desprotonación de un resto N-H de la amina original.^[34]

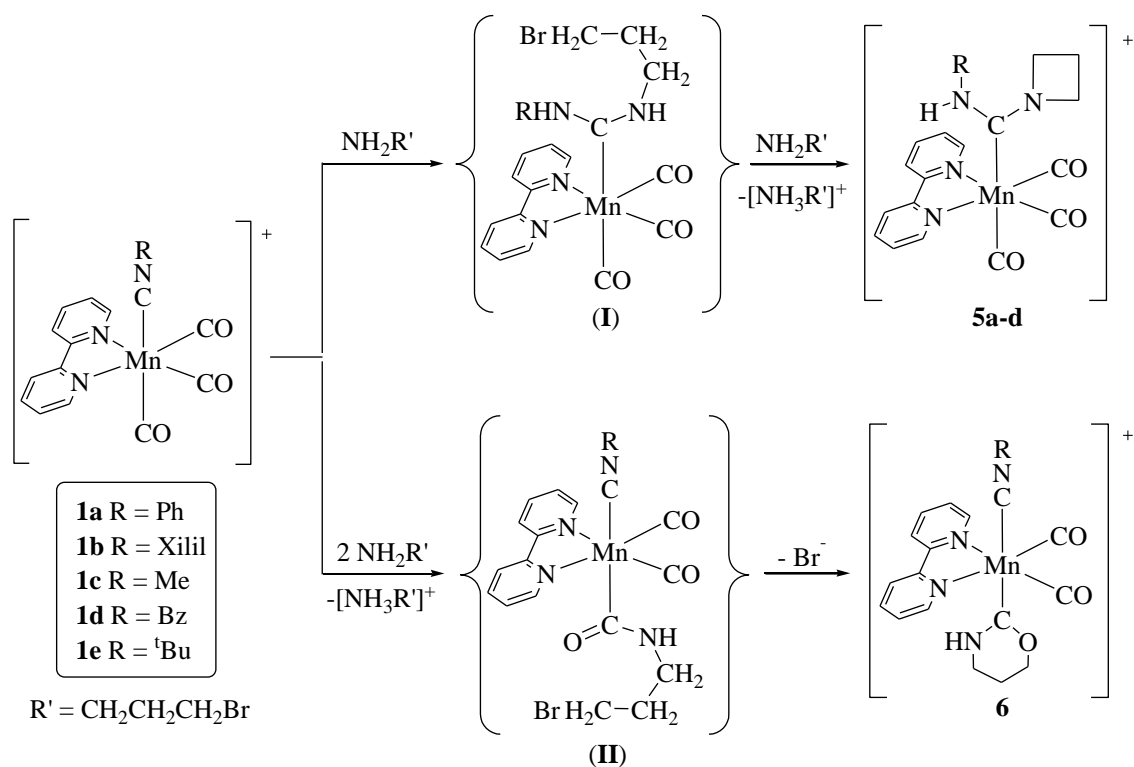
La 3-bromopropilamina se genera mediante desprotonación de la correspondiente sal de amonio comercial, $[\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{Br}$, con una base fuerte como BuLi, tal como se resume en el Esquema 17.



Esquema 17. Formación de 3-bromopropilamina.

A esta disolución de la amina en THF se adicionan los complejos de partida *fac*- $[\text{Mn}(\text{CNR})(\text{CO})_3(\text{bipy})]^+$ (**1**) dando lugar a los compuestos tipo **5** (Esquema 18) en tiempos muy variables de reacción. Estos derivados **5a-d** son el fruto del ataque de la amina al isocianuro coordinado formando el complejo carbeno (intermedio **I**) y posterior desprotonación por la propia amina presente en el medio de uno de los grupos N-H, en concreto del N-H de la amina original, y subsiguiente sustitución nucleofílica del bromuro por el resto imino, con la formación de un ligando diaminocarbeno con un sustituyente azetidina.

^[34] Se ha descrito un complejo de Pd(II) y otro de Pt(II) conteniendo el mismo tipo de ligando carbeno por esta vía sintética, si bien los compuestos ha sido pobremente caracterizados: Bertani, R.; Mozzon, M.; Benetollo, F.; Bombieri, G.; Michelin, R. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1197.



Esquema 18. Formación de los complejos **5** y **6**.

El seguimiento de la reacción mediante espectroscopía infrarroja permite detectar en los instantes iniciales de la reacción, si bien en cantidades mínimas, bandas de $\nu(\text{CO})$ a frecuencia muy bajas que podrían atribuirse a la formación de las especies carbamoilo similares a los complejos tipo **2**, a la vez que la disolución adquiere un tono rojizo. Al finalizar la reacción el esquema de bandas, en la zona de $\nu(\text{CO})$, corresponde a un *fac*-tricarbonylo, y no muestra bandas en la zona de $\nu(\text{CN})$ lo cual es coherente con un ataque de la amina al ligando isocianuro.

El resultado de la reacción es diferente según sea el sustituyente del isocianuro coordinado. Así, si el resto R es ^tBu, compuesto **1e**, la reacción no tiene lugar, debido probablemente a que se trata de un grupo muy voluminoso que bloquea el ataque de la amina al carbono del isocianuro. En este caso, la 3-bromopropilamina tampoco es capaz de atacar a un ligando carbonilo, posiblemente debido a la menor basicidad de ésta comparada con la metilamina.

En el caso de que el grupo R sea Xililo, junto con la especie **5b**, también se produce simultáneamente un ataque al CO y posterior ciclación para dar un compuesto con un

ligando carbeno N,O-heterocíclico (compuesto **6** del Esquema 18). Observamos que en este caso sí se forma un carbeno cíclico, compuesto que comentaremos más adelante.

Los compuestos **5a-d** han sido caracterizados por distintas técnicas espectroscópicas y los datos aparecen recogidos en la Tabla 6. Así, en el espectro de infrarrojo en disolución se observa la desaparición de la banda de tensión CN correspondiente al isocianuro coordinado y las bandas de tensión $\nu(\text{CO})$ bajan en frecuencia respecto a los compuestos de partida, lo que refleja el fuerte carácter básico de los ligandos carbeno generados. Estos valores de las frecuencias de tensión CO son muy similares a los recogidos para los compuestos tipo **3** (Tabla 2), donde también se había formado un ligando diaminocarbeno.

Tabla 6. Datos espectroscópicos seleccionados de los compuestos **5a-d**.

Compuesto	IR ^a ν_{CO} (cm ⁻¹)	¹ H RMN (δ , ppm) ^b	¹³ C{ ¹ H} RMN (δ , ppm) ^b
5a	$\nu(\text{CO})$ 2031 (mf), 1949 (f), 1920 (f)	6.37 (1H, s, NH), 4.39 (2H, t, ³ J(H,H) = 7.7 Hz, NCH ₂), 3.40 (2H, t, ³ J(H,H) = 7.7 Hz, (NCH ₂)), 2.07 (2H, q, ³ J(H,H) = 7.7 Hz, NCH ₂ CH ₂)	222.1 (s, C _{carbeno}), 59.2 (s, NCH ₂), 58.3 (s, NCH ₂), 16.2 (s, NCH ₂ CH ₂)
5b	$\nu(\text{CO})$ 2031 (mf), 1950 (f), 1921 (f)	5.77 (1H, s, NH), 4.51 (2H, t, ³ J(H,H) = 7.6 Hz, NCH ₂), 3.18 (2H, t, ³ J(H,H) = 7.9 Hz, NCH ₂), 2.06 (2H, m, NCH ₂ CH ₂)	221.8 (s, C _{carbeno}), 58.1 (s, NCH ₂), 57.7 (s, NCH ₂), 18.6 (s, CH ₃), 16.2 (s, NCH ₂ CH ₂)
5c	$\nu(\text{CO})$ 2030 (mf), 1946 (f), 1919 (f)	4.84 (1H, sa, NH), 4.46 (4H, m, NCH ₂), 2.63 (3H, d, ³ J(H,H) = 4.9 Hz, CH ₃), 2.25 (2H, q, ³ J(H,H) = 8.2 Hz, NCH ₂ CH ₂)	222.4 (s, C _{carbeno}), 59.0 (s, NCH ₂), 58.2 (s, NCH ₂), 33.4 (s, CH ₃), 16.0 (s, NCH ₂ CH ₂)
5d	$\nu(\text{CO})$ 2030 (mf), 1948 (f), 1921 (f)	4.53 (4H, m, NCH ₂), 4.26 (1H, sa, NH), 2.29 (2H, q, ³ J(H,H) = 7.0 Hz, NCH ₂ CH ₂)	222.1 (s, C _{carbeno}), 58.9 (s, NCH ₂), 58.3 (s, NCH ₂), 15.9 (s, NCH ₂ CH ₂)

^aCH₂Cl₂ ^bCD₂Cl₂

El espectro ^1H RMN evidencia los tres grupos CH_2 del sustituyente azetidina presentes en el compuesto. Para los derivados **5a** y **5b** (que contienen grupos R aromáticos) aparecen tres señales a 4.39, 3.40 y 2.07 (**5a**) y 4.51, 3.18 y 2.06 ppm (**5b**), siendo tripletes las dos primeras y quintuplete la última, lo que permite atribuir ésta al grupo CH_2 central. Para el caso de los complejos **5c** y **5d** (que contienen grupos R alifáticos) únicamente aparecen dos señales para los tres grupos CH_2 , una señal que integra como cuatro hidrógenos próxima a 4 ppm y que aparece como multiplete, y otra en torno a 2 ppm como quintuplete debida a los hidrógenos del grupo CH_2 central.

Para el compuesto **5c** (R = Me) el espectro de RMN de protón resultó ser muy revelador, ya que la señal correspondiente al grupo CH_3 que resuena a 2.63 ppm aparece como doblete, evidenciando la presencia de un grupo NHMe. Este resultado elimina la posibilidad de que el compuesto **5c** contenga un carbeno cíclico (tipo A de Figura 5) y apoya la estructura tipo B.

El desplazamiento químico al que aparece la señal correspondiente al grupo N-H es variable según el sustituyente del ligando isocianuro. Así, la señal más desapantallada la presenta el compuesto con R = Ph a 6.37 ppm, y la más apantallada la del R = Bz que aparece a 4.26 ppm, encontrándose las señales del N-H de los compuestos con R = Xililo y Me dentro de este intervalo.

El registro del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de los compuestos tipo **5** exhibe la señal del átomo de carbono carbeno a 222 ppm, desplazamiento químico análogo al encontrado en los derivados **3** (Tabla 2), que contienen también un ligando diaminocarbeno acíclico. Las señales relativas a los tres grupos CH_2 aparecen en la zona esperada, observándose una señal para cada grupo en torno a 59, 58 y 16 ppm, por ser químicamente inequivalentes.

Las diferencias encontradas en el espectro ^1H RMN de los compuestos **5** para los grupos CH_2 según qué R sea aromático o alifático, nos llevó a pensar en la posibilidad de que se tratara de isómeros diferentes. De hecho, para R alifático propusimos inicialmente el tipo B de la Figura 5 y para R aromático el tipo A, habida cuenta que cuando R es aromático el grupo NRH (intermedio **I** en Esquema 18) sería más ácido y por tanto más fácilmente desprotonable, conduciendo a la formación del carbeno cíclico.

Se intentó confirmar definitivamente la estructura para estos derivados mediante la realización de experimentos en dos dimensiones como COSY (COrrrelation SpectroscopY) y NOESY (Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY) pero los datos obtenidos no resultaron concluyentes, no pudiéndose descartar ninguna de las dos posibilidades que se estaban barajando. Esto nos hizo recurrir a la determinación estructural mediante difracción de rayos X en monocristal.

El estudio de difracción de rayos X se realizó a los compuestos **5a** y **5c**, el primero con un resto R aromático y otro con uno alifático. En las figuras 6 y 7 se representan respectivamente las estructuras moleculares de **5a** y **5c**. En las Tablas 7 y 8 se recogen las distancias y ángulos de enlace de mayor interés. La resolución de estas estructuras reveló que ambas son análogas conteniendo un ligando diaminocarbeno con un sustituyente azetidina, por lo que en ningún caso se produce la formación de un carbeno cíclico.

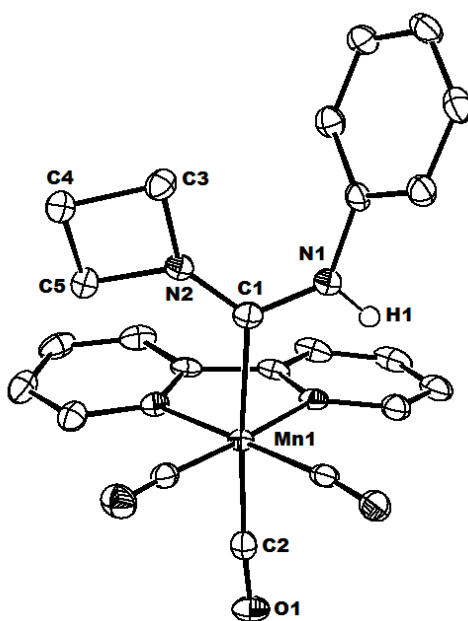


Figura 6. Dibujo ORTEP del complejo **5a**, ilustrado con elipsoides térmicos al 50%. Los átomos de hidrógeno se han omitido (excepto el correspondiente al N-H) para mayor claridad.

Las distancias de enlace entre el carbono carbeno y los nitrógenos a los que se encuentra unido tienen valores intermedios entre enlace sencillo y doble (C1-N1 1.338(3) Å y C1-N2 1.329(3) Å para el compuesto **5a**), debido a la deslocalización electrónica de los

pares de electrones no compartidos perteneciente a los átomos de nitrógeno, lo que justifica la ausencia de libre giro alrededor de dichos enlaces. En consecuencia, se podrían obtener dos isómeros dependiendo de la posición relativa del sustituyente R del primitivo isocianuro. Observamos que ambas estructuras **5a** y **5c** (Figuras 6 y 7) tienen el grupo fenilo y metilo respectivamente en posición *sin* respecto al resto azetidina.

En disolución no habíamos observado en ningún caso una mezcla de isómeros, detectándose por todas las técnicas espectroscópicas un único producto, que será previsiblemente el mismo que el encontrado en estado sólido.

Tabla 7. Principales distancias y ángulos de enlace para el compuesto **5a**.

Distancia de enlace	Å	Ángulos de enlace	(°)
Mn1-C1	2.102 (2)	C1-Mn1-C2	175.56 (10)
Mn1-C2	1.834 (2)	N2-C1-N1	117.4 (2)
C1-N1	1.338 (3)	Mn1-C1-N1	117.6 (17)
C1-N2	1.329 (3)	Mn1-C1-N2	124.8 (17)
C2-O1	1.140 (3)		

Para el compuesto **5a**, el anillo fenilo se encuentra girado respecto al plano del carbono N1C1N2 57.26 °, que a su vez es esencialmente coplanar con el anillo azetidina

En este derivado, los ángulos de enlace Mn1-C1-N1, Mn1-C1-N2 y N1-C1-N2 son 117.6(17), 124.8(17) y 117.4(2) respectivamente indicando una hibridación aproximadamente sp^2 para el átomo de carbono carbeno (C1).

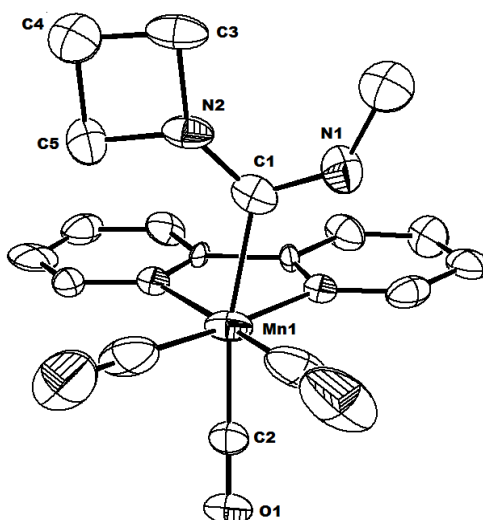


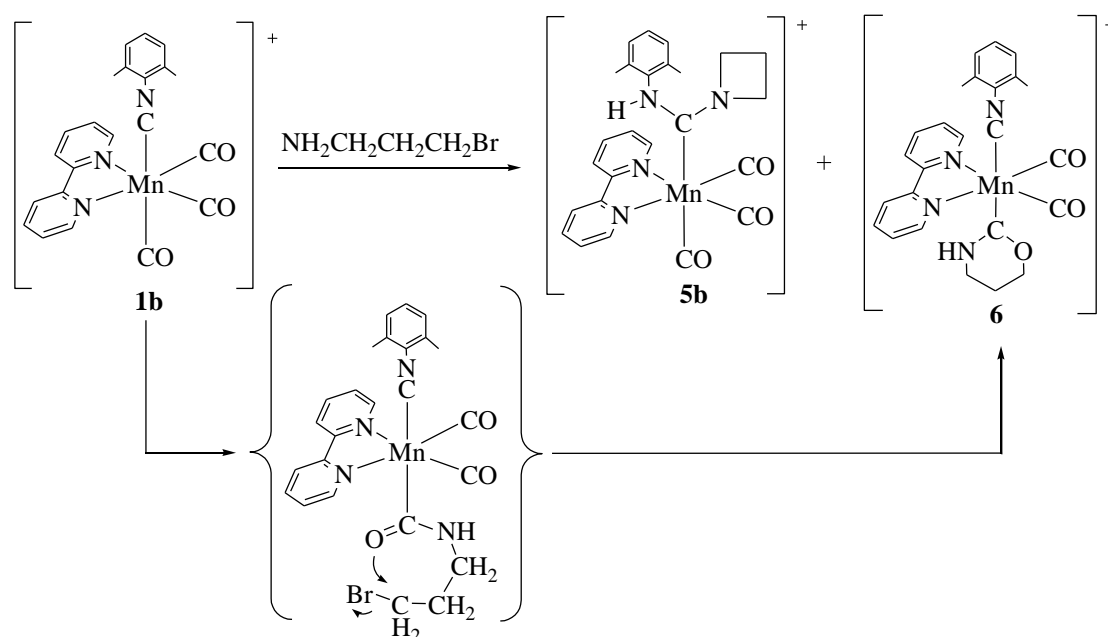
Figura 7. Dibujo ORTEP del catión complejo **5c**, ilustrado con elipsoides térmicos al 50%. Los átomos de hidrógenos se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 8. Principales distancias y ángulos de enlace para el compuesto **5c**.

Distancia de enlace	Å	Ángulos de enlace	(°)
Mn1-C1	2.128 (7)	C1-Mn1-C2	169.24 (19)
Mn1-C2	1.820 (5)	N2-C1-N1	116.7 (10)
C1-N1	1.342 (14)	Mn1-C1-N1	120.9 (10)
C1-N2	1.309 (8)	Mn1-C1-N2	122.4 (5)
C2-O1	1.149 (6)		

Tanto los ángulos como las distancias de enlace encontrados para el compuesto **5c** son similares a los del complejo **5a** por lo que no haremos ningún comentario sobre los mismos.

Como ya habíamos adelantado, cuando el compuesto de partida es **1b** (R = Xililo) la reacción con 3-bromopropilamina permite obtener junto con el derivado **5b** ya comentado, otro compuesto fruto del ataque de la amina a un ligando carbonilo (Compuesto **6** en Esquema 19). La proporción aproximada de los dos compuestos es de 65/35 siendo **6** el producto mayoritario.



Esquema 19. Reacción del compuesto **1b** con 3-bromopropilamina.

La formación del compuesto **6** implica el ataque de la amina al CO en *trans* al isocianuro, con la formación de una especie carbamoílo, la cual por sustitución nucleofílica del bromuro, ocasiona la ciclación y formación del carbeno N,O-heterocíclico. El que este complejo se forme únicamente con R = Xililo puede ser debido a su insolubilidad ya que precipita en el seno de la disolución como un sólido naranja, y que sea esta menor solubilidad la que desplace el equilibrio hacia la formación del mismo.

Este resultado es destacable, pues partiendo de un mismo compuesto (**1b**) la reacción con 3-bromopropilamina genera simultáneamente dos derivados con ligandos carbeno: uno resultado del ataque a un ligando carbonilo y otro a un isocianuro.

Tabla 9. Datos espectroscópicos seleccionados del compuesto **6**.

Compuesto	IR ^a ν_{CO} (cm ⁻¹)	¹ H RMN (δ , ppm) ^b	¹³ C{ ¹ H} RMN (δ , ppm) ^c
6	$\nu(\text{CN})$ 2106 (m), $\nu(\text{CO})$ 1954 (f), 1893(f)	9.01 (1H, sa, NH), 3.95 (2H, sa, OCH ₂), 3.21 (2H, sa, NCH ₂), 1.84 (2H, sa, NCH ₂ CH ₂)	237.6 (s, C _{carbano}), 181.2 (s, CN), 67.4 (s, OCH ₂), 40.9 (s, NCH ₂), 21.3 (s, NCH ₂ CH ₂)

^aCH₂Cl₂

^bCD₂Cl₂, -30°C

^cCD₂Cl₂

El espectro de IR en disolución para el complejo **6** muestra una banda de $\nu(\text{CN})$ a 2106 cm^{-1} indicando la presencia del ligando isocianuro, y en la zona de tensión C-O dos bandas con intensidad similar típica de compuestos *cis*-dicarbonílicos (Tabla 9).

El espectro de RMN de protón a temperatura ambiente presenta señales anchas incluso a -30°C , a esta temperatura las señales se afinan un poco sin llegar a resolverse. La señal correspondiente al hidrógeno del N-H aparece a 9.01 ppm y a desplazamientos químicos inferiores, 3.95, 3.21 y 1.84 ppm, las tres señales de los CH_2 que forman parte del ligando carbeno N,O-heterocíclico.

Por otra parte en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN encontramos una señal débil a 237.6 ppm del átomo de carbono carbeno y otra algo más apantallada correspondiente al isocianuro coordinado que no ha sido atacado, a 181.2 ppm. También se observan tres señales a 67.4, 40.9 y 21.3 ppm, pertenecientes a los carbonos OCH_2 , NCH_2 y NCH_2CH_2 , respectivamente.

La estructura de los cristales naranjas del compuesto **6**, obtenidos por lenta difusión de hexano en una disolución en diclorometano, se confirmó mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristal (Figura 8 y Tabla 10). La resolución de la estructura corroboró la formación de un carbeno heterocíclico de seis eslabones.

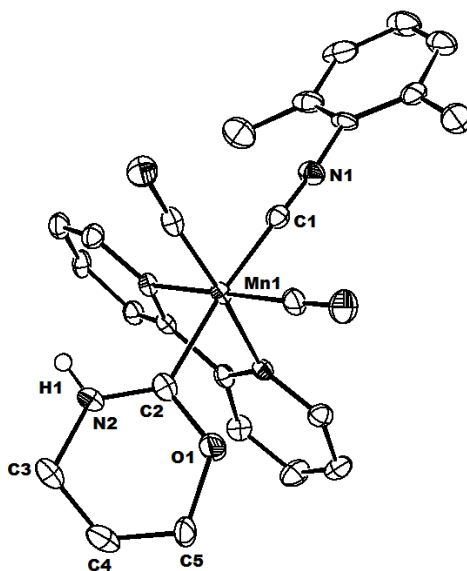


Figura 8. Dibujo ORTEP del complejo **6**, ilustrado con elipsoides térmicos al 50%. Los átomos de hidrógeno (salvo el unido al N1) se han omitido para una mayor claridad.

Tabla 10. Principales distancias y ángulos de enlace para el compuesto **6**.

Distancia de enlace	Å	Ángulos de enlace	(°)
Mn1-C1	1.906 (5)	Mn1-C2-O1	113.8 (3)
Mn1-C2	2.034 (4)	Mn1-C2-N2	129.2 (4)
C2-O1	1.347 (6)	O1-C2-N2	117.0 (4)
C2-N2	1.289 (6)		
C1-N1	1.155 (6)		

Las distancias C2-N1 (1.289(6) Å) y C2-O1 (1.347(6) Å) presentan valores intermedios entre enlace doble y sencillo, debido a la deslocalización de los pares de electrones no compartidos de los heteroátomos del anillo hacia el átomo de carbono carbeno. Aún así resulta notable la diferencia entre estos dos valores (0.058 Å) mucho más acusada que la existente en los compuestos tipo **5** entre los dos enlaces C–N del carbeno (0.021 Å en promedio). Ello puede ser debido al mayor carácter π -dador del nitrógeno respecto al oxígeno hacia el átomo de carbono carbeno, lo que provoca un apreciable acortamiento de la distancia C–N (1.289 Å).

Todos los átomos del anillo N,O-heterocíclico son coplanares a excepción del átomo C4 que se desvía de dicho plano (ángulo entre planos C3-N2-C2-O1-C5 y C3-C4-C5 es de 53.32 °).

Como resumen de este apartado, se constata que la reacción con 3-bromopropilamina produce mayoritariamente el ataque al ligando isocianuro formando complejos diaminocarbeno acíclicos con un resto azetidina y sólo cuando R = Xililo se observa el ataque al ligando carbonilo generando un ligando carbeno N,O-heterocíclico.

3 Parte experimental

3.1 Técnicas de caracterización empleadas.

3.1.1 Espectroscopía de Infrarrojo.

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

Para el seguimiento de las reacciones en disolución se registraron los infrarrojos en la zona comprendida entre 2300 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , dónde se pueden observar las absorciones debidas a las vibraciones de tensión $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}\equiv\text{N}$ de carbonilos e isocianuros, respectivamente. Para ello, se han usado ventanas de fluoruro de calcio con una separación de 0.1 mm.

Los espectros en estado sólido fueron realizados en emulsión de nujol, utilizando como soporte dos cristales de NaCl.

3.1.2 Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN fueron realizados en los siguientes modelos de espectrofotómetros BRUKER: AV-300, AV-400, NAV-400 y DPX-300 de los Servicios Comunes de Investigación de la Universidad de Oviedo. En todos los casos se han empleado tubos de 5 mm y la señal de deuterio del disolvente como ajuste interno. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) en los espectros de ^1H y ^{13}C se expresan en partes por millón (ppm) relativos a la señal del tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Los valores positivos indican desplazamientos químicos a frecuencias más altas o campos más bajos. Las constantes de acoplamiento (J) se expresan en Hz.

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

Los espectros contenidos en ésta memoria han sido realizados a temperatura ambiente, excepto los espectros del compuesto **2a** que se han realizado a 243K. En todos los casos se ha utilizado como disolvente CD_2Cl_2 previamente desoxigenado.

3.1.3 Difracción de rayos X.

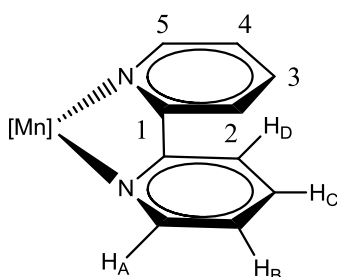
La determinación estructural mediante difracción de rayos X llevado a cabo en los compuestos **4c**, **5a**, **5c** y **6** recogidos en este trabajo se ha realizado en un difractor X8 Kappa APEXII CCD BRUKER del servicio de rayos X de la Universidad de Santiago de Compostela.

3.2 Condiciones generales de reacción.

Todas las reacciones y la mayor parte de las manipulaciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de N₂ (99.995%) usando técnicas Schlenk estándar. Se ha evitado el contacto con el oxígeno y la humedad atmosférica, salvo en algunas filtraciones con tierra de diatomeas que se han realizado al aire. Los disolventes fueron destilados con los agentes de secado más adecuados en atmósfera de nitrógeno antes de su uso. El término hexano se refiere a la mezcla de hidrocarburos (éter de petróleo) que destila en un rango de 60-65 °C.

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

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

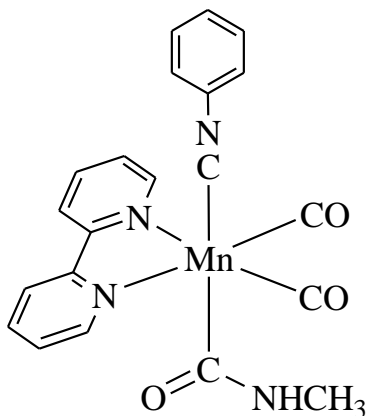


Los compuestos que a continuación se relacionan se han preparado mediante los métodos descritos en las referencias bibliográficas que se indican en cada caso:

- *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]ClO₄^[331] (**1**)
- *fac*-[Mn{C(NHR)(NHCH₃)}(CO)₃(bipy)]ClO₄^[311] (**3**)

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

***cis*-[Mn(CNC₆H₅){C(O)(NHCH₃)}(CO)₂(bipy)] (2a)**

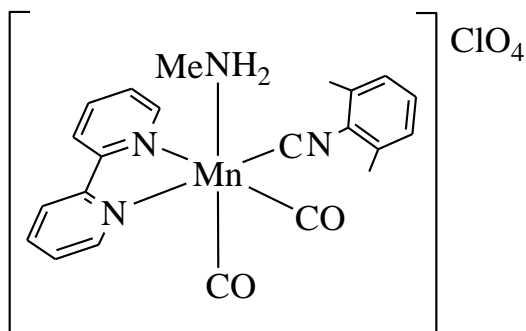


Se disuelven 0.1 g de *fac*-[Mn(CNC₆H₅)(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**1a**) (0.20 mmol) en 10 mL de CH₂Cl₂. A través de esta disolución enfriada a -30°C y se borbotea NH₂Me durante 10 minutos, el color de la disolución pasa del amarillo inicial a un rojo intenso. Se mantiene la agitación durante una hora más. A continuación se añade KOH y se evapora a sequedad. Se redisuelve en 5 mL CH₂Cl₂ y se filtra con cánula la disolución resultante. La adición de 10 mL de hexano origina la precipitación de un sólido rojo (79 mg, 92%). Todo el procedimiento se realiza a -30°C.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CN) 2075 (m); ν(CO) 1915 (f), 1857 (f)

¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ 9.07 (2H, d, ³J(H,H) = 5.1 Hz, H_A bipy), 8.11 (2H, d, ³J(H,H) = 7.4 Hz, H_D bipy), 7.83 (2H, t, ³J(H,H) = 6.2 Hz, H_C bipy), 7.25-7.06 (7H, H_B bipy y H_{arom}-C₆H₅), 5.57 (1H, sa, NH), 2.46 (3H, d, ³J(H,H) = 4.5 Hz, CH₃)

¹³C{¹H} NMR (100.61 MHz, CD₂Cl₂, -30°C): δ 229.2 (s, 2CO), 220.6 (s, C=O), 181.4 (s, CN), 156.1 (s, C₁ bipy), 151.9 (s, C₅ bipy), 149.4 (s, C_{ipso}-C₆H₅), 136.1 (s, C₃ bipy), 129.5 (s, C_{meta}-C₆H₅), 127.4 (s, C_{para}-C₆H₅), 126.0 (s, C_{orto}-C₆H₅), 123.9 (s, C₄ bipy), 121.5 (s, C₂ bipy), 26.5 (s, CH₃)

cis-[Mn{CNC₆H₃(CH₃)₂}(NH₂CH₃)(CO)₂(bipy)]ClO₄ (**4b**)

Se adicionan 2 mL de una disolución acuosa de NH₂Me al 40% (d = 0.9 g/mol, 28.57 mmol) sobre 0.10 g de *fac*-[Mn{CNC₆H₃(CH₃)₂}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**1b**) (0.19 mmol) disueltos en 10 mL de CH₂Cl₂ y se agita durante 10 horas. Transcurrido este tiempo, se decanta la fase acuosa y se

procede al lavado de la fase orgánica con H₂O destilada (10 mL), se decanta de nuevo la fase acuosa, se filtra sobre tierras de diatomeas y se evapora el disolvente a vacío. El aceite que resulta se convierte en un sólido naranja si se redisuelve el mismo en 3 mL de CH₂Cl₂ y se precipita con 8 mL de hexano (78 mg, 78% de rendimiento). Los cristales válidos para un estudio de difracción de rayos X se consiguieron por difusión lenta de hexano en una disolución de diclorometano del compuesto.

Análisis elemental: C₂₂H₂₂N₄MnClO₆

Calculado:	49.19 %C	4.19 %H	10.59 %N
Encontrado:	50.21 %C	4.43 %H	10.38 %N

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CN) 2097 (m); ν(CO) 1957 (f), 1897 (f)

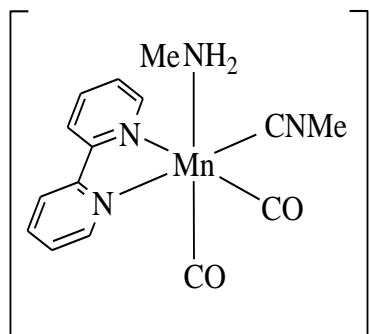
IR (Nujol, cm⁻¹): ν(N-H) 3317 (d), 3280 (d)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 9.27 (1H, d, ³J(H,H) = 5.4 Hz, H_A bipy), 9.21 (1H, d, ³J(H,H) = 5.4 Hz, H_{A'} bipy), 8.31 (1H, d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, H_D bipy), 8.28 (1H, d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, H_{D'} bipy), 8.16 (1H, dt, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, H_C bipy), 8.10 (1H, t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.2 Hz, H_{C'} bipy), 7.66 (1H, ddd, ³J(H,H) = 7.1 Hz, ³J(H,H) = 5.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.0 Hz, H_B bipy), 7.59 (1H, ddd, ³J(H,H) = 7.1 Hz, ³J(H,H) = 5.7 Hz, ⁴J(H,H) = 1.0 Hz, H_{B'} bipy), 7.19 (3H, s, H_{arom}-C₆H₃(CH₃)₂), 2.56 (6H, s, C₆H₃(CH₃)₂), 2.48 (3H, t, ³J(H,H) = 6.4 Hz, NCH₃), 2.26 (1H, sa, NH), 2.01 (1H, sa, NH)

¹³C{¹H} NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ 224.3 (s, CO), 220.8 (s, CO), 183.9 (s, CN), 156.6 (s, C₁ bipy), 156.3 (s, C_{1'} bipy), 154.6 (s, C₅ bipy), 153.6 (s, C_{5'} bipy), 141.2 (s,

$C_{ipso}\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$, 139.9 (s, C_3 bipy), 139.5 (s, $C_{3'}$ bipy), 135.3 (s, $2C_{ipso}\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 127.6 (s, C_4 bipy), 127.4 (s, $C_{4'}$ bipy), 123.8 (s, $2C_2$ bipy), 129-128 ($C_{arom}\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 34.3 (s, NCH_3), 19.5 (s, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$)

***cis*-[Mn(CNCH₃)(NH₂CH₃)(CO)₂(bipy)]CF₃SO₃ (**4c**)**



Se procede del mismo modo que para obtener el compuesto **4b** empleando en este caso 0.10 g de *fac*-[Mn(CNCH₃)(CO)₃(bipy)]CF₃SO₃ (**1c**) (0.20 mmol) en CH₂Cl₂ (10 mL) y 2 mL de una disolución acuosa de NH₂Me al 40% (d = 0.9, 28.57 mmol). Tras 15 horas de agitación se consigue un rendimiento del 72% (72 mg).

Análisis elemental: C₁₆H₁₆N₄MnF₃O₅S

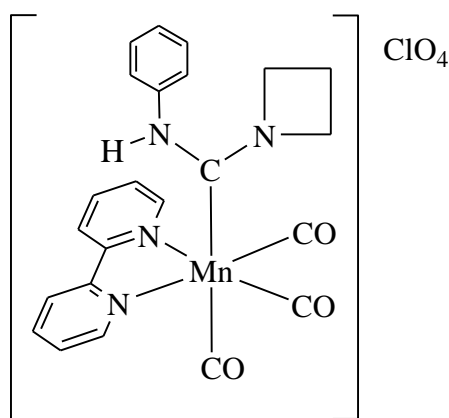
Calculado:	39.35 %C	3.30 %H	11.47 %N
Encontrado:	39.45 %C	3.30 %H	11.32 %N

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CN) 2162 (m); ν(CO) 1957 (f), 1899 (f)

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(N-H) 3311 (d), 3274 (d)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 9.16 (2H, d, ³J(H,H) = 4.9 Hz, H_A bipy), 8.23 (1H, d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, H_D bipy), 8.20 (1H, d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, H_{D'} bipy), 8.12 (1H, t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, H_C bipy), 8.02 (1H, t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, H_{C'} bipy), 7.67 (1H, t, ³J(H,H) = 6.3 Hz, H_B bipy), 7.50 (1H, t, ³J(H,H) = 6.3 Hz, H_{B'} bipy), 3.66 (3H, s, CNCH₃), 2.68 (1H, sa, NH), 2.27 (3H, t, ³J(H,H) = 6.2 Hz NCH₃), 1.66 (1H, sa, NH)

¹³C{¹H} NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ 225.7 (s, CO), 221.7 (s, CO), 170.3 (s, CN), 156.8 (s, C₁ bipy), 155.9 (s, C_{1'} bipy), 154.9 (s, C₅ bipy), 154.6 (s, C_{5'} bipy), 139.6 (s, C₃ bipy), 138.9 (s, C_{3'} bipy), 127.5 (s, C₄ bipy), 126.9 (s, C_{4'} bipy), 123.4 (s, C₂ bipy), 123.2 (s, C_{2'} bipy), 33.2 (s, NCH₃), 31.7 (CNCH₃)

fac-[Mn{C(NH(C₆H₅))(NCH₂CH₂CH₂)}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (5a)

Sobre una suspensión de 0.11 g de [BrCH₂CH₂CH₂NH₃]Br (0.50 mmol) en 5 mL de THF enfriada en baño de hielo, se añade BuLi (0.29 mL, 0.47 mmol, 1.6 M en hexano) y se agita durante 5 minutos hasta la obtención de una disolución incolora. Se deja que esta alcance temperatura ambiente y se adicionan 50 mg de *fac*-[Mn(CNC₆H₅)(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**1a**) (0.10 mmol).

La mezcla se mantiene en agitación durante 15 minutos. Se evapora el disolvente a vacío, se disuelve el crudo de reacción en 10 mL de CH₂Cl₂ y se procede a su lavado en dos fases tras haber añadido 10 mL de H₂O destilada. Se decanta la fase acuosa y la fase orgánica se filtra en tierras de diatomeas, se concentra y se precipita con hexano dando lugar a un sólido amarillo-naranja (49 mg, 89% de rendimiento). El compuesto puede cristalizarse con una mezcla CH₂Cl₂/hexano originándose cristales naranjas.

Análisis elemental: C₂₃H₂₀N₄MnClO₄

Calculado: 49.79 %C 3.63 %H 10.10 %N

Encontrado: 48.88 %C 3.83 %H 9.93 %N

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 2031 (mf), 1949 (f), 1920 (f)

IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) 2024 (mf), 1939 (f), 1915 (f)

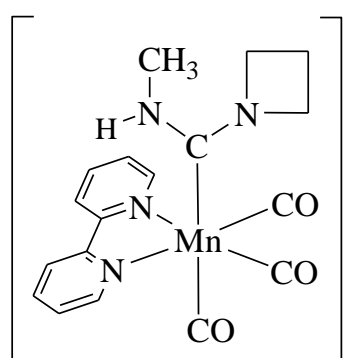
IR (Nujol, cm⁻¹): ν(N-H) 3362 (d)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 9.10 (2H, d, ³J(H,H) = 4.7 Hz, H_A bipy), 8.48 (2H, d, ³J(H,H) = 6.0 Hz, H_D bipy), 8.20 (2H, t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, H_C bipy), 7.65 (2H, t, ³J(H,H) = 6.2 Hz, H_B bipy), 7.17 (3H, s, H_{para-meta}-C₆H₅), 6.58 (2H, s, H_{orto}-C₆H₅), 6.37 (1H, s, NH), 4.39 (2H, t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, NCH₂), 3.40 (2H, t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, (NCH₂), 2.07 (2H, q, ³J(H,H) = 7.7 Hz, NCH₂CH₂)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 222.1 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 213.1 (s, CO), 212.9 (s, CO), 155.6 (s, C_1 bipy), 154.0 (s, C_5 bipy), 140.4 (s, C_3 bipy), 138.9 (s, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-C}_6\text{H}_5$), 129.6 (s, $\text{C}_{\text{orto}}\text{-C}_6\text{H}_5$), 128.0 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-C}_6\text{H}_5$), 127.9 (s, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-C}_6\text{H}_5$), 127.1 (s, C_4 bipy), 124.9 (s, C_2 bipy), 59.2 (s, NCH_2), 58.3 (s, NCH_2), 16.2 (s, NCH_2CH_2)

El compuesto **5b** se describe en la página 50.

fac-[Mn{C(NHCH₃)(NCH₂CH₂CH₂)}(CO)₃(bipy)]CF₃SO₃ (5c**)**



Para la obtención de este compuesto se procede de igual manera que en el caso del complejo **5a** con 0.23 g de $[\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]\text{Br}$ (1.03 mmol) en 5 mL de THF y 0.6 mL de BuLi (0.96 mmol, 1.6 M en hexano) que reaccionan con 50 mg de **1c** (0.10 mmol) tras 1 día de agitación (44 mg, 79% de rendimiento) dando un sólido amarillo-naranja

que puede cristalizarse por difusión de CH_2Cl_2 en hexano.

Análisis elemental: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{MnSO}_6\text{F}$

Calculado: 42.08 %C 3.35 %H 10.33 %N

Encontrado: 41.72 %C 3.28 %H 10.31 %N

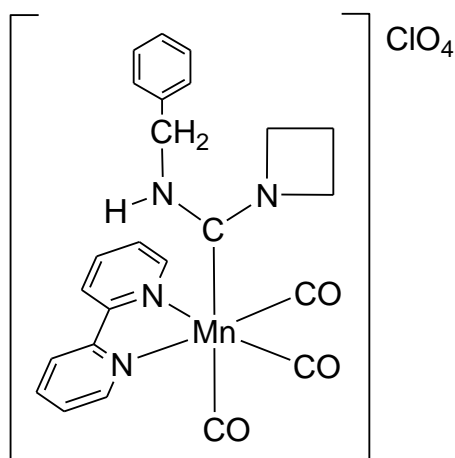
IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2030 (mf), 1946 (f), 1919 (f)

IR (THF, cm^{-1}): $\nu(\text{CO})$ 2022 (mf), 1935 (f), 1914 (f)

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3466 (d)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.04 (2H, d, $^3J(\text{H,H}) = 4.9$ Hz, H_A bipy), 8.46 (2H, d, $^3J(\text{H,H}) = 8.1$ Hz, H_D bipy), 8.17 (2H, t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, H_C bipy), 7.62 (2H, t, $^3J(\text{H,H}) = 6.4$ Hz, H_B bipy), 4.84 (1H, sa, NH), 4.46 (4H, m, NCH_2), 2.63 (3H, d, $^3J(\text{H,H}) = 4.9$ Hz, CH_3), 2.25 (2H, q, $^3J(\text{H,H}) = 8.2$ Hz, NCH_2CH_2)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 222.4 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 213.3 (s, CO), 212.8 (s, CO), 155.7 (s, C_1 bipy), 154.0 (s, C_5 bipy), 140.4 (s, C_3 bipy), 127.6 (s, C_4 bipy), 124.8 (s, C_2 bipy), 59.0 (s, NCH_2), 58.2 (s, NCH_2), 33.4 (s, CH_3), 16.0 (s, NCH_2CH_2)

***fac*-[Mn{C(NHCH₂(C₆H₅))(NCH₂CH₂CH₂)}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**5d**)**

El procedimiento de síntesis es similar al del compuesto **5a** empleando, 0.21 g de [BrCH₂CH₂CH₂NH₃]Br (0.98 mmol) en 5 mL de THF y 0.57 mL de BuLi (0.92 mmol, 1.6 M en hexano) que darán lugar a la disolución incolora a la que posteriormente adicionaremos 50 mg de *fac*-[Mn{CNCH₂(C₆H₅)}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**1d**) (0.09 mmol). Tiempo de reacción aproximado 20 horas. Se obtienen 46 mg de un sólido amarillo-

naranja (82% de rendimiento) que es posible cristalizar en una mezcla de CH₂Cl₂/éter/hexano.

Análisis elemental: C₂₄H₂₂N₄MnClO₄

Calculado: 50.67 %C 3.90 %H 9.85 %N

Encontrado: 50.26 %C 4.20 %H 9.83 %N

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 2030 (mf), 1948 (f), 1921 (f)

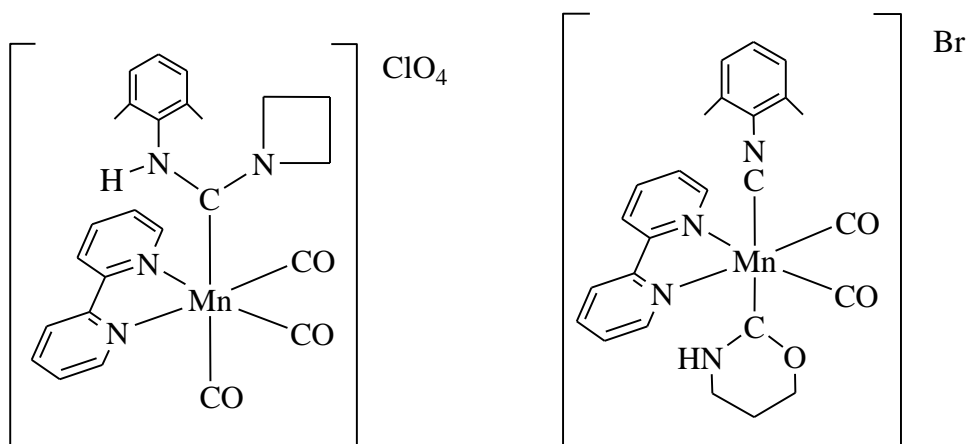
IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) 2024 (mf), 1938 (f), 1914 (f)

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(N-H) 3418 (d)

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂): δ 8.95 (2H, d, ³J(H,H) = 4.6 Hz, H_A bipy), 8.24 (2H, d, ³J(H,H) = 7.5 Hz, H_D bipy), 8.09 (2H, t, ³J(H,H) = 7.0 Hz, H_C bipy), 7.53 (2H, t, ³J(H,H) = 6.4 Hz, H_B bipy), 7.30-7.19 (3H, m, H_{arom}-C₆H₅), 6.62 (2H, d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, H_{orto}-C₆H₅), 4.53 (4H, m, NCH₂), 4.26 (1H, sa, NH), 4.15 (2H, sa, PhCH₂), 2.29 (2H, q, ³J(H,H) = 7.0 Hz, NCH₂CH₂)

¹³C{¹H} NMR (75.46 MHz, CD₂Cl₂): δ 222.1 (s, C_{carbeno}), 213.2 (s, CO), 211.1 (s, CO), 155.1 (s, C₁ bipy), 153.9 (s, C₅ bipy), 140.1 (s, C₃ bipy), 137.4 (s, C_{ipso}-C₆H₅), 129.6 (s, C_{orto}-C₆H₅), 128.7 (s, C_{para}-C₆H₅), 127.7 (s, C_{meta}-C₆H₅), 127.6 (s, C₄ bipy), 124.5 (s, C₂ bipy), 58.9 (s, NCH₂), 58.3 (s, NCH₂), 50.1 (s, PhCH₂), 15.9 (s, NCH₂CH₂)

fac-[Mn{C(NHC₆H₃(CH₃)₂)(NCH₂CH₂CH₂)}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**5b**) y
cis-[Mn{CNC₆H₃(CH₃)₂}(COCH₂CH₂CH₂NH)(CO)₂(bipy)]Br (**6**)



Sobre una suspensión de 0.20 g de [BrCH₂CH₂CH₂NH₃]Br (0.95 mmol) en 5 mL de THF enfriada en baño de hielo, se añade BuLi (0.50 mL, 0.89 mmol, 1.6 M en hexano) y se agita durante 5 minutos obteniéndose una disolución incolora. Se deja que la disolución alcance la temperatura ambiente y se adicionan 50 mg de *fac*-[Mn{CNC₆H₃(CH₃)₂}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**1b**) (0.09 mmol). La mezcla se mantiene en agitación durante 45 minutos, formándose un precipitado naranja (**compuesto 6**) en el seno de una disolución de color marrón claro (**compuesto 5b**). El precipitado se separa de la disolución mediante filtración con cánula. El sólido naranja se disuelve en 10 mL de CH₂Cl₂ y se lava con H₂O destilada (2 x 10 mL), se decanta la fase acuosa y la fase orgánica se filtra en tierras de diatomeas, se concentra y precipita con hexano obteniéndose de nuevo un sólido naranja (25 mg, 45% de rendimiento). Con la disolución que contiene el compuesto **5b** se procede de modo similar. En primer lugar se evapora el THF a vacío y el residuo obtenido se disuelve en 10 mL de CH₂Cl₂, se lava con H₂O destilada (2 x 10 mL), se decanta la fase acuosa y se filtra la fase orgánica. Se evapora esta última a vacío originándose finalmente un sólido amarillo (15 mg, 28% de rendimiento).

fac-[Mn{C(NHC₆H₃(CH₃)₂)(NCH₂CH₂CH₂)}(CO)₃(bipy)]ClO₄ (**5b**)

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): ν(CO) 2031 (mf), 1949 (f), 1920 (f)

IR (THF, cm⁻¹): ν(CO) 2024 (mf), 1939 (f), 1915 (f)

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3378 (d)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ 9.17 (2H, m, H_A bipy), 8.54 (2H, m, H_D bipy), 8.26 (2H, m, H_C bipy), 7.71 (2H, m, H_B bipy), 7.05 (1H, t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, $\text{H}_{\text{para-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2}$), 6.91 (2H, d, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz, $\text{H}_{\text{meta-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2}$), 5.77 (1H, s, NH), 4.51 (2H, t, $^3J(\text{H,H}) = 7.6$ Hz, NCH_2), 3.18 (2H, t, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, NCH_2), 2.06 (2H, m, NCH_2CH_2), 1.73 (6H, s, 2CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 221.8 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 212.6 (s, CO), 208.1 (s, 2CO), 155.4 (s, C_1 bipy), 154.1 (s, C_5 bipy), 141.4 (s, $\text{C}_{\text{ipso-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2}$), 136.3 (s, C_3 bipy), 128.8 (s, $\text{C}_{\text{orto-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2}$), 128.2 (s, $\text{C}_{\text{para-meta-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2}$), 127.9 (s, C_4 bipy), 126.6 (s, C_2 bipy), 58.1 (s, NCH_2), 57.7 (s, NCH_2), 18.6 (s, CH_3), 16.2 (s, NCH_2CH_2)

***cis*-[Mn{CNC₆H₃(CH₃)₂}(COCH₂CH₂CH₂NH)(CO)₂(bipy)]Br (6)**

Análisis elemental: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{MnBrO}_3$

Calculado: 53.30 %C 4.29 %H 9.95 %N

Encontrado: 52.83 %C 4.16 %H 8.97 %N

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): $\nu(\text{CN})$ 2106 (m), $\nu(\text{CO})$ 1954 (f), 1893(f)

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{N-H})$ 3430 (d)

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , -30°C): δ 9.42 (2H, sa, H_A bipy), 9.01 (1H, sa, NH), 8.26 (2H, sa, H_D bipy), 8.02 (2H, sa, H_C bipy), 7.57 (2H, sa, H_B bipy), 7.00 (3H, sa, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$), 3.95 (2H, sa, OCH_2), 3.21 (2H, sa, NCH_2), 2.01 (6H, s, 2CH_3), 1.84 (2H, sa, NCH_2CH_2)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.46 MHz, CD_2Cl_2): δ 237.6 (s, $\text{C}_{\text{carbeno}}$), 225.1 (s, 2CO), 181.2 (s, CN), 155.4 (s, C_1 bipy), 154.8 (s, C_5 bipy), 140.4 (s, $\text{C}_{\text{ipso-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2}$), 138.5 (s, C_3 bipy), 134.6 (s, $\text{C}_{\text{orto-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2}$), 128.0 (s, $\text{C}_{\text{para-meta-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2}$), 127.0 (s, C_4 bipy), 123.2 (s, C_2 bipy), 67.4 (s, OCH_2), 40.9 (s, NCH_2), 21.3 (s, NCH_2CH_2), 18.6 (s, CH_3)

4 Conclusiones

4 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado la reactividad comparada de ligandos isocianuro y carbonilo en los complejos *fac*-[Mn(CNR)(CO)₃(bipy)]⁺ frente a aminas y los resultados obtenidos nos permiten extraer las siguientes conclusiones:

1. La reacción con metilamina gaseosa produce inicialmente el ataque a un ligando CO generando complejos carbamoilo, que sólo pueden ser aislados a baja temperatura, pues a temperatura ambiente evolucionan en el medio de reacción regenerando el ligando carbonilo y formando complejos diaminocarbeno, fruto del ataque de la amina al ligando isocianuro. Se deduce por tanto que los complejos carbamoilo son los productos cinéticos de la reacción, mientras que los complejos diaminocarbeno son los productos termodinámicos.
2. El empleo de una disolución acuosa de metilamina causa la eliminación de un ligando carbonilo y la coordinación de la amina.
3. La reacción con 3-bromopropilamina produce mayoritariamente el ataque al ligando isocianuro formando complejos diaminocarbeno acíclicos con un resto azetidina, y sólo cuando R = Xililo se observa el ataque al ligando carbonilo generando un ligando carbeno N,O-heterocíclico.

5 Bibliografía

- [1] Crociani, B. (Ed. P.S. Braterman) *Reactions of Coordinated Ligands*, Plenum Press, Nueva York, **1986**, pg 553-638.
- [2] Angelici, R. J. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 847.
- [3] (a) Angelici, R. J.; Christian, P. A.; Dombek, B. D.; Pfeffer, G. A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *67*, 287. (b) Sawai, T.; Angelici, R. J. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 91.
- [4] (a) Carnahan, E. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3230. (b) Carnahan, E. M.; Lippard, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4166.
- [5] Michelin, R. A.; Pombeiro, A. J. L.; Guedes da Silva, M. F. C. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *218*, 75.
- [6] (a) Chatt, R. J.; Richards, R. L.; Royston, G. H. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1433. (b) Crociani, B.; Boschi, T.; Belluco, U. *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2021. (c) Belluco, U.; Michelin, R. A.; Uguagliati, P.; Crociani, B. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 565.
- [7] (a) Moncada, A. I.; Tanski, J. M.; Slaughter, L. M. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6247. (b) Moncada, A. I.; Manne, S.; Tanski, J. M.; Slaughter, L. M. *Organometallics* **2006**, *25*, 491. (c) Wanniarachchi, Y. A.; Slaughter, L. M. *Chem. Commun.* **2007**, 3294. (d) Wanniarachchi, Y. A.; Slaughter, L. M. *Organometallics* **2008**, *27*, 1055. (e) Wanniarachchi, Y.; Subramaniam, S. S.; Slaughter, L. M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3297.
- [8] Tschugajeff, L.; Skanawy-Grigorjewa, M. J. *J. Russ. Chem. Soc.* **1915**, *47*, 776.
- [9] Burke, A.; Balch, A. L.; Enemark, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2555.
- [10] Una revisión sobre este tema: Slaughter, L. M. *Comments Inorg. Chem.* **2008**, *29*, 46.
- [11] (a) Hahn, F.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 3122. (b) Beck, G.; Fehlhammer, W. P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1344. (c) Ku, R. Z.; Chen, D. Y.; Lee, G. H.; Peng, S. M.; Liu, S. T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2631.
- [12] Tamm, M.; Hahn, F. E. *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *182*, 175 y referencias allí citadas.
- [13] Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Meier, N.; Lügger, T.; Fehlhammer, W. P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 704.
- [14] Hahn, F. E.; Plumed, C. G.; Münder, M.; Lügger, T. *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 6285.
- [15] Basato, M.; Michelin, R. A.; Mozzon, M.; Sgarbossa, P.; Tassan, A. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5414.

- [16] (a) Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M. E.G.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8584. (b) Ruiz, J.; Perandones, B. F.; García, G.; Mosquera, M. E. G. *Organometallics* **2007**, *26*, 5687.
- [17] (a) Michelin, R. A.; Zanotto, L.; Braga, D.; Sabatino, P.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 93. (b) Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A.; Benetollo, F.; Bombieri, G.; Castilho, T. J.; Pombeiro, A. J. L. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *189*, 175. (c) Belluco, U.; Michelin, R. A.; Ros, R.; Bertani, R.; Facchin, G.; Mozzon, M.; Zanotto, L. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198-200*, 883.
- [18] Yu, Insun; Wallis, C. J.; Patrick, B. O.; Diaconescu, P. L.; Mehrkhodavandi, P. *Organometallics* **2010**, *29*, 6065.
- [19] Bertani, R.; Mozzon, M.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2809.
- [20] (a) Bertani, R.; Mozzon, M.; Benetollo, F.; Bombiari, G.; Michelin, R. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1197. (b) Michelin, R. A.; Bertani, R.; Mozzon, M.; Zanotto, L.; Benetollo, F.; Bombieri, G. *Organometallics* **1990**, *9*, 1449.
- [21] (a) Angelici, R. J. *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 335. (b) Singh, M. M.; Angelici, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 163. (c) Ovchinnikov, M. V.; Guzei, I. A.; Angelici, R. J. *Organometallics* **2001**, *20*, 691.
- [22] Motschi, H.; Angelici, R. J. *Organometallics* **1982**, *1*, 343.
- [23] (a) Giannoccaro, P.; Dibenedetto, A.; Gargano, M.; Quaranta, E.; Aresta, M. *Organometallics* **2008**, *27*, 967. (b) Valli, V. L. K.; Alper, H. *Organometallics* **1995**, *14*, 80.
- [24] Ovchinnikov, M. V.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6130.
- [25] (a) Zhu, B.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14460. (b) McCusker, J. E.; Logan, J.; McElwee-White, L. *Organometallics* **1998**, *17*, 4037.
- [26] (a) Anderson, S.; Berridge, T. E.; Hil, A. F.; Ng, Y. T.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Organometallics* **2004**, *23*, 2686. (b) Wang, T. F.; Hwu, C. C.; Tsai, C. W.; Wen, Y. S. *Organometallics* **1998**, *17*, 131. (c) Fagan, P. J.; Manriquez, J. M.; Vollmer, S. H.; Day Secaur, C.; Day, V. W.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2206.
- [27] Zanotto, L.; Bertini, R.; Michelin, R. A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3265.
- [28] Singh, M. M.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2691.
- [29] Singh, M. M.; Angelici, R. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2699.

- [30] (a) Aresta, M., Giannoccaro, P.; Tommasi, I.; Dibenedetto, A.; Lanfredi, A. M. M.; Ugozzoli, F. *Organometallics* **2000**, *19*, 3879. (b) Huang, L.; Ozawa, F.; Osakada, K.; Yamamoto, A. *Organometallics* **1989**, *8*, 2065.
- [31] Ruiz, J.; Perandones, B. F. *Organometallics* **2009**, *28*, 830.
- [32] Kovacs, A.; Frenking, G. *Organometallics* **2001**, *20*, 2510.
- [33] Alonso, F. J.; Riera, V.; Villafañe, F.; Vivanco, M. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 39.
- [34] Se ha descrito un complejo de Pd(II) y otro de Pt(II) conteniendo el mismo tipo de ligando carbeno por esta vía sintética, si bien los compuestos ha sido pobremente caracterizados: Bertani, R.; Mozzon, M.; Benetollo, F.; Bombieri, G.; Michelin, R. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1197.

6 Apéndice

Tabla 12. Datos cristalográficos del compuesto **4b**.

Fórmula empírica	$C_{22}H_{22}MnN_4O_2 \cdot ClO_4$		
Masa molar	528.83		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo espacial	$P-1$		
a (Å)	9.2685 (16)	α (°)	109.083
b (Å)	9.6887 (17)	β (°)	100.883
c (Å)	14.218 (3)	γ (°)	97.698
Volumen (Å ³)	1158.3 (4)		
Z	2		
T, K	100(2)		
Radiación (λ , Å)	0.71073		
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.516		
μ (mm ⁻¹)	0.73		
F (000)	544		
Θ (°)	1.6 < Θ < 26.7		
Reflexiones medidas	11627		
Reflexiones independientes	4858 [R(int) = 0.041]		
Índice R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R1 = 0.046, wR2 = 0.111		
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.068, wR2 = 0.122		
GOF	1.02		

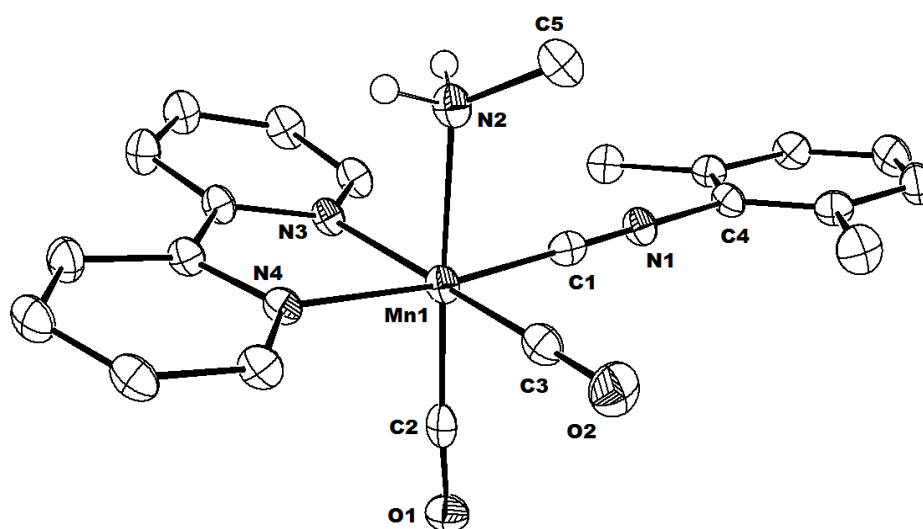


Tabla 13. Datos cristalográficos del compuesto **5a**.

Fórmula empírica	C ₂₃ H ₂₀ MnN ₄ O ₃ ·ClO ₄		
Masa molar	554.82		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo espacial	<i>P</i> -1		
<i>a</i> (Å)	8.6205 (8)	α (°)	85.667 (5)
<i>b</i> (Å)	10.2963 (13)	β (°)	81.030 (4)
<i>c</i> (Å)	14.1706 (15)	γ (°)	65.265 (3)
Volumen (Å ³)	1128.3 (2)		
<i>Z</i>	2		
<i>T</i> , <i>K</i>	100(2)		
Radiación (λ , Å)	0.7107		
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.633		
μ (mm ⁻¹)	0.76		
<i>F</i> (000)	568		
Θ (°)	1.5 < Θ < 26.4		
Reflexiones medidas	26274		
Reflexiones independientes	4602 [R(int) = 0.045]		
Índice R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R1 = 0.038, wR2 = 0.093		
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.050, wR2 = 0.100		
GOF	1.06		

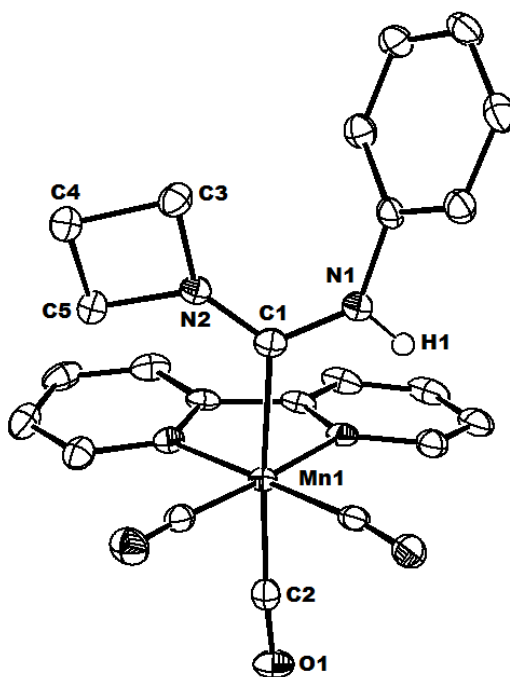


Tabla 14. Datos cristalográficos del compuesto **5c**.

Fórmula empírica	C ₁₈ H ₁₈ MnN ₄ O ₃ ·CF ₃ O ₃ S		
Masa molar	542.37		
Sistema cristalino	Monoclínico		
Grupo espacial	<i>P</i> 121/ <i>m</i> 1		
<i>a</i> (Å)	12.5473 (11)	α (°)	90.00
<i>b</i> (Å)	12.5952 (10)	β (°)	113.910 (4)
<i>c</i> (Å)	15.1387 (14)	γ (°)	90.00
Volumen (Å ³)	2187.1 (3)		
<i>Z</i>	4		
<i>T</i> , K	100(2)		
Radiación (λ , Å)	0.7107		
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.647		
μ (mm ⁻¹)	0.77		
<i>F</i> (000)	1104		
Θ (°)	1.5 < Θ < 26.4		
Reflexiones medidas	52831		
Reflexiones independientes	4679 [R(int) = 0.055]		
Índice R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$]	R1 = 0.058, wR2 = 0.106		
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.080, wR2 = 0.115		
GOF	1.07		

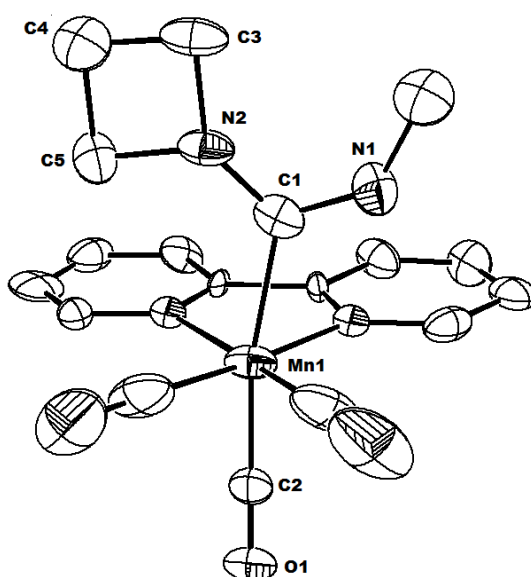


Tabla 15. Datos cristalográficos del compuesto **6**.

Fórmula empírica	C ₂₅ H ₂₄ MnN ₄ O ₃ ·Br		
Masa molar	563.33		
Sistema cristalino	Triclínico		
Grupo espacial	<i>P</i> -1		
<i>a</i> (Å)	8.2585 (6)	α (°)	88.948 (4)
<i>b</i> (Å)	10.0327 (7)	β (°)	88.022 (4)
<i>c</i> (Å)	15.4922 (11)	γ (°)	73.555 (4)
Volumen (Å ³)	1230.31 (15)		
<i>Z</i>	2		
<i>T</i> , <i>K</i>	100(2)		
Radiación (λ , Å)	0.7107		
ρ_{calcd} (Mg/m ³)	1.521		
μ (mm ⁻¹)	2.19		
<i>F</i> (000)	572		
Θ (°)	2.1 < Θ < 25.7		
Reflexiones medidas	17401		
Reflexiones independientes	4649 [R(int) = 0.054]		
Índice R [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)]	R1 = 0.053, wR2 = 0.122		
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.089, wR2 = 0.140		
GOF	1.03		

