



*Universidad de Oviedo
Facultad de Química
Departamento de Química Orgánica e Inorgánica*

***Desprotonación de
sulfuro de dimetilo coordinado al
fragmento fac- $\{Re(CO)_3\}$***

*Memoria de investigación
Máster en Química y Desarrollo Sostenible*

*Rebeca Arévalo Seco
Julio 2012*

Máster Universitario en Química y Desarrollo Sostenible

Trabajo Fin de Máster

Curso 2011-2012

Dña. **Rebeca Arévalo Seco**, Licenciada en Química, ha realizado la Memoria titulada “**Desprotonación de sulfuro de dimetilo coordinado al fragmento $\text{fac-}\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ ”** bajo la dirección del Dr. Julio A. Pérez Martínez, Profesor Titular de Química Inorgánica del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Oviedo, y la Dra. Lucía Riera Menéndez, Científica Titular del Instituto de Síntesis y Catálisis Homogénea (Universidad de Zaragoza-CSIC).

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

Oviedo, a 19 de Julio 2012

Fdo. Rebeca Arévalo Seco

Fdo. Dr. Julio A. Pérez Martínez

Fdo.: Dra. Lucía Riera Menéndez

VºBº el co-tutor

Fdo.: Dr. Ricardo Llavona Guerra

Índice

Lista de abreviaturas empleadas	iii
1. Introducción	2
2. Objetivos	9
3. Resultados y discusión	11
3.1 Síntesis de <i>fac</i> -[Re(<i>bipy</i>)(CO) ₃ (SMe ₂)]OTf (1).	12
3.1.1 Estudio del comportamiento de 1 en disolución de CD ₂ Cl ₂	17
3.1.2 Estudio del comportamiento de 1 en disolución de THF- <i>d</i> ₈	17
3.2 Reacción de 1 con KN(SiMe ₃) ₂	19
3.2.1 Cálculos computacionales para el mecanismo de desprotonación de 1	31
3.3 Síntesis de <i>fac</i> -[Re(<i>bipy</i>)(CO) ₃ (S(¹³ CH ₃) ₂)]OTf (3)	35
3.4 Reacción de 3 con KN(SiMe ₃) ₂	36
3.5 Reacción de 1a con PMe ₃ : Obtención de 1b	39
3.6 Reacción de 1a con <i>dmpm</i>	46
3.7 Reacción de 3a con PMe ₃	52
4. Conclusiones	56

5. Parte Experimental	58
5.1 Aspectos generales	59
5.1.1 <i>Procedimientos generales de reacción y observaciones puntuales</i>	59
5.1.1.1 <i>Tratamiento y manipulación de los materiales usados</i>	59
5.1.1.2 <i>Características y manipulación de los reactivos y disolventes</i>	60
5.1.1.3 <i>Preparación de muestras para experimentos de RMN</i>	61
5.1.1.4 <i>Cálculos computacionales</i>	62
5.1.2 <i>Técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos</i>	63
5.1.2.1 <i>Espectroscopia de infrarrojo (IR)</i>	63
5.1.2.2 <i>Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)</i>	63
5.1.2.3 <i>Análisis elemental</i>	65
5.1.2.4 <i>Difracción de rayos X</i>	65
5.2 <i>Síntesis y reactividad de los compuestos incluidos en la Memoria</i>	66
5.2.1 <i>Síntesis de [Re(bipy)(CO)₃(SMe₂)]OTf (1)</i>	66
5.2.2 <i>Reacción de 1 con KN(SiMe₃)₂</i>	66
5.2.3 <i>Reacción de 1 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de PMe₃</i>	68
5.2.4 <i>Reacción de 1 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de dmpm</i>	68
5.2.5 <i>Síntesis de [Re(bipy)(CO)₃(SMe₂)]BAR'4 (2)</i>	69
5.2.6 <i>Síntesis de [Re(bipy)(CO)₃(S(¹³CH₃)₂)]OTf (3)</i>	70
5.2.7 <i>Reacción de 3 con KN(SiMe₃)₂</i>	70
5.2.8 <i>Reacción de 3 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de PMe₃</i>	71
6. Apéndice	73
7. Referencias bibliográficas	75

Lista de abreviaturas

Lista de abreviaturas empleadas

Me	Metilo
Ph	Fenilo
Cy	Ciclohexilo
<i>p</i>-tolilo	<i>Para</i> -metilfenilo
<i>t</i>Bu	<i>Tert</i> -Butilo
<i>n</i>Bu	Butilo
<i>i</i>Pr	Isopropilo
BAr'₄	Tetrakis(3,5-bis(trifluorometil)fenil)borato
OTf	Trifluorometanosulfonato (triflato)
Bipy	2,2'-bipiridina
Phen	1, 10- fenantrolina
dmpm	Bis(dimetilfosfino)metano
<i>N</i>-MesIm	<i>N</i> -mesitilimidazol
TMEDA	<i>N, N, N', N'</i> - Tetrametiletilendiamina
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
CPCM	Conductor Polarizable Continuum Model
B3LYP	Funcional híbrido DFT Becke, 3 parámetros, Lee-Yang-Parr
6-31+G(d,p)	Base de Pople doble-Z + polarización con funciones difusas
LANL2DZ	Pseudopotencial Los Alamos National Laboratory 2-doble-z

Abreviaturas empleadas para RMN

δ	Desplazamiento químico
s	Singulete
bs	Singulete ancho (<i>broad singlet</i>)
d	Doblete
dd	Doble doblete
ddd	Doble doblete de dobletes
t	Triplete
td	Triplete de dobletes
q	Cuadruplete
m	Multiplete
ppm	Partes por millón
Hz	Hertzios
${}^nJ_{XY}$	Constante de acoplamiento a n enlaces entre los átomos X e Y
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation

1. Introducción

El aumento de la acidez de los grupos CH cuando un heteroátomo en posición contigua se coordina a un ácido de Lewis es un efecto bien conocido, y se emplea ampliamente en síntesis orgánica. Los ácidos de Lewis empleados son, casi exclusivamente, compuestos de los elementos de los bloques s y p.¹ En general, la naturaleza exacta de las especies obtenidas como resultado de tales reacciones de desprotonación es desconocida, y éstas se emplean *in situ* como reactivos frente a un electrófilo.

Las reacciones de desprotonación facilitadas por compuestos de metales de transición han comenzado a ganar importancia en los últimos años. Así, los grupos de Mulvey y Hevia, entre otros, han encontrado resultados de gran interés empleando compuestos organometálicos de zinc o hierro en combinación con organolitios u organomagnesianos.² Para explicar la reactividad encontrada, proponen que se produce un efecto cooperativo entre ambos centros metálicos. A diferencia de lo que era habitual entre grupos con una perspectiva de síntesis orgánica, estos autores dan una gran importancia dentro de sus estudios a la determinación estructural de las nuevas especies, lo que a menudo les permite racionalizar la reactividad encontrada.

El método convencional, publicado por Peterson en 1967, para desprotonar sulfuro de dimetilo, que es la molécula orgánica de cuya desprotonación trata el presente trabajo, emplea el reactivo *n*BuLi/TMEDA en hexano (figura 1).³ La disolución obtenida reacciona eficazmente con diversos electrófilos (E= C₁₀H₂₁Br, PPh₂Cl, etc.) para dar lugar a moléculas de tipo E-CH₂-S-CH₃.

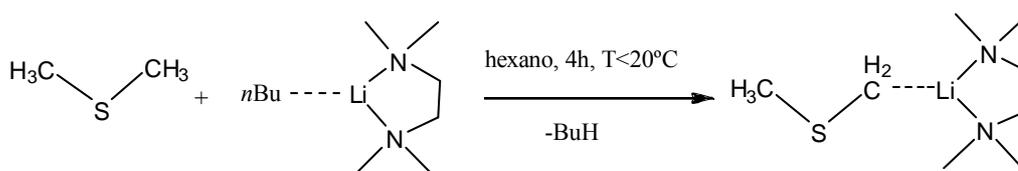


Figura 1. Desprotonación de SMe₂ con *n*BuLi/TMEDA.

Squires y colaboradores estudiaron la desprotonación en fase gas del aducto formado entre sulfuro de dimetilo y BH_3 ,⁴ y encontraron que, en el producto, se mantiene el enlace S-B (estructura **1**, figura 2), frente a la posibilidad, que los autores habían considerado, de que se produjese una reorganización sigmatrópica [1,2] para formar el compuesto $\text{H}_3\text{C-S-CH}_2\text{-BH}_3$ (estructura **2**, figura 2). Cabe notar que en la desprotonación de sulfuro de dimetilo empleando el método de Peterson antes mencionado, se obtenían, como productos minoritarios, especies reorganizadas de este último tipo. El producto **1** es capaz de reaccionar en una etapa posterior con electrófilos como CO_2 , BEt_3 o CS_2 , mientras que el producto alternativo, **2** (sintetizado mediante un método independiente), no reacciona con los mismos.

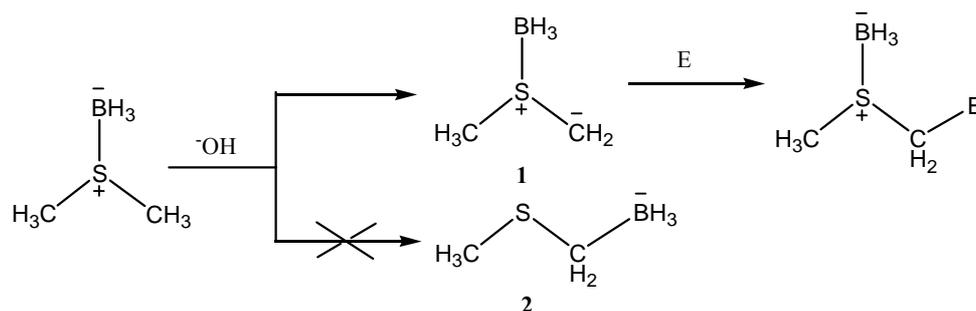


Figura 2. Posibles productos de la desprotonación del aducto $\text{Me}_2\text{S-BH}_3$ en fase gas y posterior adición de un electrófilo.

Además, los autores encontraron que la coordinación del SMe_2 al BH_3 provocaba un aumento en la constante de acidez de los $\alpha\text{-CH}$ de unas 10^{15} veces, y confería a los grupos $\alpha\text{-CH}$ una acidez comparable a la de los del dimetilsulfóxido.⁴

Hasta donde sabemos, los primeros estudios de desprotonación de sulfuros de dialquilo coordinados a fragmentos de metales de transición de composición y estructura bien definidas, son los llevados a cabo por Gladysz y colaboradores empleando el fragmento $\{\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{PPh}_3)\}$,^{5a-c} y otros de hierro y rutenio.^{5d} Los resultados obtenidos mostraron que, en todos los casos, se generaban especies con

carbonos nucleofílicos producto de la desprotonación del grupo α -CH al azufre, que posteriormente evolucionaban mediante reorganizaciones sigmatrópicas [2,3], para dar lugar a complejos tiolato de alta pureza estereoquímica. En la figura 3 se muestra dicha reacción para el sulfuro de dialilo.^{5b}

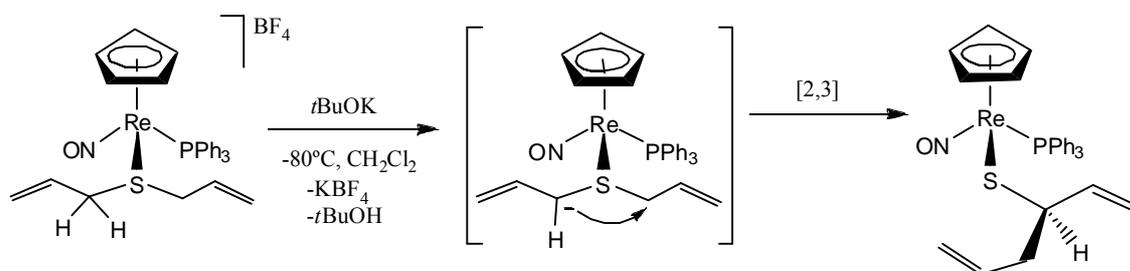


Figura 3. Reacción de desprotonación del compuesto $[Re(\eta^5-C_5H_5)(NO)(PPh_3)(S(C_2H_5)_2)]BF_4$

Sin embargo, la reacción de desprotonación de sulfuro de dimetilo coordinado a dicho fragmento de renio produjo una mezcla de compuestos que no pudieron ser identificados.^{5c}

Nuestro grupo de investigación ha encontrado que la desprotonación de ligandos N-alquilimidazol coordinados a fragmentos carbonílicos de renio da lugar a patrones de reactividad sin precedentes. Así, por ejemplo, en la reacción mostrada en la figura 4, el carbono desprotonado del imidazol coordinado ataca a la posición 6 del ligando 2,2'-bipiridina dando lugar a la formación de un nuevo enlace C-C y desaromatizando el anillo piridínico implicado.⁶

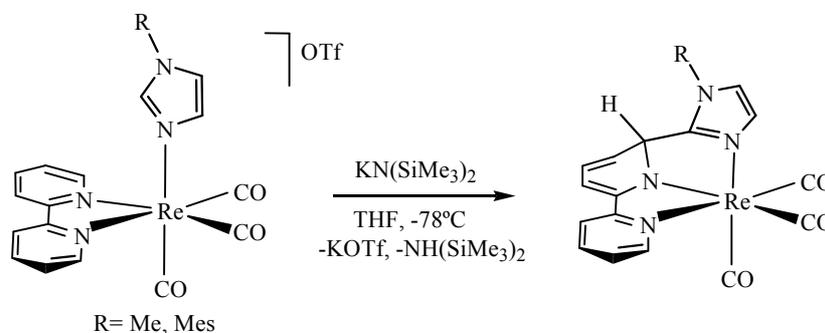


Figura 4. Desprotonación del compuesto $fac-[Re(bipy)(CO)_3(N-RIm)]OTf$ ($R=Me, Mes$).

El ligando 2,2'-bipiridina (bipy) se conoce desde hace más de un siglo y es uno de los más utilizados en todas las áreas de la química de coordinación.⁷ Este ligando forma robustos anillos quelato de cinco miembros con prácticamente cualquier metal de transición y lo hace con metales en estados de oxidación muy diversos. Una de sus características es su inercia química, lo que, unido a la alta estabilidad que le confiere a sus complejos, lo convierte en un excelente ligando auxiliar, ya que permite tener la casi total seguridad de que la reactividad tendrá lugar en otras partes de la molécula.

Sin embargo, para explicar el comportamiento de determinados complejos catiónicos de metales de transición con ligandos bipiridina en medio acuoso, Gillard propuso en 1973 que se habría producido el ataque del anión hidróxido sobre el átomo de carbono en posición 6 de la bipiridina coordinada (figura 5a).⁸ Al hacerlo, el autor establece un paralelismo con la química orgánica, proponiendo que la coordinación del heterociclo a un centro metálico es análoga a su cuaternización. Del mismo modo, se podría considerar que la coordinación de SMe_2 a un fragmento metálico catiónico ejercería un efecto similar a su alquilación, es decir, que el complejo metálico resultante sería equivalente a un catión sulfonio. La desprotonación de los H- α de tales cationes sulfonio da lugar a la formación de iluros que poseen un átomo de carbono nucleófilo.⁹

La propuesta de Gillard, debido a la falta de evidencias concluyentes, fue discutida, produciéndose una considerable controversia.¹⁰

En 1984, Lay puntualiza que los fragmentos metálicos de los elementos de transición no son simples ácidos de Lewis.¹¹ Así, si bien dichos fragmentos retiran densidad electrónica de un ligando -como una piridina- vía σ , lo que activaría al ligando frente al ataque nucleófilo, también pueden, dependiendo de las características del fragmento, ceder densidad electrónica vía π (retrodonación) lo que desactivaría al ligando frente a un ataque nucleófilo. Lay establece que, de ser posible dicha activación,

los fragmentos más adecuados para ello serían los que posean baja densidad electrónica, que, dentro de los estudiados en el contexto del propuesto ataque nucleófilo sobre la posición 6 del ligando bipy o phen hasta aquel momento, eran compuestos de coordinación homolépticos del tipo $[M(N-N)_3]^{3+}$ ($M = Fe, Ru, Cr$ y $N-N = bipy$ o phen). Aún así, nota que la alta capacidad de retirar densidad electrónica que poseen dichos fragmentos podría favorecer reacciones competitivas, como la desprotonación del ligando bipy o los ataques nucleófilos directos sobre el metal. Con todo ello, concluye que, “en vista de las evidencias experimentales de las que se dispone, el ataque a heterociclos coordinados no ocurre”.

En 2003, Blackman y colaboradores mostraron experimentalmente, empleando resonancia magnética nuclear de ^{195}Pt , que los espectros de las disoluciones obtenidas a partir de complejos $[Pt(bipy)_2]^{2+}$ en medio acuoso básico, que fueron las que más directamente habían llevado a Gillard a hacer su propuesta,⁸ eran consistentes con la formación del complejo pentacoordinado $[Pt(bipy)_2(OH)]^+$, producto del ataque nucleófilo del anión hidróxido directamente sobre el metal.¹² En este complejo, uno de los nitrógenos del ligando bipy, pasa a ocupar la posición apical de una pirámide de base cuadrada al ser desplazado de su posición inicial por el anión hidróxido (figura 5b).

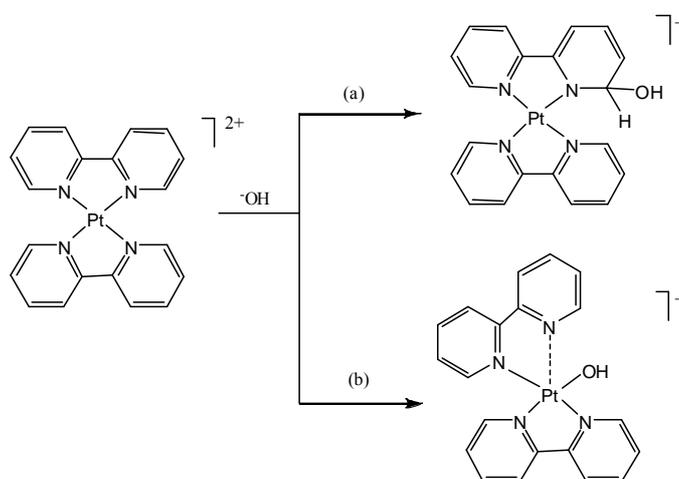


Figura 5. Productos planteados para la reacción de $[Pt(bipy)_2]^{2+}$ con OH^- : (a) “hidrato covalente” propuesto por Gillard, (b) Complejo pentacoordinado propuesto por Blackman.

Sin embargo, la validez de la propuesta de Gillard, si bien en complejos que no eran los que este autor había considerado, pudo, finalmente, llegar a ser demostrada experimentalmente. Así, en 2002 Chen y colaboradores demostraron, incluyendo la determinación de la estructura en estado sólido de un producto, mediante difracción de rayos X, que el anión hidróxido actuaba como nucleófilo frente al ligando bipyridina de un complejo de cobre.¹³

Hasta 2005, todos los estudios de ataques nucleófilos sobre ligandos como bipy o phen se habían realizado en compuestos de coordinación no organometálicos, en los que el metal presentaba estados de oxidación de +2 o superiores. Hasta entonces nunca se había encontrado este tipo de reacción en complejos de metales en estados de oxidación bajos a pesar de que, por ejemplo, los complejos con fragmentos $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{N-N})\}$ (N-N= bipy o ligando análogo) habían sido objeto de numerosos estudios.¹⁴ Cabe notar que el centro metálico de Re (I) con una configuración electrónica d^6 es relativamente rico en densidad electrónica, por lo que cabría esperar que pudiese incluso desactivar el ligando bipy frente a ataques nucleófilos. En 2005, nuestro grupo de investigación publicó el primer caso en que se pudo caracterizar por completo el producto de un ataque nucleófilo intramolecular sobre 1,10-fenantrolina coordinada a un fragmento organometálico (figura 6).¹⁵

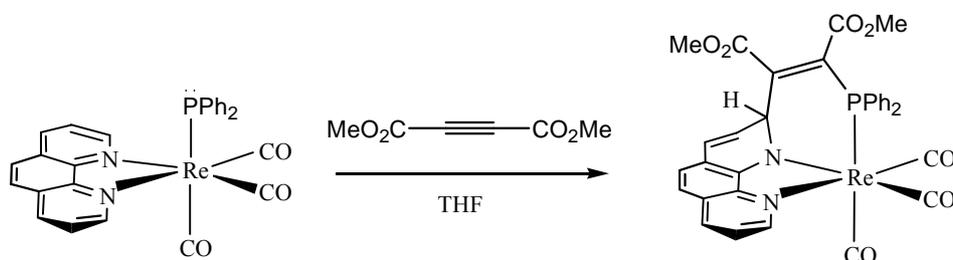


Figura 6. Reacción del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{phen})(\text{PPh}_2)]$ con DMAD.

Como hemos dicho, en el fragmento *fac*-{Re(CO)₃}, el renio se encuentra en un estado de oxidación bajo (I), sin embargo, es capaz de activar el ligando phen ante ataques nucleófilos. Esto es posible, presumiblemente, debido a la presencia de ligandos fuertemente π -aceptores, los carbonilos, que retiran densidad electrónica del ligando phen.

En 2008, nuestro grupo de nuevo demostró que se producían ataques nucleófilos intramoleculares, en este caso, sobre la posición 6 del ligando 2,2'-bipiridina, al desprotonar N-alquilimidazoles coordinados al mismo fragmento carbonílico de Re(I).⁶

Dada la novedad de estos resultados, nos pareció de interés llevar a cabo una reacción de desprotonación análoga en ligandos completamente diferentes coordinados al fragmento *fac*-{Re(CO)₃(bipy)}. En el presente trabajo se describen nuestros resultados para la reacción de desprotonación del ligando sulfuro de dimetilo.

2. Objetivos

1. Sintetizar el compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(SMe₂)]OTf (**1**) y evaluar su estabilidad en un disolvente compatible con una base fuerte adecuada.
2. Desprotonar el ligando SMe₂ del compuesto **1** y, de tener lugar dicha reacción, obtener la máxima información posible acerca de la naturaleza del producto/s de la misma.

3. Resultados y discusión

3.1 Síntesis de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(SMe₂)]OTf (**1**).

La reacción del complejo *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)] con exceso de sulfuro de dimetilo en CH₂Cl₂ dio lugar a la formación del nuevo compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(SMe₂)]OTf (**1**, figura 1). Éste se aisló como un sólido cristalino amarillo mediante difusión de hexano en una disolución de **1** en diclorometano (en presencia de exceso de sulfuro de dimetilo, véase más adelante) con un rendimiento casi cuantitativo (véase Parte Experimental). Las bandas de IR en la zona ν_{CO} son más altas para el compuesto **1** (IR, CH₂Cl₂, cm⁻¹: 2039, 1945, 1931 (ν_{CO})) que para el complejo precursor (IR, CH₂Cl₂, cm⁻¹: 2036, 1935, 1922 (ν_{CO})), como era de esperar para la transformación de un complejo neutro en uno catiónico. Sin embargo, la diferencia es muy pequeña debido a que el triflato es un ligando que retira mucha densidad electrónica. En los espectros de ¹H y ¹³C RMN de **1** en CD₂Cl₂ se observan señales atribuibles al ligando SMe₂ (2.28 ppm y 22.74 ppm respectivamente), distintas de las del SMe₂ libre (2.17 ppm) además de las correspondientes a un ligando 2,2'-bipiridina simétrico de una nueva especie diferente del complejo precursor (véase Parte Experimental).

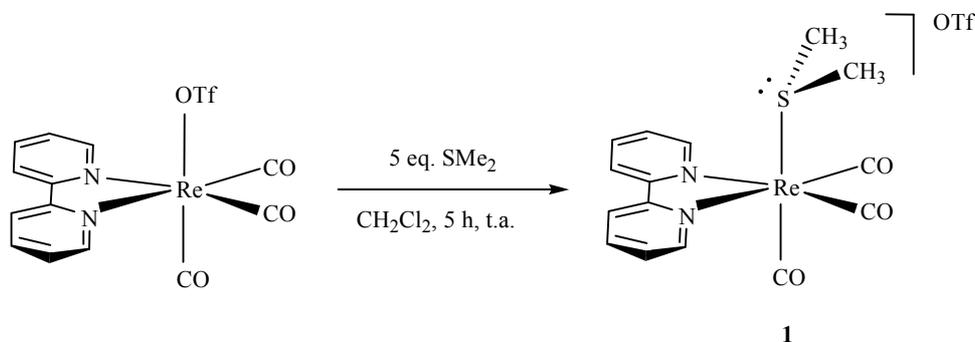


Figura 1. Síntesis del compuesto **1**.

El ligando trifluorometanosulfonato (triflato) es, en general, muy lábil y puede ser desplazado por otros ligandos con facilidad. Sin embargo, en nuestro grupo hemos encontrado que cuando se halla coordinado al fragmento *fac*-{Re(CO)₃} es bastante inerte frente a la sustitución por otros ligandos, siendo necesario en ocasiones calentar o el empleo de un exceso del ligando entrante para que la reacción transcurra en un tiempo razonable. Para el caso de la síntesis de **1**, hemos encontrado que para que se produzca la reacción en 5 horas a temperatura ambiente, es necesario emplear el ligando SMe₂ en exceso (5 eq).

Se llevó a cabo la reacción de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)] con 2 eq. de SMe₂ en CD₂Cl₂ en tubo de RMN, y se observó que las señales de ¹H y ¹⁹F RMN del complejo precursor decrecían a medida que aparecían otras nuevas que iban incrementando su intensidad, correspondientes al compuesto **1**. Tras 50 horas de reacción, las únicas señales apreciables, aparte de la del sulfuro de dimetilo, empleado en exceso, son las correspondientes al compuesto **1**. En la figura 2 se muestra una sucesión de espectros de ¹H RMN en la zona del ligando 2,2'-bipiridina para dicha reacción.

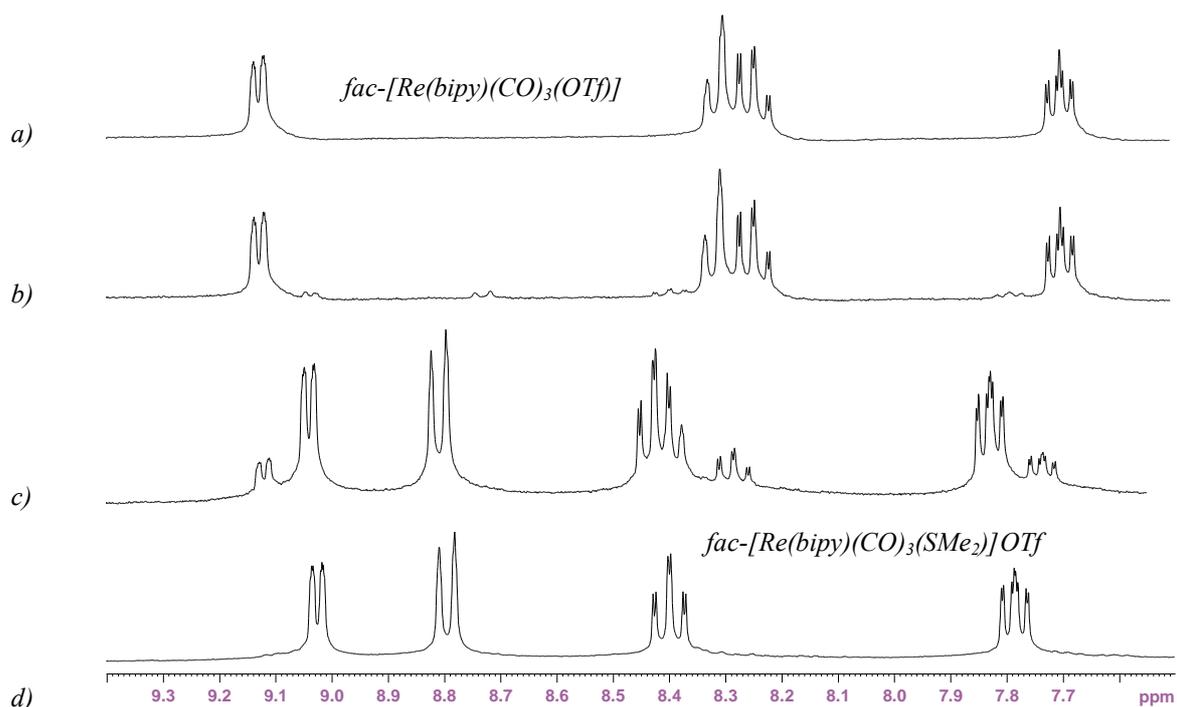


Figura 2. Espectros de ^1H RMN para la reacción de formación de **1**, a) al comienzo de la reacción: $\text{fac-}[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{OTf})]$, b) a los 10 minutos, c) a las 14 horas, d) a las 50 horas: $\text{fac-}[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{SMe}_2)]\text{OTf}$.

Además, a medida que las señales del compuesto **1** van creciendo a costa de las del complejo precursor, aparece una nueva señal a 2.27 ppm (3H, s), que se corresponde con el SMe_2 coordinado (el SMe_2 libre aparece a 2.17 ppm en CD_2Cl_2).

Los cristales amarillos obtenidos como se ha dicho arriba, no resultaron adecuados para difracción de rayos X. Se observó que la formación de cristales de tamaño macroscópico se producía en las primeras horas de la difusión de hexano a -20°C . Para que la cristalización fuese más lenta, esperando que ello diese lugar a la formación de monocristales adecuados, se preparó el compuesto $\text{fac-}[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{SMe}_2)]\text{BAr}'_4$ (**2**) ($\text{Ar}' = 3,5\text{-bis}(\text{trifluorometil})\text{fenil}$)borato) como se muestra en la figura 3.

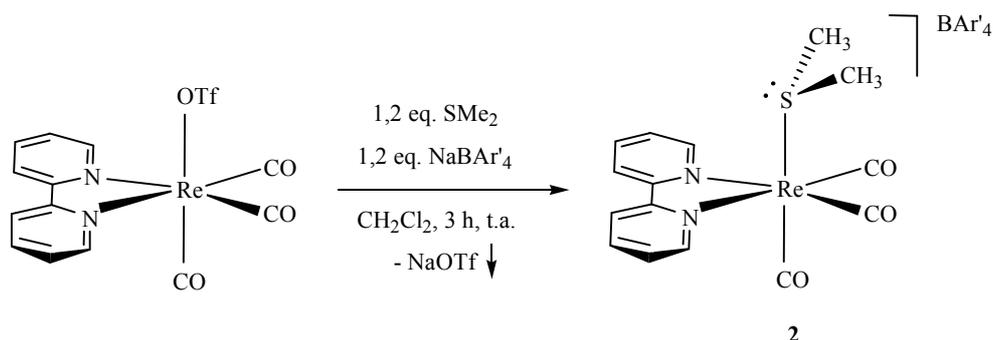


Figura 3. Síntesis del compuesto **2**.

Una de las características de las sales del anión BAR'_4^- es su alta solubilidad en disolventes orgánicos de polaridad moderada. Es interesante notar que la síntesis de **2** se puede llevar a cabo en unas 2 horas con solamente un ligero exceso de SMe_2 (1.2 eq), en contraste con la síntesis del compuesto análogo con OTf^- como contraanión (**1**). Ello se debe a que al añadir la sal NaBAR'_4 a la mezcla de *fac*- $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{OTf})]$ y SMe_2 se produce la precipitación de NaOTf insoluble en CH_2Cl_2 , lo que desplaza la reacción a la derecha incluso sin apenas exceso de SMe_2 .

La difusión lenta de hexano en una disolución de **2** en CH_2Cl_2 permitió obtener cristales amarillos de dicho compuesto, que resultaron adecuados para su determinación estructural mediante difracción de rayos X. Los datos correspondientes se recogen en el Apéndice. La estructura del catión presente en **2** en estado sólido se muestra en la figura 4.

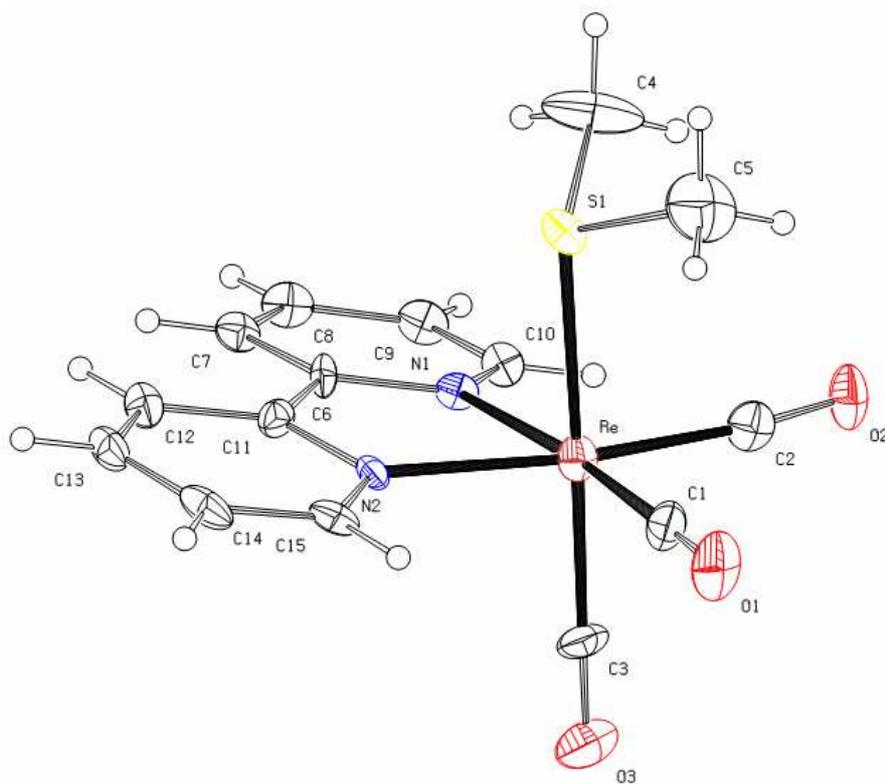


Figura 4. ORTEP que muestra la estructura en estado sólido para el catión presente en **2** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad.

Dicha estructura, que concuerda con la formulación propuesta para el complejo catiónico de **2**, consta del ligando SMe_2 coordinado a un típico fragmento *fac*- $\{\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\}$ y no presenta rasgos inusuales que merezcan comentario. Sorprendentemente, búsquedas en las bases de datos SciFinder Scholar y Cambridge Crystallographic Database (CSD, versión 5.33, Noviembre 2011) revelaron que no se conocían estructuras en estado sólido determinadas mediante difracción de rayos X de complejos de renio con el ligando SMe_2 . La distancia de enlace Re-S en **2** es de 2.501(2) Å, comparable con las distancias Re-S para los escasos compuestos tricarbónicos de renio (I) con ligandos sulfuro cuyas estructuras se habían determinado por difracción de rayos X encontrados en la bibliografía.¹⁶

3.1.1 Estudio del comportamiento de **1** en disolución de CD₂Cl₂:

El contraanión presente en el compuesto **1**, ⁻OTf, tiene una capacidad coordinante no despreciable (véase más arriba). La presencia prolongada de **1** en disolución de CH₂Cl₂ en ausencia de exceso de SMe₂, da lugar a la formación del compuesto precursor *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)] debido al desplazamiento del ligando SMe₂ por el anión triflato, de modo que, cuando dicho proceso se sigue mediante ¹H RMN se observa una secuencia de espectros inversa a la mostrada en la figura 2.

3.1.2 Estudio del comportamiento de **1** en disolución de THF-d₈:

Como en estudios previos de nuestro grupo en los que se desprotonaban ligandos N-alquilimidazol coordinados a fragmentos catiónicos carbonílicos de renio, se eligió la base fuerte KN(SiMe₃)₂ y THF (disolvente compatible con la misma) para llevar a cabo la reacción de desprotonación de **1**. Puesto que se había comprobado que el anión triflato desplaza al sulfuro de dimetilo coordinado (en **1**) en disolución de diclorometano (véase arriba), y como el THF es un disolvente dador, se estudió la estabilidad de **1** en éste. Para ello se siguió mediante ¹H y ¹⁹F RMN la evolución de una disolución de **1** en THF-d₈. Inicialmente las únicas señales son las correspondientes a **1**, identificado por su señal a 2.26 ppm, correspondiente a SMe₂ coordinado (en THF-d₈, SMe₂ libre aparece a 2.08 ppm). Tras 10 minutos en disolución, se comenzó a apreciar la aparición de nuevas señales correspondientes al complejo *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)] (identificado por comparación con una muestra del mismo), junto con SMe₂ libre. Tras 9 horas, la cantidad de dicho complejo prácticamente igualó a la de **1**. Tras 33 horas en disolución, el compuesto **1** prácticamente se había transformado por completo en *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)]. En este momento comenzaron a aparecer señales pertenecientes

a un nuevo compuesto que fueron ganando intensidad a medida que transcurría el tiempo, y que se asignaron al compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(THF-d₈)]OTf. Cabe mencionar que nuestro grupo había caracterizado el compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(THF)]BAR₄¹⁷. El compuesto **1** tiene baja solubilidad en THF-d₈, de modo que, inicialmente la mayor parte del mismo se hallaba como sólido precipitado. Sin embargo, al transcurrir el tiempo, y, por tanto, producirse las reacciones mencionadas de sustitución de ligandos, se observa la disolución paulatina de **1** al transformarse en compuestos con mayor solubilidad en THF-d₈. Tras 72 horas en disolución, sólo se observan los compuestos en cantidades similares *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(THF)]OTf y *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)]. Se permitió la evolución de la disolución durante más tiempo, y se comprobó que los resultados eran idénticos a los obtenidos para el comportamiento del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)] en THF-d₈, de modo que se vio cómo el THF iba sustituyendo paulatinamente al OTf, en este caso en presencia de SMe₂ libre. Tras unas 168 horas las cantidades relativas de los compuestos ya no experimentan variaciones apreciables, lo que indica que se ha alcanzado el equilibrio. En la figura 5 se muestran algunos espectros de ¹H RMN que ilustran la situación.

En consecuencia, estos estudios demostraron que, durante los primeros 10 minutos, la única especie que se encuentra en una disolución de **1** en THF es el compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(SMe₂)]OTf (**1**), por lo que será posible llevar a cabo su desprotonación en THF si ésta es rápida.

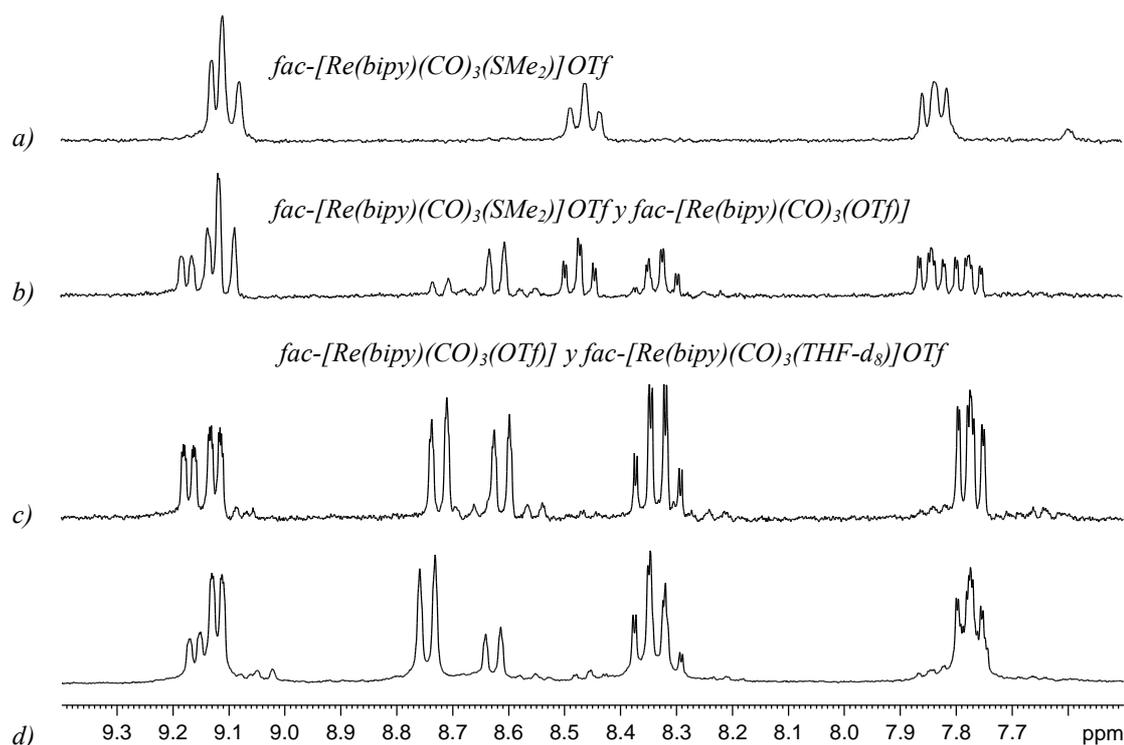


Figura 5. Secuencia de espectros de 1H RMN para una disolución de $fac-[Re(bipy)(CO)_3(SMe_2)]OTf$ en $THF-d_8$, a) al inicio de la reacción, b) a las 9 horas, c) a las 72 horas, e) a las 168 horas.

3. 2 Reacción de **1** con $KN(SiMe_3)_2$:

La reacción de una suspensión de **1** en THF a $-78^\circ C$ con la cantidad equimolar de una disolución de $KN(SiMe_3)_2$ en tolueno, dio lugar a un cambio instantáneo en el color (de amarillo a rojo oscuro), a la total disolución de **1** y a un cambio en el IR de la disolución (véase figura 6), que muestra la formación de un nuevo complejo *fac*-tricarbonílico con bandas a frecuencias más bajas, como era de esperar para la formación de un complejo neutro. Como se verá más adelante, en realidad se trata de una mezcla de dos compuestos diastereoisómeros, a los que, en lo sucesivo, se les llamará **1aD1** y **1aD2**.

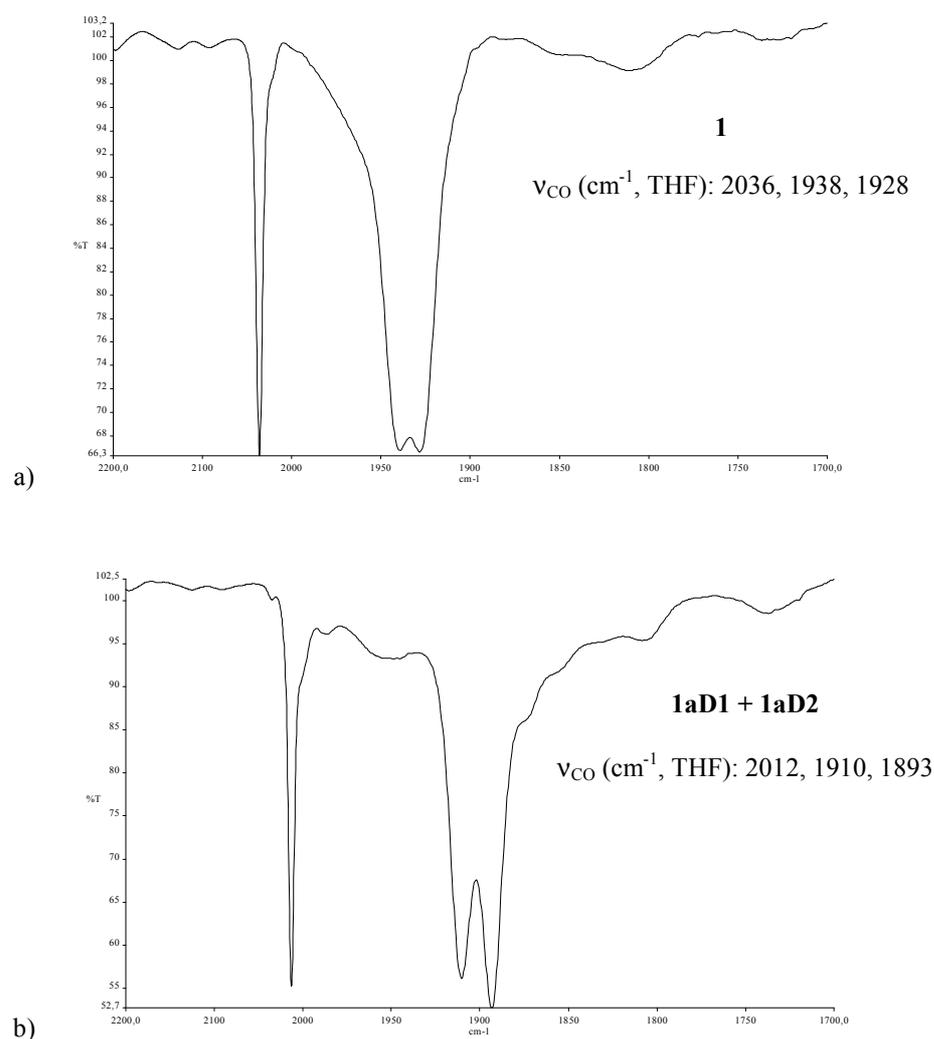


Figura 6. Espectros de infrarrojo en THF en la zona ν_{CO} ($2200\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) para la reacción de **1** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$: a) **1** en THF (b) disolución resultante inmediatamente tras la adición de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$.

Los intentos de aislar el producto **1a** resultaron infructuosos debido a su inestabilidad térmica. De hecho, para obtener buenos espectros de RMN, éstos tuvieron que ser realizados a baja temperatura (-80°C). A pesar de la complejidad del espectro de ^1H RMN (figura 7), éste se obtiene de modo reproducible cada vez que se lleva a cabo la desprotonación de **1**.

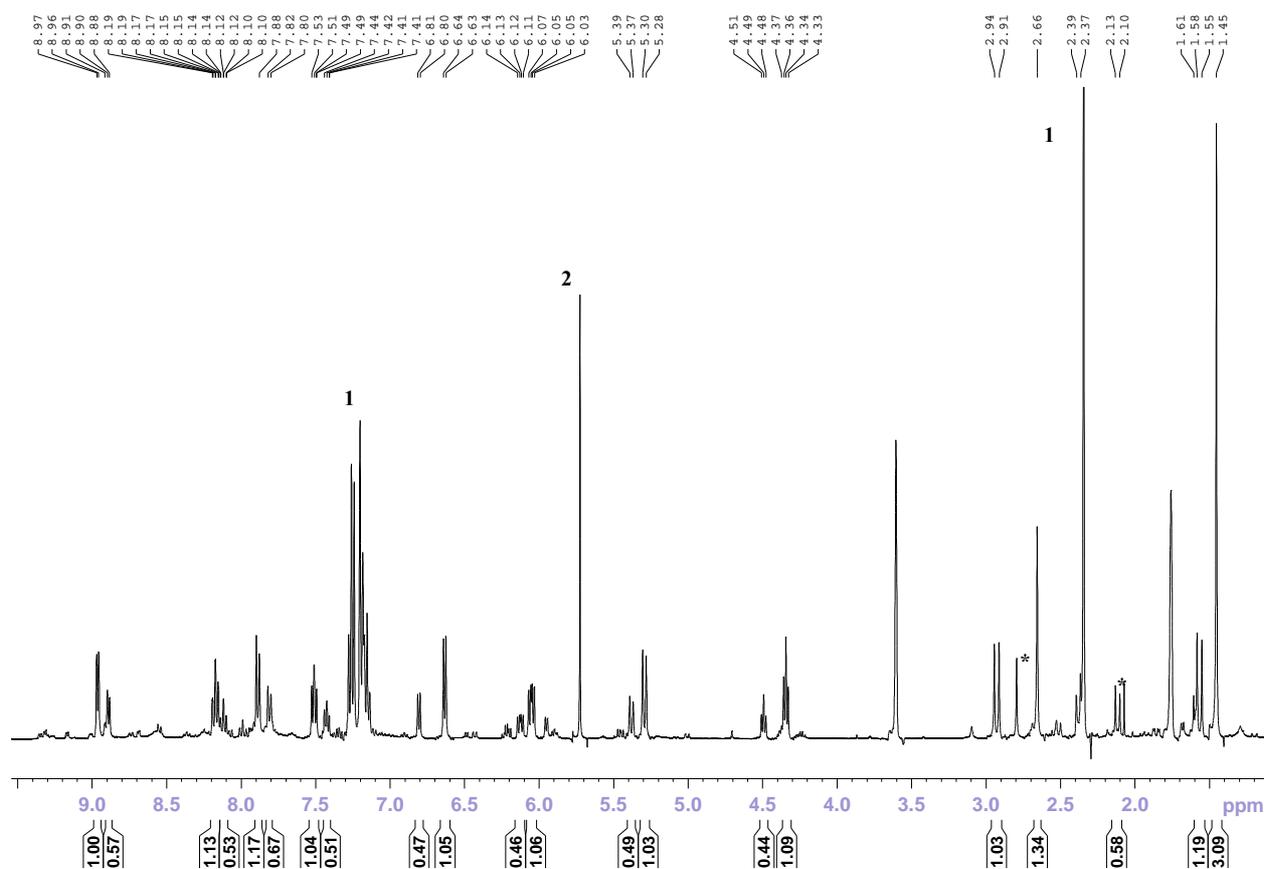


Figura 7. ^1H RMN en THF-d_8 de la mezcla **1aD1+1aD2** (crudo de reacción), con señales correspondientes a tolueno residual (1), CH_2Cl_2 (2) e impurezas sin identificar (*).

Este espectro consta de señales atribuibles a dos especies similares, puesto que, para ambas se pueden asignar singuletes a grupos CH_3 , dobletes a H metilénicos y conjuntos de señales de ligandos procedentes de la bipyridina presente en **1**. Esta última parte del espectro es particularmente informativa puesto que cada uno de los dos productos posee ocho señales, lo que indica la presencia de un ligando asimétrico. Además, cuatro de estas señales aparecen a desplazamientos químicos menores que los correspondientes a un grupo 2-piridilo. Ello permite proponer que el grupo CH_2 resultante de la desprotonación de un grupo CH_3 del sulfuro de dimetilo coordinado, ha atacado uno de los anillos piridínicos, causando su desaromatización (figura 8).

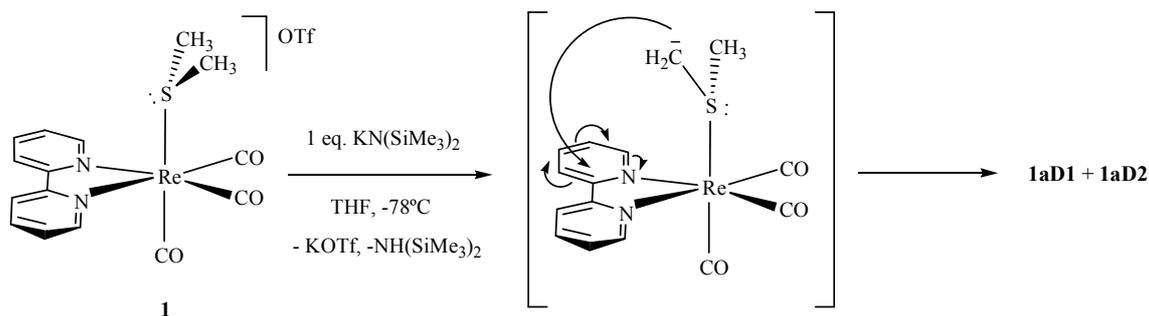


Figura 8. Propuesta de mecanismo para la formación del enlace C-C en **1aD1** + **1aD2**.

Teniendo en cuenta la reacción en que se producen, puede proponerse que estos dos compuestos son diastereoisómeros entre sí (véase más adelante). La relación entre ellos, de 2.26/1, se obtiene de modo reproducible y no cambia con el tiempo. El hecho de que se observen dos especies en RMN indica que no se produce interconversión rápida entre ambas, por tanto, la relación en que se encuentran refleja sus velocidades de formación que están directamente relacionadas con las estabilidades relativas de los estados de transición de sus reacciones de formación. Como se verá más adelante, los cálculos computacionales están de acuerdo con estos resultados experimentales.

El espectro de ^{13}C RMN en THF- d_8 (mostrado en la figura 9 junto con una ampliación de la zona de carbonilos) confirma los aspectos que se habían puesto de manifiesto en el ^1H RMN: (a) que existen dos conjuntos de señales pertenecientes a compuestos diferentes (b) que ambos compuestos poseen un ligando 2,2'-bipiridina asimétrico, por la existencia de diez señales de bipy para cada compuesto, y (c) que uno de los anillos de este ligando está desaromatizado, por el amplio intervalo de valores de desplazamiento químico entre los que se encuentran sus señales, pudiendo llegar hasta δ propios de carbonos pertenecientes a compuestos insaturados no aromáticos (70-100 ppm). La ampliación de la zona de CO del espectro de ^{13}C confirma la presencia de los

dos compuestos, ambos asimétricos, por existir 6 señales en total para los CO, tres de las cuales pertenecen a **1aD1**, y las otras tres, a **1aD2**. En resumen, al producirse la reacción del compuesto **1** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, se pasa de un compuesto (**1**) con un plano de simetría que hace equivalentes dos ligandos CO entre sí (y, consecuentemente, los

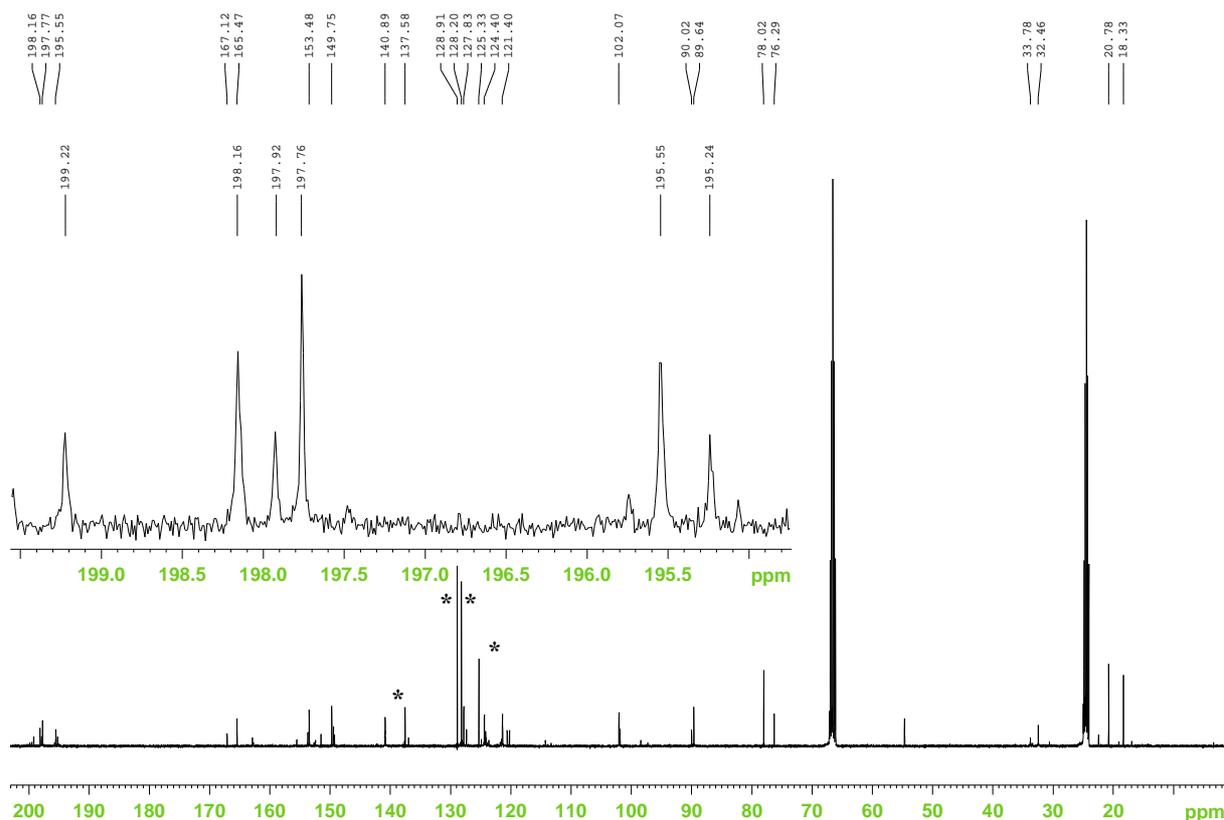


Figura 9. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN la mezcla **1aD1**+**1aD2** en THF-d_8 con ampliación de la zona 190-200 ppm en presencia de tolueno (*).

dos anillos piridínicos del ligando bipyridina), y, por tanto, con sólo dos señales en la zona de CO del ^{13}C RMN; a los diastereoisómeros **1aD1** y **1aD2**, en los cuales dicho plano ha desaparecido y se pueden observar 3 señales en la zona de CO para cada uno.

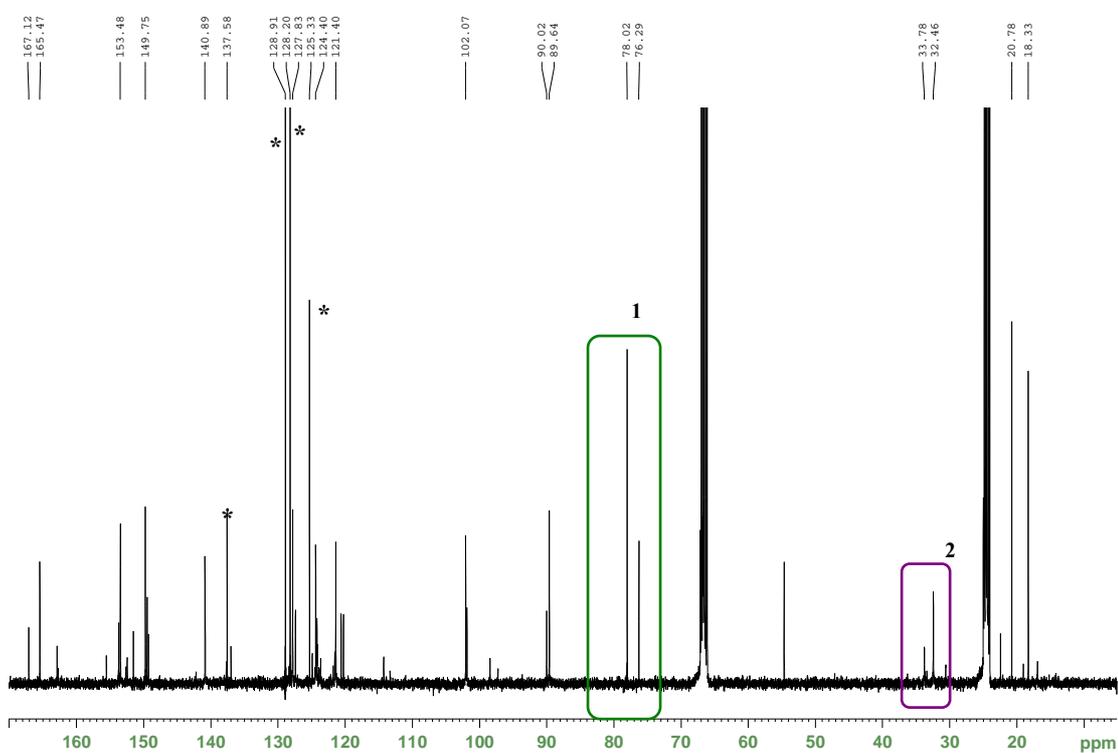
La especie neutra formada tras la desprotonación de **1** y previamente al ataque nucleófilo sobre bipy, sería, presumiblemente, un iluro muy reactivo, por lo que no es

extraño que no se haya podido detectar (figura 8). En su trabajo de desprotonación de sulfuros de dialquilo, Gladysz y col., proponen la formación de especies de este tipo, que evolucionan rápidamente mediante una reorganización sigmatrópica [2,3] y por ello no son detectadas.⁵ A la vista de los espectros de RMN del producto de desprotonación de **1**, cabe proponer que, en este caso, dicha especie de tipo iluro evoluciona rápidamente mediante el ataque nucleófilo del grupo metileno sobre el ligando bipy, lo cual explica tanto la asimetrización del ligando como la desaromatización de uno de sus anillos piridínicos (figura 8).

Suponiendo que tras la desprotonación se había producido un ataque nucleófilo al ligando bipyridina, se trató de determinar a qué posición había atacado el metileno. En el recuadro 1 del espectro a) de la figura 9, se encierran las dos señales de carbonos que, por sus bajos valores de δ , se podrían, *a priori*, asignar a los carbonos del ligando bipyridina unidos al grupo metileno de **1aD1** y **1aD2** respectivamente. Para discriminar entre los C cuaternarios, los CH, los CH₂ y los CH₃ en el espectro de ¹³C RMN, se realizó un experimento DEPT-135, que permitió conocer la naturaleza de los C unidos al grupo metileno (véase más adelante). En la figura 10 se muestra una ampliación del espectro de ¹³C RMN junto con el DEPT-135.

Comparando ambos espectros se puede ver que las señales a 167.12 (**1aD2**), 165.47 (**1aD1**), 78.02 (**1aD1**) y 76.30 (**1aD2**) ppm (los dos últimos destacados en el recuadro 1), no aparecen en el DEPT-135, por lo que se asignan a carbonos cuaternarios. Los dos más apantallados corresponderían a los unidos al grupo metileno. En conclusión, el grupo metileno habría atacado a uno de los carbonos cuaternarios del ligando 2,2'-bipyridina. Ello explicaría el hecho de que en el espectro de ¹H RMN de **1aD1** + **1aD2**,

no se observe acoplamiento entre el H más apantallado del anillo piridínico (unido al carbono que en el ligando bipy era C₆) y ninguno de los dos hidrógenos del grupo metileno. Asimismo, los resultados del DEPT-135 son consistentes con la propuesta de desprotonación de uno de los grupos metilo del ligando SMe₂, puesto que para cada una de las especies designadas como **1aD1** y **1aD2** se observan dos señales en la zona alifática, una correspondiente a un grupo CH₂ (recuadro 2) y la otra a un grupo CH₃.



a) Ampliación de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de 170 a 0 ppm

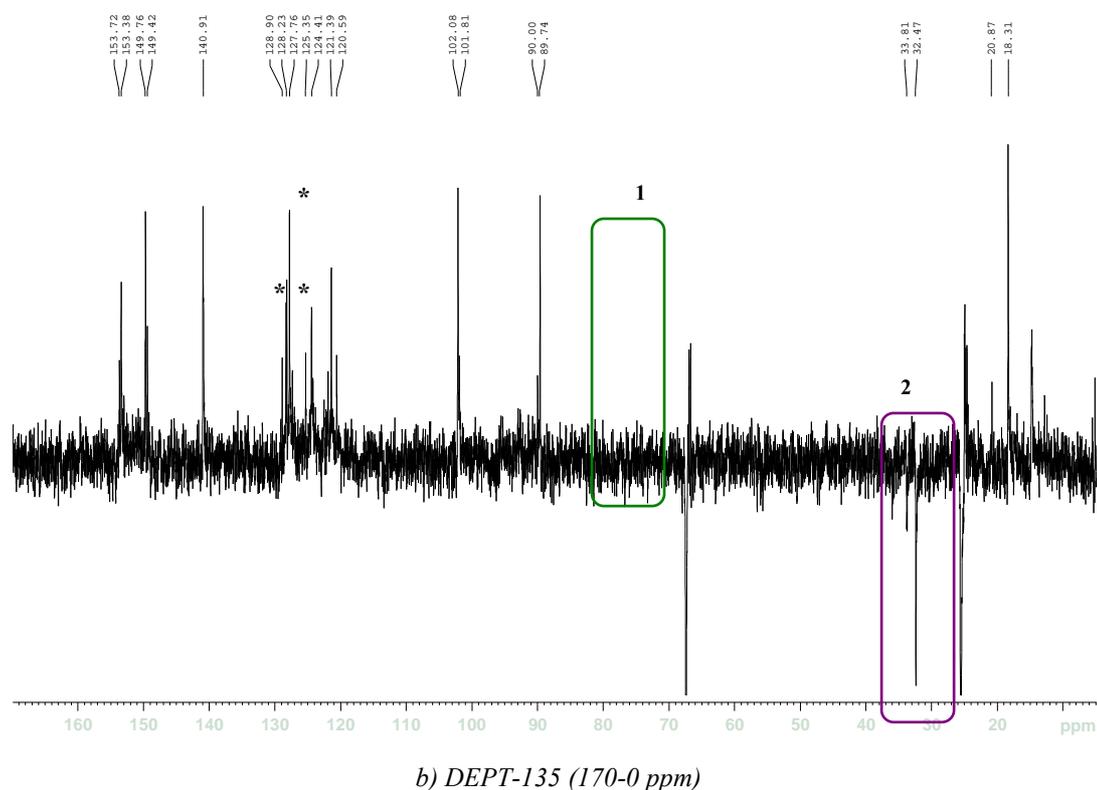


Figura 10. Espectros del producto **1aD1** + **1aD2** en THF- d_8 con tolueno residual (*).

Para verificar la conectividad planteada, se realizó un experimento 2D HMBC RMN (mostrado en la figura 11), buscando correlaciones heteronucleares ^{13}C - ^1H a una distancia de dos o tres enlaces.

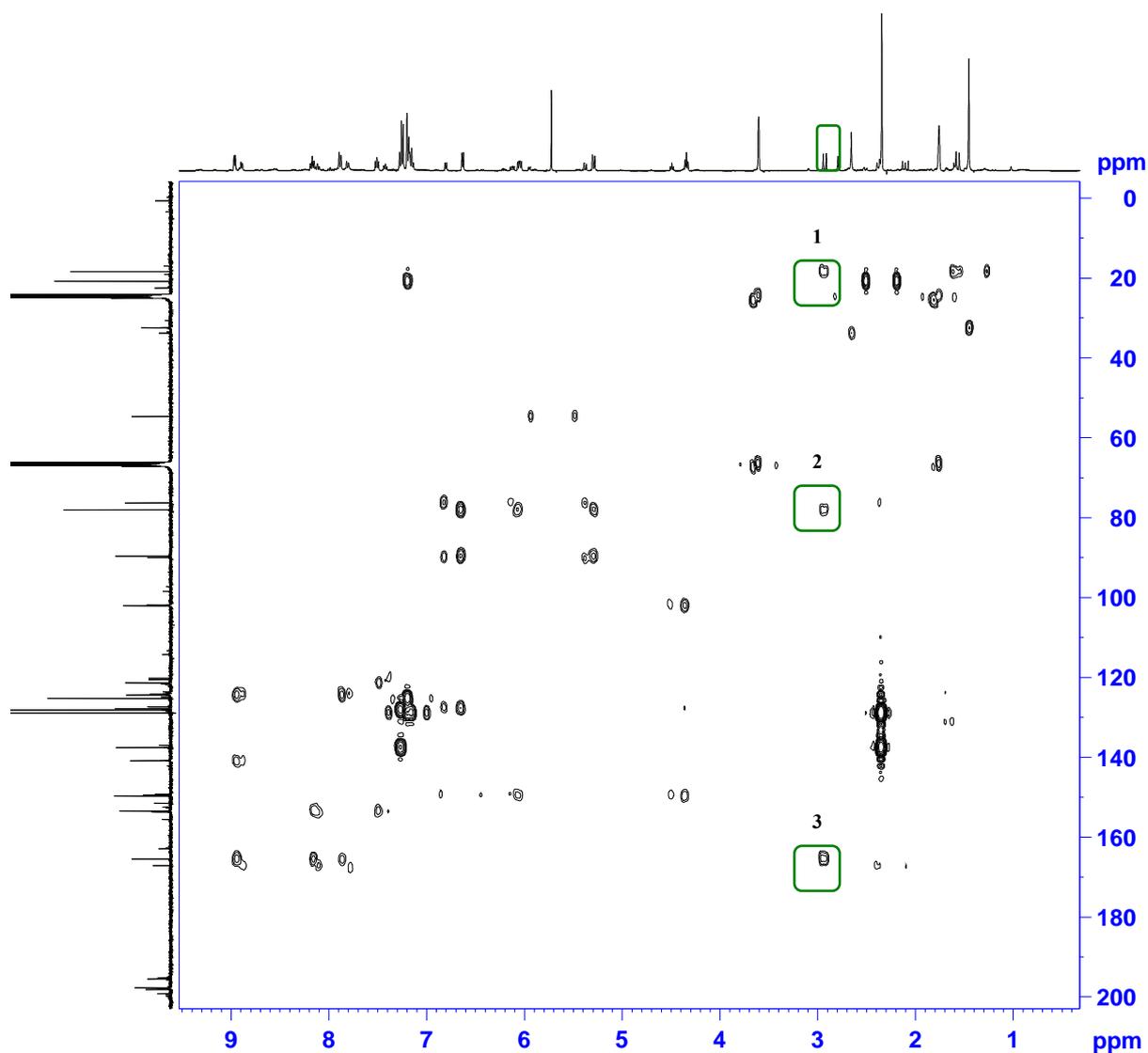


Figura 11. Espectro 2D HMBC de la mezcla **1aD1+1aD2** en THF- d_8 .

Para el átomo de hidrógeno metilénico a 2.93 ppm se encontraron correlaciones con los siguientes tres carbonos: (a) con el carbono a 18.35 ppm, que se había asignado al grupo CH_3 (^3J , recuadro 1), (b) con el carbono a 78.02 ppm asignado al que era C_2 en el ligando bipy y que habría sido objeto del ataque por parte del grupo metileno (^2J , recuadro 2), y (c) con el carbono a 167.1 ppm asignado al carbono cuaternario del anillo piridínico intacto (^3J , recuadro 3). En resumen, las dos últimas correlaciones demuestran

que el carbono cuya señal aparece a 78.02 ppm (que mediante el DEPT-135 se había asignado a un carbono cuaternario) se une al grupo metileno de la especie resultante de la desprotonación inicial.

La formación de dos diastereoisómeros propuesta a partir de la presencia de dos conjuntos de señales que siguen el mismo patrón y muy próximas en cuanto a desplazamientos químicos en los espectros de RMN se puede explicar teniendo en cuenta la presencia de cuatro centros estereogénicos en el producto de la reacción: (a) el átomo de azufre, (b) el centro metálico, (c) el nitrógeno del anillo piridínico que se ha desaromatizado, y (d) el carbono que sufre el ataque nucleófilo. La quiralidad de **1a** hace que los 2 H del grupo metileno, directamente unido al S estereogénico, sean diasterotópicos, y, por tanto, aparezcan como dos dobletes distintos en el espectro de ^1H RMN. El centro metálico está unido a tres carbonilos en disposición facial y a tres ligandos no carbonílicos diferentes, lo que lo convierte también en un estereocentro. El ataque del grupo metileno a uno u otro carbono cuaternario del ligando bipy genera las dos posibles configuraciones en el átomo de renio del complejo resultante. La configuración de los otros dos centros estereogénicos que se generan en la reacción, (c) y (d), viene fijada por las exigencias geométricas de la reacción. En cuanto a (c), que ahora es un nitrógeno de tipo amiduro, el par de electrones no compartido se coloca en el semiespacio opuesto a aquel por donde se produce el ataque nucleófilo del metileno, para minimizar las repulsiones electrónicas, independientemente de la configuración de los otros centros estereogénicos. Por otro lado, el estereocentro (d), queda sujeto a la configuración a la que dé lugar el ataque nucleófilo del grupo metileno sobre el ligando 2,2'-bipiridina, que siempre se va a producir por la cara más próxima al grupo metileno.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se puede proponer que en la reacción se forman los cuatro estereoisómeros que se representan en la figura 12.

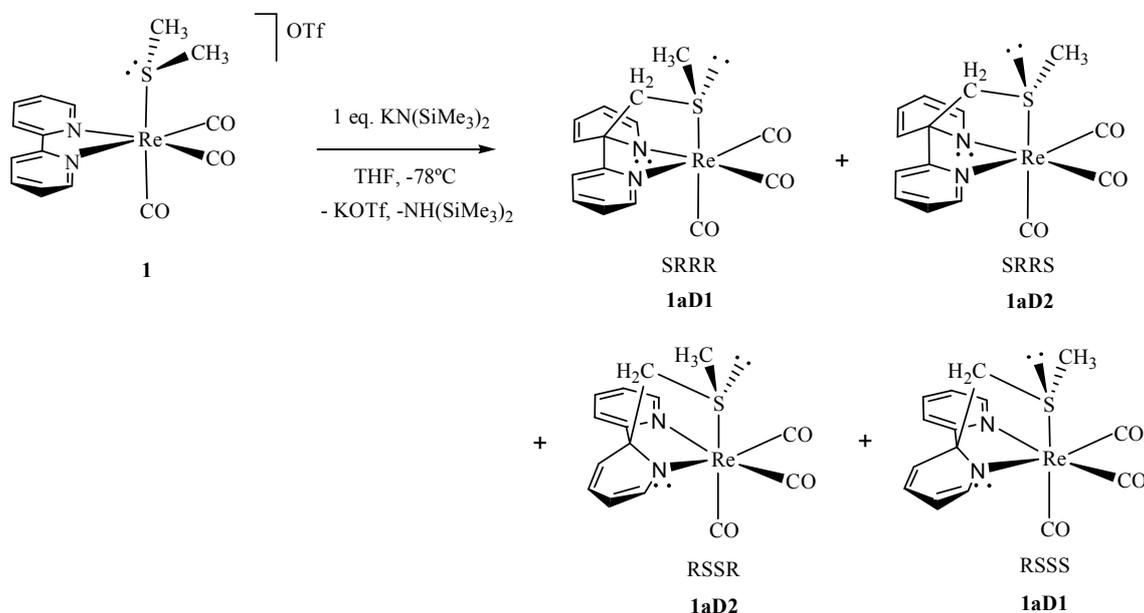


Figura 12. Estereoquímica propuesta para los productos de la reacción de desprotonación de **1**.

En dichos estereoisómeros se ha asignado la configuración absoluta de sus centros estereogénicos según las reglas de Cahn, Ingold y Prelog (CIP).¹⁹ En cada uno de ellos se dan las configuraciones de sus cuatro estereocentros ordenadas alfabéticamente (C-N-Re-S). La asignación de la configuración del renio se ha hecho empleando una extensión de las reglas CIP habitual en química de coordinación: se asignan prioridades CIP a los tres ligandos diferentes (S, N(py) y N(amiduro)) en una molécula dispuesta de modo que la cara triangular del octaedro definida por esos tres ligandos se dirija hacia el lector (es decir, con los tres enlaces Re-CO apuntando hacia adentro del plano del papel).¹⁸ Debe notarse que de acuerdo a las normas de la IUPAC,¹⁹ los complejos con una configuración R en el metal (los dos de arriba en la figura 12), se corresponderían con una configuración C (*clockwise*), mientras que, para los dos inferiores, la configuración S sería equivalente a la A (*anticlockwise*). Como se puede ver en la figura

12, entre los cuatro estereoisómeros formados, hay dos parejas de enantiómeros (SRRR-RSSS y SRRS-RSSR), por tanto, los estereoisómeros que forman cada pareja serán isocronos en RMN, y, por tanto, indistinguibles. Sin embargo, ambas parejas de enantiómeros son diastereoisómeras entre sí, y, por tanto, distinguibles en RMN. Así pues, la propuesta recogida en la figura 12, explica los espectros de RMN con dos juegos de señales similares pero con distinta intensidad pertenecientes a dos productos diastereómeros entre sí, cada uno de los cuales es una mezcla racémica de dos enantiómeros.

Se comprobó que la coordinación al metal era lo que facilitaba la desprotonación del SMe_2 y que ésta no era posible en las mismas condiciones si no se encontraba coordinado. Para ello, se llevó a cabo la reacción de SMe_2 (exceso) con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ a -78°C en THF y se dejó agitar durante 30 minutos. Posteriormente se adicionó la cantidad equimolar respecto a la base del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\text{OTf}]$. El espectro de infrarrojo mostró la formación del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{OH})]$.²⁰ La formación de dicho complejo se atribuye a la formación del anión hidróxido que desplaza al triflato por desprotonación de trazas de agua. Esto indica que el SMe_2 no había reaccionado con la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, y, por tanto, que para que se produzca su desprotonación con esta base, el sulfuro de dimetilo debe estar coordinado. Sin embargo, cuando se desprotonó SMe_2 libre empleando el método de Peterson³ y la disolución resultante se hizo reaccionar con el complejo *fac*- $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{OTf})]$ en THF, sí se obtuvo la mezcla **1aD1** + **1aD2** aunque acompañada por diversos productos minoritarios, lo que indica que su formación no requiere coordinación previa del sulfuro al renio.

En 1994, Gladysz *et al.*, desprotonaron sulfuros de dialquilo (SR_2 , R= bencilo, alilo...) coordinados al fragmento $\{\text{Re}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{NO})(\text{PPh}_3)\}$ utilizando como base *t*BuOK en CH_2Cl_2 o THF a -80°C .⁵ La reacción de *t*BuOK en THF a -78°C con **1**, requirió el empleo de la base en una relación 2:1 respecto a **1** y condujo a la formación del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{OtBu})]$.²¹ La formación de este producto muestra la labilidad del ligando SMe_2 en el fragmento metálico *fac*- $\{\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})\}$, lo cual hace que para llevar a cabo su desprotonación sea indispensable el uso de bases poco nucleófilas y estéricamente impedidas que no tengan tendencia apreciable a coordinarse al centro metálico.

3.2.1 Cálculos computacionales para el mecanismo de desprotonación de **1**.

El Dr. Ramón López del Departamento de Química Física y Analítica de esta universidad, llevó a cabo un estudio computacional del mecanismo de la reacción de formación de **1aD1** + **1aD2**. Los resultados del mismo se resumen gráficamente en la figura 13. Los cálculos al nivel de teoría CPCM-B3LYP/6-31+G(d,p) (LANL2DZ para Re) para la reacción de **1** con la base $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, convergen hacia un primer mínimo de energía identificado como un intermedio de reacción (**1-H⁺** en la figura 13). Dicho intermedio (no detectado experimentalmente) es el producto de desprotonar uno de los grupos metilo del ligando SMe_2 , es decir, un iluro de azufre que contiene un fragmento metálico como sustituyente. A partir de dicho intermedio se produce el ataque nucleófilo del CH_2 al C_2 del ligando bipy, para dar lugar a la mezcla **1aD1**+**1aD2** de menor energía, pasando por un estado de transición en el que el enlace $\text{SCH}_2\text{-C}_2(\text{bipy})$ se está formando. En la figura 13 se muestra un perfil energético para esta reacción.

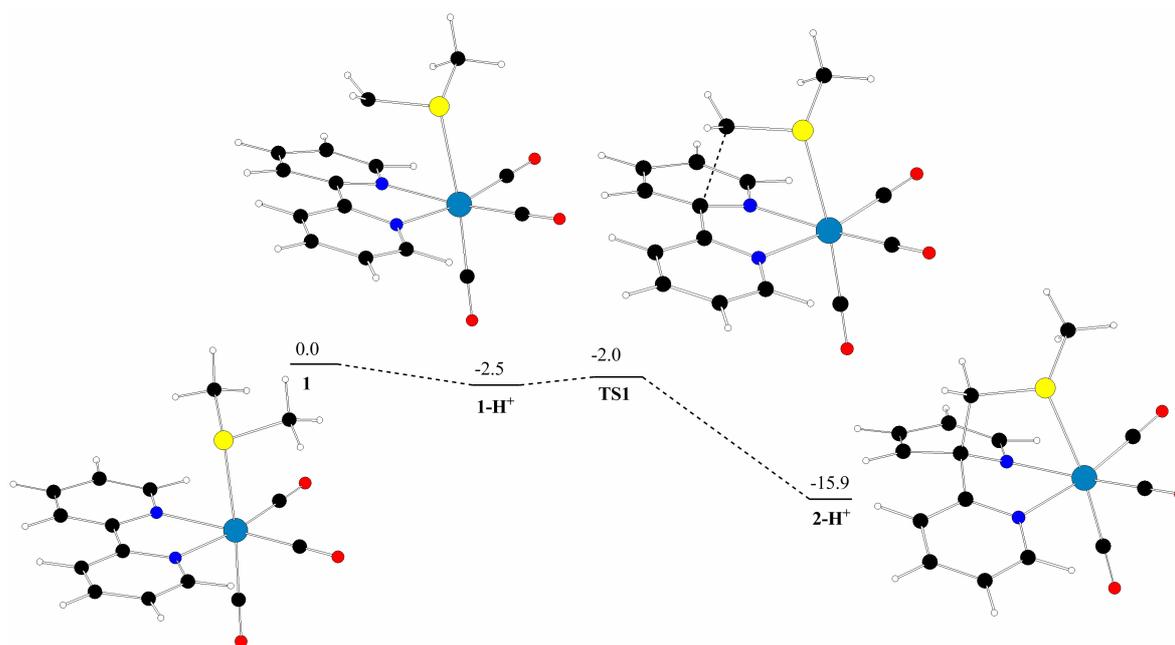


Figura 13. Perfil de energía libre de Gibbs en THF correspondiente a la desprotonación del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_3(\text{bipy})(\text{Me}_3\text{S})]^+$ obtenido al nivel de teoría CPCM-B3LYP/6-31+G(d,p) (LANL2DZ para Re).

Como se vio en el espectro de ^1H RMN de **1aD1** + **1aD2**, se pueden encontrar señales distintas correspondientes a ambos diastereoisómeros, lo cual indica que no se existe un equilibrio rápido que los interconvierta. Las proporciones de ambos productos se deberán entonces a las diferentes velocidades de sus reacciones de formación, y se pueden relacionar con las diferentes energías de los estados de transición de dichas reacciones. Para **1aD1**, que se forma en mayor cantidad, el estado de transición es 0.5 kcal/mol más estable que para **1aD2** (minoritario). Esta pequeña diferencia calculada es consistente con el hecho de que experimentalmente se obtengan ambos diastereoisómeros. Dicha diferencia puede ser atribuida a las repulsiones electrostáticas entre el grupo metileno resultante de la desprotonación (con considerable carga negativa) y la densidad electrónica en la proximidad del plano de los anillos piridínicos, que se generan al producirse el ataque nucleófilo sobre el anillo de bipy. Mientras que

para formar el producto **1aD1**, el grupo CH₂ sigue una trayectoria que las minimiza, en **1aD2** dicha trayectoria es más energética debido a la mayor repulsión entre las densidades electrónicas participantes.

Los resultados del estudio computacional ponen de manifiesto que, al desprotonar **1**, se produce una importante elongación del enlace Re-S, que pasa de 2.570 Å a 2.614 Å (para el diastereoisómero SRRR). Como se ha comentado, la mezcla **1aD1** + **1aD2** es térmicamente inestable, descomponiéndose en extensión apreciable a productos no identificados en minutos a temperatura ambiente. La extrema labilidad del enlace Re-S en estas especies podría explicar, al menos en parte, su inestabilidad.

Como se ha mencionado en la Introducción, en recientes trabajos de nuestro grupo de investigación se consiguieron aislar y caracterizar por completo productos de ataques nucleófilos a la posición 6 del ligando bipy en complejos tricarbónicos de renio, incluyendo el producto de desprotonar ligandos N-alquilimidazol coordinados a {Re(bipy)(CO)₃}⁺.⁶ Es llamativo que en aquel caso el ataque es al carbono 6 del ligando bipy, en contraste con el resultado del presente trabajo.

Se calcularon las cargas de Mulliken sobre el carbono susceptible de la desprotonación en los compuestos *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(N-MesIm)]OTf y **1** (figura 14). En el caso del complejo con N-MesIm, dicha carga es de -0.12, mientras que, en el caso del complejo con SMe₂ es de -0.62, lo cual indica que el grupo metileno de éste último es mucho más nucleófilo. Esto se puede racionalizar teniendo en cuenta que el carbono del N-MesIm tiene una hibridación sp², con un mayor carácter s, lo cual hace que la densidad electrónica esté más localizada en torno al núcleo. Ello, junto con la mayor

electronegatividad del nitrógeno en comparación con el azufre, hace que la carga negativa esté más estabilizada y que sea, por tanto, menos nucleófilo.

En cuanto a los átomos de carbono C₂ y C₆ del ligando bipy en el compuesto **1**, poseen cargas de 0.58 y -0.01 respectivamente, por lo que, electrostáticamente, el ataque a C₂ (observado experimentalmente) es el más favorecido. En el compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(N-MesIm)]OTf las cargas sobre los mismos carbonos son muy similares a las encontradas para **1** (0.58 y -0.02 respectivamente), pero, en este caso, al tener el grupo CH⁻ menor carga negativa, el ataque a C₆, que es el encontrado experimentalmente, no está tan desfavorecido como para **1-H⁺**.

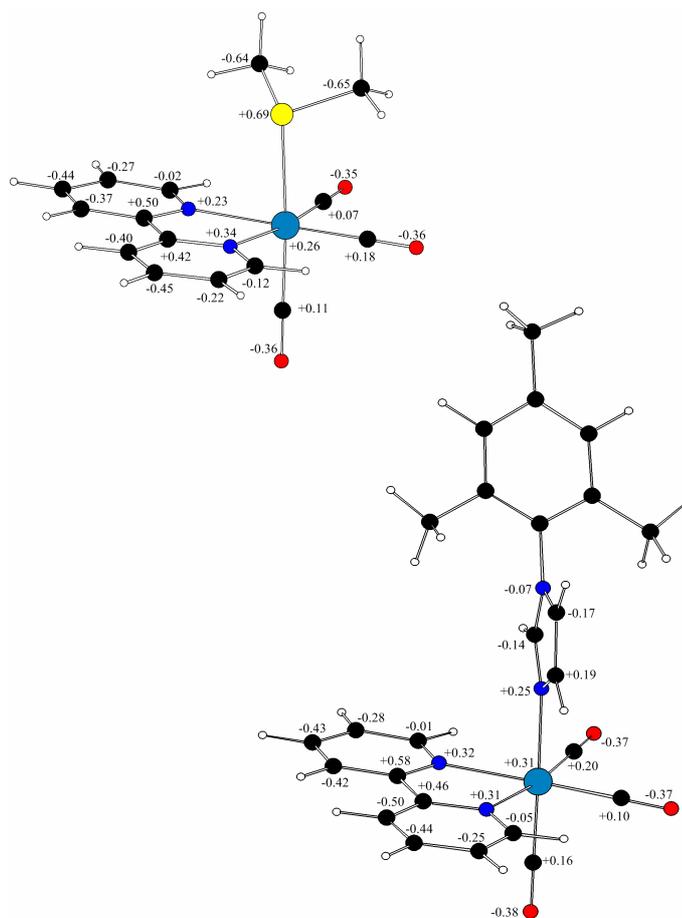


Figura 14. Cargas atómicas netas de Mulliken en los complejos $[Re(CO)_3(bipy)(SMe_2)]^+$ y $[Re(CO)_3(bipy)(N-MesIm)]^+$ optimizados al nivel de teoría CPCM-B3LYP/6-31+G(d,p) (LANL2DZ para Re).

3.3 Síntesis de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃S(¹³CH₃)₂]OTf (**3**):

La falta de precedentes de ataques nucleófilos al carbono C₂ de ligandos bipy coordinados y el hecho de que no se pudiese determinar la estructura de los compuestos en los que se ha producido dicho ataque mediante difracción de rayos X, lo cual habría confirmado la conectividad propuesta, llevó a repetir la reacción con el derivado con (¹³CH₃)₂S, para obtener información adicional a partir de los acoplamientos con ¹³C.

El nuevo compuesto **3** se sintetizó de manera análoga al compuesto **1**, como se muestra en la figura 15, y se aisló como un sólido microcristalino amarillo mediante precipitación con hexano (véase Parte Experimental).

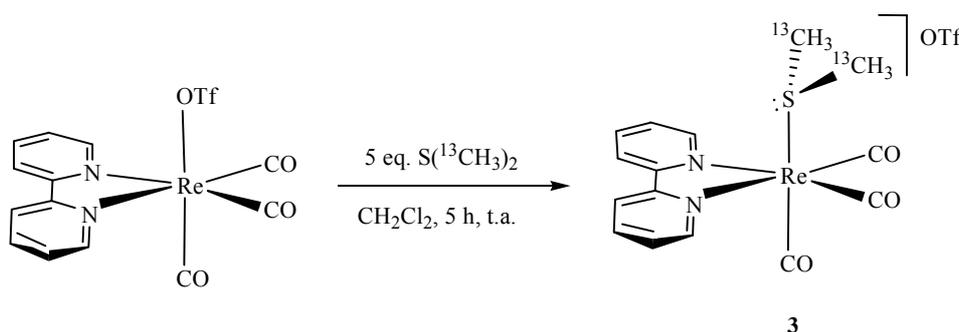


Figura 15. Síntesis del compuesto **3**.

El espectro de ¹H RMN del compuesto **3**, además de mostrar las señales correspondientes al ligando 2,2'-bipiridina simétrico, confirma la coordinación de (¹³CH₃)₂S, ya que los hidrógenos correspondientes a los grupos metilo muestran una señal a 2.28 ppm que es un doble doblete (142.5 y 4.1 Hz), desdoblamiento que se produce por acoplamiento a uno y tres enlaces con cada uno de los ¹³C de la molécula (la señal de (¹³CH₃)₂S libre aparece a 2.11 ppm). Asimismo, en el espectro de ¹³C RMN

puede identificarse una señal de una intensidad muy superior a las demás a 23.04 ppm que se corresponde con los ^{13}C de los metilos del sulfuro coordinado.

3.4. Reacción de **3** con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$:

La desprotonación de **3** [IR, THF, cm^{-1} : 2036, 1938, 1929 (ν_{CO})] con la cantidad equimolar de $\text{K}(\text{NSiMe}_3)_2$ (0.5 M en tolueno) en THF a -78°C dio lugar al producto **3a** [IR, THF, cm^{-1} : 1912, 1910, 1893 (ν_{CO})], formado por la mezcla de los diastereoisómeros **3aD1** y **3aD2**. El crudo de reacción se lavó con hexano a -78°C y se redisolvió en THF- d_8 para llevar a cabo su caracterización por RMN. El espectro de ^1H RMN a -80°C se muestra en la figura 16.

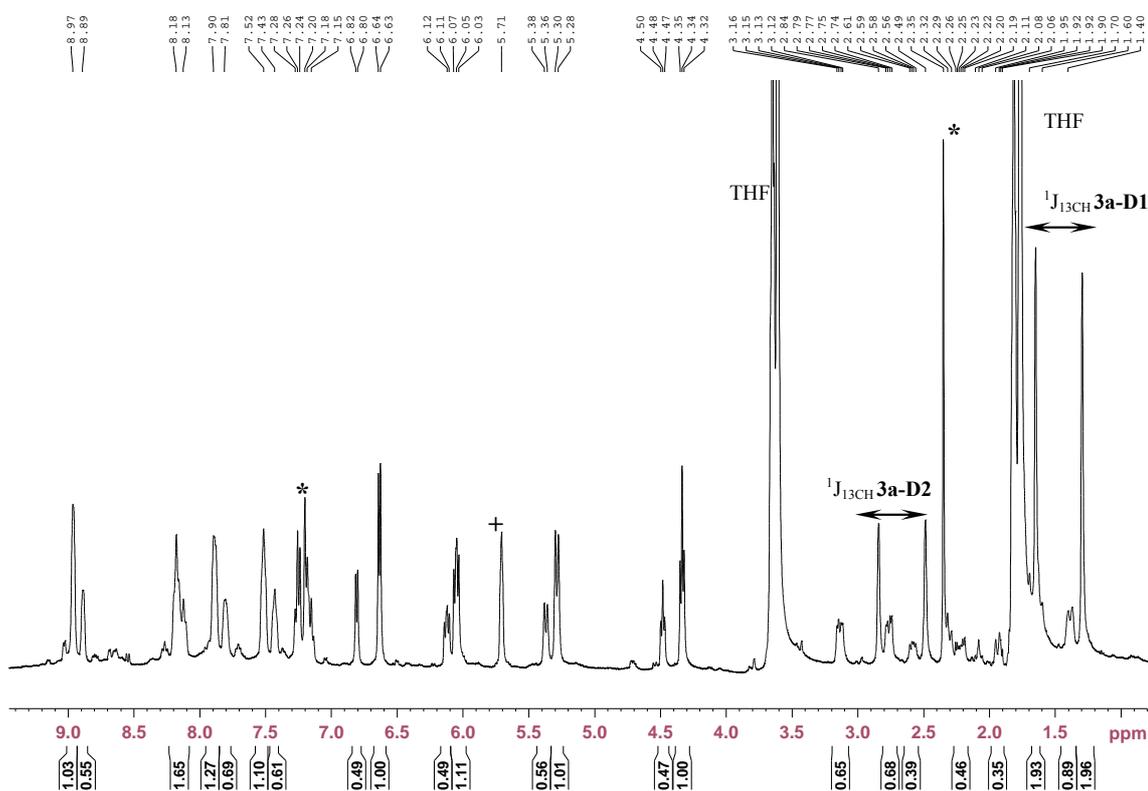
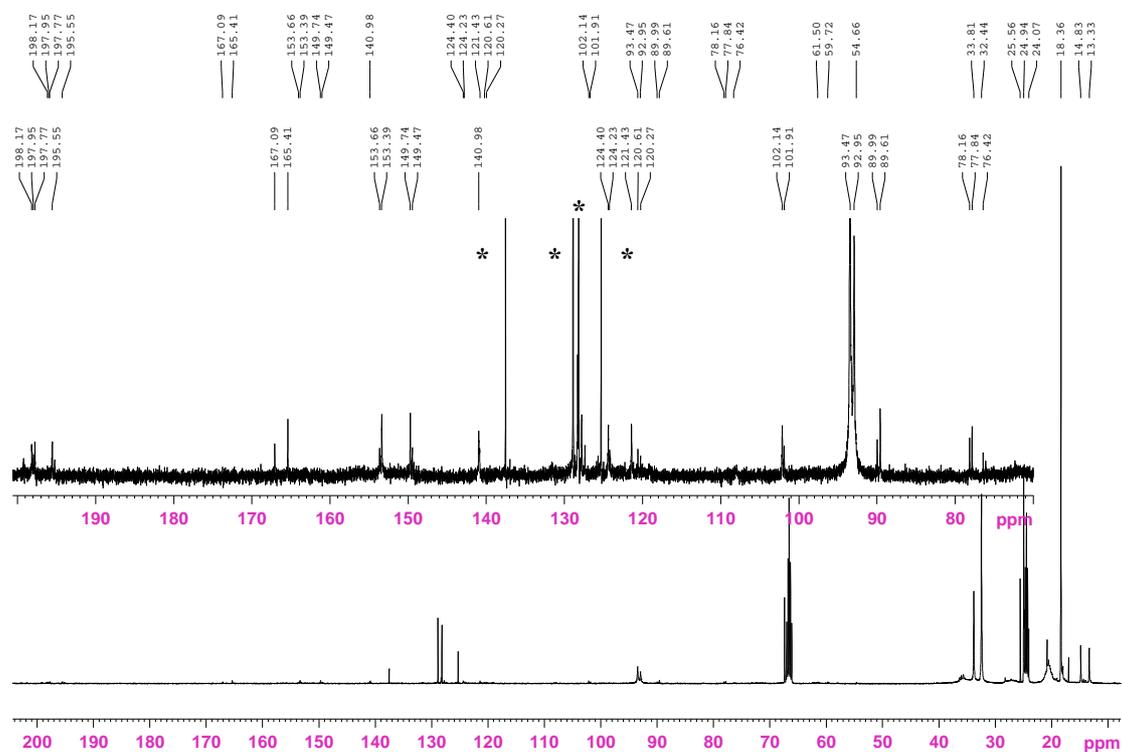


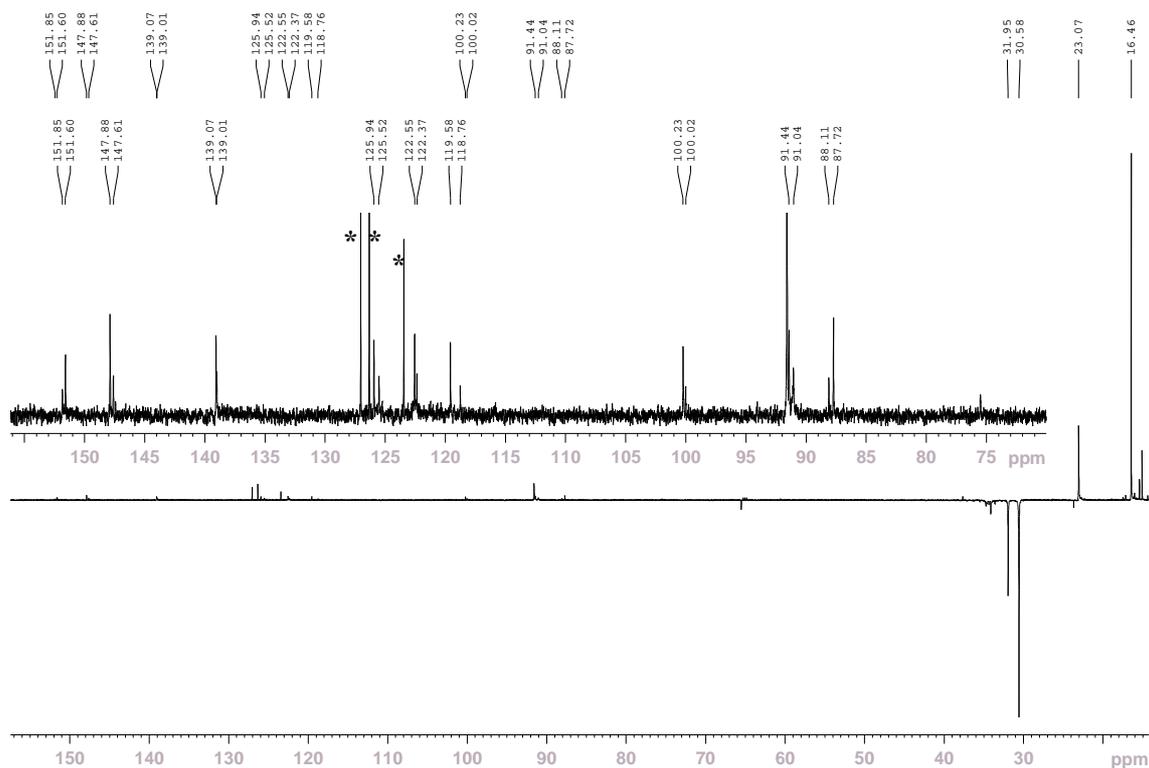
Figura 16. ^1H RMN en THF- d_8 para **3a** (crudo de reacción) con tolueno (*) y CH_2Cl_2 (+) residuales.

Como se puede observar en dicho espectro, las señales para los H de la biperidina son idénticas a las obtenidas para los productos **1a**. No hay acoplamiento entre ningún H del ligando 2,2'-biperidina y el átomo de ^{13}C del grupo metileno que ha atacado como nucleófilo. Sin embargo, las señales pertenecientes a los H unidos directamente a ^{13}C sí muestran acoplamiento. Cada uno de los H diastereotópicos de los dos diastereoisómeros (2.96, 2.41, 2.15 y 1.50 ppm) aparecen como ddd debido a la existencia de tres J distintas: $^1J_{13\text{CH}}$, $^2J_{\text{HH}}$ y $^3J_{13\text{CH}}$ (véase Parte Experimental). Asimismo, los H correspondientes a los grupos metilo (2.67 y 1.48 ppm) son dobletes debido al acoplamiento con el ^{13}C al que está directamente enlazado ($^1J_{13\text{CH}}$).

Los espectros de ^{13}C RMN y DEPT-135 revelan mucha más información acerca de la conectividad de **3a**, gracias a los acoplamientos con ^{13}C . En la figura 17 se muestran ambos espectros.



a) ^{13}C RMN con ampliación de la zona 70-200 ppm (señales CO y ligando 2,2'-biperidina)



b) DEPT-135 con ampliación de la zona 70-160 ppm

Figura 17. Espectros de RMN en THF-d_8 para **3a** (crudo de reacción, restos de tolueno (*)) a $-80\text{ }^\circ\text{C}$

En el espectro de ^{13}C RMN se pueden ver dos dobletes a 77.95 ppm ($^1J_{\text{CC}} = 31.8$ Hz) y 76.11 ppm ($^1J_{\text{CC}} = 31.2$ Hz) correspondientes a los diastereoisómeros **3aD1** y **3aD2** respectivamente, que se asignan a los carbonos anulares a los que se une el grupo metileno. No se observa acoplamiento con ^{13}C en ningún otro carbono. Las señales correspondientes a los grupos metileno de **3aD1** y **3aD2** (32.44 y 33.82 ppm respectivamente) y a los grupos metilo (18.36 y 24.94 ppm respectivamente) aparecen con una intensidad muy superior al resto de carbonos debido a la sustitución isotópica de sus carbonos.

El espectro DEPT-135 identifica una vez más a los carbonos a 167.09, 165.41, 77.95 y 76.11 ppm como carbonos cuaternarios, al no aparecer en dicho espectro.

Por tanto, gracias a los experimentos de ^{13}C RMN y DEPT-135 sobre **3a**, se puede confirmar la conectividad propuesta para **1a**. Estos espectros permiten identificar a los carbonos a 77.95 y 76.11 ppm como aquellos sobre los que se ha producido el ataque nucleófilo del grupo metileno sustituido con ^{13}C (ya que son un doblete por acoplamiento con ^{13}C), y que estos carbonos son el C_2 del ligando 2,2'-bipiridina en **3aD1** y **3aD2** respectivamente, ya que no aparecen en el espectro DEPT-135 y son, por tanto, carbonos cuaternarios.

3.5. Reacción de **1a** con PMe_3 : Obtención de **1b**.

La acusada inestabilidad térmica de la mezcla **1aD1** + **1aD2** (en adelante **1a**) impide su aislamiento, hecho que atribuimos, en parte, a la debilidad del enlace Re-S. Por ello decidimos hacer reaccionar la mezcla de diastereoisómeros con trimetilfosfina, reactivo que, por lo general forma complejos estables. Así pues, se adicionó la cantidad estequiométrica de PMe_3 a -78°C a **1a** generado *in situ* en THF, que reaccionó instantáneamente para dar lugar al complejo **1b**. El espectro de IR en la zona ν_{CO} mostró una disminución instantánea en los números de onda de las bandas no muy acusada, como era de esperar al introducir en la esfera de coordinación un ligando que introduce más densidad electrónica en el centro metálico sin cambiar la carga ni el estado de oxidación de éste. En la figura 18 se muestran los espectros de infrarrojo para esta reacción.

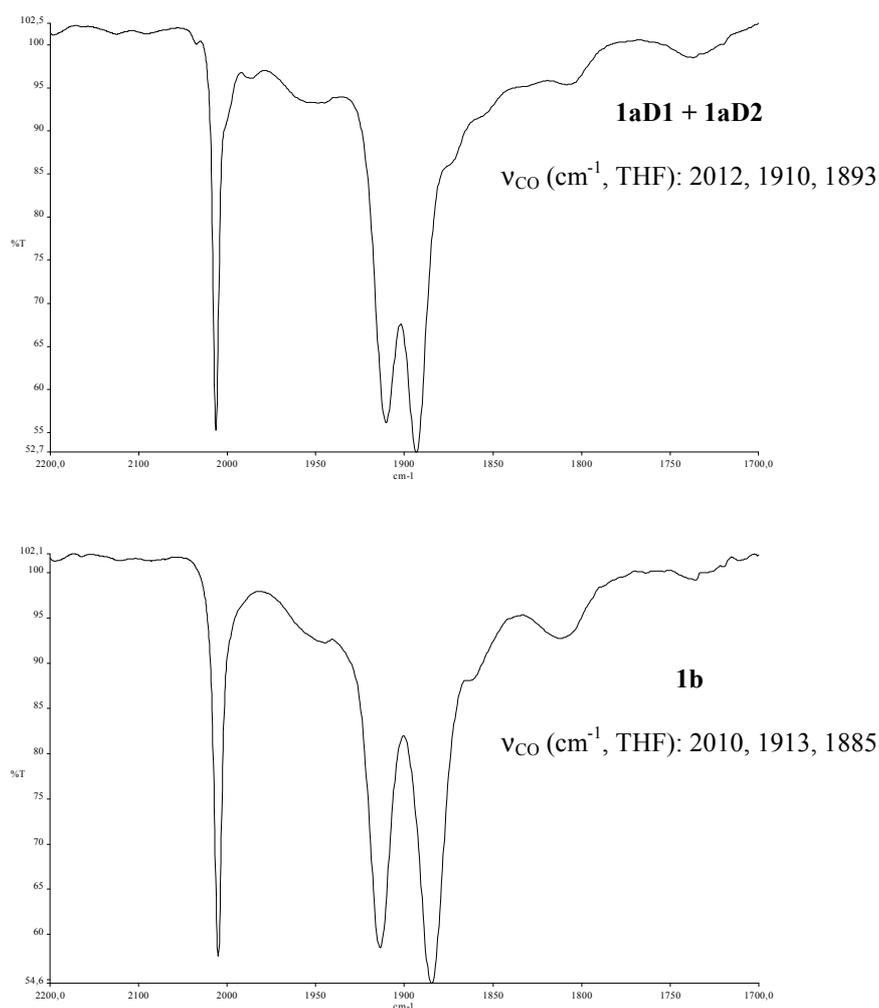


Figura 18. Espectros de IR en la zona ν_{CO} (2200-1700 cm⁻¹) para la reacción de **1aD1** + **1aD2** con PMe_3 .

Al añadir la fosfina al medio de reacción se observó un ligero cambio de color de rojo-marrón a marrón oscuro. Se evaporó el THF y se lavó el residuo sólido resultante con hexano a -78°C , obteniéndose un polvo marrón oscuro muy fino que resultó ser pirofórico. La difusión lenta de disolventes ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ o THF/hexano), no permitió la obtención de cristales de **1b**, sino que éste se descompuso en parte. Sin embargo, **1b** resultó ser significativamente más estable que su precursor, de modo que sus espectros de ^1H y ^{31}P RMN pudieron obtenerse a temperatura ambiente, sin que en el tiempo necesario para la adquisición se produjese descomposición apreciable.

Asimismo, los espectros de RMN de ^1H de **1b** pudieron ser obtenidos en diclorometano deuterado a diferencia de los de **1a**, que se descomponía apreciablemente en este disolvente.

El espectro de ^1H RMN a temperatura ambiente en CD_2Cl_2 del compuesto **1b** (crudo de reacción), se muestra en la figura 19.

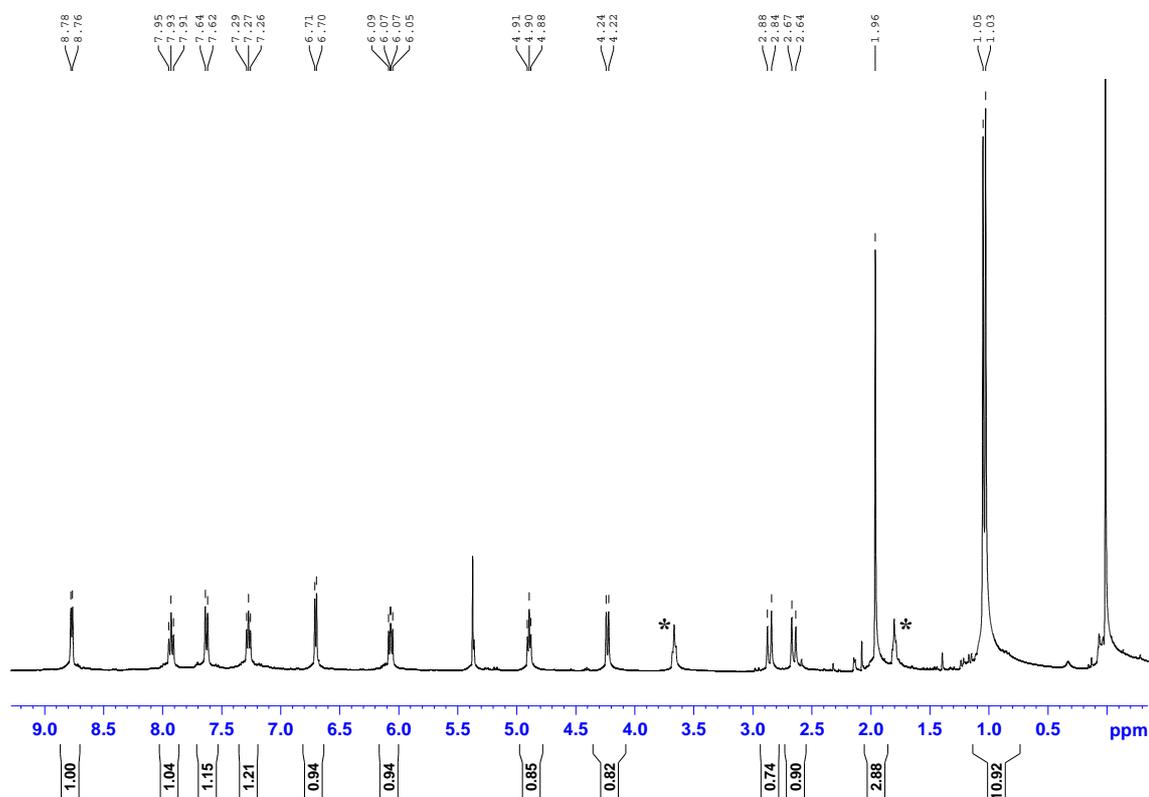
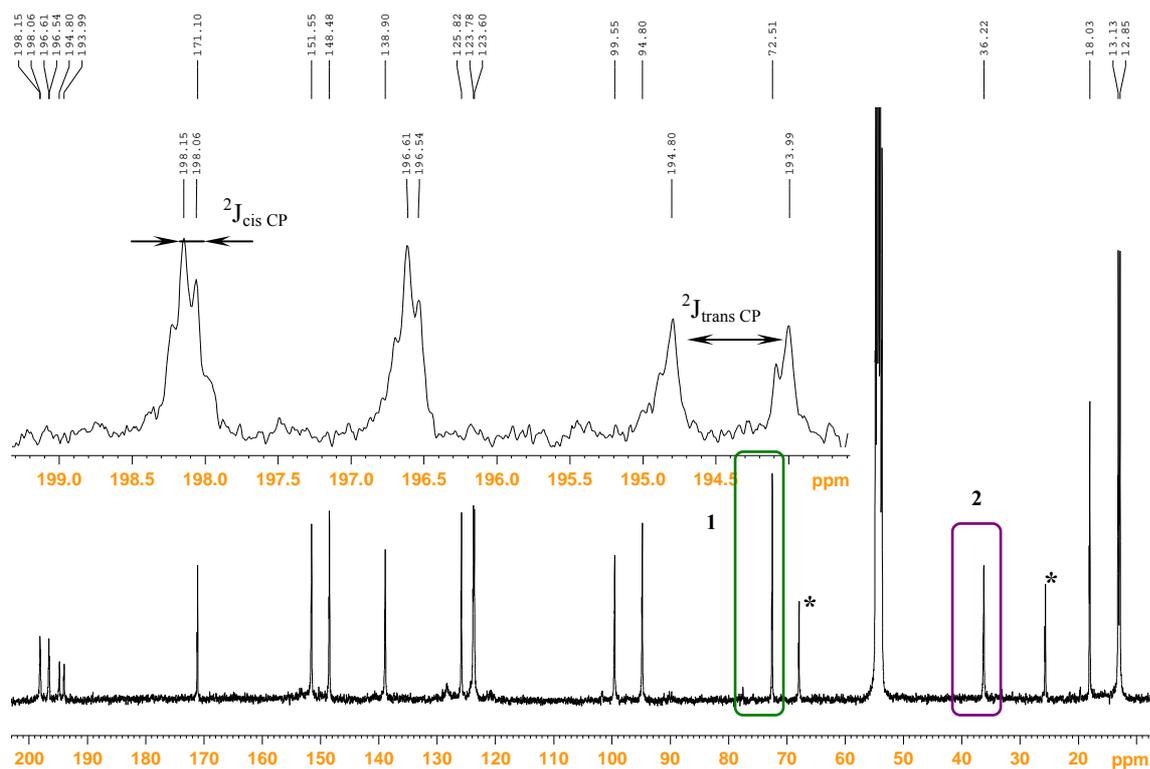


Figura 19. ^1H RMN del complejo **1b** (crudo de reacción) en CD_2Cl_2 a 25 °C, con restos de THF (*).

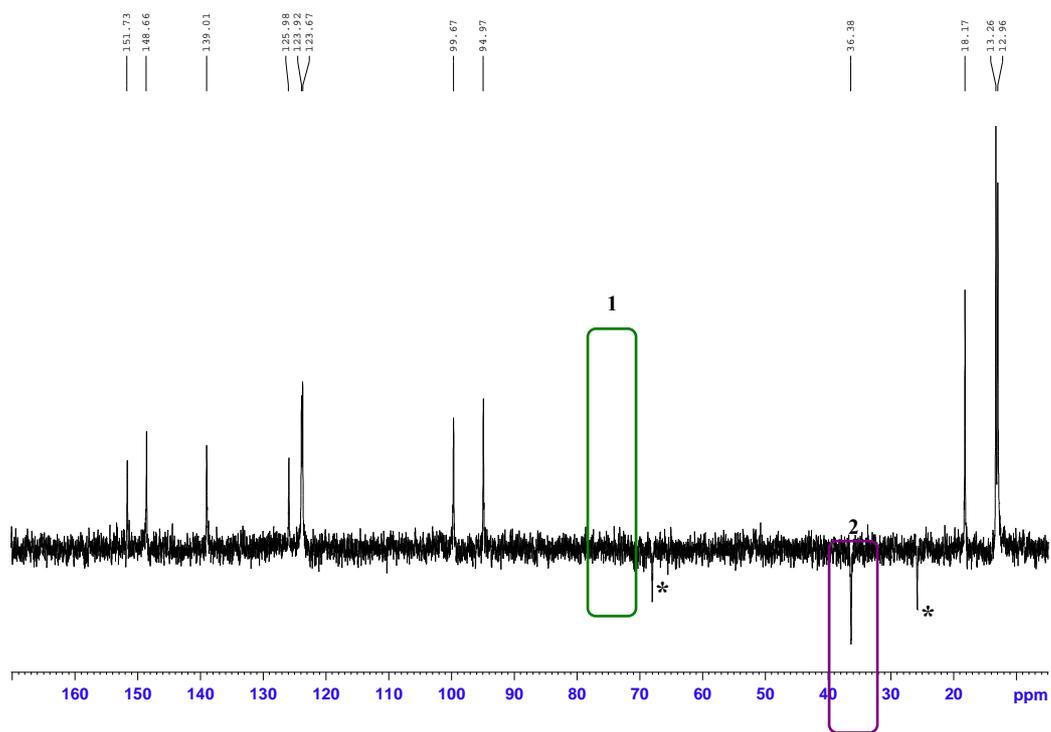
Como se puede ver en dicho espectro, el compuesto **1b** muestra un conjunto de señales correspondientes a un compuesto único, en contraste con el precursor **1a** que era una mezcla de dos diastereoisómeros. Además, **1b** tiene un ligando procedente de 2,2'-bipiridina que, como en **1a**, sigue siendo asimétrico y con uno de los grupos 2-piridilo desaromatizado. También, al igual que en **1a**, los dos protones del grupo metileno son diasterotópicos, lo cual indica la quiralidad de **1b**. La señal a 1.14 ppm (d, 9 H)

corresponde a los hidrógenos de los grupos metilo de la fosfina, hecho que confirma la coordinación de la misma (la PMe_3 libre aparece a 1.08 ppm, d (1.8)). Esta coordinación produciría la sustitución del azufre en la esfera de coordinación del renio. El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a 25 °C de **1b** consta de un único singulete a -25.67 ppm (la PMe_3 libre aparece a -61.89 ppm).

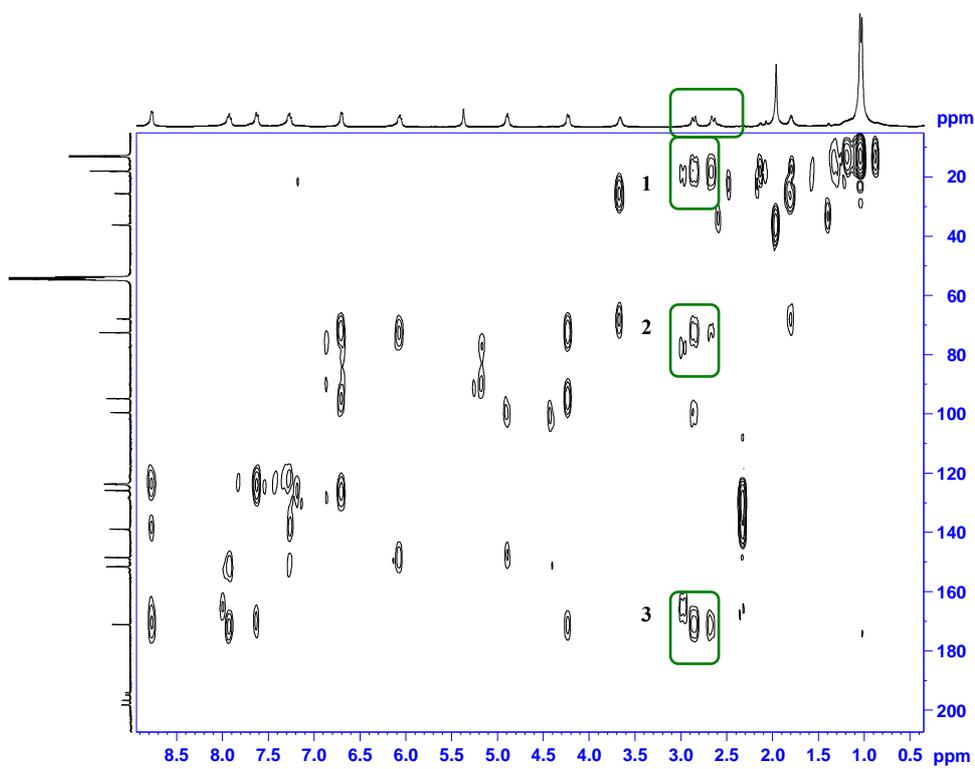
Los espectros de ^{13}C RMN, DEPT-135 y 2D HMBC en CD_2Cl_2 del compuesto **1b** que se muestran en la figura 20, se obtuvieron a -80 °C, ya que, se observó la descomposición parcial de **1b** cuando se intentaron obtener a temperatura ambiente.



a) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN



b) DEPT-135



c) 2D HMBC

Figura 20. Espectros de RMN del complejo **1b** (crudo de reacción) en CD_2Cl_2 a -80°C , con restos de THF (*)

Al igual que en el espectro de ^1H RMN, en el de ^{13}C RMN se puede observar un único conjunto de señales correspondientes al compuesto **1b**. En el complejo **1b**, como en **1a**, puede verse un ligando 2,2'-bipiridina desaromatizado, ya que algunas de las señales de sus carbonos se encuentran a δ propios de carbonos no aromáticos (120-70 ppm). El compuesto **1b** es asimétrico, ya que el ligando 2,2'-bipiridina da lugar a diez señales distintas correspondientes a sus diez carbonos todos inequivalentes debido a la ausencia de plano de simetría. Además, en la zona de los ligandos carbonilo puede observarse la presencia de tres señales correspondientes a los tres ligandos CO inequivalentes entre sí. Cada una de estas señales es un doblete por el acoplamiento con ^{31}P de la PMe_3 . Se observan dos tipos de J en estos dobletes: las señales a 198.10 y 196.60 ppm son las correspondientes a los CO que están en posición *cis* respecto a la fosfina, ya que tienen una constante de acoplamiento pequeña (7.6 Hz) con la misma. Por otro lado, la señal a 194.40 ppm tiene una constante de acoplamiento de 79.8 Hz con el ^{31}P , lo cual indica que dicha señal corresponde al ligando CO en *trans* respecto a la fosfina. La señal a 12.95 ppm (d), se asigna a los metilos de la fosfina ($^1J_{\text{C-P}} = 28.6$ Hz).

En cuanto a la conectividad en el complejo **1b**, los espectros DEPT-135 y 2D HMBC indican que el grupo metileno del ligando sulfuro continúa unido al C_2 del ligando 2,2'-bipiridina. Comparando el espectro ^{13}C RMN y el DEPT-135, puede verse que existe un carbono (36.38 ppm) que está en fase opuesta al resto, lo cual lo identifica como el carbono del grupo metileno. Del mismo modo, se identifica al carbono a 18.03 ppm como el del grupo metilo del sulfuro. Por otro lado, los carbonos a 171.10 y 72.52 ppm no se encuentran en el DEPT-135, lo cual indica que son cuaternarios. El más apantallado (72.52 ppm) puede identificarse con el C al que se ha unido el grupo

metileno, por lo que la conectividad CH₂-C₂(bipy) que se presentaba en **1a**, se sigue manteniendo en **1b**. Dicha conectividad es confirmada por el espectro 2D HMBC, en particular por las correlaciones ²J-³J de los H del grupo metileno, a 2.86 y 2.65 ppm (recuadradas en la figura 15 c)), que muestran correlación ³J con el C a 18.03 ppm correspondiente al metilo del ligando sulfuro (recuadro 1). Además, puede verse correlación ²J entre dichos H y el C a 72.52 ppm (recuadro 2), lo cual indica que dicho C se une directamente al grupo metileno, que había sido identificado como el carbono cuaternario C₂ del ligando 2,2'-bipiridina (DEPT-135, véase más arriba), y ³J con el carbono C_{2'} (171.10 ppm) del ligando bipiridina (recuadro 3).

Con estos datos es posible plantear para el complejo **1b** la estructura mostrada en la figura 21.

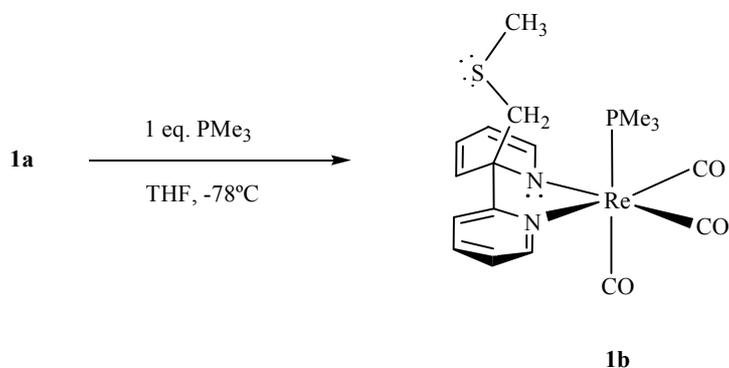


Figura 21. Reacción de **1a** con PMe_3 . Estructura del complejo **1b** (se muestra sólo el enantiómero SRR).

El compuesto **1b** continúa siendo quiral; sin embargo, al producirse el desplazamiento del S coordinado al centro metálico por el ligando PMe_3 , dicho S deja de ser estereogénico, y, por tanto, el compuesto **1b** sólo tiene tres centros estereogénicos: (a) el átomo de renio, (b) el N del anillo amiduro y (c) el C₂ del anillo desaromatizado. En la reacción de los productos **1a** con fosfina, los diastereoisómeros SRRR y SRRS pasan a

dar lugar a un único complejo, el SRR. Del mismo modo, los diastereoisómeros RSSR y RSSS forman un único complejo, el RSS. Por tanto, el producto **1b** se compone de una pareja de enantiómeros, el SRR y el RSS, lo que es consistente con el hecho de que los espectros de RMN muestren un conjunto único de señales. Además, al dejar de ser el S un centro estereogénico deja de haber diastereoisómeros, lo cual confirma que en el producto **1a** el azufre es uno de los centros estereogénicos que daba lugar a la formación de distintos diastereoisómeros.

Se llevaron a cabo reacciones análogas a la de obtención de **1b** con otras fosfinas monodentadas (PPh₃, PPh₂Me, PCy₃, P(*p*-tolil)₃, P(*i*Pr)₃). Se observó que las reacciones que dieron lugar a compuestos análogos a **1b** era más lentas que con PMe₃, incluso en los casos en que las fosfinas utilizadas eran más nucleófilas que ésta última, lo cual pone de manifiesto la importancia de los factores estéricos en la reacción. No fue posible la cristalización de ninguno de los compuestos obtenidos, ya que mostraron una estabilidad térmica limitada, como sucedía con **1b**. Se obtuvieron resultados análogos en las reacciones con N-metilimidazol, *tert*-Butilisocianuro, P(OMe₃) o cianuro de sodio.

3.6. Reacción de **1a** con dmpm.

Una disolución del producto **1a** en THF, generada *in situ*, reaccionó instantáneamente con la cantidad equimolar de dmpm a -78°C, obteniéndose una disolución marrón oscuro en THF del complejo **1b-dmpm**. Dicho complejo, al igual que **1b**, presentaba un espectro de IR con bandas a números de onda ligeramente inferiores a los del complejo **1a** [THF, cm⁻¹: 2010, 1913, 1885]. También presentaba características similares a las de **1b** en cuanto a su estabilidad en disolventes y una

solubilidad mayor en hexano que **1b**. Su caracterización se realizó sobre el crudo de reacción, que, en este caso, contenía restos de dmpm libre, además de tolueno proveniente de la disolución de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ usada como reactivo en la desprotonación de **1**. En la figura 22 se muestra el espectro de ^1H RMN en CD_2Cl_2 a 25 °C para dicho crudo de reacción.

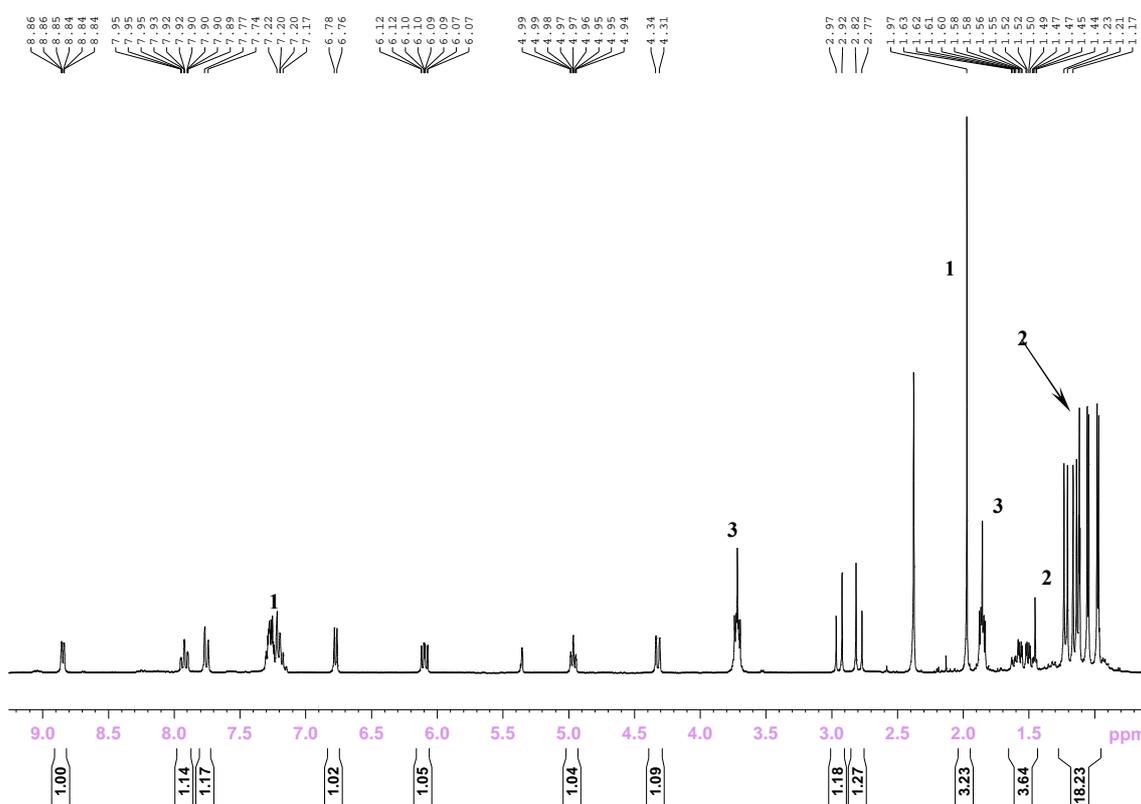
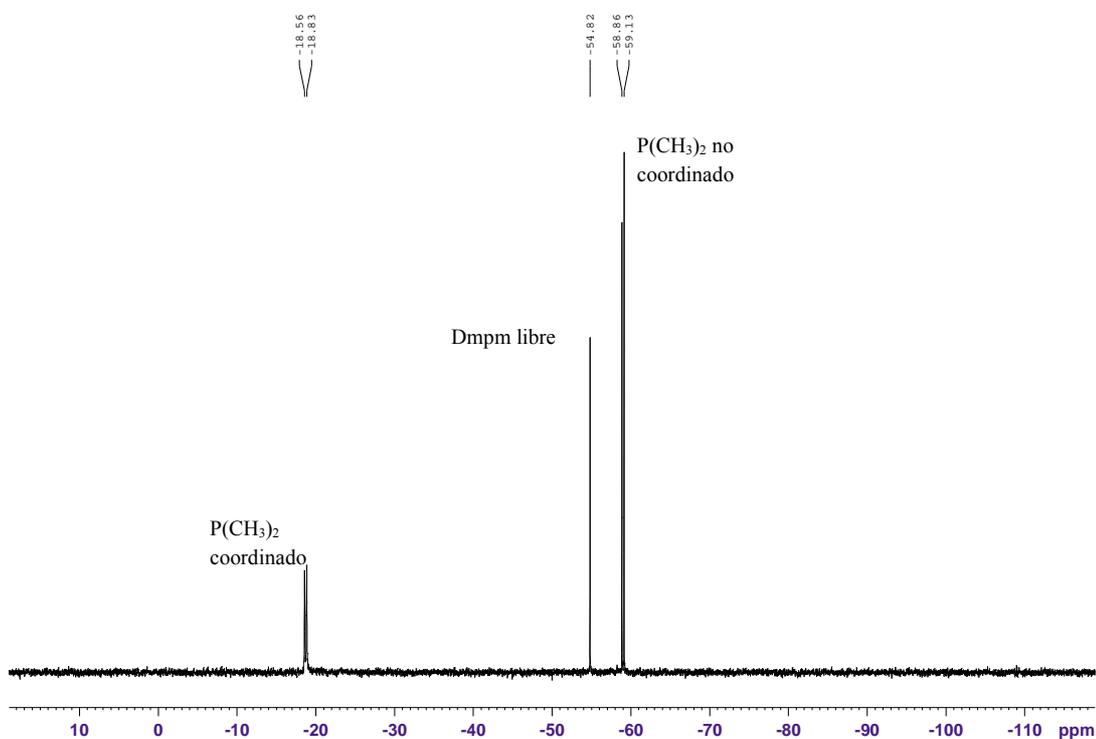


Figura 22. ^1H RMN del complejo **1b-dmpm** (crudo de reacción), con restos de tolueno (1), dmpm libre (2) y THF (3).

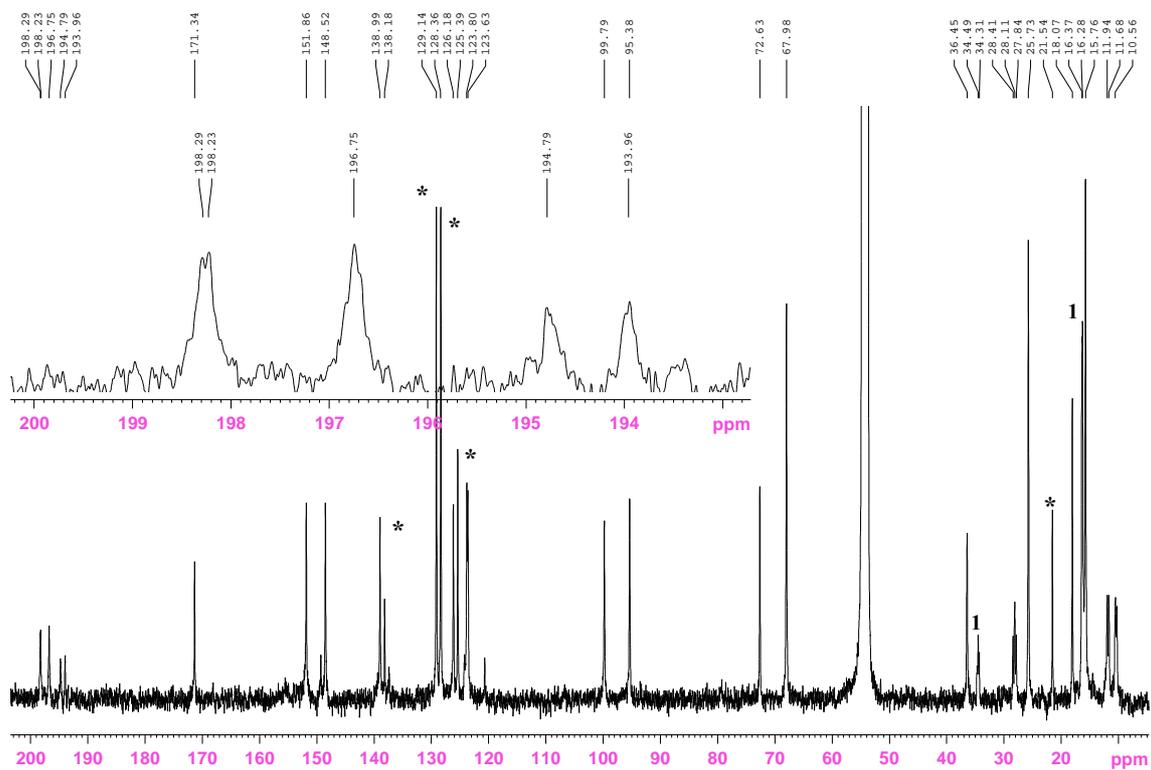
Como se puede ver en el espectro ^1H RMN, al igual que para **1b**, existe un único conjunto de señales para el compuesto **1b-dmpm**, consistente con la presencia de una sola pareja de enantiómeros. Las señales del ligando 2,2'-bipiridina se extienden a δ de hasta 4.3 ppm, lo que muestra que dicho ligando continúa desaromatizado. Además, se mantiene la asimetría de la bipiridina, con ocho señales diferentes que integran como 1

H cada una. Los H del grupo metileno, continúan siendo diastereotópicos (2.94 ppm, 1H, d y 2.79 ppm, 1H, d). Las señales que se encuentran en la zona de H alifáticos (1.63 – 0.97 ppm) se corresponden con H de la dmpm libre (1.45 (m) y 1.12 (m)) y el resto son las correspondientes a los H del ligando dmpm. Los dos hidrógenos de su grupo metileno (1.55 (m)) pasan a ser diastereotópicos al coordinarse la fosfina al metal. En cuanto a los grupos metilo, se encuentran dos dobles dobletes, uno para los dos metilos unidos al fósforo que se encuentra libre, y otro para los dos unidos al fósforo que se coordina al metal.

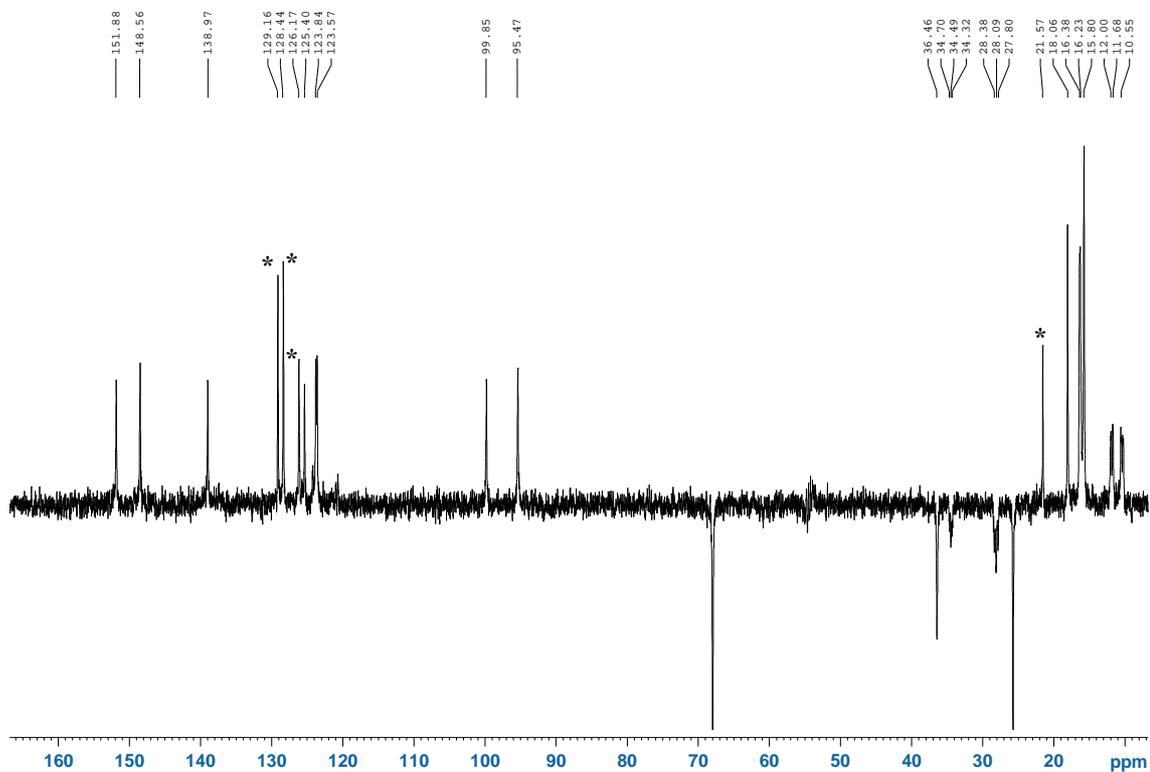
Los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y 2D HMBC a 25 °C y ^{13}C RMN, DEPT-135 a -80 °C para el complejo **1b-dmpm** en CD_2Cl_2 se muestran en la figura 23. Los espectros de ^{13}C RMN y DEPT-135 tuvieron que ser realizados a -80 °C debido a la descomposición parcial del complejo tras varias horas en disolución de CD_2Cl_2 .



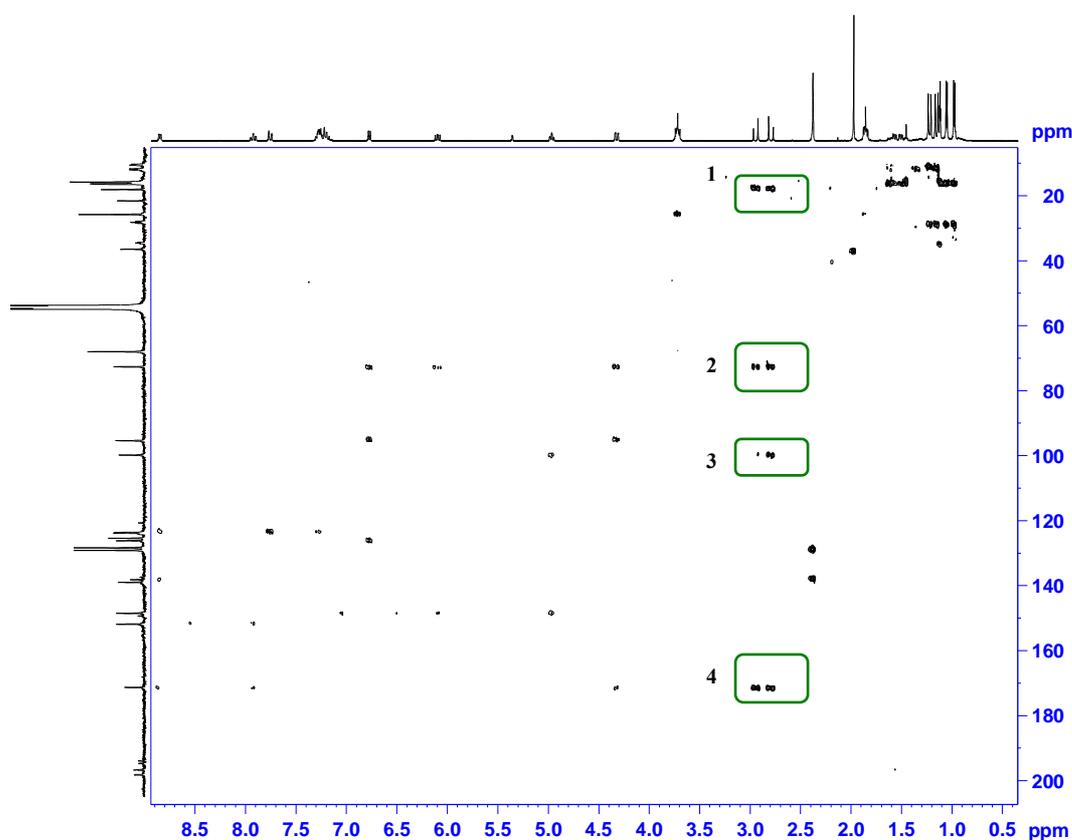
a) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ a 25 °C.



b) ^{13}C RMN a -80°C de **1b-dmpm** en CD_2Cl_2 con ampliación de la zona de los CO (190-200 ppm) y con dmpm libre (1) y tolueno (*) residual



c) DEPT-135 a -80°C de **1b-dmpm** en CD_2Cl_2 con dmpm libre (1) y tolueno (*) residual



d) 2D HMBC a 25 °C de **1b-dmpm** en CD_2Cl_2 .

Figura 23. Espectros de **1b-dmpm** en CD_2Cl_2 con *dmpm* libre (1) y tolueno residual (*).

El espectro de $^{31}P\{^1H\}$ a 25 °C confirma la existencia de un único complejo con *dmpm* coordinada a través de sólo uno de sus átomos de fósforo, al mostrar dos dobletes ($^2J_{P-P} = 40.5$ Hz) para dos fósforos no equivalentes a -18.70 ppm (P coordinado) y a -59.00 ppm (P). Esta última señal, a un desplazamiento químico similar al de la difosfina libre (-54.82 ppm), se asigna al grupo Me_2P - no coordinado.

El espectro de ^{13}C RMN muestra asimismo un único conjunto de señales pertenecientes a un solo compuesto. Al igual que en **1b**, dicho compuesto contiene un ligando bipyridina desaromatizado y asimétrico. En la zona de CO (190-200 ppm) se pueden observar las tres señales propias de un compuesto *fac*-tricarbonílico asimétrico.

Los tres carbonos muestran acoplamiento con ^{31}P , dos de ellos, los que se encuentran en *cis* a la difosfina, con una constante de acoplamiento de 5.3 Hz, y el otro, el que se encuentra en *trans* a la difosfina, con una constante de acoplamiento de 83.5 Hz. Las señales a 171.34 y 72.63 se asignan a los carbonos C_2' y C_2 respectivamente, ya que no aparecen en el DEPT-135, por ser cuaternarios. En cuanto a la zona de C alifáticos (0-40 ppm), se puede encontrar la señal correspondiente al C del grupo metileno (36.45 ppm), que, además, se obtiene en fase opuesta al resto de señales en el DEPT-135, indicando esto que se trata de un CH_2 . También se encuentran en fase opuesta las señales a 34.49 y 28.11 ppm, ambas tripletes, que pertenecen a los CH_2 de la difosfina libre y coordinada respectivamente. El resto de señales se encuentran en fase en el DEPT-135 lo cual indica que son grupos CH_3 . Entre ellos se encuentra a 18.07 (s) el metilo del resto metiltiometilo. La señal a 16.01 ppm (dd, 61.5 y 8.8) se corresponde con los metilos de la difosfina libre. Por otro lado, las señales a 11.81 y 10.41 ppm, ambas dobles dobletes (28.3, y 5.3, y 25.5 y 5.6 Hz), corresponden a los cuatro metilos del ligando difosfina, que ahora dan lugar a señales diferentes dos a dos debido a la asimetrización de la difosfina al coordinarse que hace que los dos metilos unidos al P coordinado den lugar a una señal, mientras que los dos unidos al P no coordinado den lugar a otra diferente y no sean equivalentes con los primeros.

El espectro 2D HMBC muestra correlaciones ^3J entre los H del grupo metileno y los carbonos a 18.07 ppm (S-CH_3 , señal 1), a 171.34 ppm (C_2' , señal 4) y a 99.79 ppm (C_3 , señal 3) de los anillos del ligando de tipo piridina-amiduro. Además, la correlación ^2J entre dichos protones y el carbono a 72.63 ppm (señal 2), confirma la presencia de un enlace $\text{CH}_2\text{-C}_2(\text{bipy})$.

Con estos datos espectroscópicos, se puede proponer la estructura para el complejo **1b-dmpm** que se muestra en la figura 24.

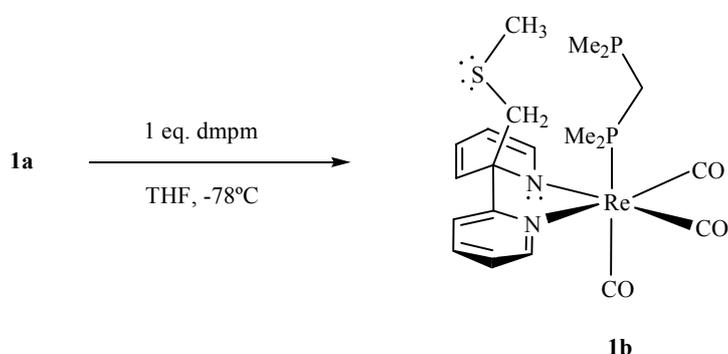
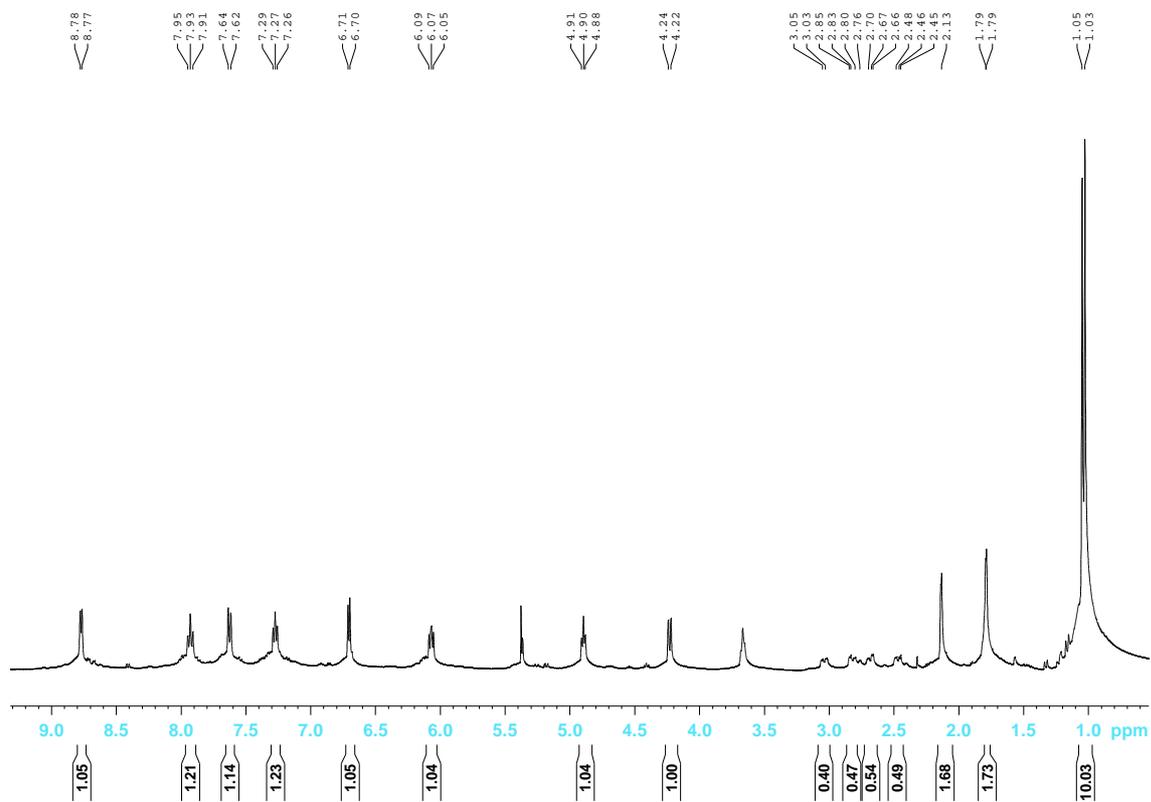


Figura 24. Reacción de **1a** con dmpm y estructura del complejo **1b-dmpm** (se muestra el enantiómero SRR).

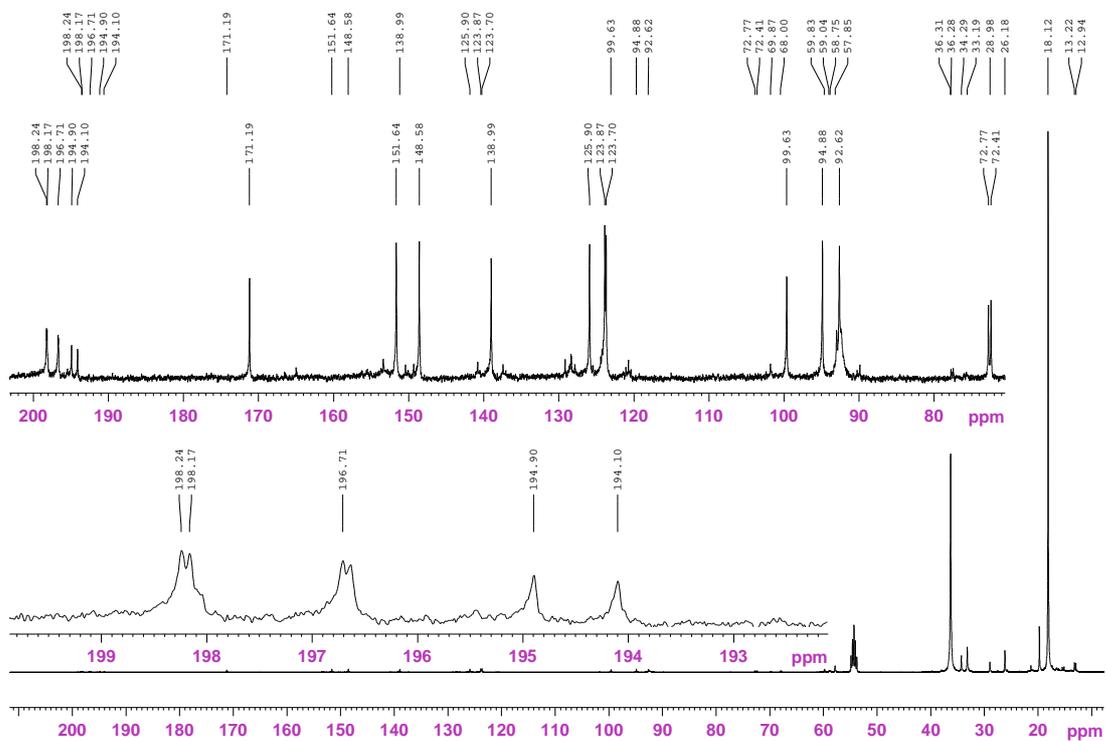
El hecho de que no se observe la formación de compuestos con una dmpm quelato pone de manifiesto que ni los CO en *cis* ni ninguno de los nitrógenos del ligando quelato N-dador son lábiles.

3.7 Reacción de **3a** con PMe_3 :

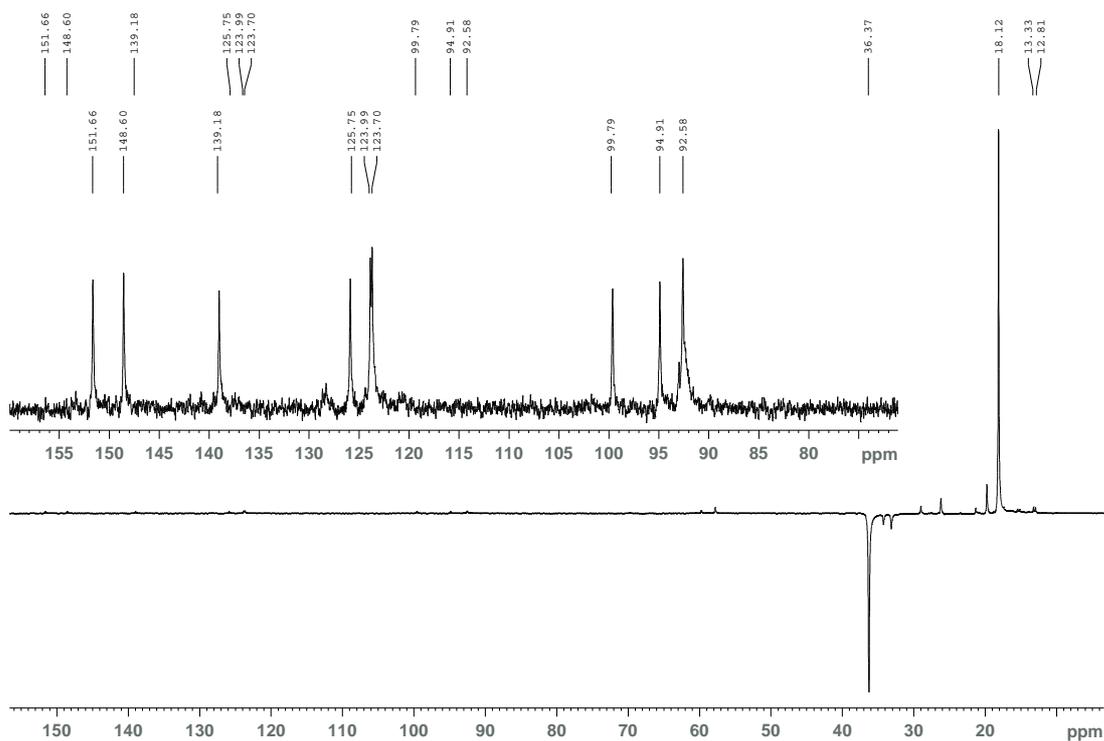
El complejo **3a** reacciona con PMe_3 en THF a -78°C de modo análogo a **1a**, para dar lugar al complejo **3b** [IR, THF, cm^{-1} : 2010, 1913, 1885 (ν_{CO})]. El complejo **3b** se lava con hexano a -78°C y se redisuelve en CD_2Cl_2 para llevar a cabo su caracterización por RMN. Los espectros de RMN para el complejo **3b** a -80°C en CD_2Cl_2 se muestran en la figura 25.



a) ^1H RMN



b) ^{13}C RMN con ampliación de las zonas 200-70 ppm



c) DEPT-135

Figura 25. Espectros de RMN para **3b** en CD_2Cl_2 a -80 °C.

Los espectros de RMN indican que **3b** se obtiene como un único diastereoisómero, al igual que **1b**. Como se puede ver en el 1H RMN de **3b**, las señales para el ligando bidentado N-dador son análogas a las obtenidas para el compuesto **1b**, y ninguna de ellas muestra acoplamiento con ^{13}C . En cuanto a las señales de los dos H diastereotópicos del grupo metileno, a 2.95 y 2.55 ppm, presentan los mismos acoplamientos que para **3a**, y aparecen como ddd por acoplamiento con los dos átomos de ^{13}C diferentes y con el hidrógeno a dos enlaces. El grupo metilo aparece a 1.96 ppm como un dd por acoplamiento con los dos átomos de ^{13}C . Además, la señal a 1.04 ppm (d, 8Hz), que se corresponde con los metilos de PMe_3 , indica que dicho ligando se ha

coordinado al centro metálico, al igual que el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN que muestra una única señal a -26.01 ppm, correspondiente a la PMe_3 coordinada.

El espectro de ^{13}C RMN en el intervalo de 190-200 ppm, muestra tres señales para tres carbonilos inequivalentes, cada una de ellas doblete por acoplamiento con ^{31}P . Al igual que en **1b**, las señales a 198.24 y 198.17 ppm tienen una $^2J_{\text{CPcis}}$ de 7.3 Hz. Por otro lado, la señal a 194.50 ppm es un doblete con una $^2J_{\text{CPtrans}}$ de 80.3 Hz. La señal a 72.59 ppm es un doblete, por tanto se corresponderá al carbono unido directamente al ^{13}C del grupo metileno, y que, por tanto, se acopla a un enlace con ^{13}C con una J de 35.0 Hz. Esto permite identificar, una vez más, al carbono a 72.59 ppm como el carbono del ligando 2,2'-bipiridina sobre el que se produce el ataque nucleófilo del grupo metileno. El DEPT-135 confirma, como en el caso de **1b**, que dicho carbono es cuaternario (junto con el carbono a 171.19 ppm), puesto que no aparece en el espectro, y se asigna al carbono C_2 del anillo de tipo amiduro.

Así pues, el análisis de los acoplamientos con ^{13}C en los productos **3a** y **3b** ha permitido asignar inequívocamente el carbono sobre el que se produce el ataque nucleófilo del grupo metileno, gracias al acoplamiento con ^{13}C . La señal correspondiente a 72.59 ppm, además no aparece en el DEPT-135, lo que indica que se trata de un carbono cuaternario, y, por tanto, del C_2 del ligando 2,2'-bipiridina. Por tanto, los resultados permiten proponer para **1b** la estructura mostrada en la figura 21.

4. Conclusiones

En el presente trabajo de investigación se ha llevado a cabo el estudio de la reactividad del compuesto *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(SMe₂)]OTf frente a la base fuerte KN(SiMe₃)₂. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se puede concluir que:

1. La reacción de *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(OTf)] con SMe₂ da lugar a la formación de un nuevo compuesto, *fac*-[Re(bipy)(CO)₃(SMe₂)]OTf (**1**), cuya estabilidad en THF es suficiente como para poder estudiar su desprotonación en este disolvente.
2. La reacción de **1** con KN(SiMe₃)₂ produce la desprotonación de uno de los grupos metilo del ligando sulfuro de dimetilo. El grupo CH₂ resultante ataca como nucleófilo a uno de los carbonos en posición 2 del ligando bipy, formándose un nuevo enlace C-C y produciéndose la desaromatización del anillo 2-piridilo que es objeto del ataque.
3. El producto de la desprotonación, que consta de dos diastereoisómeros (cada uno de los cuales es una pareja de enantiómeros), reacciona limpiamente con trimetilfosfina o bis(dimetilfosfino)metano dando lugar en cada caso a la formación de un único diasterómero en el que el ligando P-dador ha sustituido al S en la esfera de coordinación del Re.

5. Parte experimental

5.1 Aspectos generales:

5.1.1 Procedimientos generales de reacción y observaciones puntuales:

5.1.1.1 Tratamiento y manipulación de los materiales usados:

Todos los procesos que se describen en este apartado se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte de dinitrógeno (99.9992%), utilizando técnicas de Schlenk, líneas de vacío convencionales y agitación magnética. Todas las uniones entre el material de vidrio sometido a vacío se sellaron con grasa de alto vacío (Dow Corning). Los reactivos sólidos se pesaron en todos los casos en una balanza de precisión analítica (± 0.0001 g) utilizando papel satinado para soportarlos. 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°C y 160°C durante al menos 12 horas para evitar por completo la presencia de agua en los mismos. Además, previamente a su uso, se dejaron enfriar a vacío entre 20 y 30 minutos. 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 *Suba-Seal*TM manteniendo una ligera corriente de nitrógeno atravesando la disolución, y con jeringas Fortuna Optima de 1 mL (± 0.05 mL) secadas en una estufa a temperaturas de entre 140°C y 160°C y enfriadas a vacío. Para las adiciones de reactivos en cantidades del orden de μL (e.g. PMe_3), se utilizó una jeringa Hamilton de 25 μL (± 0.5 μL), previamente lavada con CH_2Cl_2 y secada a vacío durante un tiempo comprendido entre 30 y 45 minutos.

Los baños fríos de ${}^i\text{PrOH}/\text{N}_2(\text{l})$ tuvieron una temperatura inicial de -78°C , temperatura a la cual se produce la reacción con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ instantáneamente, y se permitió que dicha temperatura pudiera subir ligeramente tras haberse producido la reacción. La eliminación del disolvente a presión reducida para el aislamiento de los productos **Xa**, se comenzó a -78°C y se permitió que la evaporación se produjera mientras la disolución alcanzaba la temperatura ambiente.

Las filtraciones se realizaron bajo atmósfera de dinitrógeno, bien empleando tierra de diatomeas en columnas de vidrio con placa filtrante de entre 20 y 40 cm de altura y 1-2 cm de diámetro, con una altura de tierra de entre 10 y 15 cm; o bien con papel de filtro en el extremo de una cánula de acero a través de la cual se hizo pasar la disolución empleando presión de nitrógeno. La tierra de diatomeas fue secada previamente a su uso en una estufa (140°C - 160°C) durante al menos 12 horas y se enfrió posteriormente a vacío en la columna de filtración (15-20 minutos).

5.1.1.2 Características y manipulación de los reactivos y disolventes:

Todos los disolventes usados fueron destilados bajo atmósfera inerte de dinitrógeno sobre Na/benzofenona (THF y éter), sobre Na (hexano y tolueno) y sobre CaH_2 (CH_2Cl_2). Los tiempos de destilación previos al uso de dichos disolventes, variaron entre una y cinco horas. Para asegurar la total ausencia de agua en el THF en que se realiza la reacción con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$, en ocasiones dicho disolvente se adicionó desde una columna de Al_2O_3 activada neutra (secada en una estufa 140 - 160°C y enfriada a vacío) por la que se le hizo atravesar bajo presión de dinitrógeno tras haber sido destilado.

Todos los reactivos fueron obtenidos de fuentes comerciales y se usaron tal y como se recibieron de las mismas, excepto los compuestos $[\text{Re}(\text{Br})(\text{CO})_5]$,²² $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{OTf})]$, y la sal NaBAr'_4 ²³ que se prepararon de acuerdo con los métodos descritos en la bibliografía. El sulfuro de dimetilo (+99%, 27, 438-0) y el bis-(trimetilsilil)amiduro de potasio (0.5 M en tolueno, 277304-100ML) se compraron a Aldrich que los proporcionó en envases provistos de tapones *Sure/Seal*TM bajo dinitrógeno. Para la manipulación cotidiana de estos reactivos, se transfirió una cantidad apreciable del mismo (de 20 a 25 mL) bajo presión de dinitrógeno y con cánula, a sendos tubos con cierre Young de los cuales se extrajeron las cantidades necesarias para cada una de las reacciones. La trimetilfosfina se compró a Strem (min. 99%, 15-6500) y se sometió a la misma manipulación que el SMe_2 y el $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$. El tioanisol (99%, T2, 800-2) se compró a Aldrich y se manipuló al aire.

5.1.1.3 Preparación de muestras para experimentos de RMN:

Los disolventes utilizados para la preparación de muestras de RMN, CD_2Cl_2 y THF-d_8 , fueron desgasificados mediante tres ciclos de congelación-vacío-nitrógeno, secados sobre tamices moleculares (MS4Å) y K_2CO_3 (en el caso del CD_2Cl_2), y almacenados en tubos Young protegidos de la luz en el caso del CD_2Cl_2 . El THF-d_8 se usó como disolvente sólo en los casos en que el producto demostró ser más estable en este disolvente que en CD_2Cl_2 . En todos los casos, la preparación de las muestras se llevó a cabo bajo atmósfera de dinitrógeno empleando un preparador de muestras KontesTM NMR tube-sealing manifold (Aldrich, Z255696-1EA).

Los datos espectroscópicos de RMN referidos en esta sección, son en todos los casos, exceptuando para los compuestos **1**, **2**, y **3**, de crudos de reacción sin purificación

adicional. La preparación de la muestra en estos casos, se llevó a cabo evaporando hasta sequedad el disolvente de reacción y disolviendo el residuo sólido así obtenido en el disolvente deuterado correspondiente. La disolución así obtenida (unos 0.4 mL) se transfirió mediante jeringas de 1 mL al tubo de RMN (previamente secado en estufa y enfriado a vacío) que se encontraba bajo nitrógeno. Si la concentración así obtenida hubiera sido excesiva, se rebajó añadiendo disolvente deuterado en el propio tubo de RMN. Además, si se observó sólido en suspensión en la disolución que se iba a transferir al tubo, se filtró con un pequeño papel de filtro en el extremo de la jeringa con que se transfirió al tubo de RMN.

Las reacciones realizadas en tubo de RMN se llevaron a cabo, en todos los casos, disolviendo el compuesto inicial en el disolvente deuterado correspondiente en el propio tubo de RMN, y adicionando el reactivo necesario para que la reacción transcurriera, todo ello bajo atmósfera de dinitrógeno y a -78°C cuando fuera necesario. En estos casos, los espectros se registraron entre 10 y 15 minutos tras el comienzo de la reacción.

5.1.1.4 Cálculos computacionales:

Los cálculos computacionales se llevaron a cabo por el Dr. Ramón López Rodríguez, Profesor Titular del Departamento de Química Física y Analítica de la Universidad de Oviedo. Las estructuras optimizadas y los cálculos de mecanismos de reacción se realizaron al nivel de teoría CPCM-B3LYP/6-31+G(d,p) (LANL2DZ para Re).

5.1.2 Técnicas empleadas para la caracterización de los compuestos:

5.1.2.1 Espectroscopia de infrarrojo (IR):

Los espectros de IR fueron registrados en un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR con una resolución de 2 cm^{-1} empleando celdas de CaF_2 con una separación de 0.1 mm. Las muestras se prepararon tomando una alícuota del compuesto en disolución o del crudo de reacción con una pipeta Pasteur o jeringa de 1 mL, y se introdujeron en la celda al aire y a temperatura ambiente. En todos los casos se realizó un lavado previo de la placa con el disolvente en que se encontraba el compuesto a analizar, y, en los casos en los que se previó que el compuesto analizado era muy inestable, se secó la placa bajo corriente de dinitrógeno.

5.1.2.2 Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN):

La resonancia magnética nuclear de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, DEPT-135, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ y los espectros 2D HMBC y 2D COSY, se realizaron en espectrómetros Bruker DPX-300, AV-300 y AV-400 de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo. Los experimentos de RMN realizados a baja temperatura se llevaron a cabo en el espectrómetro Bruker AV-400 a una temperatura comprendida entre 192.5 y 193.6 K. En los casos en que los que no se especifica la temperatura, los espectros se realizaron a temperatura ambiente (298 K). Los espectros de ^{13}C , ^{31}P y ^{19}F se obtuvieron con desacoplamiento total de protón. En todos los casos se emplearon tubos de 5 mm de diámetro y se monitorizó la señal de deuterio del disolvente para el mantenimiento y la homogeneidad del campo magnético. Todos los experimentos se adquirieron con giro de la muestra, excepto en los casos en que existiera presencia de sólido en suspensión. La FID resultante de todos los experimentos, fue procesada con funciones

de pesada exponenciales, y los espectros se representaron gráficamente con el programa *TopSpin*. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm), tomando como referencia la señal del TMS (^1H y ^{13}C), la del H_3PO_4 (ac) 85% (^{31}P), y la del CFCl_3 (^{19}F). Las constantes de acoplamiento (J) se dan entre paréntesis, expresadas en hertzios (Hz).

La notación empleada para la asignación de señales del anión $[\text{BAR}'_4]^-$ en los espectros de ^1H y ^{13}C es la que se muestra en la figura 26.

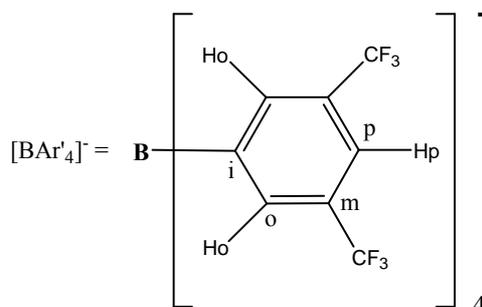


Figura 26. Anión BAR'_4^- con las abreviaturas usadas en la asignación de señales en los espectros de RMN.

Las notaciones empleadas para los protones de los anillos piridínicos y derivados desaromatizados de biperidinas se muestran en la figura 27.

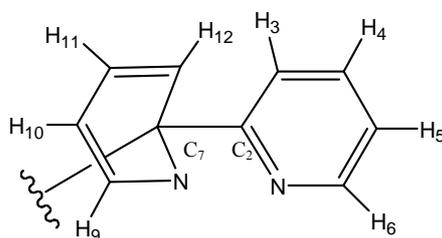


Figura 27. Notación empleada para la asignación de señales de los anillos piridínicos y derivados desaromatizados de biperidinas en los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN.

La asignación completa de los espectros de ^1H RMN ha sido posible realizarla mediante el empleo de espectros 2D COSY RMN.

5.1.2.3 Análisis elemental:

El análisis elemental (C, H, N) de los compuestos incluidos en esta Memoria fue realizado por el servicio de Análisis Elemental de los Servicios Científico Técnico de la Universidad de Oviedo, empleando un analizador elemental Perkin-Elmer 2400.

5.1.2.4 Difracción de rayos X.

La toma de datos del compuesto **2** fue realizada por la Unidad de Difracción de Rayos X de Monocristal de los Servicios Científico-Técnicos de la Universidad de Oviedo, empleando un difractómetro Oxford Diffraction Xcalibur Nova. La estructura fue resuelta mediante métodos directos (SIR-92)²⁴ y refinada con el SHELXL.²⁵ Los datos cristalográficos se recogen en la tabla del Apéndice.

5.2 Síntesis y reactividad de los compuestos incluidos en la Memoria:

5.2.1 Síntesis de $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{SMe}_2)]\text{OTf}$ (1**).** A una disolución de $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{OTf})]$ (0.1189 g, 0.2066 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se le añadió SMe_2 en exceso (0.10 mL, 1.3617 mmol), y se dejó reaccionar durante 6 horas a temperatura ambiente. Se eliminó el disolvente y el exceso de SMe_2 a vacío. Se obtuvo un sólido amarillo pálido que se lavó con hexano (2×20 mL), se redisolvió en CH_2Cl_2 (8 mL) y se precipitó por difusión de hexano (20 mL) obteniéndose el compuesto **1** como un sólido microcristalino de color amarillo pálido. La difusión lenta de hexano (20 mL) en una disolución concentrada de **1** en CH_2Cl_2 (8 mL) dio lugar a la formación de cristales amarillos de **1**. Rendimiento: 0.1204 g, 91.4%. Anal. Calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{ReS}_2$: C, 30.15; H, 2.21; N, 4.39. Encontrado: C, 30.08; H, 2.39; N, 4.63. **IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}):** 2039, 1945, 1931 (ν_{CO}). **^1H RMN (CD_2Cl_2):** 9.03 [m, 2H, bipy], 8.80 [m, 2H, bipy], 8.41 [m, 2H, bipy], 7.79 [m, 2H, bipy], 2.28 [s, 6H, Re- SMe_2]. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2):** 194.3 [2CO], 187.5 [CO], 155.8, 153.3, 141.6, 128.8 y 125.6 [bipy], 22.7 [Re- SMe_2].

5.2.2 Reacción de **1 con $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$.** Se preparó una suspensión de **1** (0.1204 g, 0.1888 mmol) en 20 mL de THF a -78°C (en un baño de $^i\text{PrOH}/\text{N}_2(\text{l})$) sobre la que se añadió una disolución de $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ 0.5 M en tolueno (0.40 mL, 0.2000 mmol). Se observó la disolución casi completa del sólido amarillo para dar lugar a una disolución de color rojo-marrón intenso. Se dejó subir la temperatura hasta que se observó la disolución completa del sólido amarillo inicial. Seguidamente, se eliminó el THF a vacío y el residuo sólido así obtenido se redisolvió en 10 mL de tolueno. Se filtró en columna de tierra de diatomeas sobre placa filtrante y se obtuvo una disolución de color

rojo intenso. Se eliminó el disolvente a vacío y el sólido resultante se lavó con hexano (2×5 mL) a -78°C . La mezcla de diastereoisómeros **1aD1+1aD2** se obtuvo como un sólido rojo-marrón oscuro. **IR (THF, cm^{-1}):** 2012, 1910, 1893 (ν_{CO}). **^1H RMN (THF- d_8 , 193 K):** Proporción **1aD1/1aD2** = 2.22. 8.96 [dd (4.9, 0.6), 1H, H₆ bipy, 1aD1], 8.89 [dd (5.6, 0.6), 1H, H₆ bipy, 1aD2], 8.17 [td (8.1, 0.6), 1H, H₄ bipy, 1aD1], 8.12 [td (8.2, 0.6), 1H, H₄ bipy, 1aD2], 7.89 [dd (8.1, 0.6), 1H, H₃ bipy, 1aD1], 7.81 [dd (8.2, 0.7), 1H, H₃ bipy, 1aD2], 7.51 [ddd (8.1, 4.9, 0.6), 1H, H₅ bipy, 1aD1], 7.42 [ddd (8.2, 5.6, 0.7), 1H, H₅ bipy, 1aD2], 6.80 [dd (6.3, 0.8), 1H, H₉ bipy, 1aD2], 6.63 [dd (6.4, 0.6), 1H, H₉ bipy, 1aD1], 6.12 [ddd (9.4, 5.9, 0.8), 1H, H₁₁ bipy, 1aD2], 6.05 [ddd (9.4, 5.9, 0.6), 1H, H₁₁ bipy, 1aD1], 5.38 [dd (9.4, 0.5), 1H, H₁₂ bipy, 1aD2], 5.29 [dd (9.4, 0.5), 1H, H₁₂ bipy, 1aD1], 4.49 [ddd (6.3, 5.9, 0.5), 1H, H₁₀ bipy, 1aD2], 4.34 [dd (6.4, 5.9, 0.5), 1H, H₁₀ bipy, 1aD1], 2.93 [d (12.8), 1H, S-CH₂-bipy, 1aD1], 2.67 [s, 3H, S-CH₃, 1aD2], 2.40 [d (12.1), 1H, S-CH₂-bipy, 1aD2], 2.15 [d (12.1), 1H, S-CH₂-bipy, 1aD2], 1.59 [d (12.8), 1H, S-CH₂-bipy, 1aD1], 1.47 [s, 3H, S-CH₃, 1aD1]. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (THF- d_8 , 193 K):** La asignación de los carbonos C₂ y C₇ del ligando N-dador bidentado se ha realizado con ayuda del espectro DEPT-135: 199.2 [CO, 1aD2], 198.2 [CO, 1aD1], 197.9 [CO, 1aD2], 197.8, 195.6 [CO, 1aD1], 195.2 [CO, 1aD2], 167.1 [C₂ bipy, 1aD2], 165.5 [C₂ bipy, 1aD1], 153.7 [bipy, 1aD2], 153.4, 149.8 [bipy, 1aD1], 149.4 [bipy, 1aD2], 140.9 [bipy, 1aD1 y 1aD2], 127.8 [bipy, 1aD1], 127.4 [bipy, 1aD2], 124.4 [bipy, 1aD1], 124.2 [bipy, 1aD2], 121.4 [bipy, 1aD1], 120.6 [bipy, 1aD2], 102.1 [bipy, 1aD1], 101.8, 90.0 [bipy, 1aD2], 89.6 [bipy, 1aD1], 78.0 [C₇ bipy, 1aD1], 76.3 [C₇ bipy, 1aD2], 33.8 [bipy-CH₂-S-Re, 1aD2], 32.5 [bipy-CH₂-S-Re, 1aD1], 20.8 [CH₃-S, 1aD2], 18.4 [CH₃-S, 1aD1].

5.2.3 Reacción de 1 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de PMe₃. Sobre la disolución de **1a** en THF obtenida tras la adición de KN(SiMe₃)₂ (0.40 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.2000 mmol) a una suspensión del compuesto **1** (0.1204 g, 0.1888 mmol), se añadió PMe₃ (20 µL, 0.2234 mmol) a -78°C y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente. Se observó un ligero cambio de color de rojo-marrón intenso a marrón oscuro intenso. El disolvente y el exceso de PMe₃ se eliminaron a vacío, y el residuo obtenido se redisolvió en CH₂Cl₂ para su filtrado en columna de tierra de diatomeas con placa filtrante. La disolución resultante se evaporó a presión reducida y el residuo sólido así obtenido se lavó con hexano (2 × 5 mL) a -78°C, obteniéndose un polvo marrón (**1b**). **IR (THF, cm⁻¹):** 2010, 1913, 1885 (ν_{CO}). **¹H RMN (CD₂Cl₂):** 8.77 [d (5.4), 1H, H₆ bipy], 7.93 [dd (7.7, 6.6), 1H, H₄ bipy], 7.63 [d (7.7), 1H, H₃ bipy], 7.27 [dd (6.6, 5.4), 1H, H₅ bipy], 6.70 [d (5.9), 1H, H₉ bipy], 6.07 [dd (8.0, 5.9), 1H, H₁₁ bipy], 4.90 [t (5.9), 1H, H₁₀ bipy], 4.23 [d (8.0), 1H, H₁₂ bipy], 2.86 [d (13.6), 1H, CH₂-S], 2.65 [d (13.6), 1H, CH₂-S], 1.96 [s, 3H, S-CH₃], 1.04 [d (²J_{H-P} = 8.5), 9H, PMe₃]. **¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 193 K):** La asignación de los carbonos C₂ y C₇ del ligando N-dador bidentado se ha realizado con ayuda del espectro DEPT-135. 198.1 [d (7.6), CO], 196.6 [d (7.6), CO], 194.4 [d (79.8), CO], 171.1 [C₂ bipy], 151.6, 148.5, 138.9, 125.8, 123.8, 123.6, 99.6, 94.8 [bipy] y 72.5 [C₇ bipy], 36.2 [CH₂-S], 18.0 [CH₃-S], 13.0 [d (¹J_{C-P} = 28.6), PMe₃]. **³¹P{¹H} RMN (CD₂Cl₂):** -25.7 [s, Re-PMe₃].

5.2.4 Reacción de 1 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de dmpm. El compuesto **1b-dmpm** se sintetizó de manera análoga a la descrita para **1b** partiendo de: **1** (0.1204 g, 0.1888 mmol), KN(SiMe₃)₂ (0.40 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.2000

mmol) y dmpm (33 μl , 0.2066 mmol). Se observó un ligero cambio de color de rojo-marrón intenso a marrón oscuro intenso al añadir la fosfina. El compuesto **1b-dmpm** se obtuvo como un polvo marrón oscuro. La alta solubilidad de **1b-dmpm** en hexano impidió lavarlos con dicho disolvente. Su inestabilidad incluso bajo atmósfera inerte, imposibilitó su cristalización. **IR (THF, cm^{-1}):** 2010, 1913, 1885 (ν_{CO}). **^1H RMN (CD_2Cl_2):** 8.85 [m, 1H, H₆ bipy], 7.93 [m, 1H, H₄ bipy], 7.75 [m, 1H, H₃ bipy], 7.19 [m, 1H, H₅ bipy], 6.77 [d (5.9), 1H, H₉ bipy], 6.09 [ddd (8.2, 5.8, 0.8), 1H, H₁₁ bipy], 4.96 [t (5.9), 1H, H₁₀ bipy], 4.32 [m, 1H, H₁₂ bipy], 2.94 [d (13.5), 1H, CH₂-S], 2.79 [d (13.5), 1H, CH₂-S], 1.97 [s, 3H, S-CH₃], 1.54 [m, 2H, P-CH₂-P], 1.18 [dd (20.7, 8.1), 6H, P(CH₃)₂(1)], 1.02 [dd (22.5, 3.4), 6H, P(CH₃)₂(2)]. Se encontraron señales atribuibles a dmpm libre: 1.45 [m, P-CH₂-P] y 1.12 [m, P(CH₃)₂]. **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 193 K):** La asignación de los carbonos C₂ y C₇ del ligando N-dador bidentado se ha realizado con ayuda del espectro DEPT-135. 198.3 [d (5.9), CO], 196.8 [d (5.9), CO], 194.4 [d (83.4), CO], 171.3 [C₂ bipy], 151.9, 148.5, 139.0, 126.2, 123.8, 123.6, 99.8, 95.4 [bipy], y 72.6 [C₇ bipy], 36.5 [CH₂-S], 28.1 [m, P-CH₂-P], 18.1 [CH₃-S], 11.9 [dd (28.3, 5.3), P(CH₃)₂], 10.4 [dd (25.5, 5.6), P(CH₃)₂]. Se encontraron señales atribuibles a dmpm libre: 34.4 [m, P-CH₂-P], 16.1 [m, P(CH₃)₂]. **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2):** -18.7 [d (32.3), Re-P], -59.0 [d (32.3), P]. Se encontró la señal correspondiente a dmpm libre: -54.8.

5.2.5 Síntesis de [Re(bipy)(CO)₃(SMe₂)]BAr'₄ (2). A una disolución de [Re(bipy)(CO)₃(OTf)] (0.1189 g, 0.2066 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) se le añadió SMe₂ (0.02 mL, 0.2723 mmol), y NaBAr'₄ (0.1934 g, 0.2183 mmol). Se dejó reaccionar 2 horas a temperatura ambiente. Se filtró con cánula de acero obteniéndose una disolución

amarilla de la cual se eliminó el disolvente y el exceso de SMe_2 a vacío. Se obtuvo un sólido amarillo pálido que se lavó con hexano (2×20 mL). Se redisolvió en CH_2Cl_2 (8 mL) y se cristalizó por difusión lenta de hexano (20 mL) a -20°C obteniéndose cristales amarillos del compuesto **2**. Rendimiento: 0.2126 g, 87%. Anal. Calc. para $\text{C}_{47}\text{H}_{26}\text{BF}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{ReS}$: C, 41.75; H, 1.92; N, 2.07. Encontrado: C, 41.93; H, 1.43; N, 1.92. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2042, 1950, 1935 (ν_{CO}). ^1H RMN (CD_2Cl_2): 9.12 [m, 2H, bipy], 8.66 [m, 2H, bipy], 8.35 [m, 2H, bipy], 7.80 [m, 2H, bipy], 7.77 [bs, 8H, H_o (BAr'_4)], 7.52 [bs, 4H, H_p (BAr'_4)], 2.27 [s, 6H, Re-SMe_2]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2): 194.0 [2 CO], 186.7 [CO], 161.7 [C_i $\text{B-Ar}'_4$, $^1\text{J}_{\text{CB}} = 49.12$ Hz], 155.5, 153.5, 141.0 [bipy], 134.8 [C_o $\text{B-Ar}'_4$], 129.0 [q (31.29), C_m $\text{B-Ar}'_4$], 128.7 [bipy], 125.1 [q (271.2), CF_3 $\text{B-Ar}'_4$], 117.5 [C_p $\text{B-Ar}'_4$], 22.9 [S-Me_2].

5.2.6 Síntesis de $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3\text{S}(^{13}\text{CH}_3)_2]\text{OTf}$ (3**).** El compuesto **3** se preparó análogamente al compuesto **1**, partiendo de $[\text{Re}(\text{bipy})(\text{CO})_3(\text{OTf})]$ (0.1123 g, 0.1951 mmol), y $\text{S}(^{13}\text{CH}_3)_2$ (0.10 mL, 1.3615 mmol) y CH_2Cl_2 (20 mL). Se obtuvo **3** como un sólido amarillo pálido microcristalino. La difusión lenta de hexano (20 mL) en una disolución concentrada de **3** en CH_2Cl_2 (8 mL) dio lugar a la formación de cristales de color amarillo de **3**. Rendimiento: 0.1085 g, 87%. Anal. Calc. para $\text{C}_{14}^{13}\text{C}_2\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_6\text{ReS}_2$: C, 32.53; H, 3.80; N, 4.38. Encontrado: C, 32.83; H, 3.71; N, 4.56. IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2041, 1947, 1932 (ν_{CO}). ^1H RMN (CD_2Cl_2): 9.03 [m, 2H, bipy], 8.81 [m, 2H, bipy], 8.41 [m, 2H, bipy], 7.79 [m, 2H, bipy], 2.28 [dd (142.5, 4.1), 6H, Re-SMe_2]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2): 195.0 [2 CO], 186.9 [CO], 155.5, 153.7, 141.1, 128.4 y 124.1 [bipy], 23.0 [Re-SMe_2].

5.2.7 Reacción de 3 con KN(SiMe₃)₂: La reacción se llevó a cabo análogamente a como se ha descrito para la obtención de **1a**, partiendo de una suspensión de [Re(CO)₃(bipy)S(¹³CH₃)₂]OTf (0.1085 g, 0.1698 mmol) en y KN(SiMe₃)₂ (0.35 mL de una disolución en 0.5 M tolueno, 0.1750 mmol). La mezcla **3aD1** + **3aD2** se obtuvo como un sólido marrón-rojizo. **IR (THF, cm⁻¹):** 2012, 1910, 1893 (ν_{CO}). **¹H RMN (THF-d₈, 193 K):** Proporción **3aD1/3aD2** = 2.03. 8.95 [d (4.0), 1H, H₆ bipy, 3aD1], 8.88 [d (4.2), 1H, H₆ bipy, 3aD2], 8.16 [m, 1H, H₄ bipy, 3aD1], 8.12 [m, 1H, H₄ bipy, 3aD2], 7.87 [d (7.1), 1H, H₃ bipy, 3aD1], 7.81 [d (7.6), 1H, H₃ bipy, 3aD2], 7.51 [m, 1H, H₅ bipy, 3aD1], 7.42 [m, 1H, H₅ bipy, 3aD2], 6.80 [d (6.2), 1H, H₉ bipy, 3aD2], 6.63 [d (6.2), 1H, H₉ bipy, 3aD1], 6.12 [dd (8.7, 6.2), 1H, H₁₁ bipy, 3aD2], 6.05 [dd (8.8, 6.3), 1H, H₁₁ bipy, 3aD1], 5.38 [d (8.7), 1H, H₁₂ bipy, 3aD2], 5.29 [d (8.8), 1H, H₁₂ bipy, 3aD1], 4.49 [m, 1H, H₁₀ bipy, 3aD2], 4.34 [m, 1H, H₁₀ bipy, 3aD1], 2.96 [ddd (149.2, 11.9, 5.1), 1H, S-CH₂-bipy, 3aD1], 2.67 [d (141.9), 3H, S-CH₃ 3aD2], 2.41 [ddd (139.0, 11.1, 6.3), 1H, S-CH₂-bipy, 3aD2], 2.15 [ddd (140.0, 11.0, 5.1), 1H, S-CH₂-bipy, 3aD2], 1.50 [ddd (152.0, 11.9, 4.2), 1H, S-CH₂-bipy, 3aD1], 1.48 [d (142.3), 3H, S-CH₃, 3aD1]. **¹³C{¹H} RMN (THF-d₈, 193 K):** La asignación de los carbonos C₂ y C₇ del ligando N-dador bidentado se ha realizado con ayuda del espectro DEPT-135. 199.2 [CO, 3aD2], 198.2 [CO, 3aD1], 198.0 [CO, 3aD2], 197.8, 195.6 [CO, 3aD1], 195.2 [CO, 3aD2], 167.1 [C₂ bipy, 3aD2], 165.4 [C₂ bipy, 3aD1], 153.7 [bipy, 3aD2], 153.4, 149.7 [bipy, 3aD1], 149.5 [bipy, 3aD2], 141.0 [bipy, 3aD1], 141.0 [bipy, 3aD2] 127.8 [bipy, 3aD1], 127.4 [bipy, 3aD2], 124.4 [bipy, 3aD1], 124.2 [bipy, 3aD2], 121.4 [bipy, 3aD1], 120.6 [bipy, 3aD2], 102.1 [bipy, D1], 101.9, 90.0 [bipy, 3aD2], 89.6 [bipy, D1], 78.0 [d (31.8), C₇ bipy, Cbipy-CH₂, D1], 76.1 [d (31.2), C₇ bipy, Cbipy-CH₂, 3aD2],

33.8 [bipy-CH₂-S-Re, 3aD2], 32.4 [bipy-CH₂-S-Re, D1], 25.0 [CH₃-S, 3aD2], 18.4 [CH₃-S, D1].

5.2.8 Reacción de 3 con KN(SiMe₃)₂ y posterior adición de PMe₃. Sobre la disolución de **3a** en THF obtenida tras la adición de KN(SiMe₃)₂ (0.40 mL de una disolución 0.5 M en tolueno, 0.2000 mmol) a una suspensión del compuesto **3** (0.1085 g, 0.1698 mmol), se añadió PMe₃ (20 µL, 0.2234 mmol) a -78°C y se dejó que la mezcla de reacción alcanzara la temperatura ambiente. Se observó un ligero cambio de color de rojo-marrón intenso a marrón oscuro intenso. El disolvente y el exceso de PMe₃ se eliminaron a vacío, y el residuo obtenido se redisolvió en CH₂Cl₂ para su filtrado en columna de tierra de diatomeas con placa filtrante. La disolución resultante se evaporó a presión reducida y el residuo sólido así obtenido se lavó con hexano (2 × 5 mL) a -78°C, obteniéndose un polvo marrón (**3b**). **IR (THF, cm⁻¹):** 2010, 1913, 1885 (ν_{CO}). **¹H RMN (CD₂Cl₂, 193 K):** 8.77 [d (6.4), 1H, H₆ bipy], 7.93 [t (7.7), 1H, H₄ bipy], 7.61 [d (7.7), 1H, H₃ bipy], 7.27 [dd (7.7, 6.4), 1H, H₅ bipy], 6.71 [d (5.9), 1H, H₉ bipy], 6.07 [dd (8.2, 5.9), 1H, H₁₁ bipy], 4.90 [t (5.9), 1H, H₁₀ bipy], 4.23 [d (8.2), 1H, H₁₂ bipy], 2.93 [ddd (80.4, 13.1, 4.3), 1H, ¹³CH₂-S], 2.55 [ddd (79.1, 14.3, 4.3), 1H, ¹³CH₂-S], 1.95 [dd (138.5, 2.6), 3H, S-CH₃], 1.03 [d (8.5), 9H, PMe₃]. **¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 193 K):** La asignación de los carbonos C₂ y C₇ del ligando N-dador bidentado se ha realizado con ayuda del espectro DEPT-135. 198.2 [d (7.3), CO], 196.7 [d (6.3), CO], 194.5 [d (80.3), CO], 171.2 [C₂ bipy], 151.6, 148.6, 139.0, 125.9, 123.9, 123.7, 99.6, 94.9 [bipy] y 72.6 [d (35.0), C₇(bipy)-CH₂], 36.3 [CH₂-S], 18.1 [CH₃-S], 13.1 [d (28.7), PMe₃]. **³¹P{¹H} RMN(CD₂Cl₂, 193 K):** -26.0 [s, Re-PMe₃].

6. Apéndice

Datos cristalográficos del compuesto 2.

Fórmula	C ₄₇ H ₂₆ BF ₂₄ N ₂ O ₃ ReS
Peso molecular (g·mol⁻¹)	1351.77
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	P n 21 a
a (Å)	16.4783 (2)
b (Å)	18.2370 (3)
c (Å)	16.6378 (3)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
V (Å³)	4999.9 (4)
Z	4
F (000)	2632
D_{calc} (g·cm⁻³)	1.796
Dimensiones del cristal (mm)	0.40 × 0.09 × 0.03
μ (mm⁻¹)	2.606
Temperatura (K)	100.0 (1)
Radiación (Å)	1.5418
Rango de toma de datos, θ (°)	1.66 a 26.39
Relación datos / parámetros	7556 / 712
R₁ (F, I>2σ(I))	0.0437
wR² (F²), todos los datos	0.1274

7. Referencias bibliográficas

- ¹ S. V. Kessar, P. Singh, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 721-737.
- ² (a) Mulvey R. E., Mongin F., Uchiyama M., Kondo Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3802-3824. (b) Mulvey R. E., *Organometallics*, **2006**, *25*, 1060-1075. (c) Clegg W., Dale S. H., Hevia E., Hogg L. M., Honeyman G. W., Mulvey R. E. and O'Hara C. T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 6548-6550 (d) Armstrong D. R., Clegg W., Dale S. H., Hevia E., Hogg L. M., Honeyman G. W. and Mulvey R. E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 3775 – 3778.
- ³ Peterson D. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, *32*, 1717-1720.
- ⁴ Squires R. R., Workman D. B., Ren J., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2230-2232.
- ⁵ (a) Cagle P. C., Arif A. M., Gladysz J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 3655-3656. (b) Cagle P. C., Meyer O., Weickhardt K., Arif A. M., Gladysz J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11730-11744. (c) Cagle P. C., Meyer O., Vichard D., Weickhardt K., Arif A. M., Gladysz J. A., *Organometallics*, **1996**, *15*, 194-204. (d) Bell P. T., Cagle P. C., Meyer O., Vichard D., Gladysz J. A., *Organometallics*, **1996**, *15*, 4695-4701.
- ⁶ Huertos M. A., Pérez J., Riera L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5662-5663.
- ⁷ Kaes C., Katz A., Hosseini M. W., *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3553-3590.
- ⁸ (a) Gillard R. D., Lyons J. R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 585-586. (b) Gillard R. D., *Coord. Chem. Rev.*, **1975**, *16*, 67-94.
- ⁹ Corey E.J., Chaykovsky M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 1353-1364.
- ¹⁰ (a) Constable E. C., "Metals and Ligand Reactivity", VCH, Weinheim, 1996, 245-262. (b) Serpone N., Ponterini G., Jamieson M. A., Bolletta F., Maestri M., *Coord. Chem. Rev.*, **1983**, *50*, 209-302. (c) Gillard R. D., *Coord. Chem. Rev.*, **1983**, *50*, 303-309 (d) Constable E. C., *Polyhedron*, **1983**, *2*, 551-572. (e) Blackman A. G., *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1993**, *58*, 123. (f) Nord G., Hazell A. C., Hazell R. G., Farver O.,

Inorg. Chem., **1983**, *22*, 3429-3434. (g) Constable E. C., *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *82*, 53-57. (h) Spellane P. J., Watts R. J., Curtis C. J., *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 4060-4062. (i) Henry M. S., Hoffman M. Z., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 5201-5203. (j) Gameiro A., Gillard R. D., Bakhsh M. M. R., Rees N. H., *Chem. Commun.*, **1996**, 2245-2246. (k) Farver O., Monsted O., Nord G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 6118-6120. (l) Wickramasinghe W. A., Bird P. H., Jamieson M. A., Serpone N., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 798-800. (m) Dandrini D., Gandolfi M. T., Moggi L., Balzani V., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1463-1468.

¹¹ Lay P.A., *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 4775-4777.

¹² McInnes C.S., Clare B. R., Redmond W. R., Clark C. R., Blackman A. G., *Dalton Trans.*, **2003**, 2215-2218.

¹³ Zhang X., Tong M., Chen X., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1029-1031.

¹⁴ (a) Ishikita H., Soudackov A. V., Hammes-Schiffer S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 11146-11152. (b) Reece S. Y., Seyedsayamdost M. R., Stubbe J., Nocera D. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 13654-13655. (c) Gabrielsson A., Hartl F., Zhang H., Lindsay Smith J. R., Towrie M., Vlcek A. Jr., Perutz R. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 4253-4266. (d) Belliston-Bittner W., Dunn A. R., Nguyen Y. H. L., Stuehr D. J., Winkler J. R., Gray H. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 15907-15915. (e) Deye J. R., Shiveley A. N., Goins S. M., Rizzo L., Oehlerle S. A., Walters K. A., *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 23-25. (f) Uppadine L. H., Keene F. R., Beer P. D., *Dalton Trans.*, **2001**, 2188-2198. (g) Ashton P. R., Balzani V., Kocian O., Prodi L., Spencer N., Stoddart J. F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11190-11191. (h) MacQueen D. B., Schanze K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6108-6110. (i) Hayashi Y., Kita S., Brunshwig B. S., Fujita E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 11976-11987. (j) Koike K., Okoshi N., Hori H., Takeuchi K., Ishitani O., Tsubaki H., Clark I. P., George M. W. W., Johnson F. P. A., Turner J. J., *J.*

Am. Chem. Soc., **2002**, *124*, 11448-11455. (k) Johnson F. P. A., George M. W. W., Hartl F., Turner J. J. *Organometallics*, **1996**, *15*, 3374-3387. (l) Kutal C., Corbin A. J., Ferraudi G., *Organometallics*, **1987**, *6*, 553-557. (m) Sullivan B. P., Bolinger C. M., Conrad D., Vining W. J., Meyer T. J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1414-1416.

¹⁵ (a) Cuesta L., Hevia E., Morales D., Pérez J., Riera V., Seitz M., Miguel D., *Organometallics*, **2005**, *24*, 1772-1775. (b) Cuesta L., Hevia E., Morales D., Pérez J., Riera V., Rodríguez E., Miguel D., *Chem. Commun.*, **2005**, 116-117.

¹⁶ (a) He H., Morely J. E., Twamley B., Groeneman R. H., Bucar D. K., MacGillivray L. R., Benny P. D., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 10625-10634. (b) Hoffmann P., Steinhoff A., Mattes R., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1987**, *42*, 867. (c) Alves S., Paulo A., Correia J. D. G., Domingos A., Santos I., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4714. (d) Karagiorgou O., Patsis G., Pelecanou M., Raptopoulou C. P., Terzis A., Siatra-Papastaikoudi T., Alberto R., Pirmettis I., Papadopoulos M., *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 4118-4120. (e) He H., Lipowska M., Xu X., Taylor A. T., Marzilli L. G., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3385-3394. (f) Christoforou A. M., Marzilli P.A., Fronczek F. R., Marzilli L. G., *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 11173. (g) Struthers H., Spingler B., Mindt T. L., Schibli R., *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 6173.

¹⁷ Hevia E., Pérez J., Riera V., *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4673-4679.

¹⁸ Álvarez, C. M.; García-Rodríguez, R.; Miguel, D.; *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2984-2996.

¹⁹ « Nomenclatura de Química Inorgánica, recomendaciones de la IUPAC de 2005 », Conelly N. G., Damhus T., Hartshorn R. M., Hutton A. T. Versión española Ciriano M. A. y Polo P. R. Prensas Universitarias de Zaragoza, Impreso en España.

- ²⁰ Gerbino D. C., Hevia E., Morales D., Navarro Clemente M. E., Pérez J., Riera L., Riera V., Miguel D., *Chem. Commun*, **2003**, 328-329.
- ²¹ Hevia E., Pérez J., Riera L., Riera V., del Río I., García-Granda S., Miguel D., *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4510-4521.
- ²² S. P. Schmidt, W. C. Trogler, F. Basolo, *Inorg. Synth.* 1990, 28, 160-165.
- ²³ M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr, *Organometallics*, 1992, 11, 3920-3922.
- ²⁴ Altomare A., Cascarano G., Giacovazzo C., Gualardi A., *J. Appl. Cryst.*, **1993**, 26, 343-350
- ²⁵ Sheldrick G.M., *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112-122.