



Máster en Química Sintética e Industrial

COMPLEJOS DE NÍQUEL CON ISOCIANUROS Y CARBENOS

Alumno: María Valle Álvarez

Tutor: Daniel Miguel San José
Co-tutor: Lucía Álvarez Miguel

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUCCION | 4 |
| 2. DISCUSION DE RESULTADOS | |
| 2.1. Nuevos complejos de níquel con ligandos isocianuro y ditiofosfatos: complejos neutros y catiónicos. | |
| 2.1.1. Complejos precursores de níquel. | 7 |
| 2.1.2. Complejos derivados de bis-(metil ditiofosfato)níquel (II). | 7 |
| 2.1.3. Complejos derivados de bis-(dimetil ditiofosfato)níquel (II). | 12 |
| 2.1.4. Complejos derivados de bis-(dietil ditiofosfato)níquel (II)..... | 13 |
| 2.2. Reactividad de los isocianuros frente a aminas sencillas: Carbenos. | |
| 2.2.1. Reactividad frente a dietilamina..... | 15 |
| 2.3. Reactividad de los isocianuros frente a diaminas y aminas cíclicas: Carbenos | |
| 2.3.1. Reactividad frente a piperazina. | 20 |
| 2.3.2. Reactividad frente a N-metil-1,3 diaminopropano..... | 21 |
| 2.3.3. Reactividad frente a 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanediamina..... | 22 |
| 2.4. Transferencia de carbenos entre dos centros metálicos | |
| 2.4.1. Formación del complejo de renio | 23 |
| 2.4.2. Formación del carbeno de renio..... | 23 |
| 3. PARTE EXPERIMENTAL | |
| 3.1. Procedimiento experimental, equipamiento e instrumentación. | 25 |
| 3.2. Complejos de níquel con isocianuros y ditiofosfatos | |
| 3.2.1. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OMe})(\text{CNXyl})_2)]$ (1) | 26 |
| 3.2.2. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OMe})(\text{CNiPr})_2)]$ (2) | 28 |
| 3.2.3. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2(\text{CNXyl})_2)\text{ClO}_4]$ (3)..... | 30 |
| 3.2.4. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2(\text{CNXyl})_2)\text{ClO}_4]$ (4) | 32 |

| | |
|--|---|
| 3.3. Carbenos de níquel a partir de dietilamina | |
| 3.3.1. | [Ni(S ₂ P(=O)(OMe)(CNXyl){C(NHXyl)(NEt ₂)}] (5) 34 |
| 3.3.2. | [Ni(S ₂ P(=O)(OMe)(CNiPr){C(NHXyl)(NEt ₂)}] (6) 36 |
| 3.3.3. | [Ni(S ₂ P(OMe) ₂ (CNXyl){C(NHXyl)(NEt ₂)}]ClO ₄ (7)..... 36 |
| 3.3.4. | [Ni(S ₂ P(OEt) ₂ (CNXyl){C(NHXyl)(NEt ₂)}]ClO ₄ (8)..... 37 |
| | |
| 3.4. Carbenos de níquel a partir de piperazina | |
| 3.4.1. | [Ni(S ₂ P(=O)(OMe)(CNXyl){C(NHXyl)(N(CH ₂) ₄ NH)}] (9)..... 38 |
| | |
| 3.5. Carbenos de níquel a partir de N-metil-1,3 diaminopropano | |
| 3.5.1. | [Ni(S ₂ P(=O)(OMe)(CNXyl){C(NHXyl)(NMe(CH ₂) ₃ NH ₂)}] (10) 38 |
| | |
| 3.6. Carbenos de níquel a partir de 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanodiamina | |
| 3.6.1. | [Ni(S ₂ P(=O)(OMe)(CNXyl){C(NHXyl)(NH(CH ₂) ₃ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₃ NH ₂)}] (11)..... 39 |
| | |
| 3.7. | Carbeno de renio 39 |
| | |
| 4. | CONCLUSIONES..... 40 |

Abreviaturas:

Xyl: fragmento 2,6 dimetilfenil

CNXyl: 2,6 dimetilfenilisocianuro

iPr: *iso* propil

CNiPr: 2,6 diisopropilfenilisocianuro

Et: etil

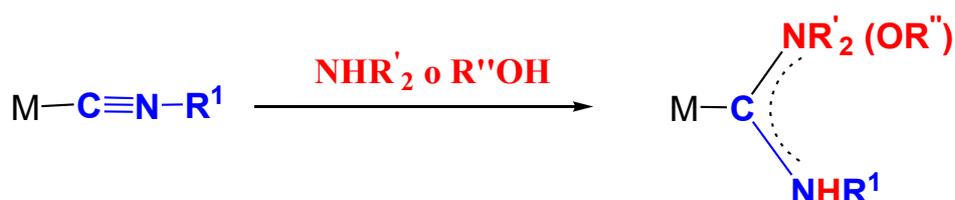
Me: metil

bipy: 2,2'-bipyridine

1. INTRODUCCION

Los isocianuros son grupos funcionales muy atractivos en la química de la coordinación por su gran versatilidad como σ -dadores y π -aceptores, con lo que pueden actuar como ligandos para una gran variedad de metales de transición. Los complejos de níquel con ligandos isocianuro han sido bastante estudiados,¹ debido sobre todo al papel que juegan en algunas reacciones de importancia industrial, como por ejemplo en la polimerización de isocianuros.² Además son precursores de los complejos de carbenos, que funcionan como catalizadores en multitud de reacciones de síntesis orgánica, especialmente en la metátesis de olefinas, objeto del Premio Nobel de Química en 2005.

La coordinación del isocianuro al centro metálico produce un aumento de la electrofilia del carbono del grupo isocianuro, lo que le hace más susceptible de ser atacado por un reactivo nucleófilo. Cuando el reactivo nucleófilo es una amina o un alcohol, el ataque sobre el carbono del grupo isocianuro produce un ligando carbeno según el esquema siguiente:



Esquema 1: Reacción general de formación de Carbenos acíclicos

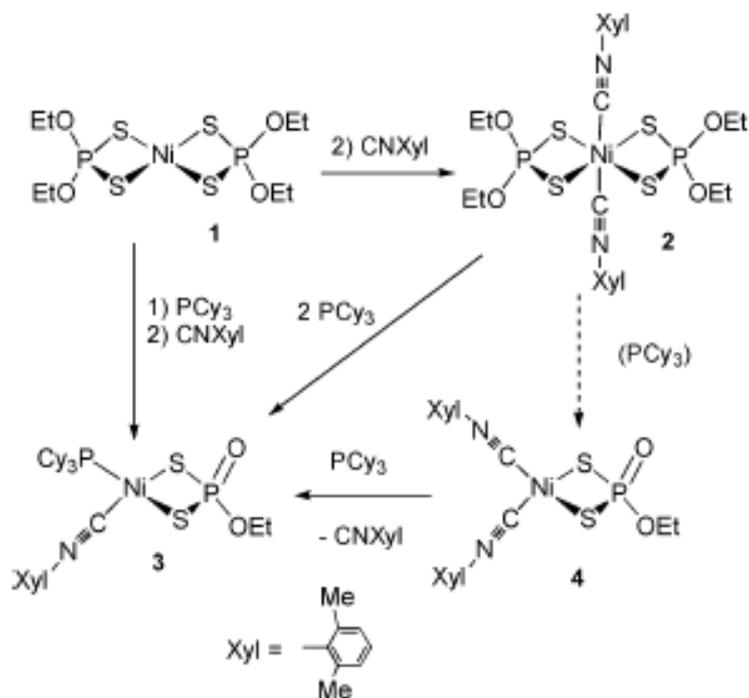
A pesar de la evidente utilidad de este tipo de complejos con ligandos isocianuro y carbeno, hay muy pocos ejemplos de complejos de este tipo con níquel (II) en comparación con la gran cantidad de compuestos sintetizados y estudiados para otros iones metálicos como Au(I), Pd(II), Pt(II), etc. La razón puede deberse a que los complejos de Ni(II) pueden tener distintas geometrías y algunas veces son paramagnéticos lo que dificulta su estudio por RMN.

En nuestro grupo de investigación se han estudiado en el pasado complejos de Ni(II) con el grupo ditiofosfato, lo que asegura complejos bastante estables y que suelen ser diamagnéticos. De esta forma, se ha sintetizado el complejo octaédrico de Ni(II) con dos ligandos dietilditiofosfato y dos ligandos xililisocianuro (CNXyl), que reacciona con

¹ C.P. Kubiak, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, **1995**, Vol 9, Cap 1, Eds: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson. Pergamon Press, Oxford.

² a) T.J. Deming, B.M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4400. b) T.J. Deming, B.M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7926. c) T.J. Deming, B.M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *113*, 9101.

triciclohexilfosfina produciéndose una transferencia de alquilo y obteniéndose el complejo con monoetilditiofosfato planoc cuadrado.



Esquema 2

Estos estudios formaron parte de la Tesis Doctoral del Dr. Enmanuel Boíllos y fueron publicados en *Organometallics*³ (esquema 2).

En este trabajo nos proponemos, por una parte, generalizar la síntesis de este tipo de complejos a ésteres del ácido ditioposfórico con diferentes grupos alquílicos. El dietilditiofosfato es un ligando comercial y es el que se utilizó en los estudios previos reseñados, pero este tipo de ésteres se pueden sintetizar a partir del sulfuro de fósforo y distintos alcoholes.

Por otra parte, planteamos también una síntesis más lógica y racional del compuesto resultante de la transferencia de alquilo, que fue un resultado inesperado de la reacción con fosfina pero que debe poder sintetizarse sin necesidad de ella.

Por un lado, hemos podido poner a punto un método general de síntesis de complejos de níquel (II) planoc cuadrados (y por lo tanto diamagnéticos) con ligandos ditioposfato con distintos restos alquílicos, y por otro, hemos encontrado un

³ E. Boíllos, D. Miguel *Organometallics*, **2004**, *23*, 2568.

mecanismo alternativo de formación de los complejos de níquel (II) con los ligandos ditiofosfato anteriores y ligandos isocianuros, tanto catiónicos como neutros.

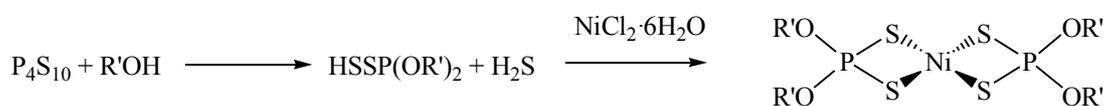
Por último, estudiaremos las reacciones de distintas aminas con los complejos con ligandos isocianuro preparados anteriormente, con la idea de sintetizar los complejos con ligandos carbeno.

2. DISCUSION DE RESULTADOS

2.1. Nuevos complejos de níquel con ligandos isocianuro y ditiolatos: complejos catiónicos y neutros.

2.1.1. Complejos precursores de níquel

El complejo de partida $\text{Ni}[\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2]_2$ se prepara como se describe en la bibliografía,⁴ haciendo reaccionar P_4S_{10} con alcohol etílico para formar la especie intermedia “ $\text{HSP}(\text{OEt})_2$ ” a la que *in situ* se le añade $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hemos extendido este método de preparación de complejos planocuadrados de níquel a distintos alcoholes alquílicos como se muestra en el esquema 3:



Esquema 3

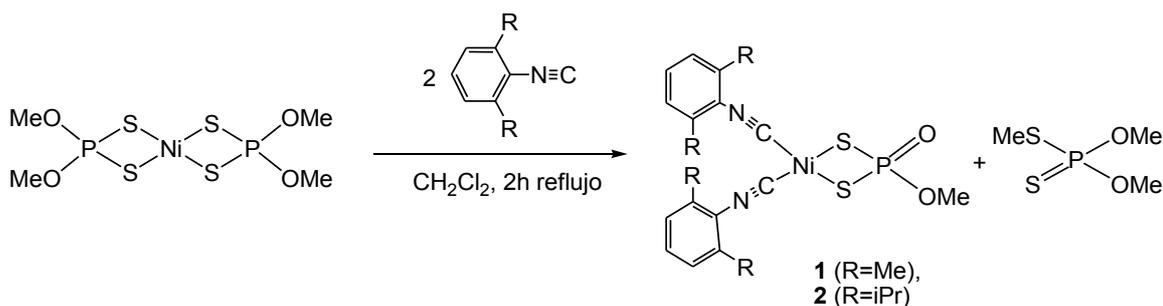
En nuestro caso, el alcohol utilizado es alcohol metílico y el complejo precursor usado durante el transcurso del máster es el bis-(dimetil ditiolfosfato)níquel (II) junto con el bis-(dietil ditiolfosfato)níquel (II).

2.1.2. Complejos neutros derivados de bis-(dimetil ditiolfosfato)níquel (II)

Si se hace reaccionar el complejo plano cuadrado bis-(dimetil ditiolfosfato) níquel (II) directamente con el ligando 2,6-dimetilfenilisocianuro (CNXyl) en diclorometano, se produce la coordinación de dos de estas moléculas al centro metálico, formándose los ya conocidos complejos octaédricos.

No obstante, si dicha mezcla se calienta durante 2 horas, se desplaza uno de los dos ligandos ditiolfosfato, ocupando su posición los ligandos CNXyl. Simultáneamente se produce una oxidación de uno de los grupos metoxi enlazados al fósforo (Esquema 4). De esta forma, se obtiene un complejo análogo al descrito anteriormente por nuestro grupo, pero en este caso los restos alquílicos del ditiolfosfato y del isocianuro son distintos. Además, la ruta de síntesis es más sencilla y lógica (se evita el uso de PCy_3).

⁴ D.E Coldbery, W.C. Fernelius, M. SHAMMA, *Inorg. Synth.*, **1960**, 6, 142.



Esquema 4

Los complejos **1** y **2** han sido caracterizados por las técnicas espectroscópicas convencionales. La reacción se sigue mediante espectroscopía de IR. Las bandas de tensión CN de los isocianuros son muy características y se aprecia un cambio notable cuando éstos se coordinan a un centro metálico. De esta forma, la banda CN del CNXyl libre evoluciona de 2127 cm^{-1} en diclorometano, a dos bandas intensas a 2190 y 2174 cm^{-1} para el complejo **1** y 2186 y 2174 cm^{-1} para **2**.

El espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H en cloroformo deuterado del complejo **1** muestra los desplazamientos químicos de los 3 protones aromáticos a 7.24 (2H) y 7.09 (4H) ppm, a 3.69 ppm la señal de los protones del grupo $-\text{OCH}_3$ (3H) aparece como un doblete debido al acoplamiento con el fósforo. Estas señales pueden observarse en la figura 1.

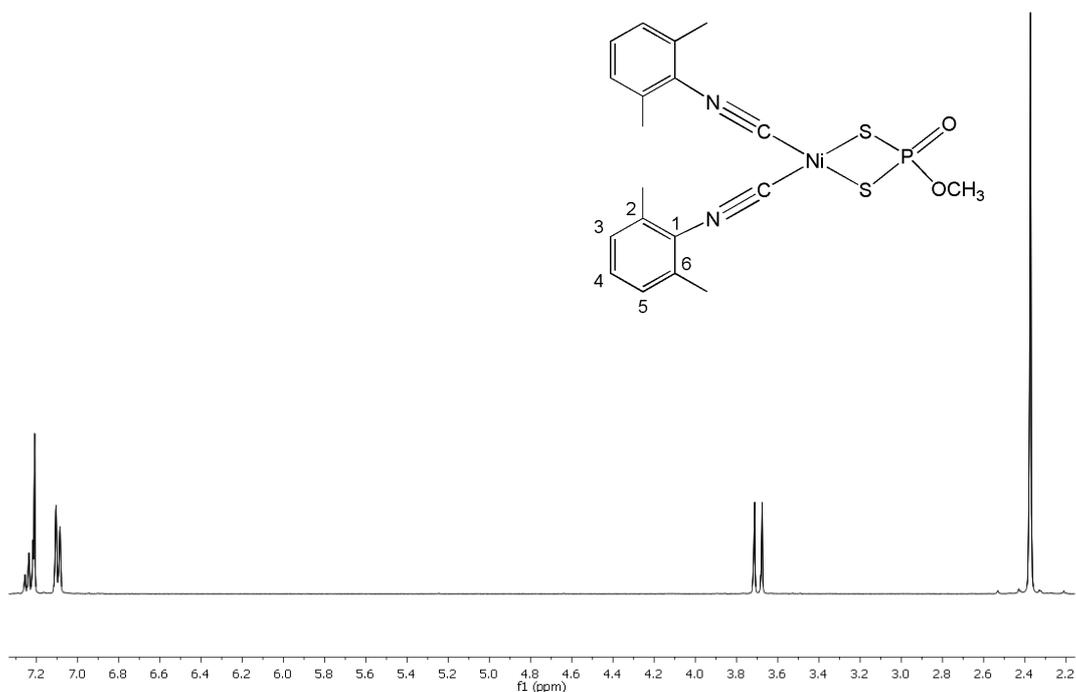


Figura 1: Espectro de RMN ^1H del complejo **1**.

El espectro de ^{13}C muestra con claridad los desplazamientos químicos de los carbonos unidos a protón, si bien para la determinación de los carbonos cuaternarios de ambos complejos han sido necesarios varios experimentos de resonancia bidimensionales como HSQC y HMBC. Dichos espectros bidimensionales para el complejo **1** aparecen en las figuras 2 y 3, respectivamente.

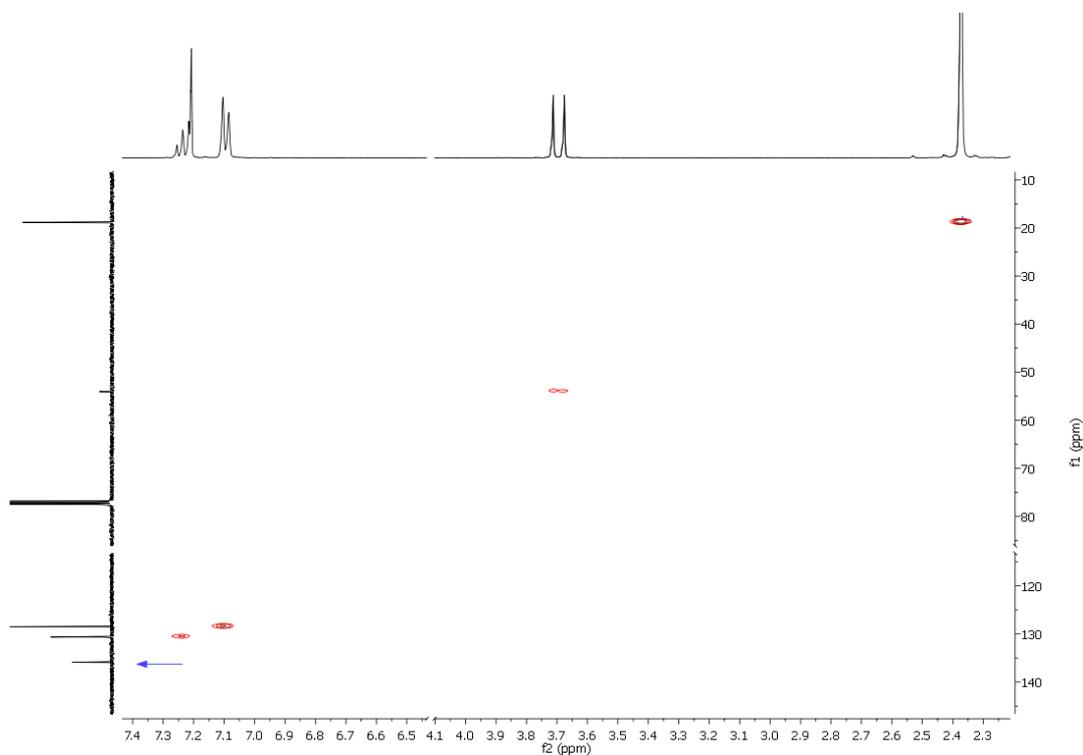


Figura 2: Espectro bidimensional HSQC del complejo **1**

La correlación ^1H - ^{13}C permite asignar fácilmente los carbonos que tienen un protón unido a él. En el espectro de ^{13}C (traza vertical) aparece una señal a 135.90 ppm que corresponde a un carbono cuaternario. Si observamos el espectro HMBC, este carbono tiene un acoplamiento con los protones H^4 del ligando CNXyl, con lo que podemos deducir que se trata del carbono cuaternario de las posiciones 2 y 6 del ligando. Por otro lado, aparece una señal intensa a 7.09 ppm en ^1H y 125.81 ppm en ^{13}C en el espectro bidimensional, correspondiente a otro carbono cuaternario que presenta acoplamiento con los $\text{H}^{3,5}$ del ligando y que no era visible en el espectro de carbono. Este carbono es el que ocupa la posición 1. Estos dos carbonos cuaternarios presentan además acoplamiento con los protones de los CH_3 del ligando. De esta forma se ha caracterizado el complejo por completo.

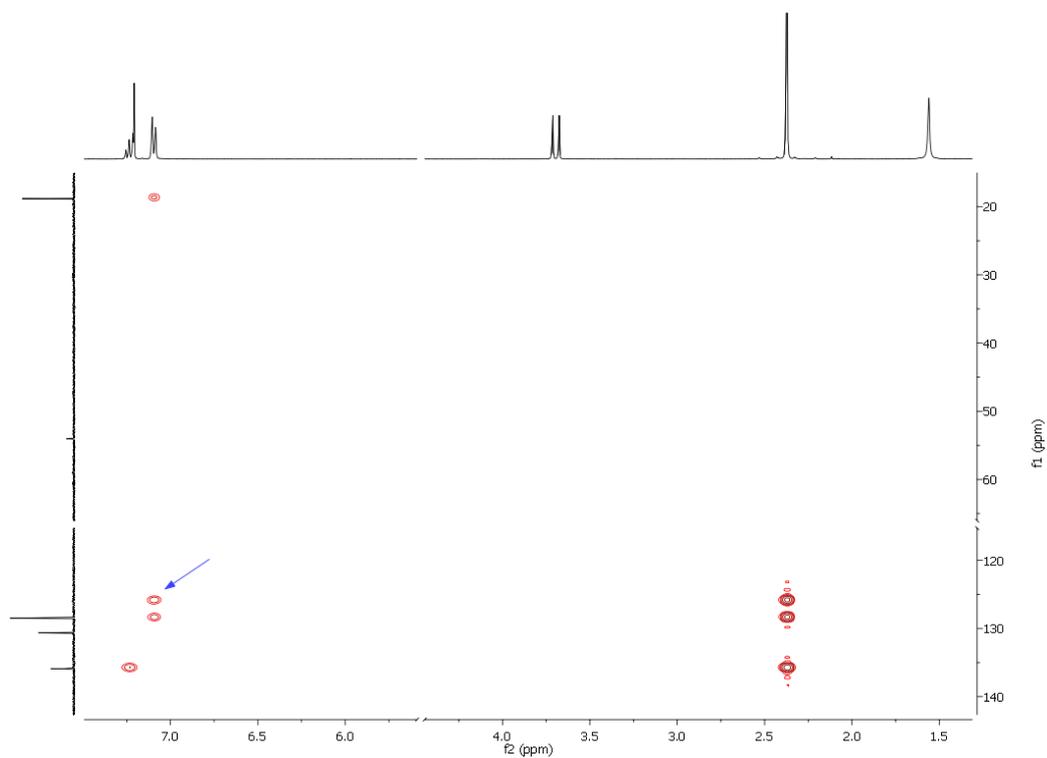


Figura 3: Espectro bidimensional HMBC del complejo **1**

Las estructuras de los nuevos complejos **1** y **2** se ha determinado por difracción de Rayos X (figuras 4 y 5 respectivamente):

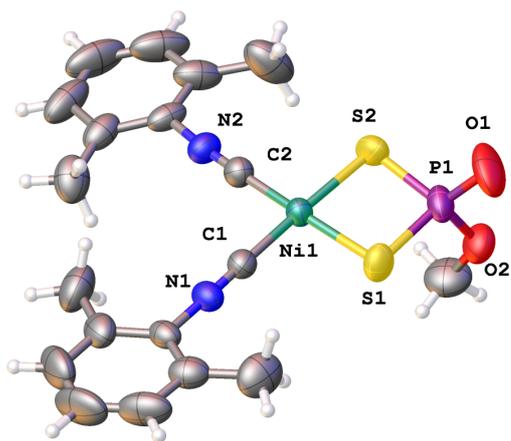


Figura 4: Complejo **1**

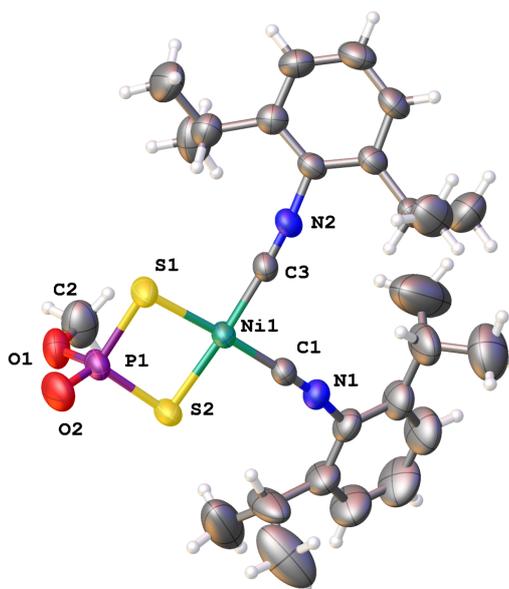


Figura 5: Complejo **2**

Los ángulos y las distancias más relevantes se encuentran en las tablas 1 y 2.

El átomo de níquel se encuentra en un entorno tetracoordinado, de geometría plano-cuadrada, ligeramente distorsionada. El ángulo de mordedura del ligando ditiofosfato es de 87° para ambos complejos, lo que permite que el ángulo entre los dos isocianuros sea mayor de 90°.

Tabla 1

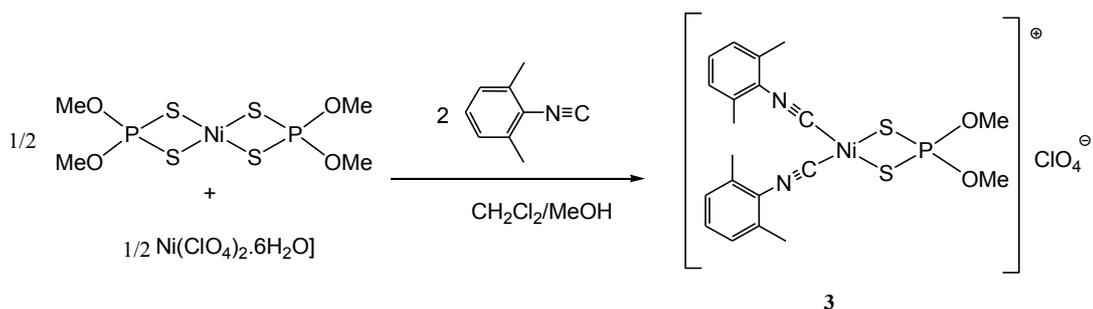
| COMPLEJO 1 | | | |
|-----------------------|-----------|--------------------|-----------|
| LONGITUDES (Å) | | ÁNGULOS (°) | |
| Ni1-S1 | 2.1991(8) | S1-Ni1-S2 | 87.73(3) |
| Ni1-S2 | 2.1970(8) | S1-Ni1-C1 | 88.65(8) |
| Ni1-C1 | 1.844(3) | C1-Ni1-C2 | 96.02(12) |
| Ni1-C2 | 1.839(3) | S2-Ni1-C2 | 87.84(9) |

Tabla 2

| COMPLEJO 2 | | | |
|-----------------------|-----------|--------------------|-----------|
| LONGITUDES (Å) | | ÁNGULOS (°) | |
| Ni1-S1 | 2.2025(8) | S1-Ni1-S2 | 87.56(3) |
| Ni1-S2 | 2.1939(7) | S2-Ni1-C1 | 88.25(8) |
| Ni1-C1 | 1.846(3) | C1-Ni1-C3 | 95.40(11) |
| Ni1-C3 | 1.835(3) | S1-Ni1-C3 | 88.65(8) |

2.1.3. Complejo catiónico derivado de bis-(dimetil ditiofosfato)níquel (II)

El bis-(dimetil ditiofosfato)níquel (II) es capaz de reaccionar con una disolución de perclorato de níquel hexahidratado en metanol, en cantidades estequiométricas. Tras la agitación durante 5 minutos, se añaden 2 equivalentes del ligando CNXyl en diclorometano. Después de 10 minutos de agitación se forma un complejo de color naranja intenso. Los ligandos CNXyl se coordinan al Ni y los ligandos ditiofosfato se reparten entre los átomos de Ni disponibles, para formar el complejo catiónico 3.



Esquema 5

La reacción se sigue mediante espectroscopía de IR. Al igual que para los complejos anteriores, la banda CN del CNXyl libre evoluciona de 2127 cm^{-1} en diclorometano, a dos bandas intensas a 2204 y 2195 cm^{-1} , situadas a mayor frecuencia que las que veíamos en el apartado anterior para los compuestos neutros.

Este complejo se ha caracterizado por las técnicas analíticas y espectroscópicas convencionales. El espectro de resonancia magnética nuclear de ^1H en acetona deuterada muestra los desplazamientos químicos de los 3 protones aromáticos a 7.45 (2H) y 7.33 (4H) ppm, a 4.06 ppm la señal de los protones del grupo $-\text{OCH}_3$ (6H) aparece como un doblete debido al acoplamiento con el fósforo y la señal de los metilos unidos a los anillos aromáticos aparece como un singlete a 2,50 ppm (12H). La asignación de los desplazamientos de los espectros de ^{13}C y ^{31}P se encuentra en la parte experimental, habiéndose realizado experimentos bidimensionales para su determinación de la misma forma que la descrita para los complejos 1 y 2.

La difracción de Rayos X de un monocristal obtenido por evaporación lenta en $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{diétiléter}$, nos permite confirmar la estructura del complejo (Figura 6).

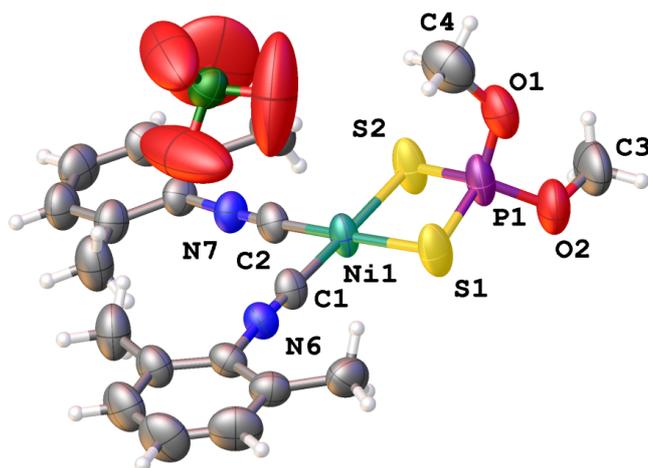
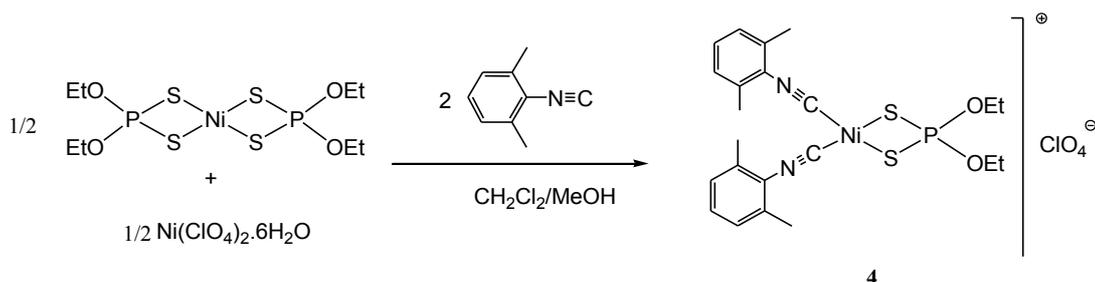


Figura 6

El ángulo de mordedura del ligando ditiofosfato para este complejo es de 89°. Las distancias son similares a los complejos anteriores.

2.1.4. Complejo catiónico derivado de bis-(dietil ditiofosfato)níquel (II)

El bis-(dietilditiofosfato) de níquel (II) de color púrpura reacciona fácilmente con el ligando CNXyl. Dos equivalentes del mismo se coordinan al centro metálico desplazando uno de los ligandos ditiofosfato $[S_2P(OEt)_2]$. Tras 10 minutos de agitación la disolución torna a naranja.



Esquema 6

El seguimiento de la reacción se lleva a cabo por IR, observando la aparición simultánea de dos bandas a 2204 y 2195 cm^{-1} , propia de la coordinación de los ligandos isocianuro al metal. El complejo **4** ha sido caracterizado mediante RMN de 1H , ^{13}C , etc, al igual que para el complejo **3**, obteniendo desplazamientos químicos similares, a excepción de los que corresponden a los grupos etilo.

La concentración a vacío del disolvente seguida de adición de dietiléter proporciona un sólido cristalino para la difracción de Rayos X. La estructura encontrada se muestra en la figura 7:

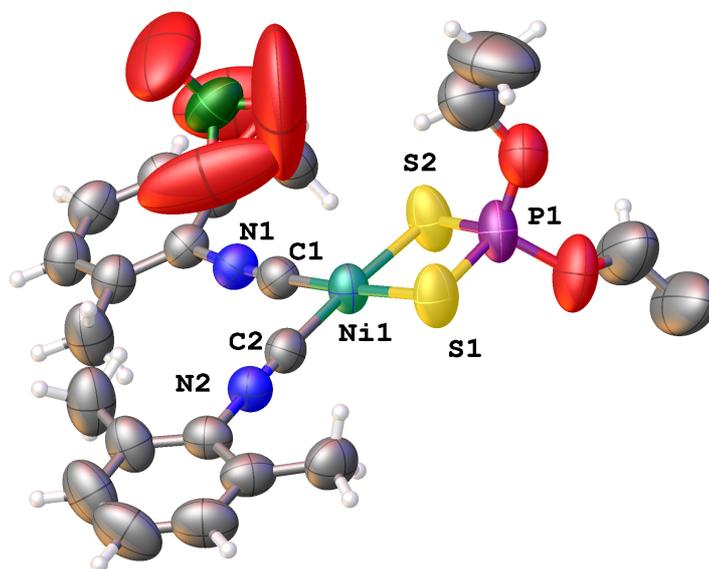


Figura 7

Como puede observarse se ha producido la sustitución de ligandos en el complejo de partida, manteniendo el Ni un entorno planocadrado.

El ángulo de mordedura del ligando ditioposfato para este complejo es de 88° . Las distancias son similares a los complejos anteriores.

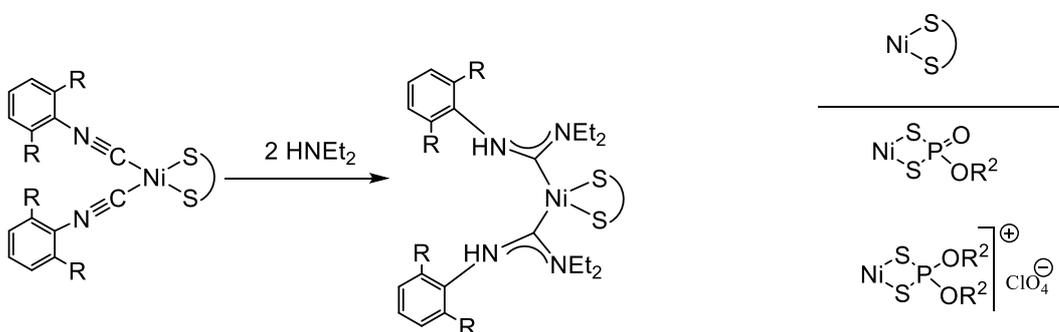
2.2. Reactividad de los isocianuros frente a aminas sencillas: carbenos

Los isocianuros son grupos funcionales muy atractivos por su versatilidad como σ -electrón donadores y π -electrón aceptores. Son susceptibles, por tanto, de ser atacados por electrófilos sobre el nitrógeno o por nucleófilos en el carbono. Esta reactividad se ve incrementada cuando los isocianuros están coordinados a centros metálicos. De la gran panoplia de reacciones posibles, hemos optado por estudiar la reactividad de estos complejos metálicos con dos isocianuros frente a aminas de diversos tipos, con la finalidad de formar metalocarbenos de níquel (aminocarbenos acíclicos ADCs y/o aminocarbenos heterocíclicos NHCs).

Hemos hecho ensayos entre los complejos **1-4** y diversas aminas, aunque se presentan sólo los resultados preliminares en los siguientes epígrafes.

2.2.1. Reactividad frente a dietilamina

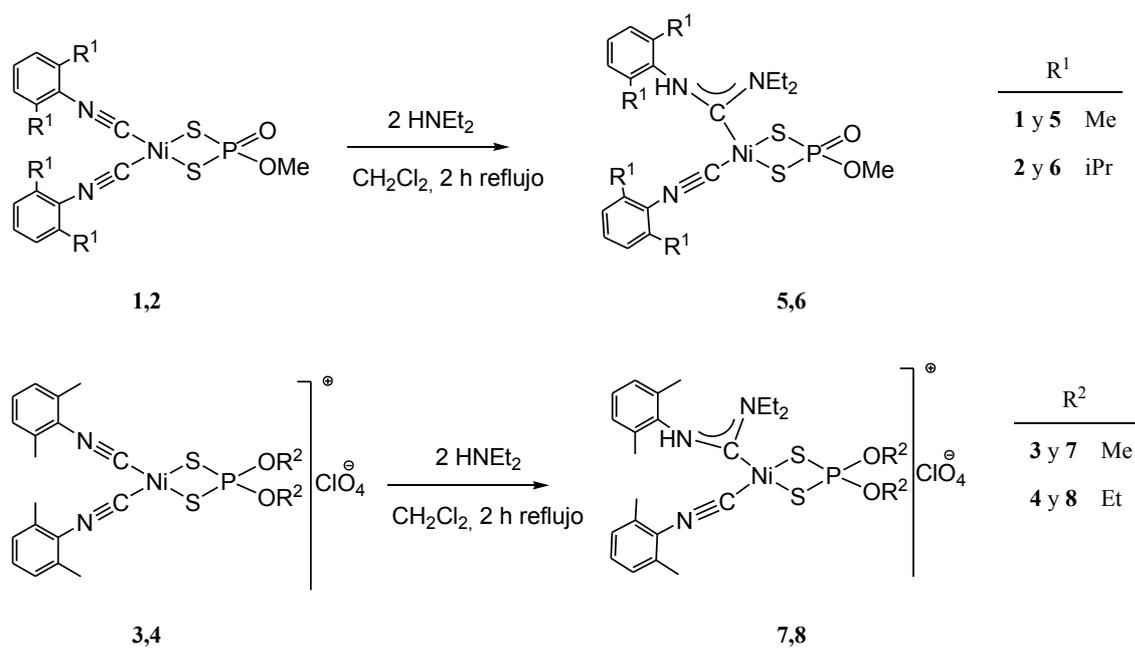
La dietilamina es una amina secundaria sencilla, y en principio debería adicionarse a los carbonos de los isocianuros para formar un dicarbeno aminoacíclico. Como ya se ha mencionado anteriormente, la amina actuaría como nucleófilo y dos equivalentes de la misma se adicionarían a los dos centros electrofílicos disponibles en el complejo de níquel.



Esquema 7

Sin embargo, en los experimentos realizados se ha podido comprobar que sólo se forma un carbene en la esfera de coordinación del níquel, pese a enfrentar al complejo con dos equivalentes de dietilamina e incluso con un exceso de la misma. Sin embargo, si sólo se le añade la cantidad estequiométrica del nucleófilo, la reacción no evoluciona. Por lo tanto, hemos añadido en todos los casos más de un equivalente de la amina.

La reacción de $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2(\text{CNXYl})_2)\text{ClO}_4$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$) y de $\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OMe})(\text{CNXYlR}_2)_2)$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{iPr}$) con dos equivalentes de dietilamina, en diclorometano, genera un sólido microcristalino naranja que se puede aislar y purificar por precipitación con dietiléter o hexano (compuestos **5**, **6**, **7** y **8**).



Esquema 8

Es interesante hacer notar que el dicarbeno no se forma ni siquiera con los complejos catiónicos, a pesar del aumento de la electrofilia de los isocianuros.

El seguimiento de la reacción se ha llevado a cabo por espectroscopía de infrarrojo, observando la desaparición de la banda CN de los isocianuros situada a mayor frecuencia y el desplazamiento de la otra hacia 2155, 2152, 2165 y 2166 cm^{-1} para los complejos **5**, **6**, **7** y **8** respectivamente.

Estos complejos han sido caracterizados por las técnicas analíticas y espectroscópicas convencionales. Los desplazamientos químicos de ^1H en cloroformo deuterado del complejo **7** corroboran la formación del carbeno: aparece una señal ancha en torno a 8 ppm que corresponde al protón unido al nitrógeno del isocianuro inicial, además de las señales características de los grupos etilo de la dietilamina, que no aparecen como equivalentes. Además, los protones CH_2 - de uno de estos etilos son diastereotópicos. La señal del carbono del carbeno aparece en torno a 190 ppm. Las asignaciones de los protones y carbonos se han llevado a cabo de forma similar a los complejos **1-4**.

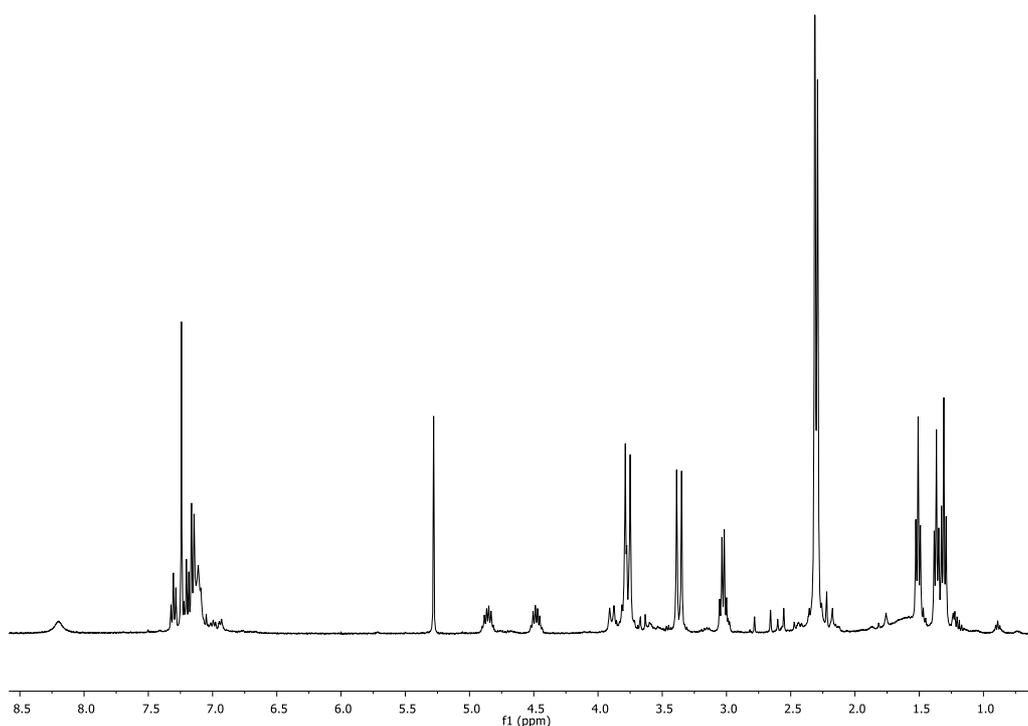


Figura 8: Espectro ^1H del complejo **7**

En el espectro de ^1H del complejo **5** ha sido posible observar la formación de los isómeros Z/E del carbeno en proporción 1:2 aproximadamente, si bien sólo hemos asignado las señales del complejo mayoritario. En la figura 9 se muestran las señales más claras de ambos isómeros; el resto están demasiado juntas o incluso superpuestas y no permiten hacer la caracterización completa de los dos.

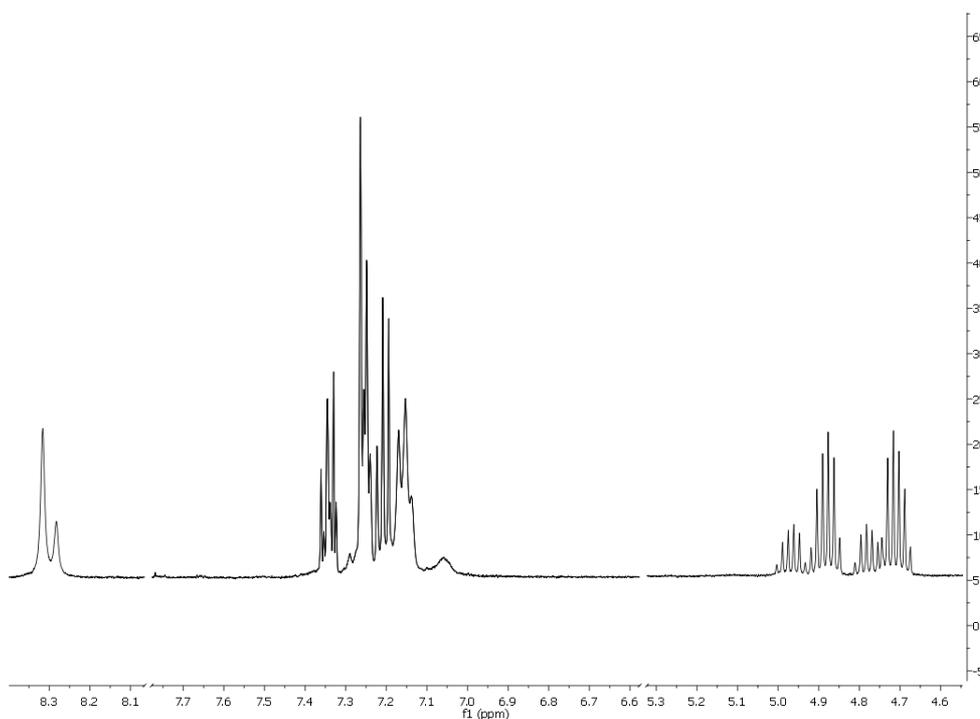


Figura 9: Fragmento del espectro ^1H del complejo **5**

Claramente se observan dos señales en torno a 8.3 ppm del protón del NH unido al carbono del carbeno, así como dos agrupaciones de multipletes correspondientes a los protones diastereotópicos del metileno de uno de los grupos etilo. Aparecen también varios multipletes (tripletes y dobletes) correspondientes a los protones del ligando CNXyl.

Se ha llevado a cabo un experimento NOESY para determinar si el isómero mayoritario es el Z ó el E. En él aparece una señal de cruce entre los protones NH (mayoritario) y los CH₂ de un grupo etilo del carbeno, lo que indica que el isómero mayoritario es el Z.

Las siguientes figuras de rayos X confirman la estructura de alguno de los nuevos complejos.

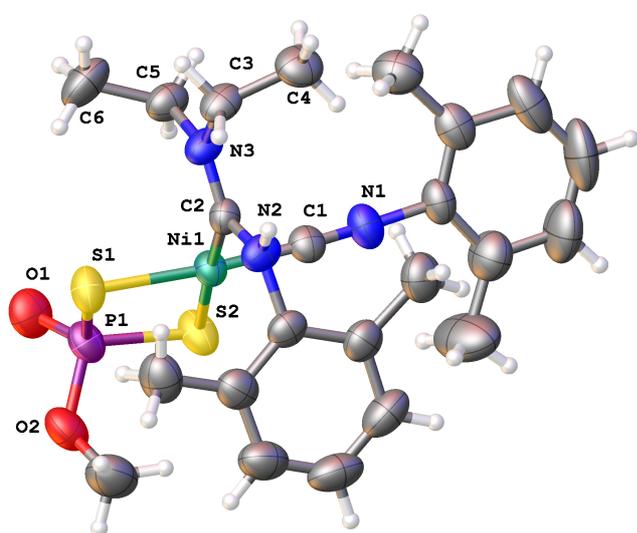


Figura 10 (Compuesto 5)

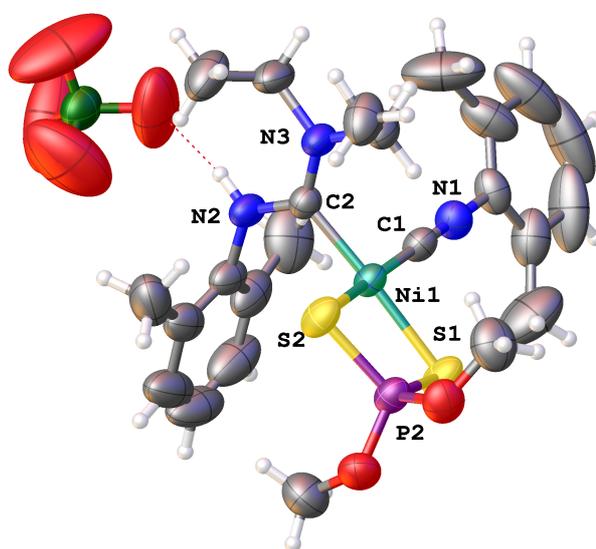


Figura 11 (Compuesto 7)

Los monocristales obtenidos para difracción de rayos x de estos dos complejos son los isómeros Z, lo que coincide con el isómero mayoritario en disolución.

En las tablas 3 y 4 se recogen los datos de distancias y ángulos más reseñables. No hay una diferencia apreciable entre las distancias y ángulos del complejo neutro y catiónico.

Tabla 3

| COMPLEJO 5 | | | |
|-----------------------|------------|--------------------|-----------|
| LONGITUDES (Å) | | ÁNGULOS (°) | |
| Ni1-S1 | 2.2084(12) | S1-Ni1-S2 | 88.18(5) |
| Ni1-S2 | 2.2341(12) | S1-Ni1-C1 | 93.36(12) |
| Ni1-C1 | 1.813(4) | C1-Ni1-C2 | 90.17(17) |
| Ni1-C2 | 1.919(4) | S2-Ni1-C2 | 88.56(12) |

Tabla 4

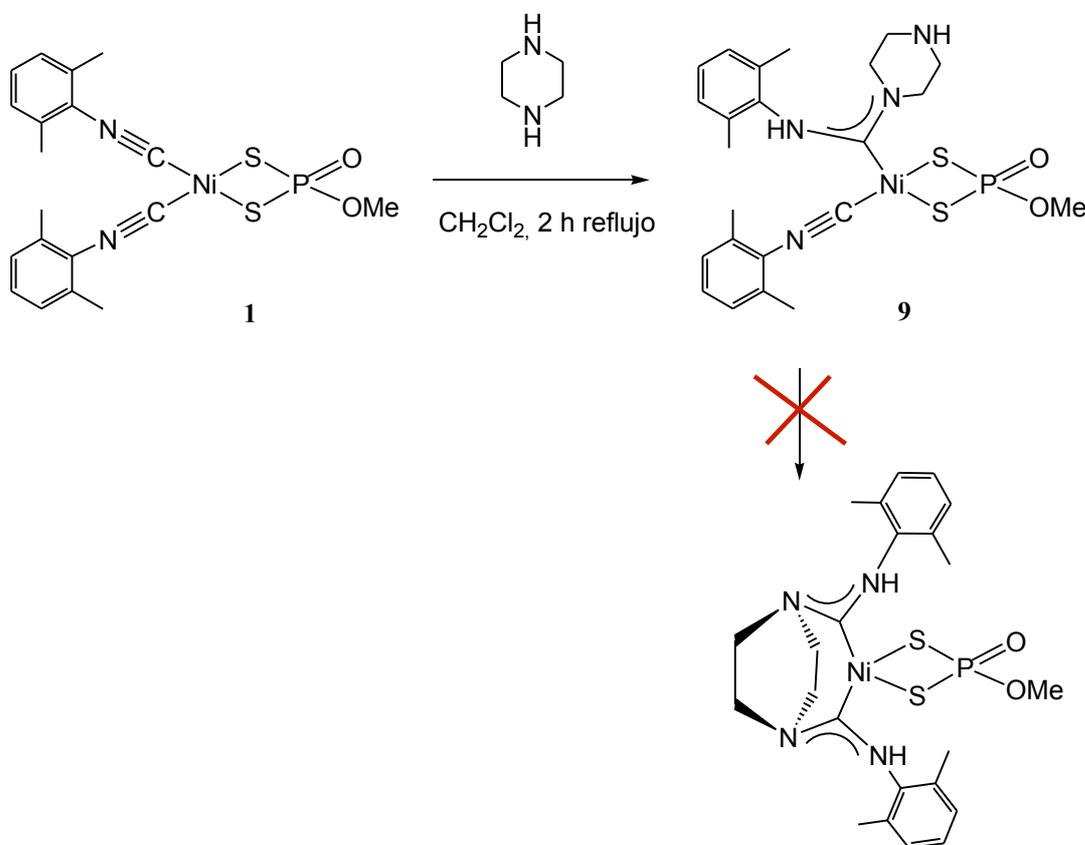
| COMPLEJO 7 | | | |
|-----------------------|------------|--------------------|-----------|
| LONGITUDES (Å) | | ÁNGULOS (°) | |
| Ni1-S1 | 2.2429(9) | S1-Ni1-S2 | 88.39(3) |
| Ni1-S2 | 2.2125(10) | S1-Ni1-C1 | 90.76(10) |
| Ni1-C1 | 1.798(4) | C1-Ni1-C2 | 88.59(14) |
| Ni1-C2 | 1.899(3) | S2-Ni1-C2 | 92.83(10) |

2.3. Reactividad de los isocianuros frente a diaminas y aminas cíclicas: Carbenos

Después de comprobar que pese a añadir un exceso de amina no se formaba el complejo con dos carbenos en la esfera de coordinación del metal, pensamos en la posibilidad de formar un biscarbeneo cíclico con los dos isocianuros que poseen los complejos de níquel, por reacción con una diamina. La razón reside en la estabilidad que proporcionaría la formación de un ligando quelato de 6 o más eslabones. Además, después de la formación del primer carbeneo, el segundo grupo amina debe quedar forzosamente cerca en el espacio del segundo isocianuro, lo que facilitaría la reacción. Las diaminas utilizadas varían en la longitud de las cadenas y en los grupos funcionales de su estructura.

2.3.1. Reactividad frente a piperazina.

La piperazina es un ciclo de seis eslabones, dos de los cuales son nitrógenos (aminas secundarias). Al enfrentarse este compuesto con el complejo de níquel **1** durante 2 horas a reflujo constante, sólo se produce la adición de un nitrógeno sobre uno de los isocianuros, pese a que podía darse la formación del biscarbeneo cíclico.



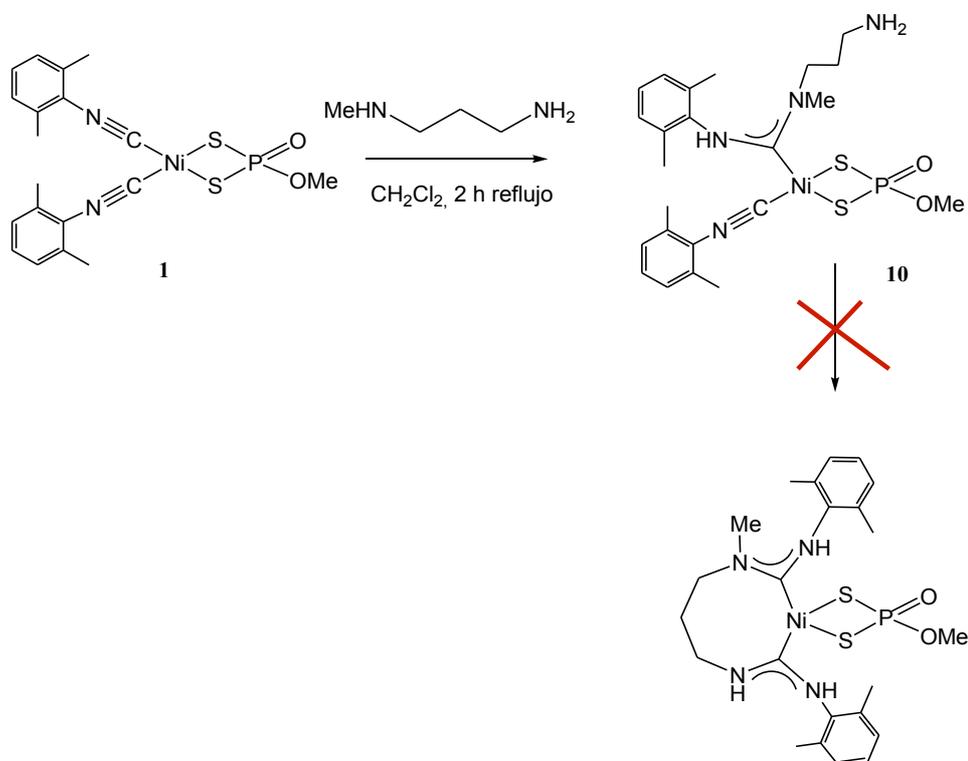
Esquema 9

Esta reacción se ha seguido por infrarrojo (se observa una única banda a 2156 cm^{-1} en diclorometano) y se han llevado a cabo experimentos de RMN para su caracterización, que está todavía por completar. Los espectros son complejos, ya que aparte de presentar los isómeros Z/E (duplicidad de agrupaciones de señales juntas y/o superpuestas), los protones del fragmento de la piperazina son diastereotópicos, lo que incrementa aun más el número de señales a asignar. Se necesita una separación previa de estos isómeros.

2.3.2. Reactividad frente a N-metil-1,3 diaminopropano

La diamina que se ha usado en este caso tiene una amina primaria en un extremo y una secundaria en el otro. Al contrario que con la piperazina, posee una cadena larga y flexible, con un mayor grado de libertad, lo que nos hacía esperar que la formación del biscarbeno cíclico fuera más fácil.

Los mejores resultados se han obtenido con el complejo neutro **1**, que se hace reaccionar con el N-metil-1,3 diaminopropano en diclorometano, durante dos horas a reflujo constante.

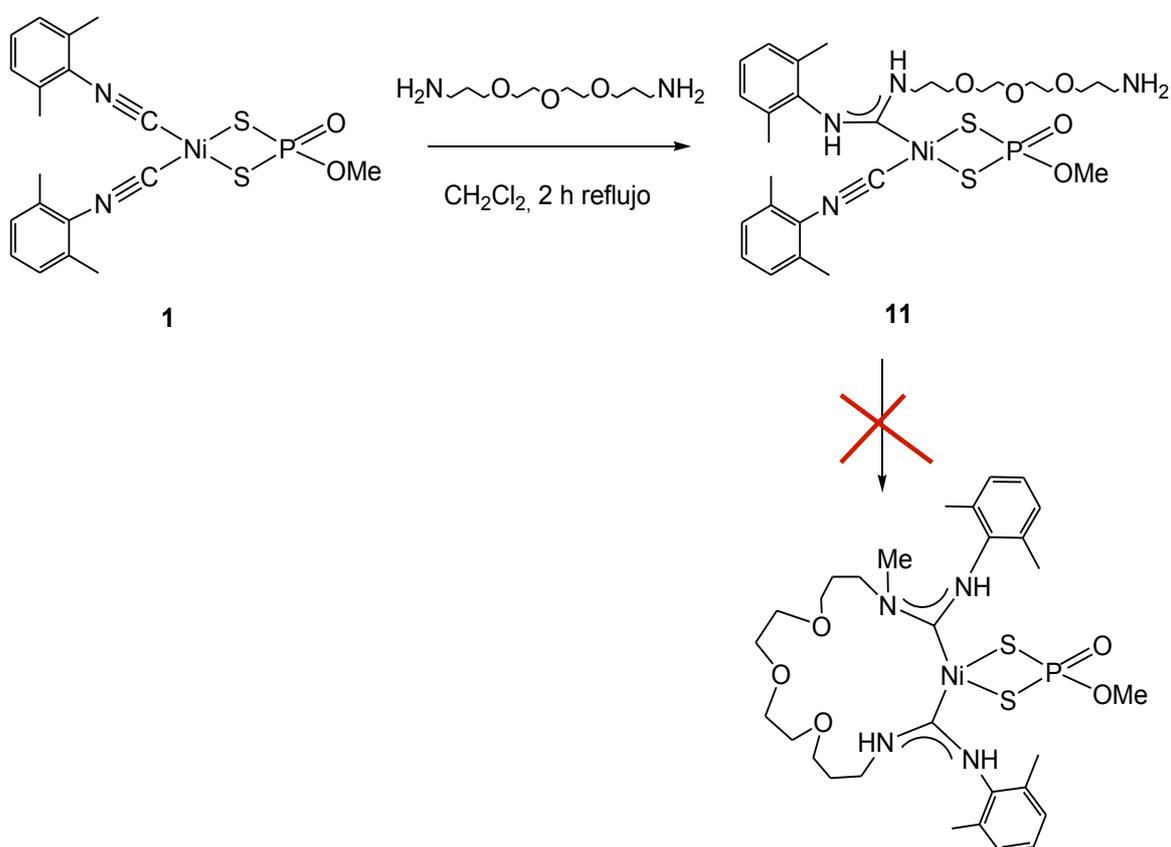


Esquema 10

Una de las bandas de tensión CN del isocianuro inicial desaparece y la otra se desplaza a 2156 cm^{-1} . Al igual que con las anteriores aminas, sólo se aprecia la formación de un único carbeno. Los espectros de RMN son complicados, por la misma razón expuesta para el complejo **9**. Además, es posible que se obtenga mezcla de carbenos si el ataque de de la diamina se ha producido por ambos grupos amino.

2.3.3. Reactividad frente a 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanodiamina

El complejo neutro **1** se pone en contacto con la 4, 7, 10-Trioxa-1,13-tridecanodiamina en diclorometano, durante dos horas a reflujo constante. Transcurrido ese tiempo se puede aislar un sólido naranja (**11**).



Esquema 11

Este reactivo se ha empleado porque tiene dos nitrógenos en su estructura con la misma reactividad, capaces de reaccionar con los dos centros electrofílicos de los complejos de Ni neutros. Esta diamina primaria en sus extremos, era más susceptible de poder formar el biscarbeno cíclico, ya que su cadena es más larga y flexible. El proceso experimental se sigue por espectroscopia IR y una vez más, se observa la

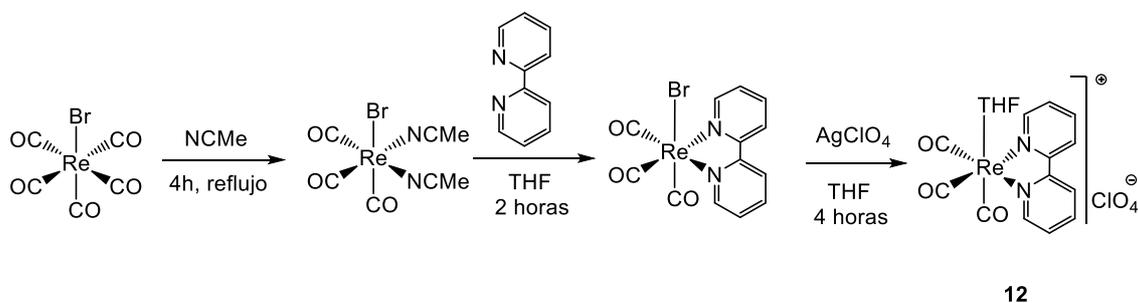
formación de un solo carbeno sobre el complejo de níquel (banda de tensión CN a 2157 cm^{-1}).

2.4. Transferencia de carbenos entre dos centros metálicos

Dado que las potenciales aplicaciones de los carbenos han sido ampliamente estudiadas hasta la fecha, nos hemos centrado en estudiar una de ellas, la transmetalación entre dos centros metálicos. El complejo de níquel **1** es capaz de transferir el carbeno previamente formado a un complejo de renio (**12**) utilizado ya en el grupo. Esta reacción se ha seguido por IR y RMN.

2.4.1. Formación del complejo de renio

Al calentar a reflujo el complejo bromopentacarbonil renio en acetonitrilo durante 4 h se produce la sustitución de dos de los carbonilos por dos moléculas de disolvente, generando el correspondiente complejo tricarbonílico, de color blanco (las bandas de tensión de los CO en el espectro de infrarrojo aparecen a 2036 , 1934 y 1919 cm^{-1} en diclorometano). Dicho complejo resultante se aísla y se disuelve en tetrahidrofurano (2025 , 1906 y 1891 cm^{-1}). La disolución torna de incolora a anaranjada después de la adición de la 2,2'-bipiridina. Una vez transcurridas 2 horas de reacción (2019 , 1919 y 1895 cm^{-1}) se añade perclorato de plata para desplazar al bromo y dar lugar finalmente al complejo **12** (2031 , 1924 y 1916 cm^{-1}).

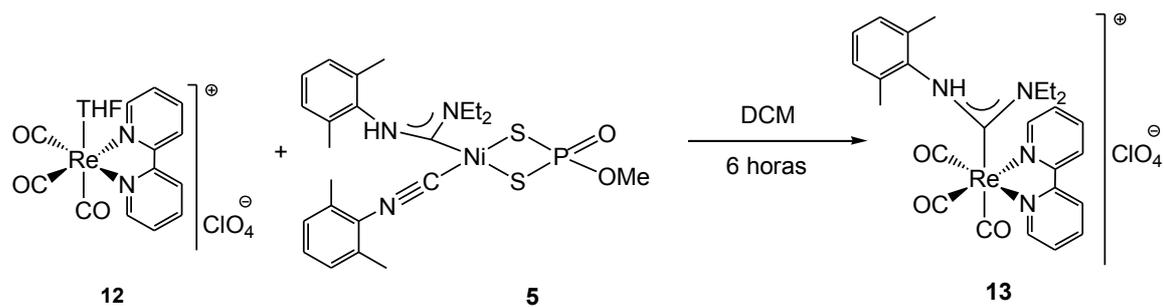


Esquema 12

Esta reacción se realiza bajo atmósfera de nitrógeno (líneas Schlenk) debido a que los complejos de renio no son muy estables al aire.

2.4.2. Formación del carbeno de renio

A una disolución del complejo de renio **12** en diclorometano y bajo atmósfera inerte, se añade el carbeno de níquel en cantidades equimoleculares. Después de agitar durante 6 horas a temperatura ambiente se produce la transferencia del carbeno al complejo de renio.



Esquema 13

En el espectro de IR de la disolución resultante se observan las tres bandas de tensión CO (a 2024, 1920 y 1903 cm^{-1}) del complejo **13**, desplazadas a número de ondas más bajos con respecto al producto de partida. También aparece una banda de tensión CN a 2161 cm^{-1} que se corresponde al ligando isocianuro del subproducto que se genera una vez que el complejo **5** ha transferido el carbeno.

Estos resultados preliminares nos abren una vía de estudio prometedora.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Procedimiento experimental, equipamiento e instrumentación.

- Reacciones

Las reacciones de síntesis de nuevos complejos organometálicos propuestas, así como el aislamiento, purificación y caracterización, se han llevado a cabo al aire, usando matraces redondos, sistemas de reflujo y material de vidrio estándar.

Por regla general. Se usan disolventes destilados, secos y desoxigenados, que se transfieren mediante cánula o jeringa.

- Seguimiento de las reacciones

En las síntesis en las que tenemos complejos que poseen ligandos isocianuros, la herramienta más informativa es la espectroscopía de IR en disolución (ventanas de CaF₂ para la disolución, en el rango 2300 a 1800 cm⁻¹).

- Aislamiento y purificación de los nuevos complejos

Generalmente para aislar los complejos neutros se utilizan técnicas de precipitación por adición de disolventes poco polares (éter, hexano). Por otro lado para aislar los complejos catiónicos se emplea etanol. La purificación requiere la recristalización de la sustancia cuando sea posible o, al menos, su obtención como sólido microcristalino. El crecimiento de cristales para la determinación estructural suele hacerse por recristalización fraccionada en mezclas de disolventes, o por difusión lenta, a menudo durante largo tiempo a baja temperatura (congelador, -20°C)

- Caracterización y determinación estructural.

Algunos de los complejos obtenidos se caracterizan por medio de análisis elemental CHN (disponible en el Departamento). La Resonancia Magnética Nuclear permite la caracterización estructural en disolución de los compuestos obtenidos. En aquellos casos en que se han conseguido monocristales apropiados, se han realizado determinaciones por Difracción de Rayos X.

3.2. Complejos de níquel con isocianuros y ditiolatos

3.2.1. $[Ni(S_2P(=O)(OMe)(CNXyl)_2] (1)$

Sobre una disolución de $Ni[S_2P(OMe)_2]_2$ (0.373g, 1 mmol) en 15 mL de CH_2Cl_2 se añade CNXyl (0.263g, 2 mmol). Se calienta a reflujo durante aproximadamente 2 horas. El disolvente se evapora en el rotavapor hasta sequedad. El residuo seco se lava tres veces con éter para eliminar las posibles impurezas. El residuo sólido se recristaliza en CH_2Cl_2 /éter, cuya evaporación lenta proporciona un sólido microcristalino naranja. Rendimiento: 92.64%

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2190 (v CN), 2174 (v CN).

Análisis elemental calculado para $C_{19}H_{21}N_2NiO_2PS_2$ (%): C 49.30 H 4.57 N 6.05

Análisis elemental encontrado para $C_{19}H_{21}N_2NiO_2PS_2$ (%): C 49.10 H 4.52 N 5.91

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.24 (t, $J=7.7$ Hz, 2H, ArH^4), 7.09 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, $ArH^{3,5}$), 3.69 (d, $J=14.6$ Hz, 3H, CH_3O), 2.37 (s, 12H, $Ar-CH_3$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ CN 192.10, $ArC^{2,6}$ 135.90, ArC^4 132.64, $ArC^{3,5}$ 128.50, ArC^1 125.81, CH_3O 54.04, $Ar-CH_3$ 18.83 ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, $CDCl_3$) δ 95.86 ppm.

| | |
|---|--|
| Empirical formula | C ₁₉ H ₂₁ N ₂ O ₂ PS ₂ Ni |
| Formula weight | 463.19 |
| Temperature/K | 293 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /n |
| a/Å | 9.6257(4) |
| b/Å | 22.5461(9) |
| c/Å | 9.8951(3) |
| α/° | 90 |
| β/° | 95.047(3) |
| γ/° | 90 |
| Volume/Å ³ | 2139.14(14) |
| Z | 4 |
| ρ _{calc} /g/cm ³ | 1.4381 |
| μ/mm ⁻¹ | 1.193 |
| F(000) | 963.1 |
| Crystal size/mm ³ | 1.1974 × 0.3751 × 0.2995 |
| Radiation | Mo Kα (λ = 0.71073) |
| 2θ range for data collection/° | 4.52 to 59.12 |
| Index ranges | -12 ≤ h ≤ 9, -30 ≤ k ≤ 22, -11 ≤ l ≤ 13 |
| Reflections collected | 11284 |
| Independent reflections | 5057 [R _{int} = 0.0251, R _{sigma} = 0.0358] |
| Data/restraints/parameters | 5057/0/248 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.985 |
| Final R indexes [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0468, wR ₂ = 0.1204 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0642, wR ₂ = 0.1494 |
| Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³ | 0.43/-0.94 |

3.2.2. $[Ni(S_2P(=O)(OMe)(CNiPr)_2]$ (**2**)

El compuesto **2** se obtiene con un procedimiento similar a **1** a partir de $Ni[S_2P(OMe)_2]_2$ (0.373 g, 1 mmol) y $CNiPr$ (0.375 g, 2 mmol) en 15 mL de CH_2Cl_2 . El reflujo se mantiene 1 h. Rendimiento: 85.90%

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2186 (v CN), 2171 (v CN).

Análisis elemental calculado para $C_{27}H_{29}N_2NiO_2PS_2$ (%): C 57.16 H 5.15 N 4.94

Análisis elemental encontrado para $C_{27}H_{29}N_2NiO_2PS_2$ (%): C 57.15 H 5.25 N 4.99

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): 7.42 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, ArH^4), 7.21 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H, $ArH^{3,5}$), 3.76 (d, $J=14.5$ Hz, 3H, CH_3O), 3.23 (sep, $J=6.9$ Hz, 2H, $Ar-CH^{iPr}$), 1.28 (d, $J=6.9$ Hz, 12H, $Ar-CH_3^{iPr}$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ $ArC^{2,6}$ 135.90, ArC^4 131.10, $ArC^{3,5}$ 123.81, ArC^1 125.81, CH_3O 57.77, $Ar-CH^{iPr}$ 29.97, $Ar-CH_3^{iPr}$ 22.66 ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, $CDCl_3$): δ 56.05 ppm.

| | |
|---|--|
| Empirical formula | C ₂₇ H ₂₉ N ₂ O ₂ PS ₂ Ni |
| Formula weight | 567.32 |
| Temperature/K | 293 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /n |
| a/Å | 13.8109(4) |
| b/Å | 10.3758(3) |
| c/Å | 21.4053(5) |
| α/° | 90.00 |
| β/° | 91.863(2) |
| γ/° | 90.00 |
| Volume/Å ³ | 3065.74(15) |
| Z | 5 |
| ρ _{calc} /cm ³ | 1.536 |
| μ/mm ⁻¹ | 1.056 |
| F(000) | 1480.0 |
| Crystal size/mm ³ | 0.5581 × 0.2318 × 0.1449 |
| Radiation | MoKα (λ = 0.71073) |
| 2θ range for data collection/° | 4.36 to 59.58 |
| Index ranges | -18 ≤ h ≤ 17, -13 ≤ k ≤ 13, -21 ≤ l ≤ 29 |
| Reflections collected | 14802 |
| Independent reflections | 7266 [R _{int} = 0.0248, R _{sigma} = 0.0396] |
| Data/restraints/parameters | 7266/0/325 |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.971 |
| Final R indexes [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0453, wR ₂ = 0.1312 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0772, wR ₂ = 0.1600 |
| Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³ | 0.29/-0.24 |

3.2.3. $[Ni(S_2P(OMe)_2(CNXyl)_2)ClO_4]$ (3)

En 10 mL de MeOH se mezclan el complejo morado $Ni[S_2P(OMe)_2]_2$ (0.373 g, 1 mmol) y $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.366 g, 1 mmol). La disolución resultante, que es de un color rojizo, se deja agitar durante 5 minutos y después se le añade CNXyl (0.524 g, 4 mmol), disuelto en 10 mL de CH_2Cl_2 . La disolución torna a naranja. Después de agitar durante 10 minutos se evapora el disolvente en el rotavapor. El residuo seco se disuelve en CH_2Cl_2 y se filtra con Kieselguhr. La concentración a vacío seguida de adición de dietiléter produce microcristales naranjas de compuesto **1**. Rendimiento: 91.27%

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2205 (v CN), 2195 (v CN).

Análisis elemental calculado para $C_{20}H_{24}ClN_2NiO_6PS_2$ (%): C 41.59 H 4.19 N 4.85

Análisis elemental encontrado para $C_{20}H_{24}ClN_2NiO_6PS_2$ (%): C 41.76 H 4.58 N 4.75

1H NMR (400 MHz, Me_2CO-d_6): δ 7.45 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Hz, 2H, ArH⁴), 7.33 (d, $J = 7.72$ Hz, 4H, ArH^{3,5}), 4.06 (d, $J = 15.3$ Hz, 6H, CH_3O), 2.50 (s, 12H, Ar- CH_3) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, Me_2CO-d_6): δ ArC^{2,6} 137.08, ArC⁴ 132.19, ArC^{3,5} 129.43, ArC¹ 126.38, CH_3O 56.63, Ar- CH_3 18.65 ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, Me_2CO-d_6) δ 95.86 ppm.

| | |
|---|--|
| Identification code | MV40A |
| Empirical formula | C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₄ PS ₂ ClNi |
| Formula weight | 577.68 |
| Temperature/K | 293 |
| Crystal system | triclinic |
| Space group | P-1 |
| a/Å | 7.2158(3) |
| b/Å | 10.0031(8) |
| c/Å | 18.9825(10) |
| α/° | 99.859(5) |
| β/° | 97.908(4) |
| γ/° | 105.106(5) |
| Volume/Å ³ | 1279.16(14) |
| Z | 2 |
| ρ _{calc} /cm ³ | 1.4997 |
| μ/mm ⁻¹ | 1.126 |
| F(000) | 597.9 |
| Crystal size/mm ³ | 0.398 × 0.2747 × 0.0631 |
| Radiation | Mo Kα (λ = 0.71073) |
| 2θ range for data collection/° | 4.32 to 59.6 |
| Index ranges | -8 ≤ h ≤ 9, -7 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 22 |
| Reflections collected | 9842 |
| Independent reflections | 5964 [R _{int} = 0.0226, R _{sigma} = 0.0485] |
| Data/restraints/parameters | 5964/0/303 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.063 |
| Final R indexes [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0590, wR ₂ = 0.1557 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0921, wR ₂ = 0.1879 |
| Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³ | 1.03/-0.86 |

3.2.4. $[Ni(S_2P(OEt)_2(CNXyl))_2]ClO_4$ (4)

El compuesto **2** se obtiene de forma análoga a **1**, a partir de $(NH_4)[S_2P(OEt)_2]_2$ (0.203 g, 1 mmol), $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (0.366 g, 1 mmol) y CNXyl (0.262 g, 2 mmol). La disolución en este caso cambia de verde pálido a morado pálido. Los microcristales obtenidos para difracción de rayos X son naranjas. Rendimiento: 80.36%

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2204 (v CN), 2195 (v CN).

Análisis elemental calculado para $C_{22}H_{28}ClN_2NiO_6PS_2$ (%): C 43.62 H 4.66 N 4.62

Análisis elemental encontrado para $C_{22}H_{28}ClN_2NiO_6PS_2$ (%): C 43.12 H 4.93 N 4.27

1H NMR (400 MHz, Me_2CO-d_6): δ 7.45 (dd, $J = 8.3, 7.1$ Hz, 2H, ArH^4), 7.33 (d, $J = 7.72$ Hz, 4H, $ArH^{3,5}$), 4.45 (dq, $J = 10.2, 7.0$ Hz, 4H, CH_2), 2.50 (s, 12H, $Ar-CH_3$), 1.46 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, Me_2CO-d_6): δ $ArC^{2,6}$ 137.24, ArC^4 132.33, $ArC^{3,5}$ 129.52, ArC^1 126.48, CH_2 67.85, $Ar-CH_3$ 18.76, CH_3 16.37 ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, Me_2CO-d_6) δ 89.91 ppm.

| | |
|---|--|
| Empirical formula | C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₆ PS ₂ ClNi |
| Formula weight | 604.72 |
| Temperature/K | 293 |
| Crystal system | triclinic |
| Space group | P-1 |
| a/Å | 7.7849(4) |
| b/Å | 9.6864(4) |
| c/Å | 19.6397(10) |
| α/° | 100.452(4) |
| β/° | 100.473(4) |
| γ/° | 100.035(4) |
| Volume/Å ³ | 1398.88(13) |
| Z | 2 |
| ρ _{calc} /g/cm ³ | 1.4355 |
| μ/mm ⁻¹ | 1.033 |
| F(000) | 628.0 |
| Radiation | Mo Kα (λ = 0.71073) |
| 2θ range for data collection/° | 4.32 to 59.54 |
| Index ranges | -10 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 26 |
| Reflections collected | 11919 |
| Independent reflections | 6565 [R _{int} = 0.0203, R _{sigma} = 0.0344] |
| Data/restraints/parameters | 6565/0/322 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.060 |
| Final R indexes [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0708, wR ₂ = 0.2071 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0987, wR ₂ = 0.2454 |
| Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³ | 0.99/-0.56 |

3.3. Carbenos de níquel a partir de dietilamina

3.3.1. $[Ni(S_2P(=O)(OMe)(CNXyl)\{C(NHXyl)(NEt_2)\})] (5)$

Se hace reaccionar **1** (0.463 g, 1 mmol) con dietilamina (0.21 mL, 2 mmol) en CH_2Cl_2 a reflujo durante 2 horas. La difusión lenta de hexano sobre la disolución del compuesto generado permite obtener un sólido microcristalino. Rendimiento: 83.96 %

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2155 (ν CN).

Análisis elemental calculado para $C_{23}H_{32}N_3NiO_2PS_2$ (%): C 51.50 H 6.01 N 7.83

Análisis elemental encontrado para $C_{23}H_{32}N_3NiO_2PS_2$ (%): C 51.38 H 5.83 N 7.80

ISOMERO MAYORITARIO

1H NMR (500 MHz, Me_2CO-d_6) δ 8.31 (s, 1H, NH), 7.35 (t, $J=8.2$ Hz, 2H, H^4), 7.26 (d, $J=7.8$ Hz, 2H, $H^{3,5}$), 4.88 (dq, $J=14.2, 7.1$ Hz, 1H, CH_2), 4.71 (dq, $J=13.9, 7.0$ Hz, 1H, CH_2), 3.78 (q, $J=7.2$ Hz, 2H, CH_2), 2.98 (d, $J=14.9$ Hz, 3H, OCH_3), 2.37 (s, 12H, Ar- CH_3), 1.52 (t, $J=7.1$ Hz, 3H, CH_3), 1.35 (t, $J=7.1$ Hz, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (101 MHz, Me_2CO-d_6): δ $ArC^{3,5}$ 130.74, ArC^4 128.73, CH_2 45.67, CH_3O 41.92, CH_2 40.43, CH_3 18.92, Ar- CH_3 18.89, CH_3 12.56.

^{31}P NMR (162 MHz, Me_2CO-d_6) δ 67.95, 67.55 ppm (isómeros Z/E).

| | |
|---|--|
| Empirical formula | C ₂₈ H ₃₂ N ₃ O ₂ P ₂ S ₂ Ni |
| Formula weight | 536.33 |
| Temperature/K | 293 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /n |
| a/Å | 14.1712(3) |
| b/Å | 14.4321(4) |
| c/Å | 14.8981(3) |
| α/° | 90 |
| β/° | 100.956(2) |
| γ/° | 90 |
| Volume/Å ³ | 2991.42(12) |
| Z | 4 |
| ρ _{calc} /cm ³ | 1.1908 |
| μ/mm ⁻¹ | 0.863 |
| F(000) | 1131.1 |
| Crystal size/mm ³ | 0.362 × 0.1842 × 0.1639 |
| Radiation | Mo Kα (λ = 0.71073) |
| 2θ range for data collection/° | 4.06 to 59.5 |
| Index ranges | -18 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 16 |
| Reflections collected | 16554 |
| Independent reflections | 7189 [R _{int} = 0.0215, R _{sigma} = 0.0332] |
| Data/restraints/parameters | 7189/0/295 |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.071 |
| Final R indexes [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0700, wR ₂ = 0.2344 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0926, wR ₂ = 0.2735 |
| Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³ | 2.11/-0.44 |

3.3.2. $[Ni(S_2P(=O)(OMe)(CNiPr)\{C(NHiPr)(NEt_2)\})] (6)$

El compuesto **6** se obtiene de forma análoga a **5**, a partir de **2** (0.540 g, 1 mmol) y dietilamina (0.21 mL, 2mmol). Rendimiento: 78.6%

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2152 (ν CN).

Análisis elemental calculado para C₃₁H₄₈N₃NiO₂PS₂ (%): C 57.41 H 7.46 N 6.48

Análisis elemental calculado para C₃₁H₄₈N₃NiO₂PS₂ (%): C 57.84 H 7.81 N 6.76

ISOMERO MAYORITARIO

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.37 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, ArH⁴), 7.19 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, ArH^{3,5}), 6.76 (s, 1H, NH), 5.07 (dq, *J* = 14.2, 7.1 Hz, 1H, CH₂), 4.51 (dq, *J* = 13.9, 7.1 Hz, 1H, CH₂), 3.57 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 3.16 (sep, *J* = 6.9 Hz, 1H, Ar-CH *iPr*), 2.81 (d, *J* = 14.9 Hz, 3H, OCH₃), 1.52 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.35 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.22 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H, Ar-CH₃ *iPr*) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ C=Ni 192.0, ArC^{2,6} 145,92, ArC⁴ 129,25, ArC^{3,5} 124.0, CH₃O 57.79, CH₂ 53,62, CH₂ 41,48, Ar-CH *iPr* 29.73, Ar-CH₃ *iPr* 23,38, CH₃ 14,11, CH₃ 13,04 ppm.

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 61.06, 60.67 ppm (isómeros Z/E).

3.3.3. $[Ni(S_2P(OMe)_2(CNXyl)\{C(NHXyl)(NEt_2)\})]ClO_4 (7)$

A una disolución del compuesto **3** (0.578 g, 1 mmol) en CH₂Cl₂ se añade dietilamina (0.21 mL, 2 mmol). La mezcla se pone a reflujo durante 2 horas. Posteriormente se filtra con Kieselguhr, se concentra y por difusión lenta de éter dietílico se obtiene el sólido microcristalino **7**. Rendimiento: 89.27%

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2165 (ν CN).

Análisis elemental calculado para C₂₄H₃₅ClN₃NiO₆PS₂ (%): C 45.27 H 5.54 N 4.39

Análisis elemental encontrado para C₂₄H₃₅ClN₃NiO₆PS₂ (%): C 45.11 H 5.72 N 4.64

ISOMERO MAYORITARIO

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.22 (s, 1H, NH), 7.32 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, ArH⁴), 7.17 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H, ArH^{3,5}), 4.88 (dq, *J* = 14.0, 7.1 Hz, 1H, CH₂), 4.50 (dq, *J* = 14.1, 7.1 Hz, 1H, CH₂), 3.79 (d, *J* = 15.5 Hz, 3H, CH₃O), 3.39 (d, *J* = 15.4 Hz, 3H, CH₃O), 3.04 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 2.33 (s, 12H, Ar-CH₃), 1.53 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.33 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ C=Ni 188.74, ArC¹ 136.69, ArC^{2,6} 135.55, ArC⁴ 130.81, ArC^{3,5} 128.63, CH₃O 54.31, CH₂ 52.57, CH₂ 43.69, CH₃O 43.06, Ar-CH₃ 18.64, CH₃ 13.98, CH₃ 11.27

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 97.14 ppm.

| | |
|---|--|
| Empirical formula | $\text{C}_{24}\text{H}_{35}\text{ClN}_3\text{NiO}_6\text{PS}_2$ |
| Formula weight | 650.81 |
| Temperature/K | 293 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | $\text{P2}_1/\text{c}$ |
| $a/\text{\AA}$ | 10.8986(2) |
| $b/\text{\AA}$ | 15.6526(3) |
| $c/\text{\AA}$ | 18.4304(3) |
| $\alpha/^\circ$ | 90 |
| $\beta/^\circ$ | 96.3167(16) |
| $\gamma/^\circ$ | 90 |
| Volume/ \AA^3 | 3124.97(9) |
| Z | 4 |
| $\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$ | 1.3832 |
| μ/mm^{-1} | 0.931 |
| $F(000)$ | 1363.9 |
| Crystal size/ mm^3 | $1.008 \times 0.7521 \times 0.4902$ |
| Radiation | $\text{Mo K}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$) |
| 2θ range for data collection/ $^\circ$ | 4.44 to 57.52 |
| Index ranges | $-14 \leq h \leq 12$, $-20 \leq k \leq 17$, $-24 \leq l \leq 24$ |
| Reflections collected | 13807 |
| Independent reflections | 7138 [$R_{\text{int}} = 0.0221$, $R_{\text{sigma}} = 0.0397$] |
| Data/restraints/parameters | 7138/0/350 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.045 |
| Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$] | $R_1 = 0.0505$, $wR_2 = 0.1373$ |
| Final R indexes [all data] | $R_1 = 0.0740$, $wR_2 = 0.1613$ |
| Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$ | 0.84/-0.56 |

3.3.4. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2(\text{CNXyl})\{\text{C}(\text{NHXyl})(\text{NEt}_2)\})]\text{ClO}_4$ (8)

A una disolución del compuesto **4** (0.605 g, 1 mmol) en CH_2Cl_2 se añade dietilamina (0.21 mL, 2 mmol). La mezcla se pone a reflujo durante 2 horas. Posteriormente se filtra con Kieselguhr, se concentra y por difusión lenta de etanol se obtiene un sólido microcristalino naranja. Rendimiento: 81.7 %

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2166 (v CN).

ISOMERO MAYORITARIO

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ 8.02 (s, 1H, NH), 7.32 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H, ArH^4), 7.32 (d, $J = 7.7$ Hz, 4H, $\text{ArH}^{3,5}$), 4.89 (dq, $J = 13.9$, 7.1 Hz, 1H, CH_2), 4.50 (dq, $J = 13.9$, 7.0 Hz, 1H, CH_2), 4.15 (dd, $J = 10.0$, 7.1 Hz, 2H, O- CH_2), 3.78 (dd, $J = 10.0$, 7.1 Hz, 2H, O- CH_2), 3.62 (dq, $J = 14.0$ Hz, 7.1, 2H, CH_2), 2.33 (s, 12H, Ar- CH_3), 1.53 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3), 1.41 (t, $J = 10.0$, 7.1 Hz, 6H, O- CH_3), 1.26 (t, $J = 14.0$, 7.1 Hz, 3H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ ArC^4 130.78, $\text{ArC}^{3,5}$ 128.66, CH_2O 64.68, CH_2 64.90, CH_2 52.79, CH_2O 43.5, Ar-CH_3 18.77, CH_3 15.71, CH_3 13.98, O CH_3 11.26 ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 91.69 ppm.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{NiO}_6\text{PS}_2$ (%): C 46.97 H 5.91 N 4.21

Análisis elemental encontrado para $\text{C}_{26}\text{H}_{39}\text{ClN}_2\text{NiO}_6\text{PS}_2$ (%): C 46.54 H 6.13 N 4.09

3.4. Carbenos de níquel a partir de piperazina

3.4.1. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OMe})(\text{CNCNXyl})\{\text{C}(\text{NHXyl})(\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NH})\})]$ (9)

El procedimiento de síntesis de dicho complejo es el mismo que el que se describe para **7**, a partir de **3** (0.463 g, 1 mmol) y piperazina (0.086 g, 1 mmol) en diclorometano. Después de dos horas aparece un precipitado amarillo, que se aísla lavándolo con hexano (10 ml) 3 veces. Rendimiento: 73%

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2157 (ν CN).

^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ 7.34 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, ArH^4), 7.23 (d, $J = 7.47$ Hz, 4H, $\text{ArH}^{3,5}$), 5.28 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, CH_2), 4.51 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, CH_2), 3.94 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, CH_2), 3.57 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, CH_2), 3.14 (m, 2H, CH_2), 3.05 (d, $J = 13.96$ Hz, 3H, CH_3O), 2.95 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, CH_2), 2.86 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H, CH_2), 2.36 (s, 12H, Ar-CH_3) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_3OD) δ 68.64, 68.15 ppm (isómeros Z/E)

3.5. Carbenos de níquel a partir de N-metil-1,3 diaminopropano

3.5.1. $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{P}(=\text{O})(\text{OMe})(\text{CNXyl})\{\text{C}(\text{NHXyl})(\text{NMe}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)\})]$ (10)

El compuesto **10** se obtiene como se describe **5**, a partir de **1** (0.463 g, 1 mmol) y N-metil-1,3 diaminopropano (0.088 g, 1 mmol). Rendimiento: 76%

IR (CH_2Cl_2 , cm^{-1}): 2156 (ν CN).

3.6. Carbenos de níquel a partir de 4,7,10-Trioxa-1,13-tridecanodiamina

3.6.1. $[Ni(S_2P(=O)(OMe)(CNXyl)\{C(NHXyl)(NH(CH_2)_3O(CH_2)_2O(CH_2)_2O(CH_2)_3NH_2)\})] (10)$

El compuesto **12** se obtiene como se describe **7**, a partir de **3** (0.463 g, 1 mmol) y 4,7,10-trioxa-1,13-tridecanodiamina (0.040g, 1 mmol). Rendimiento: 69%

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2157 (ν CN).

3.7. Carbeno de renio

Se calienta a reflujo el complejo bromopentacarbonil renio (0.406 g, 1mmol) en acetonitrilo durante 4 h. El complejo tricarbonílico generado se aísla y se le añade perclorato de plata (0.207 g, 1 mmol) en tetrahidrofurano. Mediante la posterior adición de la 2,2'-bipiridina (0.156, 1 mmol) se obtiene el complejo **12**.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2031 (ν CO), 1924 (ν CO), 1916 (ν CO).

El compuesto **13** se obtiene al hacer reaccionar **12** (0.581 g, 1 mmol) con **7** (0.536 g, 1 mmol) en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente durante 6 horas.

IR (CH₂Cl₂, cm⁻¹): 2024 (ν CO), 1920 (ν CO), 1903 (ν CO).

4. CONCLUSIONES

- Se han preparado una serie de complejos planocuartados de Ni con dos ligandos isocianuro y un ditiofosfato en su estructura y se ha evaluado su actividad frente a diversas aminas (primarias y secundarias, cíclicas y acíclicas de cadena larga y corta).
- En todos los casos se ha observado el ataque de la amina a uno de los grupos isocianuro para formar un carbeno.
- Los monocarbenos acíclicos no se generan haciendo reaccionar los complejos de Ni con las aminas (o diaminas) en cantidades estequiométricas. Hace falta añadir dos equivalentes de las mismas para que esto suceda.
- Si se emplean tres o más equivalentes de la (di)amina no se forma el biscarbeno acíclico, sino el monocarbeno acíclico, lo que nos lleva a pensar que probablemente los efectos electrónicos del carbeno formado disminuyan la actividad del segundo isocianuro.