



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

PREPARACIÓN DE PRECURSORES DE BOROXCARBENOS DE RENIO

Jairo Salas García

Tutor: Dr. Jose Miguel Martín Álvarez

ÍNDICE

1. RESUMEN/ABSTRACT.....	5
2. INTRODUCCIÓN.....	7
2.1. CARBENOS Y METALES DE TRANSICIÓN.....	11
2.2. COMPLEJOS IMINOPIRIDÍNICOS.....	12
3. OBJETIVOS.....	14
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	15
4.1. PREPARACIÓN DEL COMPUESTO DE PARTIDA $fac-[ReBr(CO)_3(pyC(H)=O)]$	15
4.2. FORMACIÓN DEL COMPLEJO IMINOPIRIDÍNICO FUNCIONALIZADO CON DOBLE ENLACE TERMINAL $fac-[ReBr(CO)_3(pyC(H)=NCH_2CH=CH_2)]$. CONDENSACIÓN DE SCHIFF ENTRE $fac-[ReBr(CO)_3(pyC(H)=O)]$ Y ALILAMINA....	16
4.3. SUSTITUCIÓN DEL BROMO E INTRODUCCIÓN DEL LIGANDO 2,6 DIMETILFENIL ISOCIANURO.....	18
4.4. HIDROBORACIÓN DEL DOBLE ENLACE TERMINAL CON 9-BBN.....	21
5. MATERIALES Y MÉTODOS.....	24
5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, EQUIPAMIENTO E INSTRUMENTACIÓN.....	24
5.1.1. Condiciones de reacción.....	24
5.1.2. Seguimiento de las reacciones.....	24
5.1.2.1. Espectroscopía de infrarrojo.....	24
5.1.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	24
5.1.2.3. Difracción de rayos X.....	25
5.1.3. Aislamiento y purificación de los nuevos complejos.....	25
5.2. REACCIONES.....	26
5.2.1. $ReBr(CO)_5$ (1).....	26
5.2.2. $fac-[ReBr(CO)_3(pyC(H)=O)]$ (2).....	26
5.2.3. $fac-[ReBr(CO)_3(pyC(H)=NCH_2CH=CH_2)]$ (3).....	27
5.2.4. $fac-[ReBr(CO)_3(pyC(OH)-NCH_2CH=CH_2)]$ (4).....	30
5.2.5. $fac-[Re(CNXyl)(CO)_3(pyC(OH)-NCH_2CH=CH_2)]$ (5).....	30
5.2.6. $fac-[Re(CNXyl)(CO)_3(pyC(H)=NCH_2CH=CH_2)]$ (6).....	31
5.3. ENSAYOS.....	32
5.3.1. $CH_2=CH(CH_2)_7CH_3 + 9-BBN$ (a).....	32

5.3.2. 9-BBN a reflujo (b).....	33
5.3.3. 9-BBN + <i>fac</i> -[ReBr(CO) ₃ (pyC(H)=NCH ₂ CH=CH ₂)] (c).....	33
5.3.4. 9-BBN+ <i>fac</i> -[Re(CNXyl)(CO) ₃ (pyC(H)=NCH ₂ CH=CH ₂)] (d).....	34
6. CONCLUSIONES.....	35
7. BIBLIOGRAFÍA.....	37
8. LISTADO DE TABLAS Y FIGURAS.....	40
8.1. TABLA 1: Datos cristalinos y de refinamiento de la estructura (3).....	40
8.2. TABLA 2: Distancias de enlace seleccionadas de la estructura (3).....	41
8.3. TABLA 3: Datos cristalinos y de refinamiento de la estructura (4).....	42
8.4. TABLA 4: Distancias de enlace seleccionadas de la estructura (4).....	43
8.5. TABLA 5: Datos cristalinos y de refinamiento de la estructura (5).....	44
8.6. TABLA 6: Distancias de enlace seleccionadas de la estructura (5).....	45

ABREVIATURAS

- 9-BBN: 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane
- pyca: 2-piridín-carboxaldehído
- THF: Tetrahidrofurano
- IR: Infrarrojo
- HOMO: *Highest Occupied Molecular Orbital*
- LUMO: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*
- Re-pyca: *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=O)]
- DCM: Diclorometano
- CNXyl: 2,6 Dimetilfenil Isocianuro
- RMN: Resonancia Magnética Nuclear
- δ : Desplazamiento químico
- ppm: Partes por millón

1. RESUMEN

El trabajo realizado en el Grupo de Investigación Reconocida de Moléculas Inorgánicas y Organometálicas con Metales de Transición (GIR MIOMeT) durante el presente Trabajo Fin de Grado ha perseguido el objetivo de preparar precursores para la síntesis de boroxicarbenos de renio.

En primer lugar se obtuvieron los complejos de partida necesarios para producir los precursores y a continuación, se realizó la síntesis del compuesto *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=O)]. Una vez obtenido este compuesto, se continuó con la síntesis de *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)].

En el transcurso de la producción de los precursores, se encontró de manera fortuita el complejo hemiaminal *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(OH)-NCH₂CH=CH₂)], el cual es un compuesto intermedio de uno de los complejos deseados (la imina). Este descubrimiento condujo a una minuciosa investigación del mismo, pudiendo conseguir entre otros datos, la estructura de Rayos X. Además, también se consiguió caracterizar el complejo *fac*-[Re(CNXyl)(CO)₃(pyC(OH)-NCH₂CH=CH₂)].

Debido al relativo éxito con el que se estaban consiguiendo estos compuestos, se decidió continuar la investigación en la hidrobtoración del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] con 9-BBN, lo cual estaba fuera de las pretensiones iniciales del trabajo.

1. ABSTRACT

The main objective of the study carried out at the GIR MIOMet has been the preparation of the precursors for rhenium boroxycarbene synthesis.

First, we generated the starting compounds for the synthesis of fac-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=O)], which serves as the substrate for fac-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] synthesis by Schiff's condensation with the corresponding allylamine.

While we were synthesizing this last compound, we realized that we also had the hemiaminal complex fac-[ReBr(CO)₃(pyC(OH)-NCH₂CH=CH₂)], which is the intermediate compound of the desired iminopyridine complex. This incidental finding triggered a thorough research of that compound, leading to its structural characterization by X-ray diffraction. In addition, we also characterized the fac-[Re(CNXyl)(CO)₃(pyC(OH)-NCH₂CH=CH₂)] complex.

Finally, we started the investigation on the hydroboration of the fac-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] complex with 9-BBN, which was out of the initial claims. Unfortunately, despite the numerous attempts with different ways and reaction conditions, we did not complete this last step. However, we think that the pathway was the correct one and that the desired results would come soon.

2. INTRODUCCIÓN

Este trabajo se encuadra en la química organometálica de complejos de Renio (I). Estos complejos se preparan a partir de $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ya que la sustitución de los ligandos carbonílicos permite obtener diversidad de complejos deseados.

Una de las ventajas más importantes de tener ligandos carbonílicos es la facilidad de seguimiento de sus reacciones por espectroscopía de infrarrojo. Esto es debido a que dan lugar a absorciones muy intensas y sensibles a las modificaciones en el entorno metálico. Además, estas bandas de tensión aparecen en torno a 2000 cm^{-1} , región en la que una gran parte de las moléculas orgánicas no absorben.^{1,2}

Las unidades *fac*-tricarbonilo confieren robustez al complejo. Además, al disponer de un halógeno adicional, permite extraerlo de manera que se obtiene una posición de coordinación adicional que puede ser utilizada para conseguir un complejo catiónico buscado.

Otra característica adicional de nuestro complejo de estudio es la presencia de ligandos quelato nitrógeno-oxígeno dador. Uno de los complejos buscados fue la coordinación del renio a una molécula de pyca (2-piridín-carboxaldehído). Este complejo es característico por la electrofilia del carbono aldehídico del ligando pyca, la cual es incrementada por la coordinación al metal.

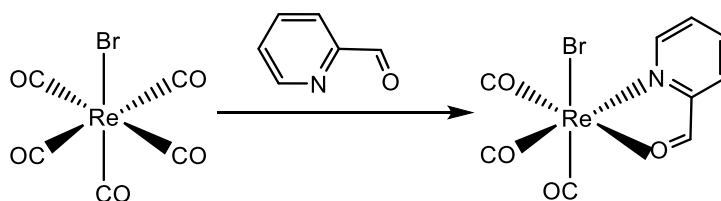


Ilustración 1: Coordinación del renio a una molécula de pyca.

En el GIR MIOMeT se están llevando a cabo estudios de bioconjugación con complejos metálicos. Se conoce como bioconjugación al proceso consistente en anclar un fragmento metálico, normalmente un metal rodeado de varios ligandos, a una molécula biológica. El objetivo práctico es incorporar a las moléculas biológicas fragmentos metálicos que por sus propiedades puedan utilizarse para caracterizar, detectar o identificar las moléculas biológicas, sus funciones o sus posibles transformaciones.

El número de aplicaciones de estas biomoléculas puede ser ilimitado, por ejemplo, en el campo de la biomedicina. Además de este tipo de campo, el estudio derivado de la incorporación de los metales en las moléculas biológicas puede extenderse a otros campos de investigación química.

Partiendo de trabajos previos en síntesis de complejos organometálicos, el grupo ha abordado recientemente la funcionalización de péptidos y proteínas, introduciendo fragmentos metal-ligandos derivados de complejos carbonílicos donde el metal se encuentra en estados de oxidación bajos (I, II). La reacción del enlace aldehídico C(H)=O del pyc complejo frente a aminas primarias da lugar a la condensación de Schiff, lo que permite sintetizar complejos iminopiridínicos. Esta reacción tiene alta relevancia en la interacción de aldehídos con proteínas a través de las aminas primarias presentes en las cadenas de la proteína³. La explotación de la citotoxicidad que exhiben varios aldehídos como agentes antitumorales depende, entre otros aspectos, de la incorporación del aldehído al adecuado punto de unión de la membrana celular⁴.

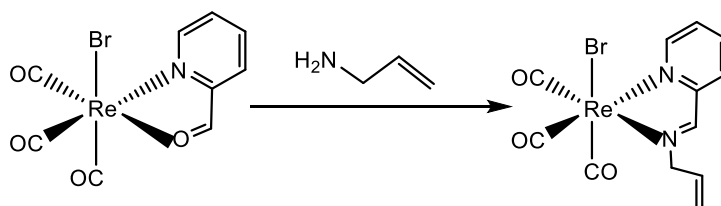


Ilustración 2: Condensación de Schiff para la síntesis de complejos iminopiridínicos.

Cuando la cadena lateral de la amina primaria contiene un grupo de carácter nucleofílico, podría darse el caso de un ataque intramolecular al carbono imínico, o bien una coordinación intramolecular o intermolecular al centro metálico.

El conocimiento de este tipo de complejos es especialmente importante en el campo de la Química Organometálica, donde la comprensión y el control de la organización molecular en estado sólido ha recibido una creciente atención al ser la responsable de numerosas propiedades en los materiales, como por ejemplo, el magnetismo, la conductividad o propiedades de óptica no lineal.⁵

En estos trabajos previos, el laboratorio de este grupo ha logrado preparar iminas con complejos de renio y manganeso, los cuales se pueden aprovechar para realizar procesos de bioconjugación a proteínas, ya que las proteínas poseen grupos amina que pueden reaccionar con nuestros complejos.

Gracias a la activación que producen los metales de transición en enlaces C=O se pueden producir multitud de reacciones orgánicas para dar lugar a la formación de enlaces C-C. Además, los hidrógenos en α de las cetonas tienen un carácter ácido, por lo que su coordinación a través del oxígeno al centro metálico podría dar lugar a una activación de dichos hidrógenos. Este hecho produce que numerosos compuestos carbonílicos, al coordinarse al metal, puedan producir la adición nucleofílica al doble enlace aldehídico C(H)=O del ligando pyca, dando lugar a un aldol (reacción aldólica).

Desde el descubrimiento de la reacción aldólica en 1872 por Wurtz y Borodin⁶, ésta se ha revelado como una herramienta muy eficaz en la formación de enlaces C-C. En los últimos años la reacción aldólica ha recobrado un renovado interés con el desarrollo de nuevas metodologías que han permitido realizar una mayor variedad de estas reacciones, en muchos casos con la obtención de productos enantioméricamente puros gracias al gran y rápido desarrollo de nuevos catalizadores asimétricos cada vez más eficaces.⁷ Por otra parte, la naturaleza utiliza rutinariamente la reacción aldólica catalizada por aldolasas para llevar a cabo la síntesis de monosacáridos.⁸

Como se ha indicado con anterioridad, los hidrógenos en α de las cetonas tienen un carácter ácido, lo que produce una activación de estos hidrógenos gracias a su coordinación a través del oxígeno. Si a esto se le suma la reactividad del carbono carbonílico del ligando pyca, será utilizado para llevar a cabo la adición de una molécula de cetona al doble enlace aldehídico.

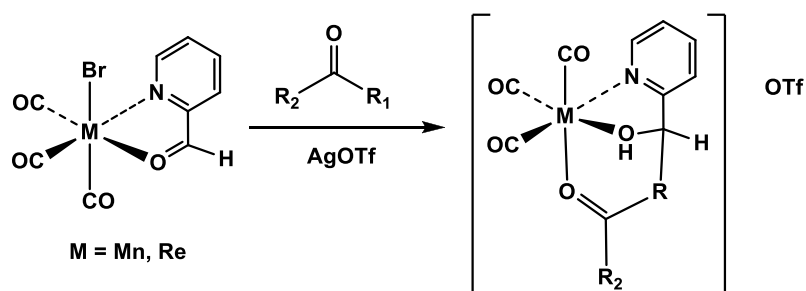


Ilustración 3: Metodología de las reacciones realizadas en nuestro grupo de investigación La síntesis del ligando β -hidroxicetona conlleva la formación de un enlace OH y un nuevo enlace C-C.

El incremento de acidez del hidrógeno, respecto a otros grupos hidroxilo, producido por la coordinación del ligando pyca-acetona por el grupo hidroxilo se ha usado para la formación de dímeros por desprotonación en medio básico.

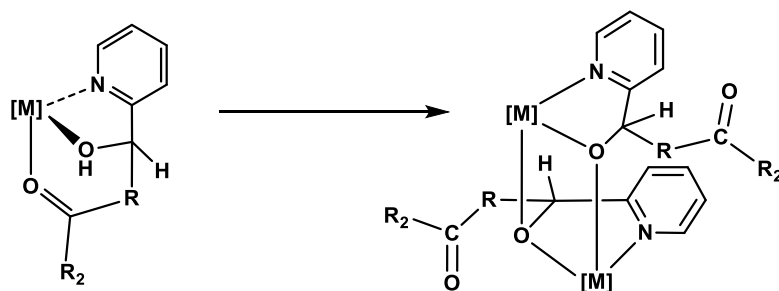


Ilustración 4: Formación del dímero por desprotonación del grupo hidroxilo en medio básico.

Como los centros metálicos de los complejos de Mn(I) y Re(I) tienen gran densidad electrónica y el grupo alcóxido es un buen dador, se produce la coordinación de una segunda unidad metálica, reemplazando al oxígeno cetónico.⁹

Por otro lado, la reacción de un ácido de Lewis con el dímero produce la rotura del dímero y la formación de un enlace entre el oxígeno y el ácido de Lewis utilizado. Un caso especial dentro de estas reacciones es en el que se utiliza como ácido de Lewis un trialquilborano,¹⁰ ya que el boro no sólo se coordina al grupo alcoxo, sino que transforma un ligando carbonilo en carbeno.^{11,12} Estos carbenos sintetizados son de tipo Fischer, se explicarán en el punto “2.1. CARBENOS Y METALES DE TRANSICIÓN”.

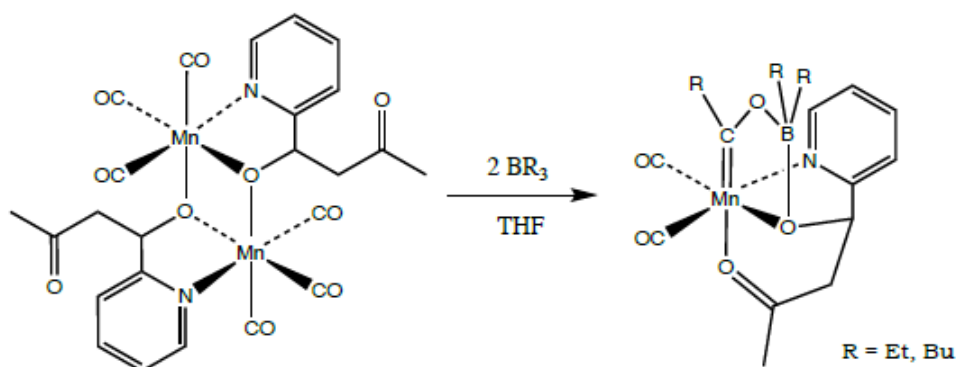


Ilustración 5: Modificación de “Reactividad con ácidos de Lewis de complejos de renio y manganeso con ligandos bidentados N,O-dadores”

El caso observado anteriormente en la “ilustración 4” no es análogo en otros metales de transición, como es el caso del renio, de modo que se han buscado procedimientos alternativos para la formación de carbenos.

En el grupo de Bercaw se han preparado carbenos parecidos a partir de derivados con 9-BBN. Una de las vías de investigación de J. E. Bercaw es el trabajo con complejos catiónicos de renio, los cuales pueden contener 1, 2 o 3 ligandos de fosfinoborano. En su

investigación muestra como uno de los carbonilos de este complejo reacciona con un hidruro nucleófilo y neutraliza el compuesto. Cuanto más cortas sean las longitudes de cadena, más se favorecen el acoplamiento, mientras que las cadenas más largas con boranos en sus extremos son ineficaces para la formación de los carbenos.¹³

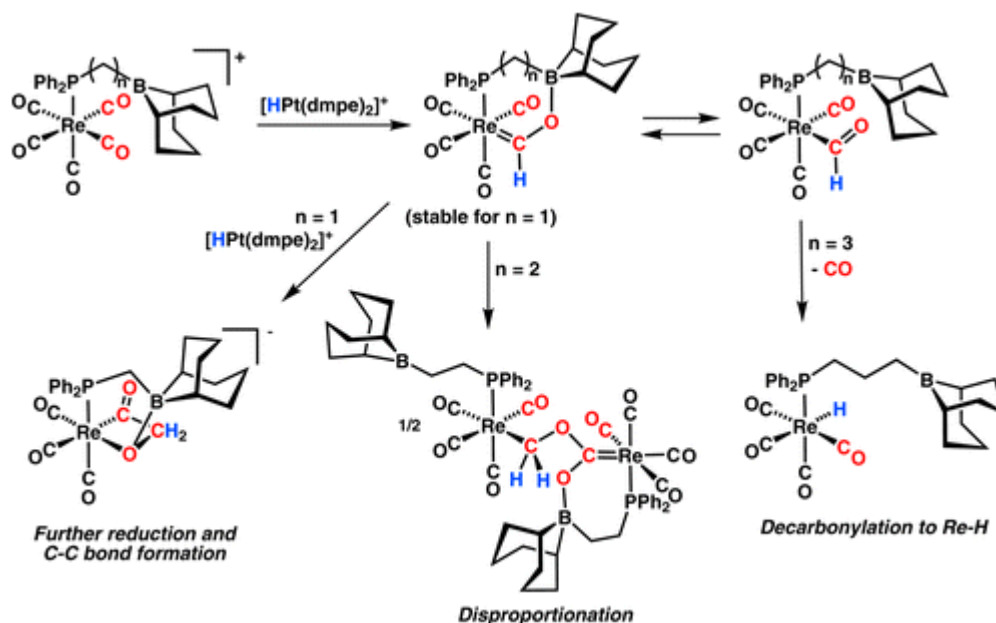


Ilustración 6: (Modificación de Homogeneous CO Hydrogenation: Ligand Effects on the Lewis Acid-Assisted Reductive Coupling of Carbon Monoxide). Dependiendo de la longitud de cadena la reactividad es diferente, siendo posible la síntesis de carbenos cuanto más cortas sean las mismas.

Por esta razón se ha intentado seguir su proceso y metodología, de modo que uno de los objetivos que tiene el GIR MIOMeT es preparar ese complejo de renio con la imina derivada de la alilamina. De esta forma se podría conseguir introducir la molécula de 9-BBN en el doble enlace de la alilamina, y con el ataque de un hidruro al boro, formar el boroxicarbeno de renio.

También se puede tener en cuenta la finalidad primordial de la síntesis de carbenos, cuya sinergia carbeno-metal de transición ha sido estudiada con el fin de obtener catalizadores específicos para cada tipo de transformación¹⁴.

2.1. CARBENOS Y METALES DE TRANSICIÓN.

Los carbenos son compuestos neutros divalentes donde el átomo de carbono posee seis electrones en su capa de valencia. Dichos compuestos tienen la capacidad de estabilizarse mediante la formación de complejos de metales de transición.

El metal posee orbitales ocupados y vacantes con una simetría que permite interactuar con los orbitales frontera de los carbenos. Generalmente, se dividen en dos grupos, de tipo Fischer o de tipo Schrock.¹⁵ Los carbenos de tipo Fischer¹⁶, en el que el carbeno está estabilizado por un heteroátomo, tienen carácter electrófilo en el átomo de carbono, mientras que los carbenos de tipo Schrock¹⁷ son nucleófilos.

Los boroxicarbenos presentan una doble donación electrónica ligando-metal y han sido los más estudiados en este grupo de investigación ya que son un caso particular de los carbenos de Fischer.

La naturaleza carbénica de los ligandos unidos a Mn que se sintetizaron en el grupo viene apoyada por el cambio de bandas de IR en la zona de carbonilos, pasando de observar un fragmento *fac*-tricarbonílico a un fragmento *cis*-dicarbonílico.

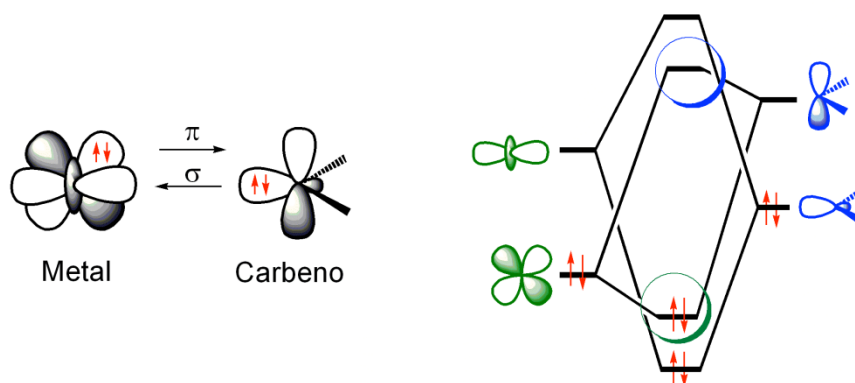


Ilustración 7 (Modificación de *Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza*¹⁴). A la izquierda orbitales relacionados en la interacción metal-carbeno y a la derecha su diagrama de orbitales moleculares.

En el caso de los carbenos de tipo Fischer (Ilustración 1), el orbital ocupado de máxima energía (HOMO, del inglés, *highest occupied molecular orbital*) se encontraría más centrado en el metal, y con ello el orbital desocupado de más baja energía (LUMO, del inglés, *lowest unoccupied molecular orbital*) se localizaría en el carbono, lo que explicaría el carácter electrófilo de este tipo de especies¹⁴.

2.2. COMPLEJOS IMINOPIRIDÍNICOS

Previamente en nuestro laboratorio se han estudiado complejos con ligandos quelato nitrógeno dadores mixtos, es decir, ligandos en los que los átomos de nitrógeno que se unen al metal pertenecen a grupos dadores distintos.¹⁵ Estos ligandos aportan una reactividad distinta en cada posición de coordinación, afectando a la reactividad del renio,

de forma que proporciona propiedades ópticas a los complejos resultantes debido a su asimetría.

La coordinación del ligando pyca al Mn o al Re produce la activación del grupo carbonilo y facilita su reacción con una amina para dar una imina por condensación de Schiff. El grupo amina puede ser un grupo lateral en una proteína, lo que permitiría la unión del fragmento metálico a la molécula biológica. También se puede utilizar en esta reacción el grupo amina de cualquier compuesto comercial, con lo que gracias al gran número de aminas comerciales, se pueden preparar diferentes ligandos con diferentes sustituyentes y por lo tanto, diferentes propiedades. De este modo, se puede observar la utilización de pyca complejos para llevar a cabo síntesis de complejos iminopiridínicos en la esfera de coordinación del metal, lo que supone una notable ventaja en condiciones y tiempos de síntesis.⁴ Es el caso, por ejemplo, en el que el complejo pyca derivado del fragmento *fac*-tricarbonilo de renio reacciona a temperatura ambiente con anilina para dar lugar al correspondiente complejo iminopiridina en metanol, mientras que la síntesis de dicho ligando por condensación de pyca y anilina requiere 12 horas a la temperatura de reflujo del tolueno.⁵

Una de las razones principales por las que este grupo de investigación ha realizado estudios sobre las propiedades de estas iminopiridinas, es la capacidad de ser buenos ligandos quelato, de manera que proporcionan complejos estables y propiedades muy interesantes como luminiscencia y magnetismo. Además, sirven para realizar estudios ópticos, eléctricos y magnéticos que puedan tener aplicación en nuevas tecnologías.

En el presente trabajo se han preparado complejos de renio con iminopiridinas que sean susceptibles de sufrir una hidrobtoración para finalmente formar un boroxicarbeno. Para ello se han preparado tanto complejos neutros como catiónicos por si la reactividad del complejo neutro no es lo suficientemente alta como para formar el boroxicarbeno.

3. OBJETIVO

El presente Trabajo Fin de Grado, el cual se ha realizado en el GIR MIOMeT y por tanto ha seguido una de sus líneas de investigación, ha consistido principalmente en la preparación, reactividad, estudio y seguimiento de complejos de renio, cuyo fin último ha sido conseguir preparar los precursores para poder sintetizar boroxicarbenos de renio.

Los objetivos planteados fueron los siguientes:

- *Optimización de la síntesis y purificación del complejo de renio con el ligando pyca.* Este complejo se utilizará como compuesto de partida para llevar a cabo la obtención de los demás complejos de renio del trabajo.
- *Síntesis del complejo de renio con la iminopiridina derivada de la alilamina.* Una vez se dispone de la molécula de pyca coordinada al complejo de renio, comienza la síntesis de los distintos complejos de renio derivados de la alilamina. Este complejo será el producto de partida de futuros trabajos para someterlo a reacciones de hidroborcación.
- *Síntesis de complejos catiónicos de renio.* Por reacción tanto del complejo de renio-pyca como del complejo iminopiridínico con la molécula de 2,6 dimetilfenil isocianuro se tratará de conseguir los correspondientes complejos catiónicos. La obtención de estos complejos será una alternativa para las futuras síntesis de boroxicarbenos de renio, ya que el carbonilo que formará el boroxicarbena, tendrá deficiencia de carga y por tanto sería más probable la reacción con el borano.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

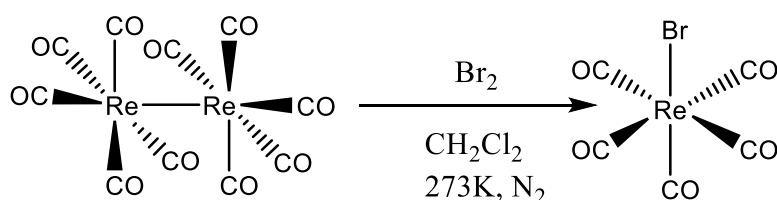
4.1. PREPARACIÓN DEL COMPUESTO DE PARTIDA *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=O)]

El compuesto de partida es el complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=O)] (a partir de ahora denominado Re-pyca), el cual se consigue a partir de una serie de reacciones que se van a seguir mediante espectroscopía de infrarrojo y/o mediante resonancia magnética nuclear. La síntesis de una cantidad importante de este complejo con una pureza aceptable va a ser una de las partes más importantes de este Trabajo Fin de Grado.

Debido a la alta reactividad de los complejos de renio con el agua, todas las reacciones se llevaron a cabo bajo atmósfera de N₂, de modo que así se consigue evitar cualquier interferencia del agua en la síntesis de los compuestos de interés. Además, en la medida de lo posible, se han empleado disolventes secos, empleando zeolitas para tal fin.

El compuesto de partida fue Re₂(CO)₁₀ comercial. La reacción que se quiso llevar a cabo consistió en la obtención de dos moléculas de ReBr(CO)₅ mediante una oxidación con bromo.

Se produce una reacción exotérmica, por lo que fue de vital importancia realizar la adición del reactivo gota a gota y además, sumergiendo el matraz de la disolución en un baño a 0°C.

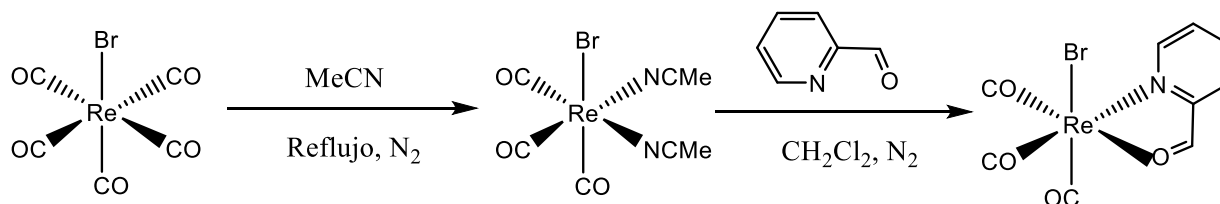


Reacción 1: Por cada molécula de Re₂(CO)₁₀ se obtienen dos moléculas de ReBr(CO)₅

Para llevar a cabo la “reacción 1” se utiliza un pequeño exceso de Br₂, de este modo se asegura que la reacción se produce por completo y no queda nada de Re₂(CO)₁₀ sin reaccionar. El Br₂ que se ha utilizado en exceso es eliminado mediante vacío cuando se seca el crudo obtenido.

El segundo paso de la síntesis para la obtención del compuesto de partida es la reacción del ReBr(CO)₅ con acetonitrilo (disolvente que lo contiene) y a continuación la introducción de 2-piridín carboxaldehído (pyca). Este último se coordinará al centro

metálico como ligando quelato observándose un cambio de color de blanco a rojo intenso.



Reacción 2 y 3: Pese a que en esta imagen se presente la síntesis como una cadena de reacciones, en realidad el compuesto se seca y se cambia de disolvente (como se explica en el punto 4.2 del presente informe)

El compuesto final obtenido en la reacción 3 tiene una pureza del 75%. Pese a la utilización de disolventes secos, realizar la reacción con zeolitas en su interior y tener una atmósfera de nitrógeno, no se ha conseguido una pureza mayor.

En varias ocasiones se intentó realizar una cromatografía en columna para separar las impurezas, pero los compuestos minoritarios tienen una polaridad muy semejante a la polaridad de nuestro compuesto de partida, por lo que se llegó a conseguir un compuesto de un 85% de pureza como máximo.

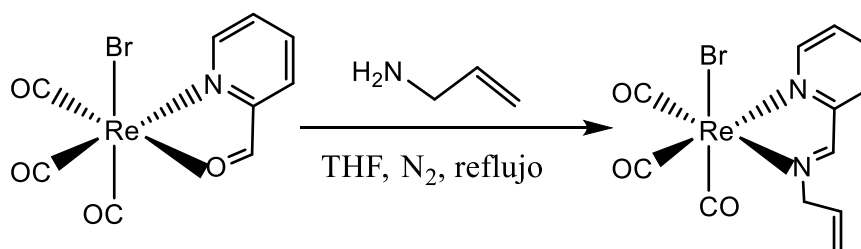
Otra opción de purificación fue la recristalización en diferentes mezclas de disolventes (diclorometano-hexano; THF-hexano; acetona-hexano; éter-hexano; dioxano-hexano; metanol-hexano...) y a diferentes temperaturas (temperatura ambiente $25^\circ C$, en el frigorífico a $4-8^\circ C$ y en el congelador a $-16^\circ C$) lo que aumento el porcentaje de pureza a casi un 95%.

4.2. FORMACIÓN DEL COMPLEJO IMINOPIRIDÍNICO FUNCIONALIZADO CON DOBLE ENLACE TERMINAL $fac-[ReBr(CO)_3(pyC(H)=NCH_2CH=CH_2)]$. CONDENSACIÓN DE SCHIFF ENTRE $fac-[ReBr(CO)_3(pyC(H)=O)]$ Y ALILAMINA

Una vez obtenido el compuesto de partida Re-pyca se procede a la incorporación de la alilamina. Este proceso será, en principio, el principal motivo de la realización de este Trabajo Fin de Grado.

Añadiendo una cantidad estequiométrica de alilamina al Re-pyca en las condiciones descritas en el apartado 4.2.3, el grupo amino reaccionará con el complejo. Esto es debido a que la coordinación del ligando pyca al centro metálico produce la

activación de la función aldehído, que reacciona más fácilmente con el grupo amino terminal de la alilamina.



Reacción 4: Pese al cambio de color (de marrón oscuro a amarillo) tras añadir la alilamina, la reacción tarda una hora en producirse por completo y tener un color rojizo

La “reacción 4” debería conducir al complejo iminopiridínico ahí descrito sin embargo, además de la obtención mayoritaria deseada, se obtiene otro compuesto mucho menos abundante, el complejo hemiaminal.

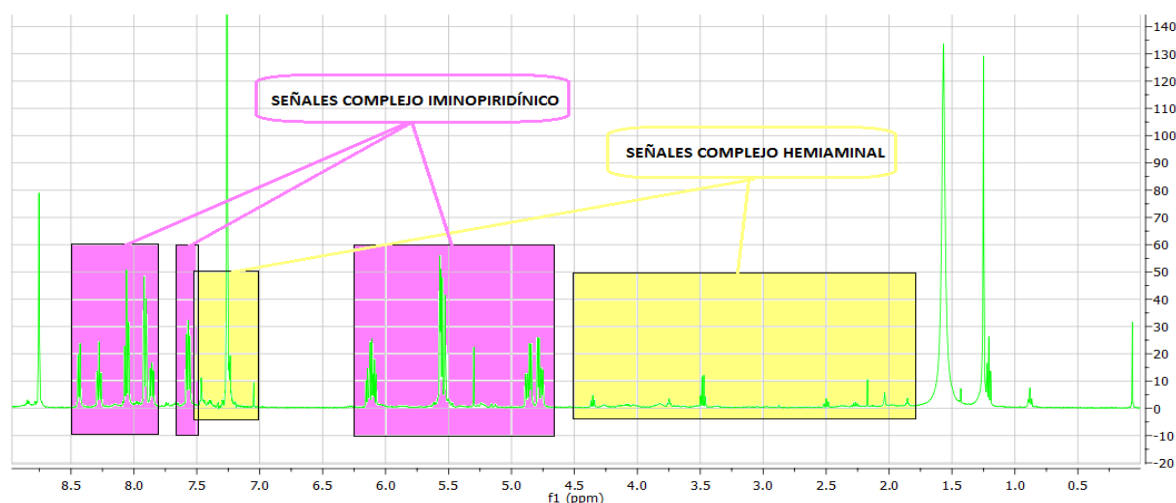
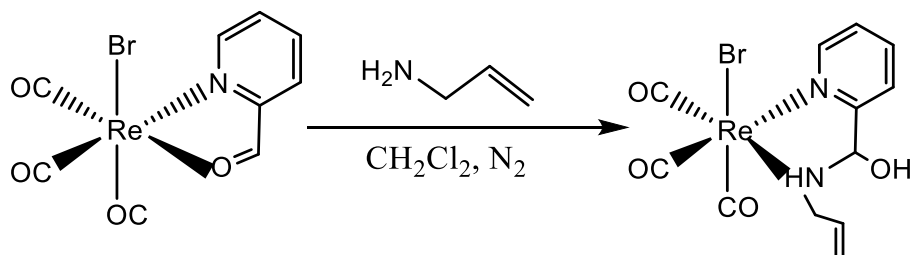


Ilustración 8: Se visualizan 1 espectro de RMN del compuesto iminopiridínico final que se realizó en el laboratorio. En ella se observa que pese a la obtención mayoritaria del compuesto iminopiridínico, también se obtiene una pequeña cantidad de hemiaminal.

La obtención de este compuesto abre una nueva vía de investigación, cuyo principal cometido es la obtención del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(OH)-NCH₂CH=CH₂)] de forma mayoritaria y conseguir su caracterización.

Esta optimización consistió en realizar el mismo proceso que la “reacción 4”, pero en este caso sin utilizar disolventes tratados con zeolitas, ni zeolitas en la reacción, y disminuyendo la temperatura hasta trabajar a temperatura ambiente.



Reacción 5: Esta reacción se produce de forma instantánea. La reacción cambia de color, de marrón oscuro a amarillo

A pesar de no excluir el agua del medio de reacción el resultado final es una mezcla del complejo con el ligando hemiaminal y del complejo con el ligando iminopiridina. A partir de la mezcla de esos productos se consigue cristalizar cada uno de ellos en DCM-hexano a temperatura ambiente. Por último, se realiza una difracción de Rayos X donde se obtuvieron estas estructuras:

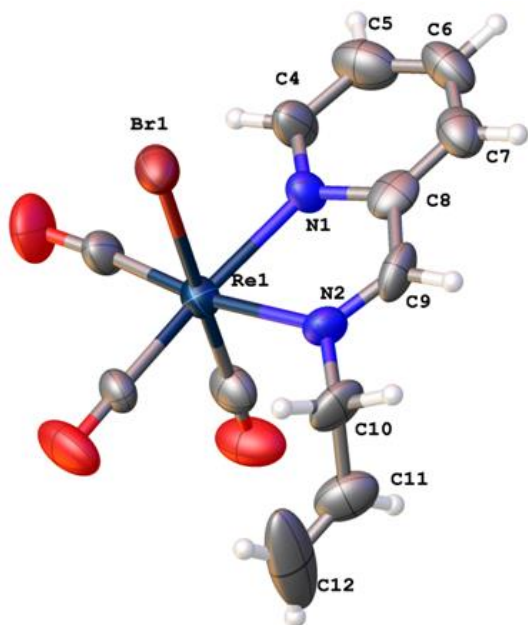


Ilustración 9: Compuesto iminopiridínico cristalizado. Se seguirá investigando la síntesis de este compuesto, pese a la posterior obtención de otro hemiaminal.

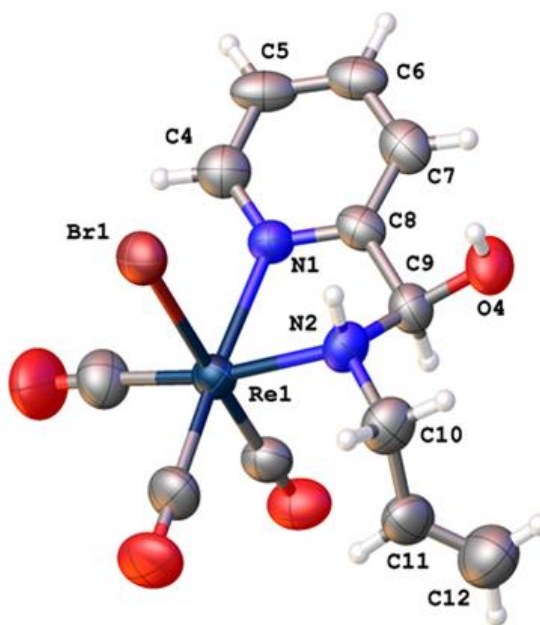


Ilustración 10: Compuesto hemiaminal, intermedio de reacción en la obtención de la iminopiridina.

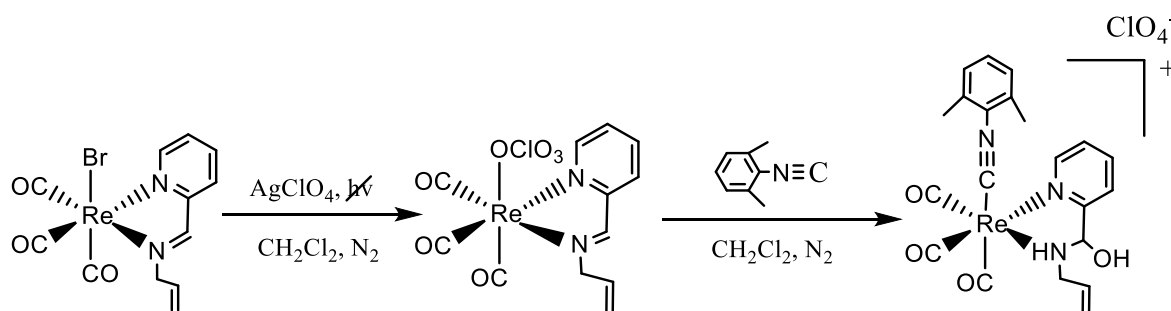
4.3. SUSTITUCIÓN DEL BROMO E INTRODUCCIÓN DEL LIGANDO 2,6 DIMETILFENIL ISOCIANURO

Los complejos de renio reaccionan con sales de plata tales como triflatos o percloratos. En este caso, se hicieron reaccionar dos complejos, ambos nombrados anteriormente, con perclorato de plata, de modo que se obtuvieron distintos derivados en los que el bromo ha sido sustituido por un perclorato coordinado al metal.

En la espectroscopía de infrarrojo este proceso de reacción se detecta debido a que al realizar la sustitución del bromo por el perclorato, el complejo pasa a ser catiónico con lo que se produce una retrodonación menor desde el metal hasta los carbonilos. De este modo se aumentan las frecuencias de tensión de los ligando carbonilo y por consiguiente, su desplazamiento en el espectro.

Se presentan tres casos, las reacciones 6, 7 y 8 que se muestran a continuación. En las tres síntesis se procede de manera semejante, a excepción de la reacción 7, que tiene una etapa posterior, la incorporación de la molécula de alilamina a la estructura. Esta etapa es análoga a la incorporación de la alilamina en el Re-pyca.

En estas reacciones, es de especial interés mencionar, que se debe tener mucho cuidado a la hora de proteger de la luz la primera fase de la síntesis. Dicha precaución es debida a la formación del bromuro de plata, el cual es un compuesto fotosensible.



Reacción 6: Coordinación del CNXyl y obtención del complejo intermedio.

Una vez se obtuvo este catión, el compuesto se puede cristalizar con el mismo método que en el caso anterior, y se consiguió la estructura de Rayos X siguiente:

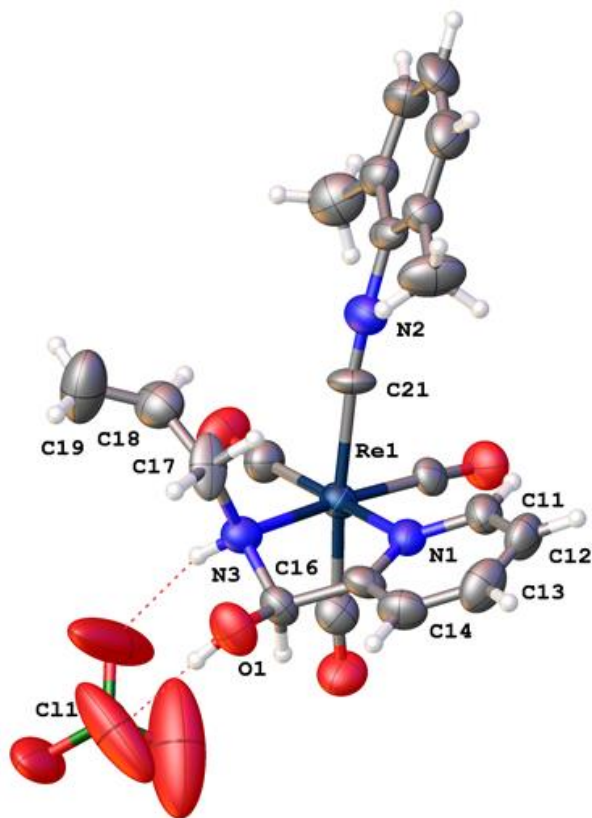
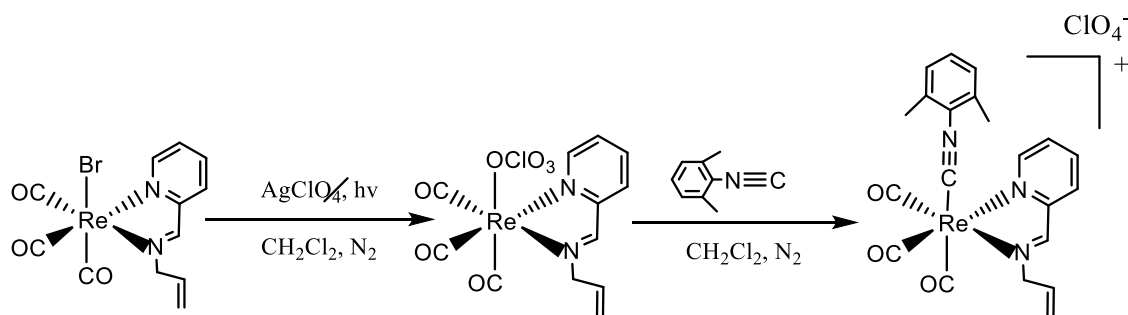


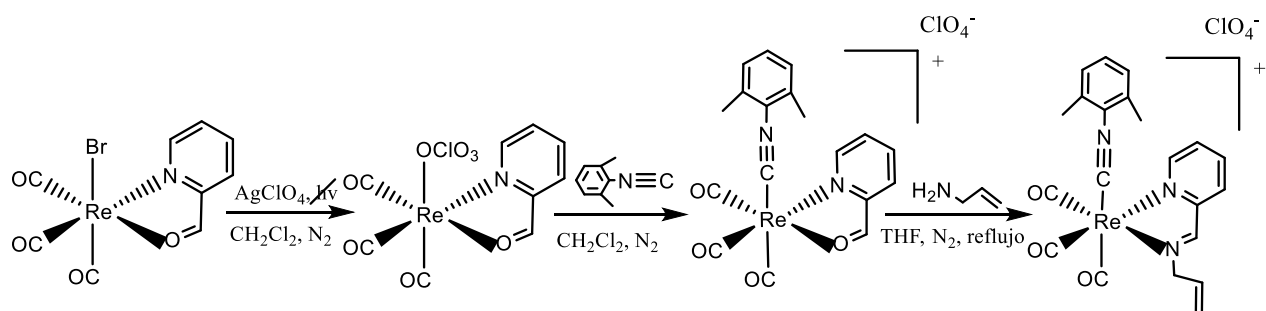
Ilustración 11: Se consigue obtener el intermedio de reacción, cristalizarlo y obtener su estructura de Rayos X.

Como utilizando condiciones normales se obtenía una gran cantidad de intermedio de reacción, se optó por mantener un periodo más largo de tiempo la segunda fase de la reacción, de modo que se obtuviese el compuesto deseado:



Reacción 7: proceso similar al caso anterior, se cambia el tiempo de reacción del segundo paso, elevándolo hasta una hora (en vez de instantáneo como en el caso anterior)

En la "reacción 7" se obtiene un rendimiento del 80% del complejo catiónico con el ligando iminopiridina, pero mezclado con el intermedio hemiaminal discutido anteriormente. Para intentar obtener el complejo final puro se repitió este proceso, pero invirtiendo los pasos, primero se coordina el CNXyl y posteriormente se introduce la alilamina.



Reacción 8: Esta cascada de reacciones es la “suma” de la *reacción 4* y la *reacción 7*

En este caso, no se consiguió obtener un cristal suficientemente grande como para conseguir una estructura por difracción de Rayos X, y tampoco se obtuvo el complejo final puro sino una mezcla con el intermedio hemiaminal.

4.4. HIDROBORACIÓN DEL DOBLE ENLACE TERMINAL CON 9-BBN

Debido al éxito en la consecución de los objetivos que nos habíamos propuesto inicialmente para este trabajo, se decidió iniciar los estudios preliminares de hidrobtoración del enlace terminal de los complejos preparados.

La hidrobtoración del doble enlace es un proceso por el cual un hidruro de boro, en nuestro caso el 9-BBN, reacciona con un alqueno, en nuestro caso el doble enlace de la alilamina.¹⁹

El 9-BBN se puede presentar de dos formas diferentes, como dímero sólido o en disolución.²⁰

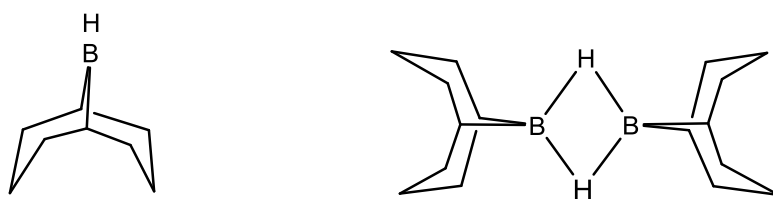


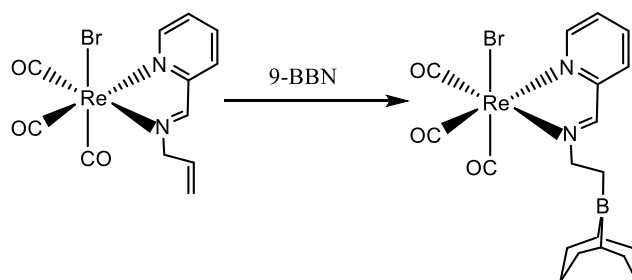
Ilustración 12: A la izquierda el 9-BBN en disolución (en esta investigación en THF) y a la derecha el 9-BBN como dímero sólido.

Se han realizado diferentes ensayos con los dos, sin que se consiguiesen ninguno de los resultados esperados.

Los experimentos que se han llevado a cabo han sido con los complejos iminopiridínicos, el catiónico y el neutro, con la esperanza de conseguir la hidrobtoración. Se han elegido los compuestos iminopiridínicos en vez de los intermedios de reacción

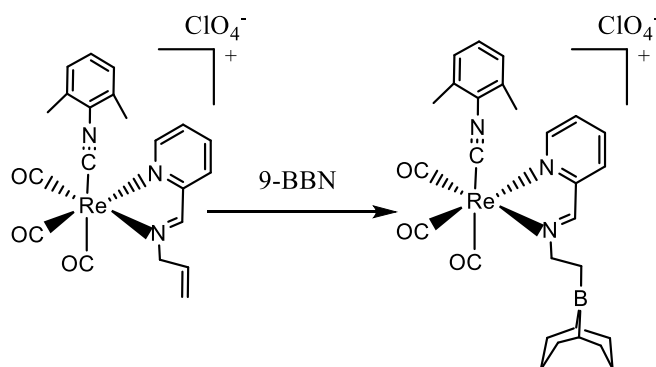
debido a que se supuso que la reacción se produciría con mayor facilidad que si se hace reaccionar con el complejo hemiaminal.

Se comenzó con unas condiciones muy duras de reacción ya que se creía que cuanto más temperatura se diese a la reacción, mejor sería su evolución. En un principio se empezó con el complejo iminopiridínico, una cantidad estequiométrica de 9-BBN (disuelto en THF) y THF como disolvente llevando la reacción a ebullición. Creyendo que este disolvente no alcanzaba la temperatura necesaria, se probó con las mismas condiciones, pero cambiando el disolvente a dioxano, con todo lo que ello conlleva a la hora de conseguir alícuotas y sequedad del compuesto, lo que tampoco dio resultado. Se llegó incluso a poner una reacción en el microondas con el dímero de 9-BBN y THF como disolvente, pero no se consiguió nuestro objetivo.



Reacción 9: Esta es la reacción que se buscaba reproducir.

Fue entonces cuando se probó con el complejo catiónico, una cantidad estequiométrica de 9-BBN (disuelto en THF) y THF como disolvente llevando la reacción a ebullición. Estas condiciones tampoco ayudaron a la evolución de la reacción.



Reacción 10: Intento de introducir el borano en el complejo, condiciones parecidas a las de la "reacción 9"

Como no se consiguió ningún progreso, se realizaron una serie de ensayos con la cadena hidrocarbonada 1-deceno,²¹ con un doble enlace terminal, asemejando lo más

posible el caso de la alilamina. Concluidos estos ensayos, se llegó a la conclusión de que reacciona mejor el 9-BBN dímero que el disuelto en THF.

Paralelamente a estos ensayos, se continuó con la investigación de la reactividad del complejo iminopiridínico con el 9-BBN a altas temperaturas. Se pusieron dos reacciones con un equivalente de 9-BBN a reflujo primero en THF y después en dioxano. Se llegó incluso a poner 2 equivalentes de 9-BBN en dioxano a reflujo, pero en todas ellas el 9-BBN seguía sin reaccionar.

Tras la realización de estas reacciones a altas temperaturas y la imposibilidad de hacer reaccionar el 9-BBN con la iminopiridina, se buscó en la bibliografía casos en los que se disminuía la temperatura hasta llegar a trabajar en condiciones por debajo de 0°C.

5. MATERIALES Y MÉTODOS

5.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL, EQUIPAMIENTO E INSTRUMENTACIÓN

5.1.1. Condiciones de reacción

Las reacciones de síntesis de nuevos complejos organometálicos propuestas, su aislamiento, purificación y caracterización, se llevaron a cabo bajo atmósfera inerte.²² Por lo general, las columnas de separación se hicieron en atmósfera sin controlar ya que no se disponía de instrumental para llevar a cabo esta acción en las condiciones necesarias.

En alguna ocasión se utilizó el microondas Anton Paar Monowave 300 como método para acelerar alguna de las reacciones químicas que se realizaron.

En cuanto a los disolventes empleados, todos fueron destilados y desoxigenados, aunque en ocasiones fue necesario desecarlos.²²

En función del tipo de reacción que se llevase a cabo, se utilizó un tipo de disolvente diferente. Todos los disolventes fueron destilados, pero en ocasiones también fue necesario desecarlos. Este último proceso se llevó a cabo con la utilización de zeolitas en el disolvente. Para la transferencia de disolventes se emplearon jeringas o cánulas.

5.1.2. Seguimiento de las reacciones

5.1.2.1. Espectroscopía de infrarrojo

Al final de cada reacción se realizó un análisis de infrarrojos para comprobar el producto sintetizado. Para ello se empleó el instrumento de medida Perkin-Elmer RX I FT-IR con una resolución de 4 cm^{-1} . Este aparato dispone de una celda con ventanas de CaF_2 para la disolución. El rango que se utilizó estuvo comprendido entre 2200 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} .

5.1.2.2. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Generalmente, esta espectroscopía se utilizó para comprobar y conocer el/los producto/s final/es sintetizado/s.

Se empleó el aparato perteneciente al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid. Se utilizaba el RMN de 400 MHz en boro, carbono e hidrógeno.

Los espectros realizaron a temperatura ambiente, empleando en todos los casos la señal de deuterio para el mantenimiento y homogeneidad del campo magnético. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se expresan en partes por millón (ppm) siendo valores positivos los que indican desplazamientos a frecuencias más altas o campos más bajos. Las constantes de acoplamiento (J) se dan entre paréntesis y se expresan en Hz. Todos los espectros de ^1H RMN fueron referidos a la señal de deuterio del disolvente, utilizándose referencia interna para los espectros de ^{11}B RMN y ^{13}C RMN.

5.1.2.3. Difracción de rayos X

Las estructuras de difracción de rayos X se resolvieron en un difractor Agilent SuperNova equipado con un detector de área Atlas CCD y un goniómetro con geometría kappa de cuatro círculos. Para la obtención de los datos se usaron fuentes micro-foco de Mo y Cu con monocromador de óptica multicapa. La integración, escalado y corrección de absorción de los datos se realizó con el paquete de programas "CrysAlis Pro".²³ La resolución y el refinamiento de las estructuras se llevó a cabo con los programas Olex2 y Shelx.^{24, 25}

Los cristales se obtuvieron por difusión lenta de un disolvente precipitante, generalmente hexano, sobre una disolución concentrada del compuesto.

5.1.3. Aislamiento y purificación de los nuevos complejos

Las dos técnicas utilizadas para el aislamiento y purificación de los nuevos complejos fueron la cristalización y la precipitación por adición de disolventes poco polares (hexano, éter, etc.). Por lo general, se empleó la precipitación debido a su mayor eficacia y al mejor estado de los precipitados. Sin embargo, dado que los compuestos obtenidos no fueron de gran pureza, se recurrió a la recristalización, en el caso de ser posible, o a columnas de separación.

El crecimiento de cristales para la determinación estructural se realizó por recristalización fraccionada en mezclas de disolventes o por difusión lenta, lo que requería un largo tiempo a bajas temperaturas (congelador a -20°C).

El tamaño de las columnas dependía del tipo de compuesto que quisiésemos separar y de las impurezas que lo acompañaban. Se realizaban cromatografías en capa fina para elegir el mejor disolvente (tanto disolvente puro como mezcla de disolventes) y el tamaño de la columna.

5.2. REACCIONES

5.2.1. $\text{ReBr}(\text{CO})_5$ (1)

A una disolución del complejo $[\text{Re}(\text{CO})_{10}]$ (2,000 g, 3,065 mmol) en CH_2Cl_2 seco (40 mL) se le adiciona una disolución de Br_2 (210 μL , 4,01 mmol) en CH_2Cl_2 seco (15 mL) gota a gota hasta que la disolución obtuvo un color amarillo, todo ello en atmósfera de nitrógeno. La reacción debe estar en un baño de hielo. Se finaliza la reacción cuando se observan las bandas características en el Infrarrojo. A continuación se evapora todo el disolvente y se deja una hora a vacío para eliminar los restos de Br_2 que haya en exceso. El rendimiento obtenido en esta reacción fue del 95%, 2.36 gramos.

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2150 mf, 2045 mf, 1988 mf v(CO).

5.2.2. *fac*- $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{pyC}(\text{H})=\text{O})]$ (2)

Se dispone de una disolución del complejo $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ (1,000 g, 2,46 mmol) en acetonitrilo (25 mL) preparada en atmósfera de N_2 . Se calienta a reflujo durante 2 horas. A continuación se evapora hasta sequedad. El crudo se redissuelve en CH_2Cl_2 seco (25 mL) y sobre la disolución formada se añade 2-piridín-carboxaldehído (0,268 g, 2,50 mmol). La reacción es inmediata, donde se aprecia un cambio de color de incoloro a rojo intenso. Se finaliza la reacción cuando se observan las bandas características en el Infrarrojo. Se evapora el disolvente y se lava con hexano seco, secando al vacío al final de proceso. El rendimiento obtenido en esta reacción fue del 95%, 1.07 gramos.

Acetonitrilo IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2035 mf, 1934 mf, 1910 mf v(CO).

Re-Pyca IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2033 mf, 1934 mf, 1911 mf v(CO).

^1H RMN (500 MHz, Acetona- d_6): 10.75 (s, 1H, H_6), 9.24 (d $J = 5.3$ Hz, 1H, H_5), 8.88 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H, H_2), 8.56 (td, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 1H, H_3), 8.13 (dd, $J = 7.7, 5.3$ Hz, 1H, H_4)

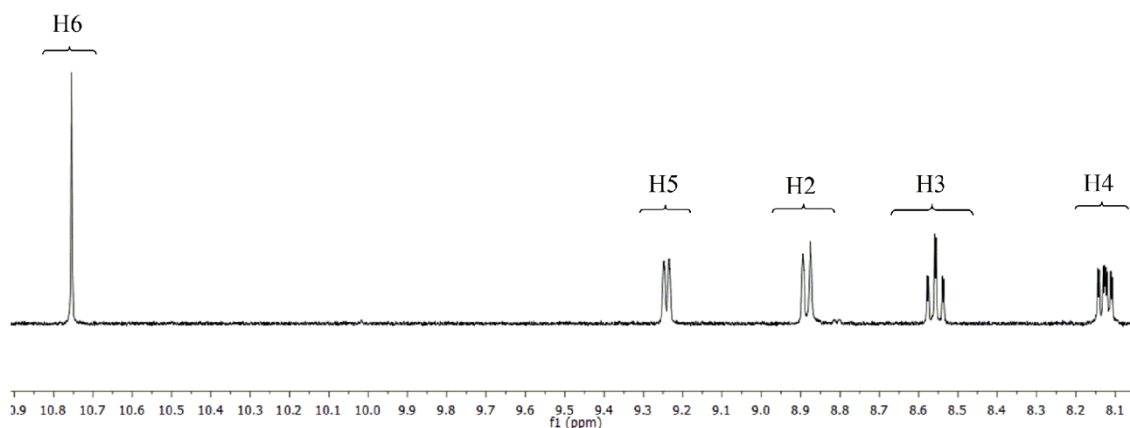
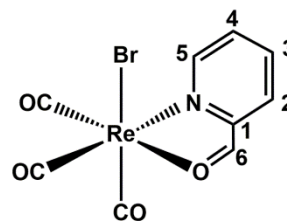


Ilustración 13: Espectro de ^1H RMN (500 MHz, Acetona d_6) del complejo 2

5.2.3. *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (3)

A una disolución del compuesto *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=O)] (0,100 g, 0,218 mmol) en THF seco (15 mL) preparado bajo atmósfera de N₂ se le adiciona la cantidad estequiométrica de alilamina (16,4 μL , 0,218 mmol). Se calienta a reflujo durante 1 hora. Se finaliza la reacción cuando se observan las bandas características en el Infrarrojo. Se evapora el disolvente y el crudo se lava con una mezcla 1:2 éter y hexano. En el espectro de RMN se observa que se obtiene una gran cantidad de (3) pero también una pequeña proporción de (4).

IR (CH₂Cl₂, cm^{-1}): 2026 mf, 1925 mf, 1904 mf v(CO).

^1H RMN (500 MHz, Cloroformo-*d*): 9.06 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H, H₅), 8.75 (s, 1H, H₆), 8.06 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, H₃), 7.91 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H₂), 7.57 (dd, $J = 7.7, 5.4$ Hz, 1H, H₄), 6.12 (m, 1H, H₈), 5.56 (m, 2H, H₉ + H_{9'}), 4.82 (m, 2H, H₇).

^{13}C RMN (101 MHz, Cloroformo-*d*): 165.64 (C₆), 155.19 (C₁), 153.52 (C₅), 139.07 (C₃), 131.43 (C₈), 128.46 (C₄), 128.14 (C₂), 122.92 (C₉), 67.61 (C₇).

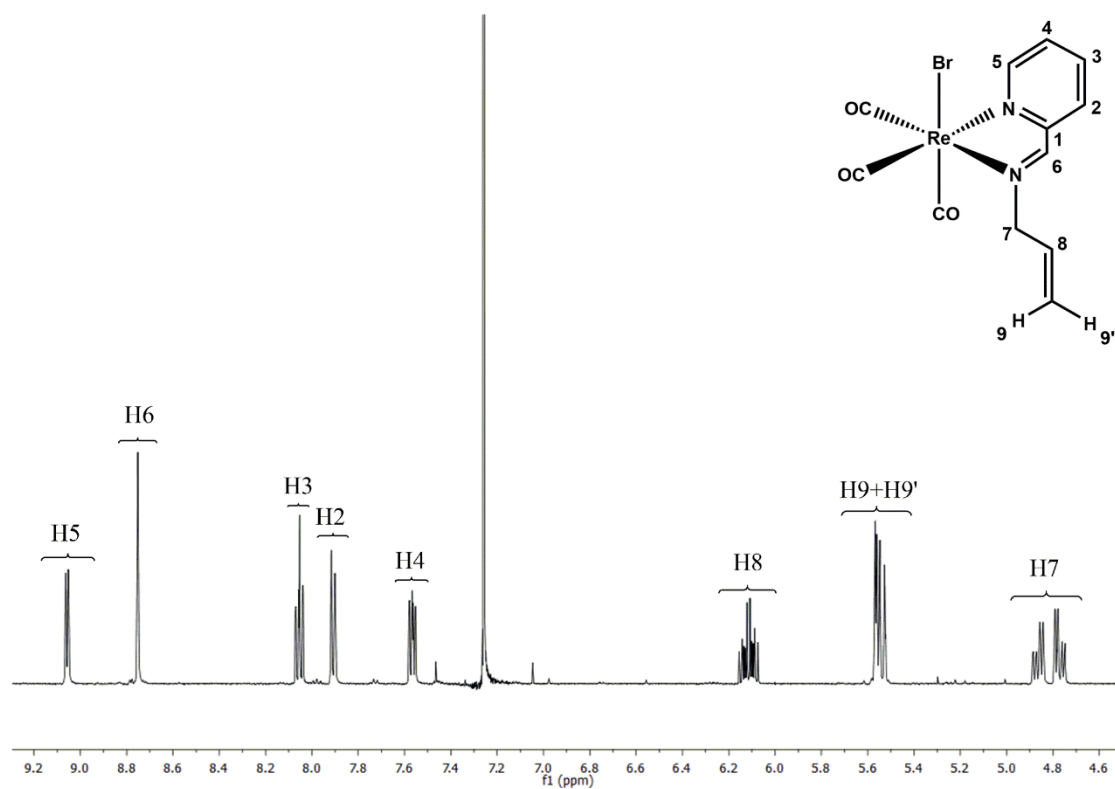


Ilustración 14: Espectro ^1H RMN (500 MHz, Acetona d_6) del complejo 3

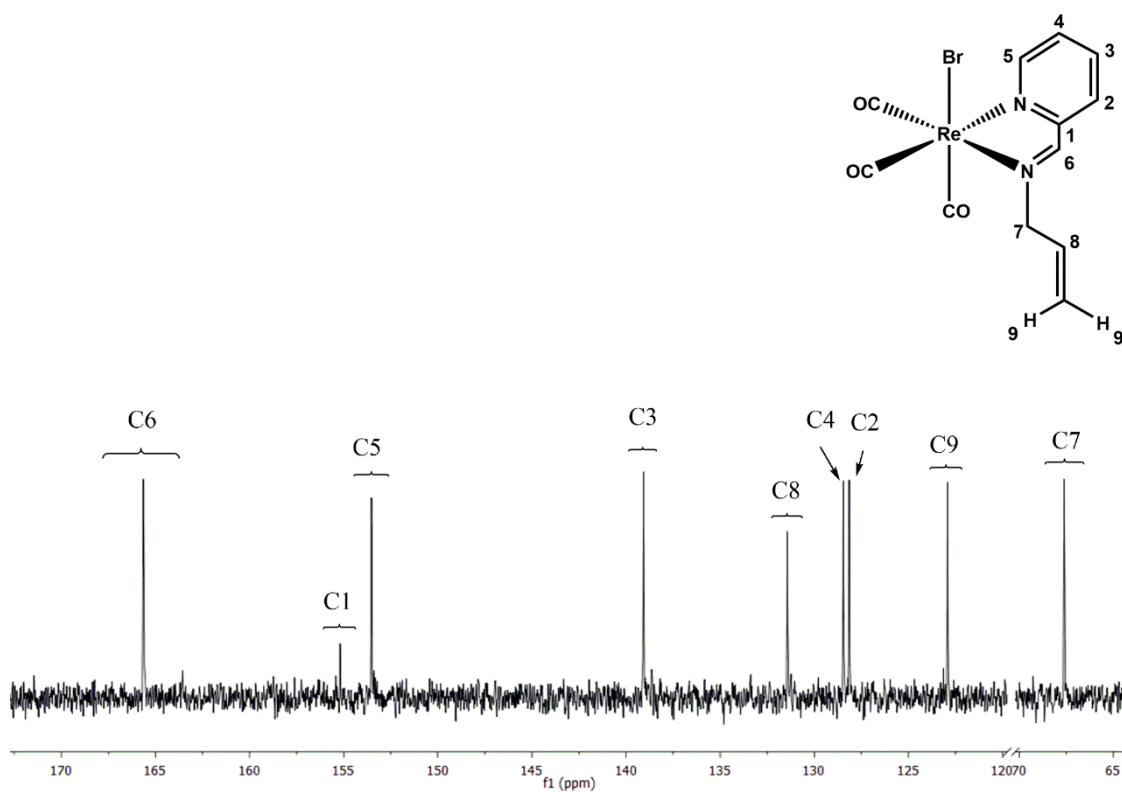


Ilustración 15: Espectro ^{13}C RMN (101 MHz, Acetona d_6) del complejo 3

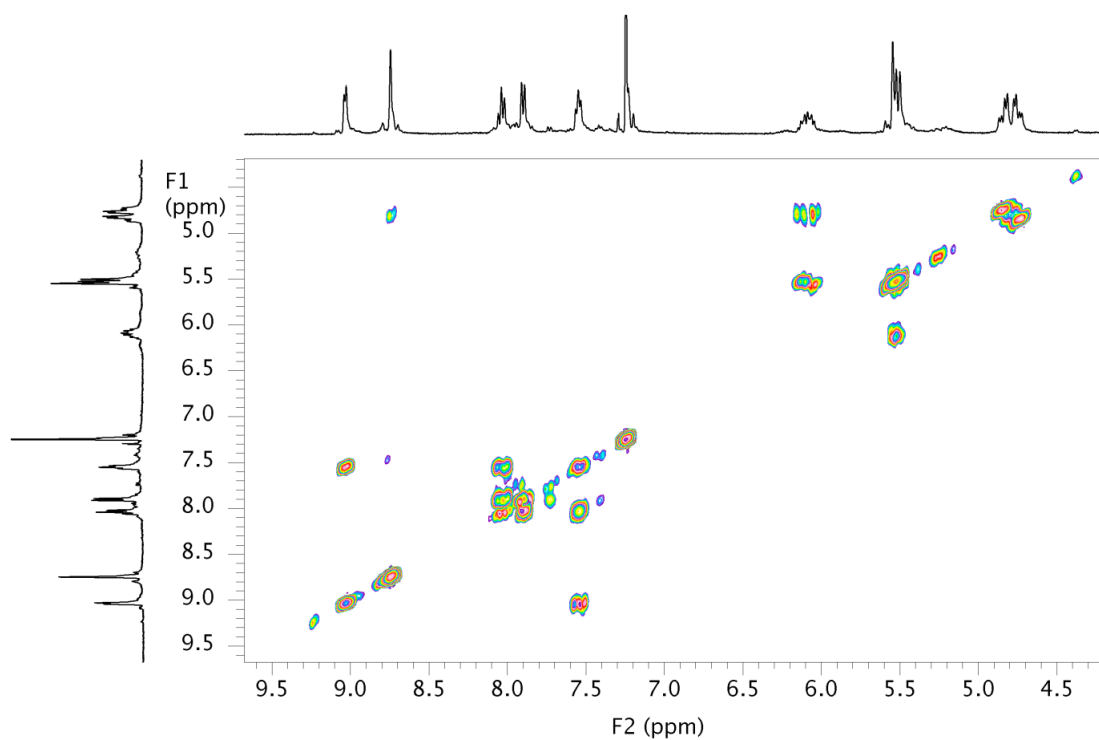


Ilustración 16: Espectro de ^1H - ^1H COSY del complejo 3

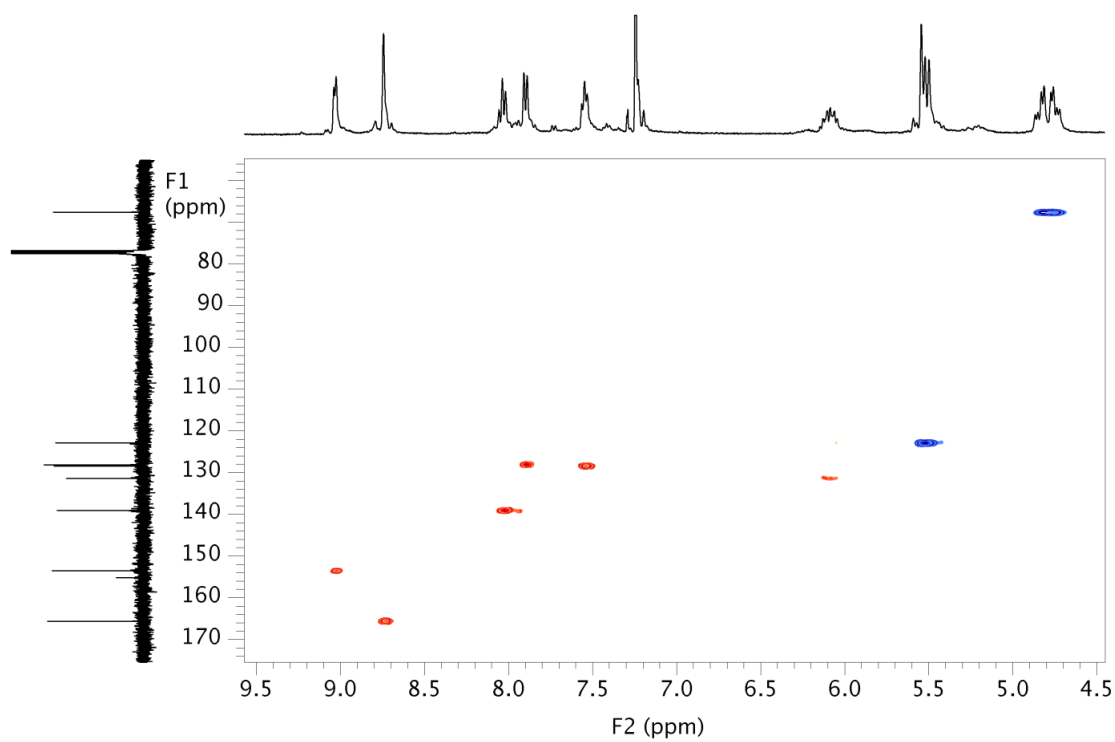
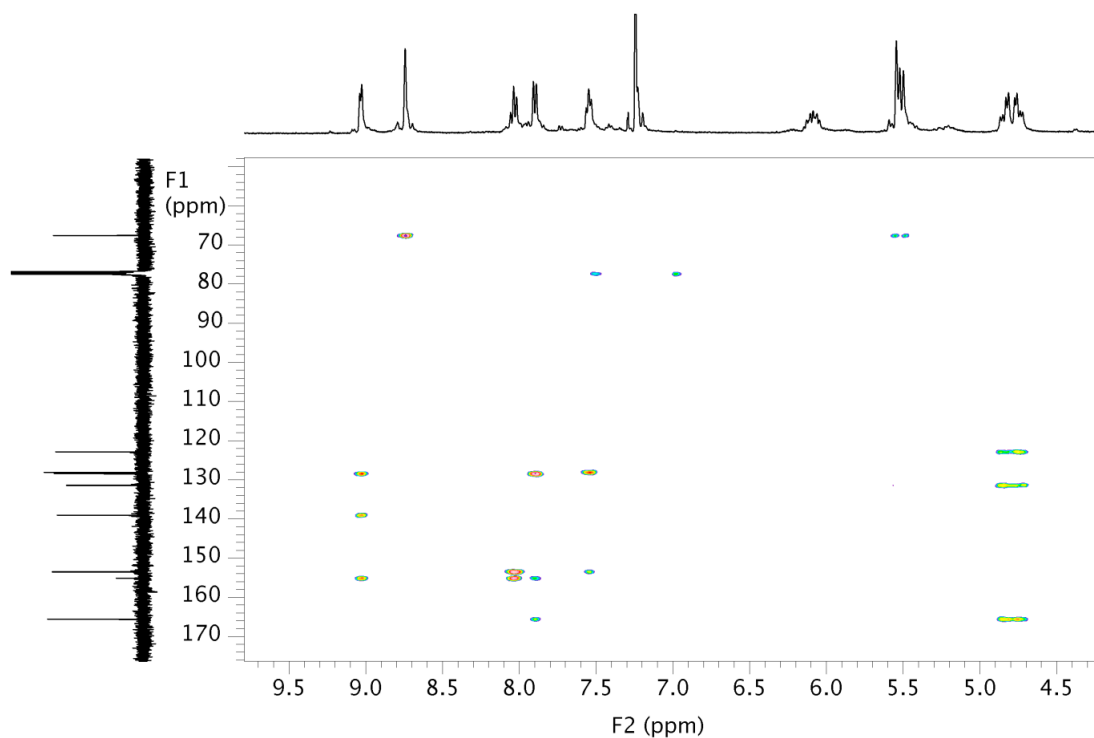


Ilustración 17: Espectro de ^1H - ^{13}C HSQC del complejo 3

Ilustración 18: Espectro de ^1H - ^{13}C HMBC del complejo **3**

5.2.4. *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(OH)-NCH₂CH=CH₂)] (**4**)

En primer lugar se disuelve el compuesto *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=O)] (0,050 g, 0,109 mmol) en CH₂Cl₂ (15 mL), todo ello bajo atmósfera de nitrógeno, y se le adiciona la cantidad estequiométrica de alilamina (8,2 μL , 0,109 mmol). La reacción es inmediata. Se evapora el disolvente y el crudo se lava con hexano. Se finaliza la reacción cuando se observan las bandas características en el Infrarrojo. Se redisuelve en CH₂Cl₂, se añade hexano y se evapora lentamente a presión reducida y temperatura baja, obteniéndose una mezcla de los complejos **3** y **4** como sólidos microcristalinos rojo y amarillo.

IR (CH₂Cl₂, cm^{-1}): 2027 mf, 1924 mf, 1895 mf v(CO)

5.2.5. *fac*-[Re(CNXyl)(CO)₃(pyC(OH)-NCH₂CH=CH₂)] (**5**)

Sobre una disolución del compuesto *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(OH)-NCH₂CH=CH₂)] (0,100 g, 0,201 mmol) en CH₂Cl₂ (20 mL) preparada bajo atmósfera de nitrógeno se adiciona un exceso de AgClO₄ (0,065 g, 0,314 mmol). La mezcla se deja reaccionar en ausencia de luz y a temperatura ambiente durante 10 horas. Transcurrido ese tiempo se aprecia la

aparición de un precipitado blanco. La mezcla reaccionante se filtra con *kieselguhr*, se evapora hasta sequedad y el crudo se lava con hexano y se redissuelve en CH₂Cl₂ (20 mL). Sobre la disolución se añade un exceso de CNXyl (0,03 g, 0,229 mmol) y la mezcla se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 1 hora bajo atmósfera de nitrógeno. Se hace vacío hasta sequedad, se lava con hexano y se redissuelve en CH₂Cl₂ para cristalizar con hexano. Se obtiene una mezcla de los complejos **5** y **6**.

Perclorato IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2046 mf, 1948 mf, 1929 mf v(CO).

Isocianuro IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2052 mf, 2001 mf, 1951 mf v(CO), 2161 mf v(C≡N)

5.2.6. *fac*-[Re(CNXyl)(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (**6**)

Se comienza a partir de uno de estos dos compuestos:

a. *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (**3**) (0,100 g, 0,194 mmol)

b. *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=O)] (**2**) (0,100 g, 0,246 mmol)

En ambos casos se disolvieron en CH₂Cl₂ seco (20 mL) bajo atmósfera de N₂.

a. Se adiciona un exceso de AgClO₄ (65 mg, 0,314 mmol) a dicha disolución. La mezcla se deja reaccionar en ausencia de luz y a temperatura ambiente durante 10 horas. Transcurrido ese tiempo se aprecia la aparición de un precipitado blanco. La mezcla reaccionante se filtra con *kieselguhr*, se evapora hasta sequedad y el crudo se lava con hexano seco y se redissuelve en CH₂Cl₂ seco (20 mL). Sobre la disolución se añade un exceso de CNXyl (40 mg, 0,305 mmol) y la mezcla reacciona inmediatamente bajo atmósfera de nitrógeno. Se finaliza la reacción cuando se observan las bandas características en el Infrarrojo. Se hace vacío hasta sequedad, se lava con hexano seco y se redissuelve en CH₂Cl₂ seco para cristalizar con hexano seco. Se obtiene una mezcla del compuesto mayoritario (**6**) y del compuesto minoritario (**5**).

Perclorato IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2046 mf, 1947 mf, 1927 mf v(CO).

Isocianuro IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2042 mf, 1974 mf, 1944 mf v(CO), 2170 mf v(C≡N)

b. Se adiciona un exceso de AgClO₄ (65 mg, 0,314 mmol) a dicha disolución. La mezcla se deja reaccionar en ausencia de luz y a temperatura ambiente

durante 10 horas. Transcurrido ese tiempo se aprecia la aparición de un precipitado blanco. La mezcla reaccionante se filtra con *kieselguhr*, se evapora hasta sequedad y el crudo se lava con hexano seco y se redisuelve en CH₂Cl₂ seco (20 mL). Sobre la disolución se añade un exceso de CNXyl (40 mg, 0,305 mmol) y la mezcla reacciona inmediatamente bajo atmósfera de nitrógeno. Se finaliza la reacción cuando se observan las bandas características en el Infrarrojo. Se hace vacío hasta sequedad, se lava con hexano seco y se redisuelve en CH₂Cl₂ seco para cristalizar con hexano seco. Una vez se ha lavado el crudo, en el caso del compuesto b. se procede como en la reacción 3. Se redisuelve en THF seco (15 mL) preparado bajo atmósfera de N₂ se le adiciona la cantidad estequiométrica de alilamina (16,4 µL, 0,218 mmol). Se calienta a reflujo durante 1 hora. Se finaliza la reacción cuando se observan las bandas características en el Infrarrojo. Se evapora el disolvente y el crudo se lava con una mezcla 1:2 éter y hexano. En el espectro de RMN se observa que se obtiene una mezcla del compuesto mayoritario (**6**) y del compuesto minoritario (**5**).

Isocianuro IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2042 mf, 1974 mf, 1944 mf v(CO), 2170 mf v(C≡N)

5.3. ENSAYOS CON 9-BBN

Todos los ensayos se realizaron para comprobar la reactividad de los diferentes tipos de 9-BBN de los que se disponía:

1. CH₂=CH(CH₂)₇CH₃ + 9-BBN (en disolución THF)
2. CH₂=CH(CH₂)₇CH₃ + 9-BBN (dímero sólido)

En ambos casos, se mezclaron los dos compuestos en las condiciones que posteriormente se describen. Los dos ensayos se llevaron a reflujo y se observó la evolución del doble enlace. Además, ambas reacciones se han preparado y seguido en atmósfera de nitrógeno, también se comprobó la estabilidad del 9-BBN a altas temperaturas:

- CH₂=CH(CH₂)₇CH₃ + 9-BBN (a)

- Caso 1: Se mezcla $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ (0,028 g, 0,200 mmol) con 9-BBN 0,5M en disolución de THF (0,40 mL, 0,200 mmol) en THF (15 mL) a reflujo 24 horas.
- Caso 2: Se mezcla $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ (0,052 g, 0,37 mmol) con 9-BBN dímero (0,044 g, 0,180 mmol) en THF (15 mL) a reflujo 24 horas.
- **9-BBN a reflujo (b)**
 - Caso 1: Se ponen 9-BBN (0,030 g, 0,123 mmol) a reflujo durante 24 horas en dioxano (15 mL).

Las reacciones llevadas a cabo entre los complejos y el 9-BBN fueron las siguientes:

- **9-BBN + *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (c)**
 - Caso 1: Se dispone de una disolución del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (0,050 g, 0,100 mmol) y 9-BBN en disolución de THF (0,202 mL, 0,100 mmol) en THF seco (25 mL) preparada en atmósfera de N₂. Se calienta a reflujo durante 12 horas haciendo espectros de infrarrojo con alícuotas de la reacción cada hora.
 - Caso 2: Se dispone de una disolución del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (0,050 g, 0,100 mmol) y 9-BBN en disolución de THF (0,202 mL, 0,100 mmol) en dioxano seco (25 mL) preparada en atmósfera de N₂. Se calienta a reflujo durante 12 horas haciendo espectros de infrarrojo con alícuotas de la reacción cada dos horas.
 - Caso 3: Se dispone de una disolución del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (0,050 g, 0,100 mmol) y 9-BBN en disolución de THF (0,202 mL, 0,100 mmol) en THF seco (3 mL) preparada en atmósfera de N₂. Se somete a radiación por microondas durante 2 horas a 150°C.
 - Caso 4: Se dispone de una disolución del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (0,030 g, 0,050 mmol) y 9-BBN dímero (12,2 mg, 0,100 mmol) en THF seco (25 mL) preparada en atmósfera de N₂.

Se calienta a reflujo durante 12 horas haciendo espectros de infrarrojo con alícuotas de la reacción cada dos horas.

- Caso 5: Se dispone de una disolución del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (0,030 g, 0,050 mmol) y 9-BBN dímero (12,2 mg, 0,100 mmol) en dioxano seco (25 mL) preparada en atmósfera de N₂. Se calienta a reflujo durante 12 horas haciendo espectros de infrarrojo con alícuotas de la reacción cada dos horas.
- Caso 6: Se dispone de una disolución del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (0,030 g, 0,050 mmol) y 9-BBN dímero (12,2 mg, 0,100 mmol) en THF seco (25 mL) preparada en atmósfera de N₂. Se mantiene a temperatura ambiente durante 12 horas haciendo espectros de infrarrojo con alícuotas de la reacción cada dos horas.
- Caso 7: Se dispone de una disolución del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (0,030 g, 0,050 mmol) y 9-BBN dímero (12,2 mg, 0,100 mmol) en THF seco (25 mL) preparada en atmósfera de N₂. Se mantiene a temperatura cercana a 0°C durante 12 horas haciendo espectros de infrarrojo con alícuotas de la reacción cada dos horas.
- Caso 8: Se dispone de una disolución del complejo *fac*-[ReBr(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (0,030 g, 0,050 mmol) y 9-BBN dímero (12,2 mg, 0,100 mmol) en THF seco (25 mL) preparada en atmósfera de N₂. Se mantiene a temperatura cercana a -10°C durante 6 horas haciendo espectros de infrarrojo con alícuotas de la reacción cada dos horas.
- **9-BBN+ *fac*-[Re(CNXyl)(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (d)**
 - Caso 1: Se dispone de una disolución del complejo *fac*-[Re(CNXyl)(CO)₃(pyC(H)=NCH₂CH=CH₂)] (0,050 g, 0,100 mmol) y 9-BBN en disolución de THF (0,202 mL, 0,100 mmol) en THF seco (25 mL) preparada en atmósfera de N₂. Se calienta a reflujo durante 12 horas haciendo espectros de infrarrojo con alícuotas de la reacción cada dos horas.

6. CONCLUSIONES

Los complejos de renio finales que se han obtenido en estas síntesis son muy sensibles y fácilmente degradables si las condiciones de reacción tienen humedad, tanto el ambiente de reacción como los compuestos y disolventes utilizados. Sin embargo, no ocurre lo mismo en el intermedio de reacción (el complejo hemiaminal) obtenido, el cual puede tener condiciones más suaves de reacción, tanto de temperatura como de sequedad, para poder ser sintetizados.

Este hecho también es extrapolable a los compuestos de partida, lo que provocaba que la presencia de un mínimo ápice de humedad en los procesos de síntesis redujese en un porcentaje considerable el rendimiento de las reacciones.

En la investigación de la síntesis de los complejos de renio, se consiguió aislar y caracterizar un intermedio de reacción, el hemiaminal, precursor del complejo iminopiridínico. Asociado a este hallazgo, también se estudió la obtención del hemiaminal catiónico. Aunque en un principio no se barajaba la posibilidad de obtener el intermedio de reacción, ha sido interesante poder haber aislado y caracterizado este compuesto para reacciones futuras (como fue el caso del CNXyl), precursores de posibles boroxicarbenos de renio.

El compuesto iminopiridínico reaccionó con la alilamina para obtener el complejo con doble enlace terminal que posteriormente pueda reaccionar en otros procesos de síntesis (como por ejemplo, la hidroboración).

Debido a este último acontecimiento, se han seguido diferentes rutas sintéticas en diferentes condiciones de reacción y además se han realizado distintos ensayos de reactividad del 9-BBN y de los compuestos iminopiridínicos, cuyo fin último ha sido intentar conocer las condiciones óptimas para conseguir la hidroboración.

También se consiguió la obtención de complejos catiónicos gracias a la introducción del CNXyl. La obtención de estos compuestos también tuvo como fin, ser un precursor de la reacción de hidroboración con el 9-BBN.

Pese a los intentos fallidos de la hidroboración, sería interesante intentar conseguir la reacción del borano con el doble enlace terminal. Es una incertidumbre el

hecho de que no se haya producido este proceso pese a que en la bibliografía y en los ensayos realizados parecía una reacción simple.

7. BIBLIOGRAFÍA

- ¹ R.N. Dominey, B. Hauser, J. Hubbard, J. Dunham, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4754.
- ² G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E. W. Abel. “*Comprehensive Organometallic chemistry II*”, Eds, Pergamon. Press Oxford, Reino Unido, **1995**, volumen 6.
- ³ J. P. May, R. Ting, L. Lermer, J. M. Thomas, Y. Roupioz, D. M. Perrin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4145.
- ⁴ Raúl García. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid, **2010**.
- ⁵ D. Braga, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3705.
- ⁶ Alexander J. M. Miller, Jay A. Labinger, and John E. Bercaw. Homogeneous CO Hydrogenation: Ligand Effects on the Lewis Acid-Assisted Reductive Coupling of Carbon Monoxide. Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, United States.
- ⁷ a) J. S. Jhonson, D. A Evans, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325. (b) J. P. Richard, R. W Nagorski, **1999**, *J. Am. Chem. Soc.* *121*, 4763.
- ⁸ C. H. Wong, G. M Whitesides, “*Enzymes in Synthetic Organic Chemistry*” Pergamon Press, Oxford, **1994**. (b) Machajewski, T. D.; Wong, C. –H.; Lerner, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* (c) Koeller, K. M.; Wong, C. –H. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4465.
- ⁹ a) A. Egli, K. Hegetschweiler, R. Alberto, U. Abram, R. Schibli, R. Hedinger, V. Gramlich, R. Kissner, P.A. Schubiger, *Organometallics*, **1997**, *16*, 1833. b) R. Alberto, A. Egli, U. Abram, K. Hegetschweiler, P.A. Schubiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1994**, 2815.
- ¹⁰ M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, *Comprehensive Co-ordination Chemistry*, ed. G. Wilkinson, Pergamon Press, Oxford, **1987**, vol. 2.
- ¹¹ C. M. Álvarez, R. Carrillo, R. García-Rodríguez, D. Miguel *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 7705-7707.
- ¹² a) Z. Xi, X. Zhang, W. Chen, S. Fu, D. Wang, *Organometallics* **2007**, *26*, 6636. (b) T. Yagyu, K. Yano, T. Kimata, K. Jitsukawa, *Organometallics* **2009**, *28*, 2342.
- ¹³ M. B Smith, J. March “*Advanced Organic Chemistry*” New York: Wiley Interscience., **2001**.

¹⁴ *Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza.* 66: 7-29, (2011), Carbenos y Metales de Transición: el Tándem Ideal para el Diseño de Catalizadores Eficaces. Ricardo Castarlenas.

¹⁵ (a) J. Barluenga, R.-M. Canteli, J. Flórez, S. Garcia-Granda, A. Gutierrez-Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 649. (b) J. Barluenga, J. Santamaria, M. Tomas, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2259.

¹⁶ E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 580.

¹⁷ (a) J. Barluenga, F. J. Fañanás, *Tetrahedron* **2000**, 56, 4597- 4628. (b) J. Barluenga, F. Rodriguez, J. Valdecard, M. Bendix, F. J. Fañanás, F. López-Ortiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6090-6091. (c) J. Barluenga, F. Rodriguez, J. Valdecard, M. Bendix, F. J. Fañanás, F. López-Ortiz, M. A. Rodriguez, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8776-8782. (d) J. Barluenga, R. M. Canteli, J. Flórez, S. García-Granda, A. Gutiérrez-Rodriguez, E. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2514-2522.

¹⁸ (a) M. Arroyo. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid, **2007**. (b) E. Boillos. Tesis Doctoral., Universidad de Valladolid, **2006**. (c) M. Arroyo, D. Miguel, F. Villafañe, S. Nieto, J. Pérez, L. Riera. *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7018. (d) L.A. García-Escudero, D. Miguel, J.A. Turiel. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3434.

¹⁹ (a) F. A Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 702. (b) F. A. Cotton, C. A. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4432. (c) P. S. Braterman, R. Bau, H.D Kaesz, *Inorg. Chem.* **1967**, 6, 2097. (d) C. A Kraihanzel, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 533. (e) F. Zobi. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10845.

²⁰ Alexander J. M. Miller, Jay A. Labinger and John E. Bercaw "Reductive Coupling of Carbon Monoxide in a Rhenium Carbonyl Complex with Pendant Lewis Acids" Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis, California Institute of Technology, Pasadena, California, **2008**, 91125.

²¹ Franz Bracher and Thomas Litz. "9-Borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN) in Organic Synthesis" Braunschweig, Institut für Pharmazeutische Chemie der Technischen Universität. Received February 14th, **1996**.

²² a) PURIFICATION OF LABORATORY CHEMICALS, Fifth Edition, W. L. E Armarego, C. L. L. Chai, Butterworth-Heinemann Ed. 2003; b) D. Bradley, G. Williams and M. Lawton, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 8351- 8354.

²³ CrysAlisPro Software system, version 1.171.35.11, **2011**, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.

²⁴ Dolomanov, O.V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J, Howard, J.A.K. & Puschmann, H. J. Appl. Cryst. **2009**, 42, 339-341.

²⁵ SHELX Software, Sheldrick, G.M. Acta Cryst. **2008**, A64, 112-122.

TABLA 1. Datos cristalinos y de refinamiento de la estructura (3)

Identification code	JAQ1E
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₀ BrN ₂ O ₃ Re
Formula weight	496.33
Temperature/K	297.15
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
a/Å	12.0844(8)
b/Å	9.5101(6)
c/Å	12.6768(7)
α/°	90
β/°	96.168(6)
γ/°	90
Volume/Å ³	1448.43(16)
Z	4
ρ _{calc} /g/cm ³	2.276
μ/mm ⁻¹	11.152
F(000)	920.0
Crystal size/mm ³	0.257 × 0.171 × 0.062
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.366 to 59.244
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 9, -17 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	7315
Independent reflections	3446 [R _{int} = 0.0405, R _{sigma} = 0.0565]
Data/restraints/parameters	3446/0/172
Goodness-of-fit on F ²	1.490
Final R indexes [I ≥ 2σ(I)]	R ₁ = 0.1783, wR ₂ = 0.3604
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1987, wR ₂ = 0.3819
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	34.26/-1.92

TABLA 2. Distancias de enlace seleccionadas de la estructura (3)

Re1 Br1	2.646 (3)
Re1 N1	2.199 (18)
Re1 N2	2.158 (18)
Re1 C1	1.87 (2)
Re1 C2	1.92 (3)
Re1 C3	1.914 (19)
O1 C1	1.20 (3)
O2 C2	1.14 (3)
O3 C3	1.17 (3)
N1 C4	1.35 (3)

TABLA 3. Datos cristalinos y de refinamiento de la estructura (4)

Identification code	JAQ1D
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₃ BrRe
Formula weight	496.33
Temperature/K	297.15
Crystal system	monoclinic
Space group	I2/a
a/Å	13.6503(6)
b/Å	17.1803(8)
c/Å	13.6523(7)
α/°	90
β/°	109.679(5)
γ/°	90
Volume/Å ³	3014.7(3)
Z	18
ρ _{calc} /cm ³	4.921
μ/mm ⁻¹	24.110
F(000)	4140.0
Crystal size/mm ³	? × ? × ?
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.742 to 58.782
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 21, -14 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	5254
Independent reflections	3075 [R _{int} = 0.0270, R _{sigma} = 0.0477]
Data/restraints/parameters	3075/0/182
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0384, wR ₂ = 0.1009
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0579, wR ₂ = 0.1147
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.46/-1.11

TABLA 4. Distancias de enlace seleccionadas de la estructura (4)

Re1 Br1	2.6240 (9)
Re1 N1	2.181 (7)
Re1 N2	2.232 (7)
Re1 C1	1.906 (11)
Re1 C2	1.915 (10)
Re1 C3	1.897 (10)
O1 C1	1.149 (12)
O2 C2	1.143 (11)
O3 C3	1.142 (11)
O4 C9	1.400 (9)
N1 C4	1.355 (11)

TABLA 5. Datos cristalinos y de refinamiento de la estructura (5)

Identification code	JAQ15A
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₁ ClN ₃ O ₈ Re
Formula weight	665.06
Temperature/K	297.15
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pna2 ₁
a/Å	20.8233(14)
b/Å	8.3788(6)
c/Å	13.9006(9)
α/°	90
β/°	90
γ/°	90
Volume/Å ³	2425.3(3)
Z	4
ρ _{calc} /cm ³	1.821
μ/mm ⁻¹	5.171
F(000)	1296.0
Crystal size/mm ³	0.6375 × 0.4257 × 0.1063
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.888 to 59.658
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -11 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	8976
Independent reflections	4636 [R _{int} = 0.0331, R _{sigma} = 0.0478]
Data/restraints/parameters	4636/1/310
Goodness-of-fit on F ²	1.056
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0376, wR ₂ = 0.0854
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0524, wR ₂ = 0.0968
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	2.32/-1.15

TABLA 6. Distancias de enlace seleccionadas de la estructura (5)

Re1 N1	2.186 (9)
Re1 N2	2.238 (8)
Re1 C1	1.931 (13)
Re1 C2	1.917 (10)
Re1 C3	1.957 (12)
Re1 C21	2.080 (11)
O1 C1	1.128 (14)
O2 C2	1.144 (12)
O3 C3	1.134 (13)
N1 C11	1.331 (15)
N1 C15	1.324 (14)
N2 C4	1.491 (15)
N2 C16	1.514 (12)
N3 C21	1.137 (13)
N3 C22	1.383 (14)