



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**Preparación de precursores de boroxicarbenos de Manganeso y  
Renio**

*Autor: Adriana Sacristán Martín*

*Tutor/es: José Miguel Martín*



## CONTENIDO

RESUMEN.....	3
ABSTRACT .....	5
INTRODUCCION .....	7
OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	17
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	21
<i>SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES NEUTROS DE Mn Y Re</i> .....	21
Síntesis del complejo <i>fac</i> -[ReBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=O), <b>1a</b> .....	21
Síntesis del complejo <i>fac</i> -[MnBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=O), <b>1b</b> .....	22
Síntesis de <i>fac</i> -ReBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ), <b>2a</b> y síntesis de <i>fac</i> -MnBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ), <b>2b</b> .....	24
<i>SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES CATIONICOS DE Mn Y Re</i> .....	26
Síntesis del complejo <i>fac</i> -[Re(CNXyl)(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> )](ClO <sub>4</sub> ), <b>3a</b> .....	26
Síntesis del complejo <i>fac</i> -[Mn(CNXyl)(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> )](OTf), <b>3b</b> .....	28
Síntesis del complejo <i>fac</i> -[Re(PPh <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> )](ClO <sub>4</sub> ), <b>6</b> .....	29
ESTUDIO DE LOS INTERMEDIOS DE LA CONDENSACIÓN DE SCHIFF.....	33
Complejo <i>fac</i> -ReBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(OH)-NHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ), <b>7a</b> .....	33
Complejo <i>fac</i> -MnBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(OH)-NHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <b>7b</b> .....	34
HIDROBORACION DE LOS COMPLEJOS NEUTROS DE RENIO .....	36
CONCLUSIONES.....	41
PARTE EXPERIMENTAL.....	43
<i>SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES NEUTROS A LA SINTESIS DE CARBENOS</i> .....	45
Síntesis de <i>fac</i> -ReBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=O), <b>1a</b> .....	45
Síntesis de <i>fac</i> -MnBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=O), <b>1b</b> .....	47
Síntesis de <i>fac</i> -ReBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ), <b>2a</b> .....	51
Síntesis de <i>fac</i> -MnBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ), <b>2b</b> .....	55
<i>SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES CATIONICOS A LA SINTESIS DE CARBENOS</i> .....	56
Síntesis de <i>fac</i> -[Re(CNXyl)(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> )], <b>3a</b> .....	56
Síntesis de <i>fac</i> -[Mn(CNXyl)(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> )](OTf), <b>3b</b> .....	61
Síntesis de <i>fac</i> -[Re(PPh <sub>3</sub> )(CO) <sub>3</sub> (pyC(H)=NCH <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> )](ClO <sub>4</sub> ), <b>6</b> .....	62
<i>SÍNTESIS DE LOS INTERMEDIOS DE LA CONDENSACIÓN DE SCHIFF</i> .....	65

Síntesis de <i>fac</i> -ReBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(OH)(NHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <b>7a</b> .....	65
Síntesis de <i>fac</i> -MnBr(CO) <sub>3</sub> (pyC(OH)(NHCH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <b>7b</b> .....	66
<i>DATOS CRISTALOGRAFICOS</i> .....	70

## ABREVIATURAS

ABREVIATURAS EMPLEADAS	
pyca	Piridina-2-carboxaldehído
Aa	Alilamina
CNXyl	2,6 dimetilfenilisocianuro
Ph	Fenilo, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
DCM	Diclorometano
9-BBN	borabiclononano
IR	Infrarrojo
RX	Rayos X
MW	Microondas
RMN	Resonancia magnética nuclear
TLC	Cromatografía en capa fina
THF	tetrahidrofurano
L	ligando

### ABREVIATURAS EMPLEADAS EN LOS ESPECTROS DE RMN

EMPLEADAS EN LOS ESPECTROS DE RMN	
s	Singlete
d	Doblete
t	triplete
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
dd	Doblete de dobletes
ddd	Doblete de doblete de doblete
td	Triplete de dobletes



## *RESUMEN*

En el grupo MIOMET ya se han sintetizado boroxicarbenos de Mn que son interesantes por ser intermedios en la preparación de moléculas orgánicas. Sin embargo, el procedimiento utilizado no sirve para obtener los análogos de Re, por lo que se ha buscado una ruta alternativa. Este nuevo procedimiento consiste en preparar un complejo de iminopiridina con un doble enlace terminal, realizar la hidrobtoración de ese enlace doble y promover el ataque del boro a un ligando carbonilo del complejo.

En este trabajo se han preparado los complejos de Mn y Re con ligandos tipo iminopiridinas con un enlace doble terminal, tanto neutros como catiónicos, listos para ser sometidos a reacciones de hidrobtoración.

Además, durante la síntesis de los complejos iminopiridínicos por condensación de Schiff se ha observado un intermedio de reacción (el hemiaminal) que ha sido aislado en contadas ocasiones. En estos complejos parece ser más estable de lo normal, por lo que se ha aprovechado para aislarlo y estudiarlo.

Finalmente, se han realizado estudios previos de la hidrobtoración en complejos iminopiridínicos tanto neutros como catiónicos, que se estudiará en profundidad en el futuro con el fin de encontrar las condiciones de reacción adecuadas para los complejos precursores que se han sintetizado y finalmente obtener los boroxicarbenos de interés.





## *ABSTRACT*

Manganese boroxycarbenes have been previously synthesized by MIOMET group as they are interesting for being intermediates in the preparation of organic compounds. However, the procedure followed with Mn complexes doesn't work with the Rhenium analogs and, therefore, an alternative route has been devised. This new procedure consists on preparing imino-pyridine complexes, both neutral and cationic, with a terminal double bond, carry out the hydroboration of their double bonds, and promote the attack of the boron to the carbonyl ligand to form the final boroxycarbene complexes.

In addition, during the synthesis of the imino-pyridine complexes by Schiff's condensation, a reaction intermediate (hemiaminal) has been observed. This intermediate is rarely observed and, as in this system seems to be more stable than usual, efforts has been taken to isolate and study it.

Finally, preliminar studies of hydroboration in neutral and cationic imino-pyridine complexes have been performed. Further studies will be needed in the future to find the best conditions to carry out the hydroboration on the precursor complexes which have been synthesized and, eventually, to get the interesting boroxycarbenes.



## INTRODUCCION

La utilización de ligandos nitrógeno dadores como ligandos en complejos con metales de transición ha llamado la atención de numerosos investigadores desde la primera mitad del siglo XIX. Dentro de este grupo, los complejos con ligandos nitrógeno dadores de tipo diimina se han venido empleando durante varias décadas, tanto en Química de la Coordinación como en Química Organometálica, donde han realizado generalmente un papel de ligandos estabilizadores. No es de extrañar que los más usados hayan sido ligandos relativamente inertes como 2,2'-bipiridilo (bipy) o 1,10-fenantrolina (phen),<sup>1</sup> capaces de dar ciclos quelatos estables en los que se comportan como ligandos espectadores. Del mismo modo, un beneficio de los carbonilos como ligandos en complejos organometálicos es la estabilidad y robustez que aporta a dichos compuestos, y permite además su estudio por IR, donde las frecuencias de dichos carbonilos son muy sensibles al cambio en su entorno.<sup>2,3</sup> Por ello, se ha preparado un número muy grande de este tipo de complejos y el campo ha sido objeto de numerosas revisiones a lo largo de los años,<sup>4,5</sup> describiéndose una gran variedad de propiedades estructurales, espectroscópicas, electroquímicas y fotoquímicas muy relevantes.<sup>6</sup>

Nuestro grupo de investigación se ha centrado durante los últimos años en el estudio de ligandos quelato nitrógeno dadores mixtos, denominados así porque cada átomo de

---

<sup>1</sup> (a) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3553-3590. (b) H. Hatmann, W. Kaim, I. Hartenbach, T. Schleid, M. Wanner, J. Fiedler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 15. V. W. W. Yam, S.H. F. Chong, C. C. Ko, K. K. Cheung, *Organometallics* **2000**, *19*, 5092, y las citas allí contenidas.

<sup>2</sup> G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E. W. Abel. "Comprehensive Organometallic chemistry II", Eds, Pergamon Press Oxford, Reino Unido, **1995**, volumen 6.

<sup>3</sup> (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.

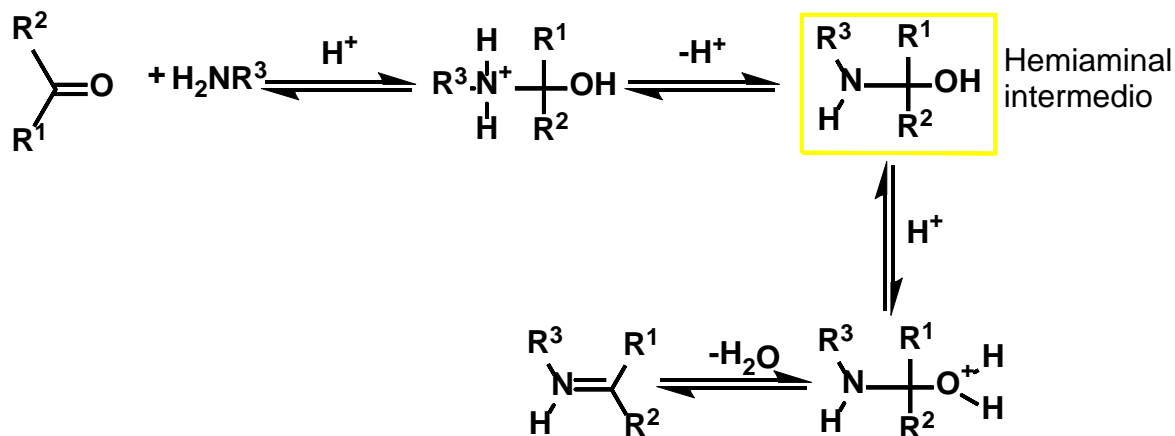
<sup>4</sup> C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.

<sup>5</sup> (a) D.J. Stufkens, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *104*, 39. (b) R. H. Holm, G. W. Everett, Jr., G. W. Chakravorty, *Progress Inorg. Chem.* **1966**, *7*, 83. (c) J. van Slageren, F. Hartl, D.J. Stufkens, D.M. Martino, H. vanWilligen, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *208*, 309. (e) D. J. Stufkens, *Comments Inorg. Chem.* **1992**, *13*, 359

<sup>6</sup> A. Vleck Jr., *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *230*, 225.

nitrógeno pertenece a un grupo dador distinto.<sup>7</sup> Estos ligandos modifican la reactividad en cada posición de coordinación. También, afectan a la reactividad de dicho metal y añaden, por su asimetría, propiedades ópticas a los complejos formados.

Son fáciles de preparar por condensación de Schiff (Esquema 1) de aminas primarias con ligandos bidentados N,O-dadores tales como la piridina-2-carboxaldehído (denominada pyca por nuestro grupo) o la 2-piridilcetona. La síntesis de iminopiridinas se puede llevar a cabo de forma previa a la coordinación al metal, pero este procedimiento requiere aislar y purificar el ligando, con la consiguiente disminución en el rendimiento del proceso. La utilización de los pyca complejos con metales de transición presenta mayor versatilidad y requiere de condiciones de reacción menos drásticas. Así por ejemplo, el pyca complejo derivado del fragmento *fac*-tricarbonilo de renio, reacciona con anilina en metanol para dar lugar al correspondiente complejo iminopiridina a temperatura ambiente<sup>8</sup> (Esquema 2). Por otro lado, la síntesis de dicho ligando por condensación de pyca y anilina requiere de 12 horas en tolueno a reflujo.<sup>9</sup> Esto demuestra la activación por coordinación al metal que experimenta el aldehído favoreciendo el ataque nucleofílico.

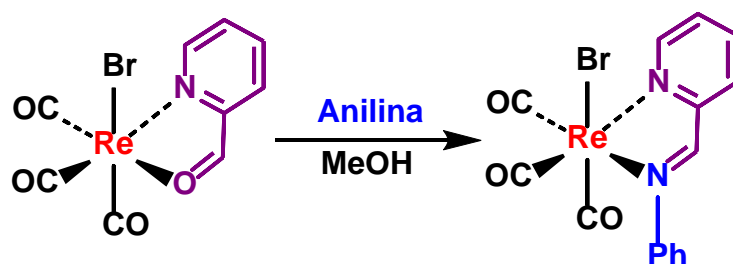


Esquema 1: Condensación de Schiff

<sup>7</sup> (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.

<sup>8</sup> C. M. Álvarez, R. García-Rodríguez, D. Miguel *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5, 2984-2996.

<sup>9</sup> R.N. Dominey, B. Hauser, J. Hubbard, J. Dunham, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4754.



**Esquema 2:** Ejemplo de síntesis de ligandos iminopiridina previa coordinación

Respecto al mecanismo de la condensación de Schiff, el intermedio hemiaminal ha sido observado en contadas ocasiones ya que el equilibrio de la reacción se encuentra desplazado hacia el producto final. Por ello, es interesante el estudio de la reacción apreciando la presencia del intermedio.

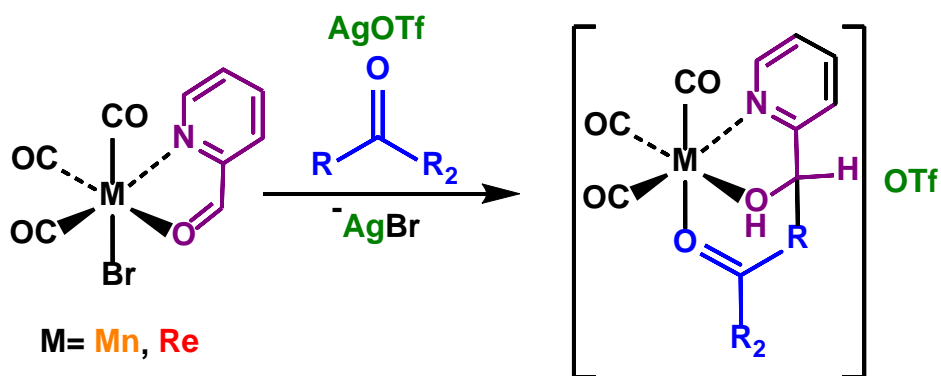
En el trabajo realizado se ha logrado observar el intermedio hemiaminal de manganeso, el cual se comentará a lo largo de la memoria. De esta forma se ha verificado que el intermedio difícilmente observable existe.

La reactividad del carbono carbonílico de los ligandos N,O-dadores, activada por la coordinación al metal, también ha permitido la formación de nuevos enlaces C-C mediante reacción aldólica. Desde su descubrimiento en 1872 por Wurtz y Borodin,<sup>10</sup> ésta se ha revelado como una herramienta muy eficaz en la generación de estos enlaces.

Asimismo, los hidrógenos en  $\alpha$  de un grupo carbonilo poseen carácter ácido, que se ve incrementado cuando se coordinan a través del oxígeno a un centro metálico. Este efecto, junto con la reactividad del carbono carbonílico del ligando *pyca* descrita anteriormente, ha sido aprovechado por nuestro grupo de investigación para llevar a cabo la adición de una molécula de cetona al doble enlace aldehídico  $C(H)=O$ , dando lugar a una  $\beta$ -hidroxicetona.

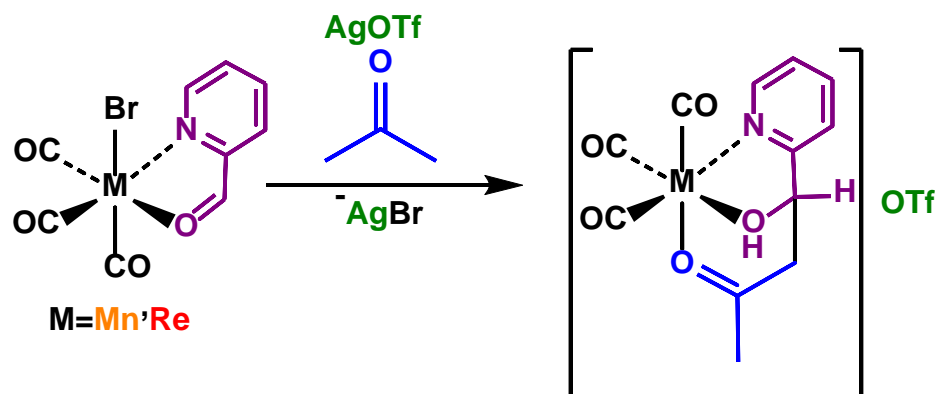
La síntesis del ligando  $\beta$ -hidroxicetona conlleva la formación de un enlace OH y un nuevo enlace C-C (Esquema 3).

<sup>10</sup> M. B Smith, J. March "Advanced Organic Chemistry" New York: Wiley Interscience., 2001.



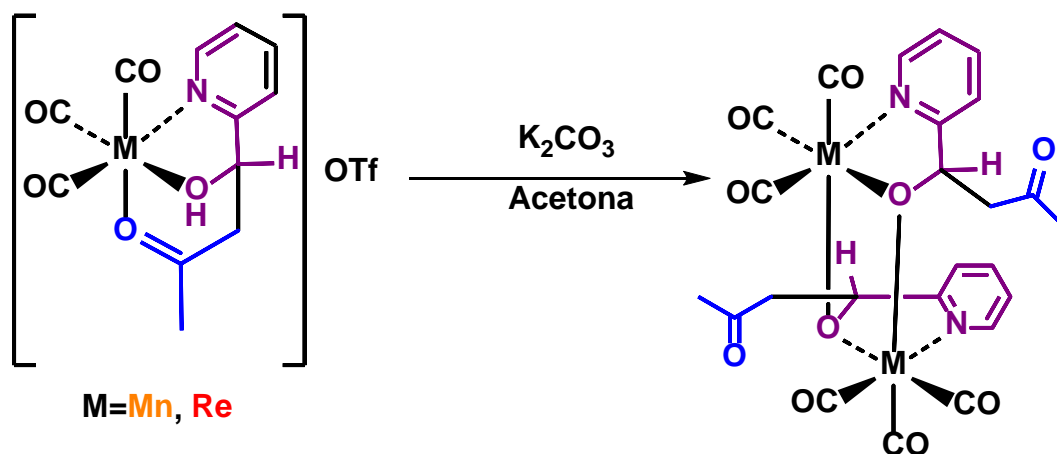
**Esquema 3:** Reacción aldólica de formación de enlaces C-C por activación de la cetona

En concreto, la reacción descrita llevada a cabo con acetona como disolvente constituyó el primer caso de acoplamiento entre la acetona y el ligando pyca (Esquema 4). Al nuevo ligando formado que actúa como tridentado  $K^3(N,O,O')$  se le denominó pyca-acetona. Tras un estudio de deuteración en acetona- $d_6$ , se concluyó que la acidez de los hidrógenos de estos complejos catiónicos disminuye siguiendo el orden:  $\text{OH} > \text{CH}_2 > \text{CH}_3$ . Este resultado apoya la hipótesis de la activación del ligando por coordinación al metal.



**Esquema 4:** Síntesis de los complejos catiónicos pyca-acetona

La acidez del protón hidroxílico del ligando pyca-acetona también se ve incrementada cuando está coordinado a un centro metálico, con respecto a cuándo se encuentra libre. Este hecho se ha aprovechado en la formación de dímeros por desprotonación en medio básico según el Esquema 5



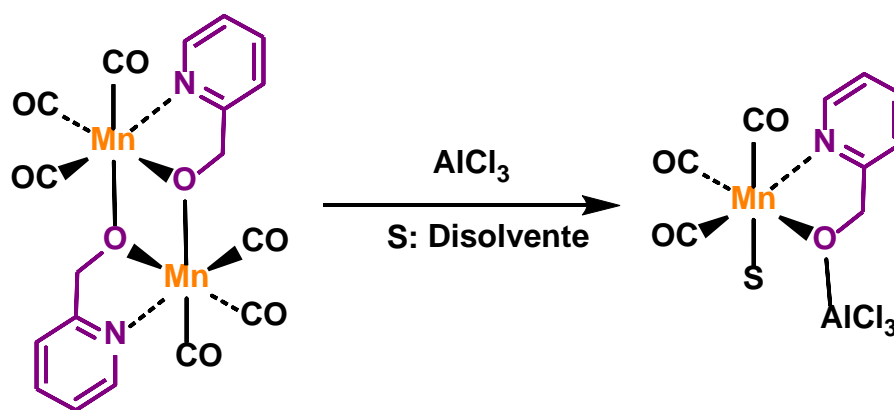
**Esquema 5:** Formación de los complejos dímero por desprotonación

Este resultado no es sorprendente, ya que existen descritos ejemplos donde un alcóxido se coordina a dos o más átomos metálicos.<sup>11</sup>

El grupo alcóxido se comporta como buen ligando  $\sigma$ -dador, y puesto que los centros metálicos de los complejos de Mn(I) y Re(I) ya son de por sí ricos en densidad electrónica, el exceso de densidad electrónica del grupo alcóxido se compensa cuando se coordina a una segunda unidad metálica, reemplazando al oxígeno cetónico que es un ligando fácilmente desplazable.

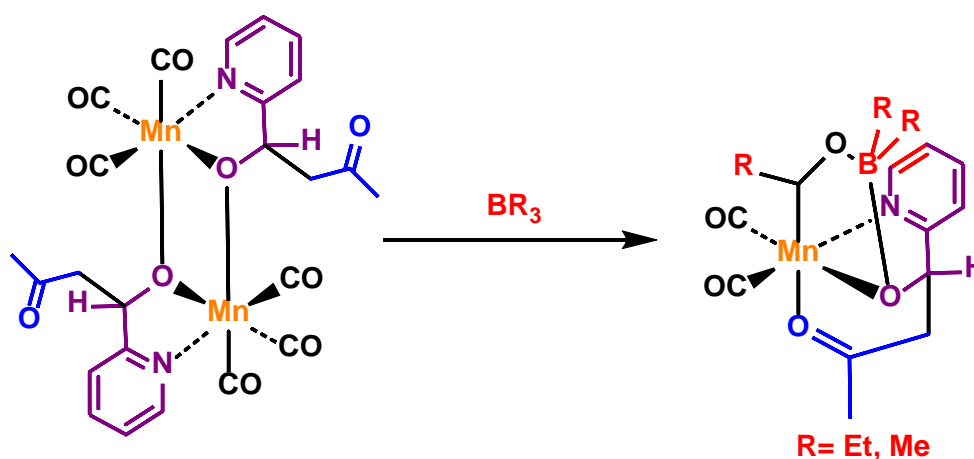
La ruptura de los dímeros con ácidos de Lewis da lugar a estructuras, donde el grupo alcóxido actúa como puente entre el metal y el ácido de Lewis. Estos complejos podrían considerarse como exóticos dados los escasos ejemplos de estructuras. (Esquema 6)

<sup>11</sup> 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.



Esquema 6: Reactividad del dímero de Mn frente a un ácido de Lewis

Un caso especial dentro de estas reacciones es en el que se utiliza como ácido de Lewis un trialquilborano, ya que el boro no sólo se coordina al grupo alcoxo, sino que además transforma un ligando carbonilo en carbeno. De este modo se han sintetizado varios ligandos carbénicos coordinados a Mn: dos tetradentados,<sup>12</sup> algo muy infrecuente en los complejos carbénicos;<sup>13</sup> y otros dos tridentados en los que la cuarta posición de coordinación libre la ocupa una PPh<sub>3</sub>. Todos ellos se formaron según el Esquema 7.



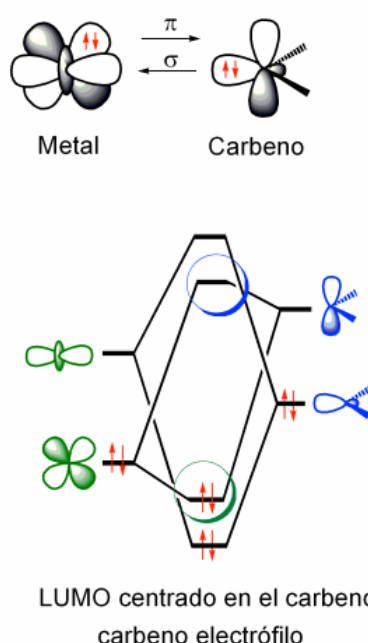
Esquema 7: Síntesis de los boroxicarbenos de Mn pyca-acetona

<sup>12</sup> C. M. Álvarez, R. Carrillo, R. García-Rodríguez, D. Miguel *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7705-7707

<sup>13</sup> (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.



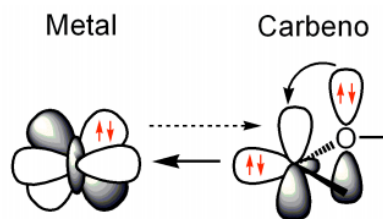
Los boroxicarbenos expuestos (Esquema 7) son de tipo Fisher, típicos de metales de transición con bajos estados de oxidación (Mn(II)). Además, los complejos contienen ligandos  $\pi$  aceptores como son los carbonilos (CO) y los sustituyentes del carbeno son  $\pi$  dadores, como es el caso del N y O. El enlace M-C se puede describir mediante una donación  $\sigma$  del par de electrones del C hacia M. Al mismo tiempo hay una retrodonación  $\pi$  de densidad electrónica desde M hacia el C al orbital  $\pi^*$ . El orbital ocupado de máxima energía (HOMO) se encontrará centrado en el metal, mientras que el desocupado de más baja energía (LUMO) se localizará en el carbono, lo que explica el carácter electrofílico de estas especies. (Figura 1)



**Figura 1:** Descripción del enlace metal-carbeno.

Los sustituyentes  $\pi$  dadores del carbeno producen una estabilización de la especie que consiste en la donación del par libre del heteroátomo al orbital vacío  $p_z$  del carbeno. Así, se disminuye la densidad electrónica retrodonada por parte del metal y por ello el orden de enlace M-C es menor (Figura 2). Además, el átomo de carbono posee carácter electrofílico. La denominación tipo Fisher, por lo tanto, implica la estabilización por parte de un heteroátomo.<sup>14</sup>

<sup>14</sup> Rev. Real Academia de Ciencias. Zaragoza. 2011 60: 7-29



orden de enlace entre 1 y 2

**Figura 2:** Enlace de carbena estabilizado por un heteroátomo (oxígeno)

La naturaleza carbénica de los ligandos unidos a manganeso que se sintetizaron en el grupo se apoya en cambio de bandas de IR en la zona de carbonilos, pasando de observar un fragmento *fac*-tricarbonílico a un fragmento *cis*-dicarbonílico. En los espectros de  $^1\text{H}$  RMN se observó la presencia del ligando *pyca*-acetona (Esquema 7) y la rotura del grupo  $\text{BR}_3$  (los 3 grupos R ya no son equivalentes). Por otra parte, el gran desapantallamiento producido sobre el carbono carbénico hace que su desplazamiento en el espectro de  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN (en torno a 340 ppm en todos los casos) está en el intervalo encontrado para otros carbenos de Fischer de manganeso.<sup>15</sup> Las distintas estructuras cristalinas obtenidas por difracción de rayos X confirmaron la denominación de carbena. La distancia Mn-C era menor a la usual, sugiriendo un cierto carácter múltiple del enlace que coincide con las distancias Mn-C encontradas previamente en carbenos de Fischer de manganeso.<sup>16,17</sup> Además, la distancia C-O del hasta ahora carbonilo es intermedia entre doble y sencilla, como cabría esperar en un carbena de Fischer.

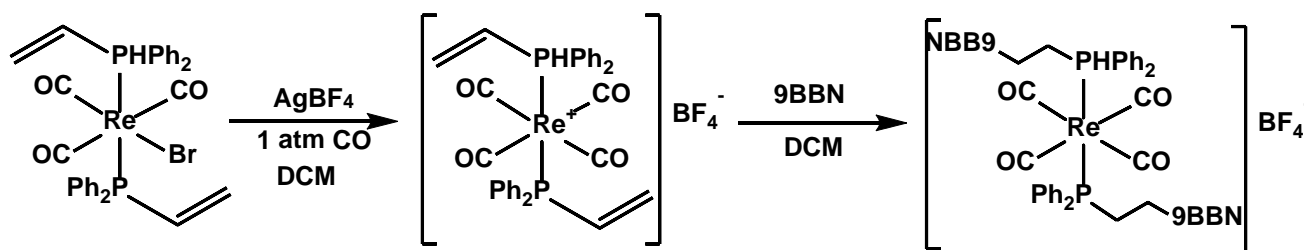
La síntesis de boroxicarbenos por reacción de un trialquilborano con un dímero de *Mpyca* es posible exclusivamente para el caso en el que el metal sea manganeso pero no es una vía de reacción válida para el renio. Por ello, se ha considerado interesante la síntesis de boroxicarbenos de manganeso y renio por otra vía de reacción descrita por Bercaw en la cual se realiza un ataque electrofílico de un borano (9BBN en nuestro caso) a un doble enlace que

<sup>15</sup> (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.

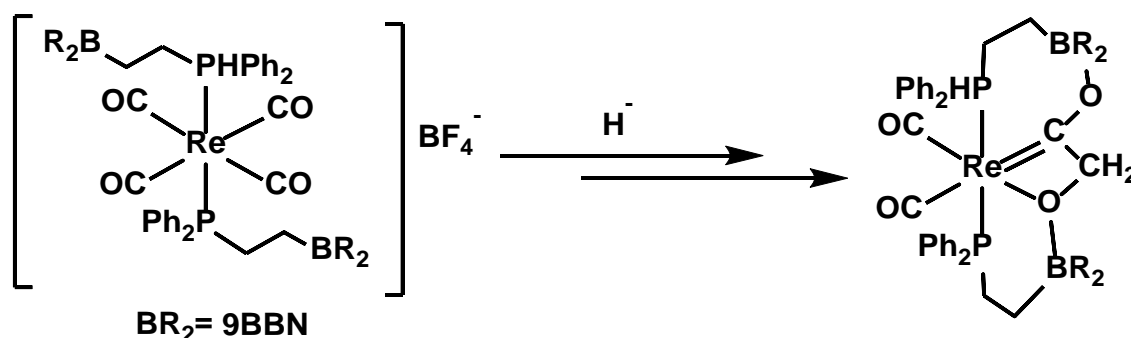
<sup>16</sup> (a) Y.J. Lee, S-J Kim, C-H. Kang, J. Ko, S-O Kang, *Organometallics* **1998**, *17*, 1109 (b) A. Rabier, N. Lugan, R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *617–618*, 681–695. (c) D. I. Bezuidenhout, D. C. Liles, P. van Rooyen, S. Lotz, *J. Organomet. Chem.*, **2007**, *692*, 774.

<sup>17</sup> U. Schubert, *Organometallics* **1982**, *1*, 1085.

contendrá el complejo (Esquema 8) y su posterior ataque electrofílico al carbono del grupo carbonilo formando el boroxicarbeno deseado.<sup>18</sup> (Esquema 9)



Esquema 8 : Síntesis del precursor de boroxicarbeno de Bercaw



Esquema 9: Formación del boroxicarbeno por el método de Bercaw

Los boroxicarbenos son, por lo tanto un caso particular de carbenos de Fisher con una serie de ventajas respecto al resto de carbenos. En general, serán estables frente al agua, aire, ácidos y bases diluidos; aunque, como veremos más adelante, no es una ventaja que presentarán los compuestos sintetizados en este trabajo. Otra ventaja es su posible purificación por cromatografía en columna identificando las fracciones por los colores vivos que dan este tipo de complejos. Además, su excelente compatibilidad con grupos funcionales permite una mayor reactividad y selectividad.

<sup>18</sup> Miller, A. J., Labinger, J. A., & Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*(36), 11874-11875.



## OBJETIVOS DEL TRABAJO

En consonancia con las líneas de investigación del grupo, nos propusimos en este trabajo los siguientes objetivos fundamentales:

- *Síntesis de precursores para la formación de boroxicarbenos por otro método en complejos de renio y manganeso.*

La vía de síntesis consistirá en la formación de complejos de renio y manganeso con un ligando diimina que contenga un doble enlace terminal susceptible de sufrir una hidrobtoración para el posterior ataque por parte del Boro al carbono carbonílico con la consiguiente formación de un boroxicarbena. Los complejos precursores de la hidrobtoración serán complejos neutros y catiónicos de Mn (I) y Re (I).<sup>18</sup> (Figura 3)

El motivo de realizar la síntesis de complejos catiónicos se debe al futuro ataque electrofílico por parte del boro procedente del 9-BBN donde, el metal central del complejo en caso de ser catiónico tendrá mayor densidad de carga positiva y por lo tanto la retrodonación por parte del metal ligando carbonilo será menor de modo que el C del carbonílico estará más activado facilitando el ataque por parte del boro.

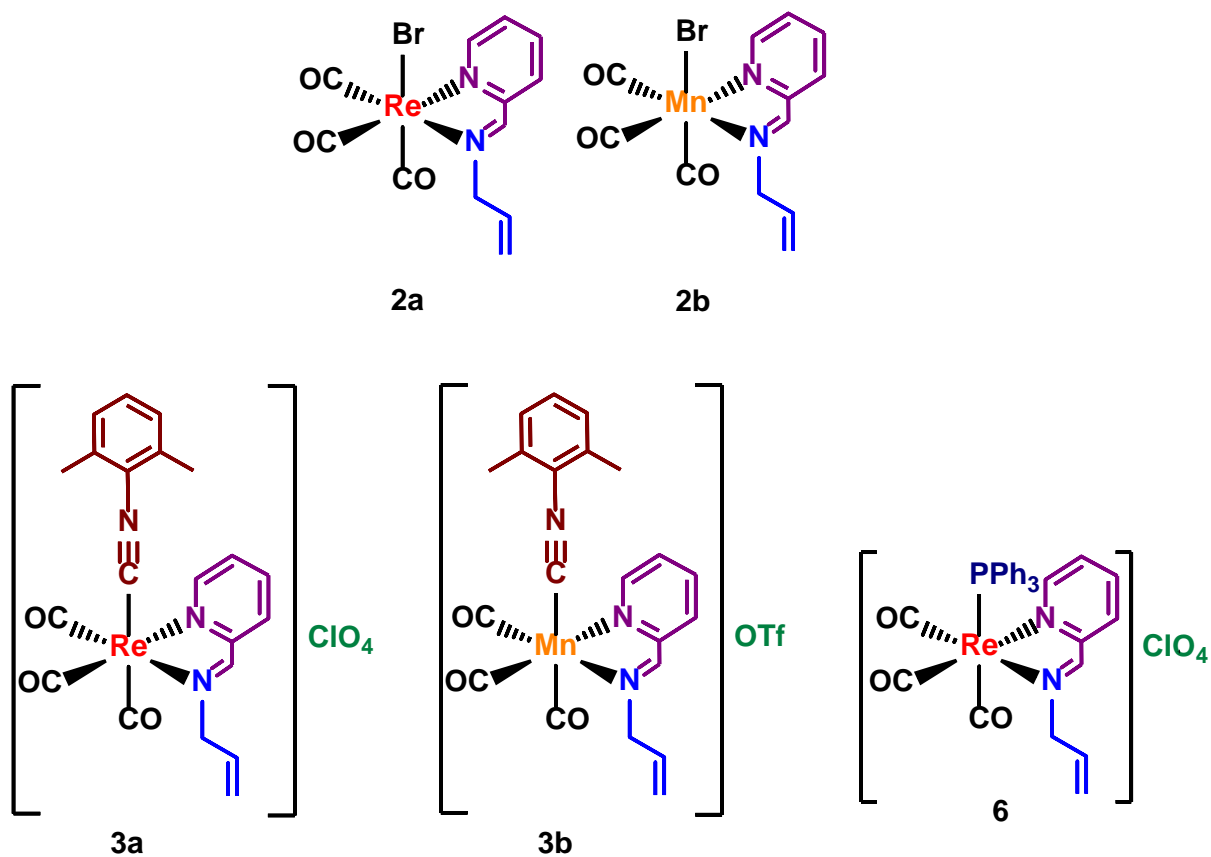


Figura 3: Complejos precursores a boroxicarbonos.

- *Estudio de la condensación de Schiff.*

Dado que son pocos los casos en los que ha sido posible observar el intermedio producido en la reacción de condensación, es interesante el estudio de dicha reacción con el fin de obtener evidencias del intermedio hemiaminal. (Figura 4, Figura 5)

Siendo objetivo del trabajo la observación y obtención de los intermedios hemiaminales de los complejos neutros de manganeso, así como su aislamiento y caracterización (Figura 5).

Los intermedios para el renio ya habían sido aislados y estudiados por el grupo anteriormente.

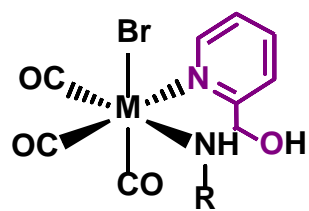


Figura 4: Intermedio en la condensación de Schiff.

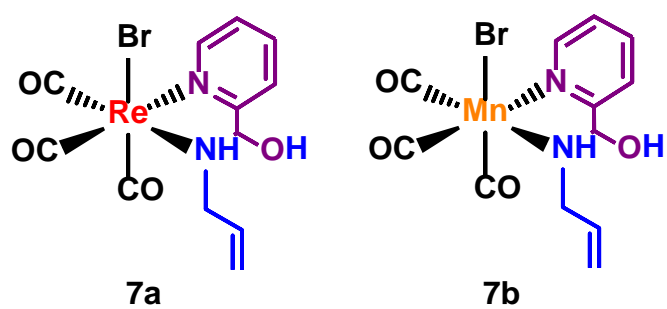


Figura 5: Intermedios hemaminales de Mn y Re



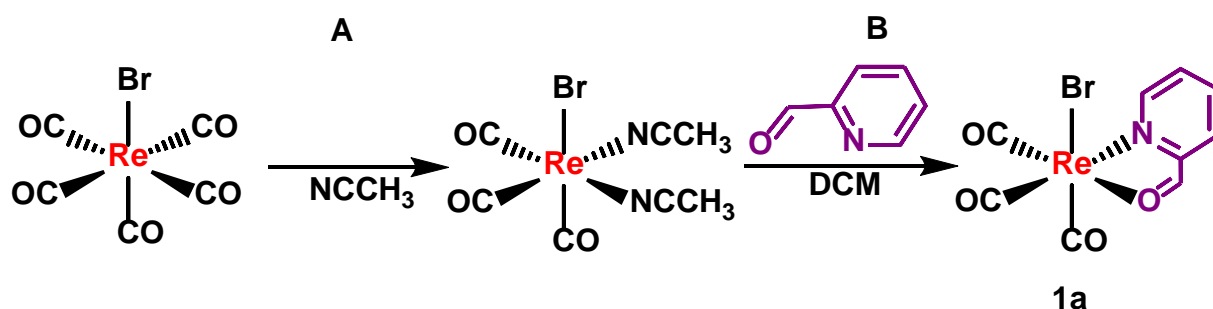


## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES NEUTROS DE Mn Y Re

En primer lugar, para poder obtener los complejos de interés con iminopiridinas coordinadas se debía disponer de una cantidad razonable de sus precursores, en el grupo conocidos como  $\text{ReBrpyca}$  ( $\text{fac-ReBr}(\text{CO})_3(\text{pyC}(\text{H})=\text{O})$ ), **1a** y  $\text{MnBrpyca}$  ( $\text{fac-MnBr}(\text{CO})_3(\text{pyC}(\text{H})=\text{O})$ ) **1b**, partiendo de los complejos pentacarbonilos de los mismos  $\text{MBr}(\text{CO})_5$  ( $\text{M} = \text{Re}, \text{Mn}$ ) previamente sintetizados en el grupo.

Síntesis del complejo  $\text{fac-}[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{pyC}(\text{H})=\text{O})]$ , **1a**



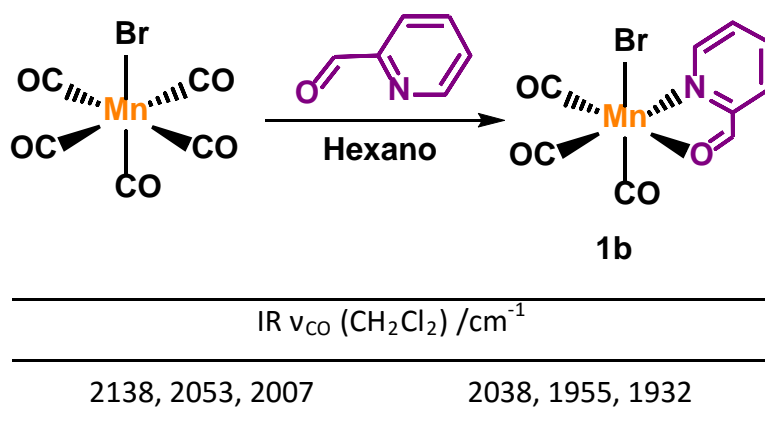
IR $\nu_{\text{CO}}$ / $\text{cm}^{-1}$			
A ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	2038, 1941, 1913	2035, 1935, 1913	-----
B ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	-----	2038, 1941, 1913	2035, 1935, 1913

Esquema 10: Síntesis del complejo  $\text{ReBrpyca}$ , **1a**.

La síntesis del complejo **1a** ya había sido estudiada anteriormente en el grupo de forma que la reacción parte del complejo pentacarbonilo de renio en el que se sustituirán dos ligandos por dos moléculas del disolvente (acetonitrilo) siguiendo la reacción por IR en disolución. Se observa un cambio de la frecuencia de las bandas de los carbonilos pasando de un compuesto pentacarbonilo a uno *fac*-tricarbonilo. Estas dos moléculas de disolvente serán reemplazadas por el ligando *pyca* cuyo efecto quelato hace muy favorable la

sustitución. Al variar el disolvente de una etapa a otra de la reacción, se comprueba el cambio en las frecuencias de vibración de los carbonilos en IR (Esquema 10)

Síntesis del complejo *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=O)], **1b**



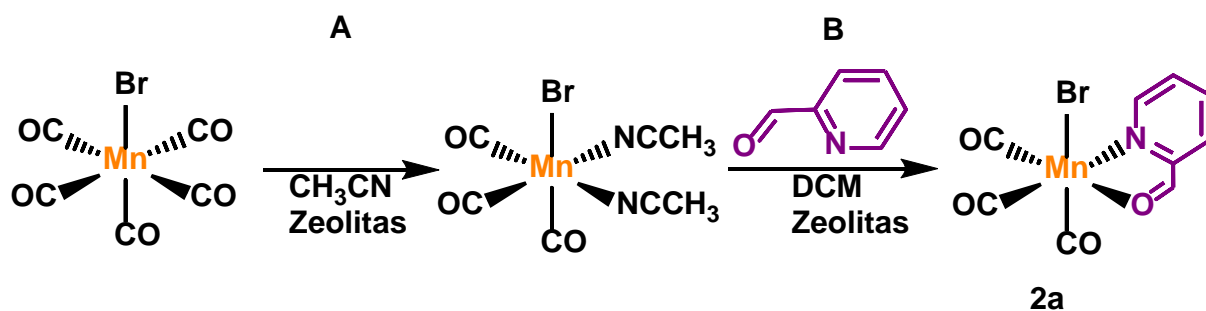
Esquema 11: Síntesis del complejo MnBrpyca, **1b**

Para el caso de la síntesis del complejo de manganeso, **1b**, la reacción fue llevada a cabo por otra vía diferente a la empleada en renio.

En este caso la síntesis del complejo **1b**, no es posible seguirla por IR en disolución dado que el compuesto final es insoluble en el medio. Por ello se realiza la medida de las frecuencias en IR antes y después de la reacción. (Esquema 11)

Adicionalmente la síntesis del complejo **1b** de manganeso se realizó de la misma forma que para el complejo de renio produciéndose el complejo de forma análoga con reactividad similar.

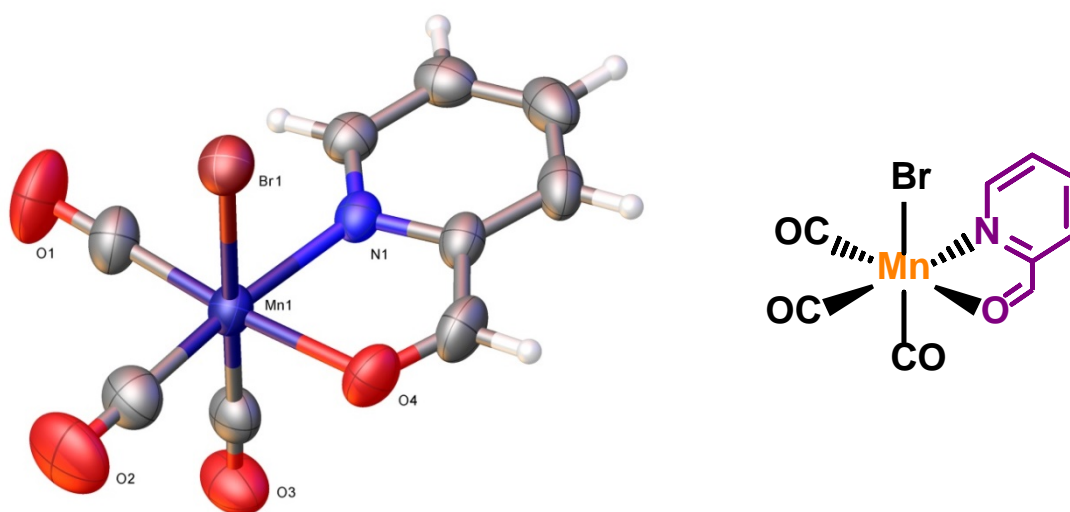
Durante el transcurso de la reacción se observa el cambio de las frecuencias de los carbonilos al sustituir dos de ellos por dos moléculas de disolvente (CH<sub>3</sub>CN) e igualmente se observan los cambios al introducir el ligando pyca en su lugar, del mismo modo que ocurre en renio. (Esquema 12)



	IR $\nu_{CO}$ / $\text{cm}^{-1}$		
A ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	2140, 2051, 2014	2042, 1955, 1934	-----
B ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	-----	2042, 1955, 1934	2038, 1955, 1932

**Esquema 12:** Síntesis del complejo **1b**, por sustitución de ligandos

La cristalización del complejo **1b** se realiza en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano a  $-20^\circ\text{C}$ .

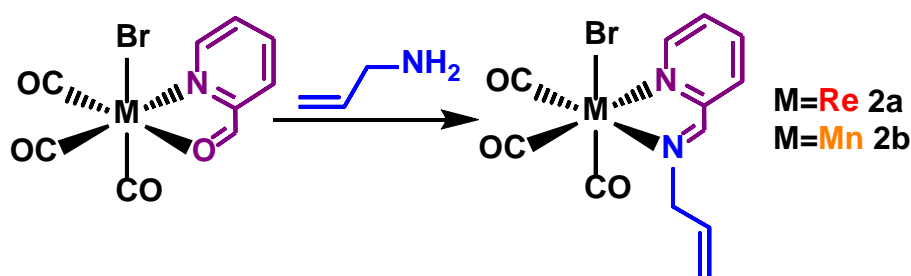


**Figura 6:** Estructura cristalina del complejo **1b**

Una vez que se obtuvo suficiente cantidad de los complejos **1a**, y **1b** se realizó la síntesis de los complejos iminopiridínicos de ambos metales por condensación de Schiff con alilamina.

Síntesis de *fac*-ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), **2a** y síntesis de *fac*-MnBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), **2b**.

La reactividad observada ha sido muy diferente para cada metal. En el caso del renio, la síntesis del complejo ReBrpycaAa **2a**, es mucho más costoso, energéticamente hablando, que el mismo complejo de manganeso **2b**, necesitando en el primer caso reflujo y 2 horas de reacción mientras que en el segundo la reacción se producía de forma instantánea apreciando el correspondiente cambio de color así como el cambio de frecuencias de vibración de los carbonilos por IR en disolución. (Esquema 13)



	IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\nu_{CO}$ /cm <sup>-1</sup>	
<b>2a</b>	2034, 1935, 1912	2027, 1926, 1899
<b>2b</b>	2038, 1955, 1932	2030, 1941, 1915

**Esquema 13:** Síntesis de complejos iminopiridínicos por condensación de Schiff

La cristalización del complejo iminopiridínico de renio se había logrado en el grupo con anterioridad. (Figura 7) Para el manganeso, no se ha obtenido el complejo con la iminopiridina como ligando cristalizado dada la alta reactividad del carbono de la imina que, en presencia de agua revierte la condensación de Schiff hacia el intermedio hemiaminal, que sí que ha sido aislado. La alta reactividad por parte del carbono imínico complica el seguimiento de la reacción por IR, así como la caracterización por RMN y cristalización del complejo final. A pesar de ello es más que evidente que, si se ha conseguido aislar el intermedio de la condensación, en condiciones de sequedad muy estrictas se desplazará el equilibrio al complejo iminopiridínico.

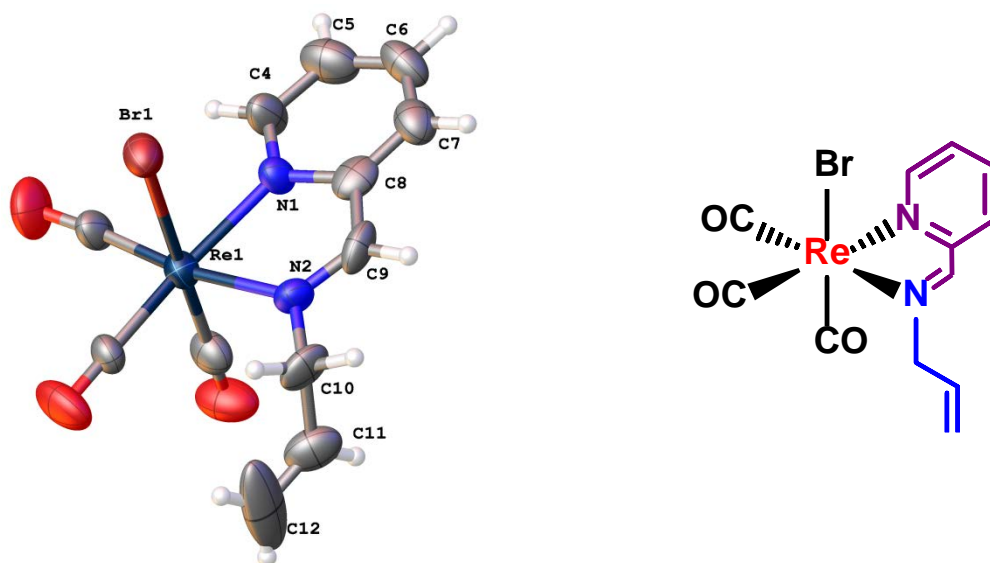
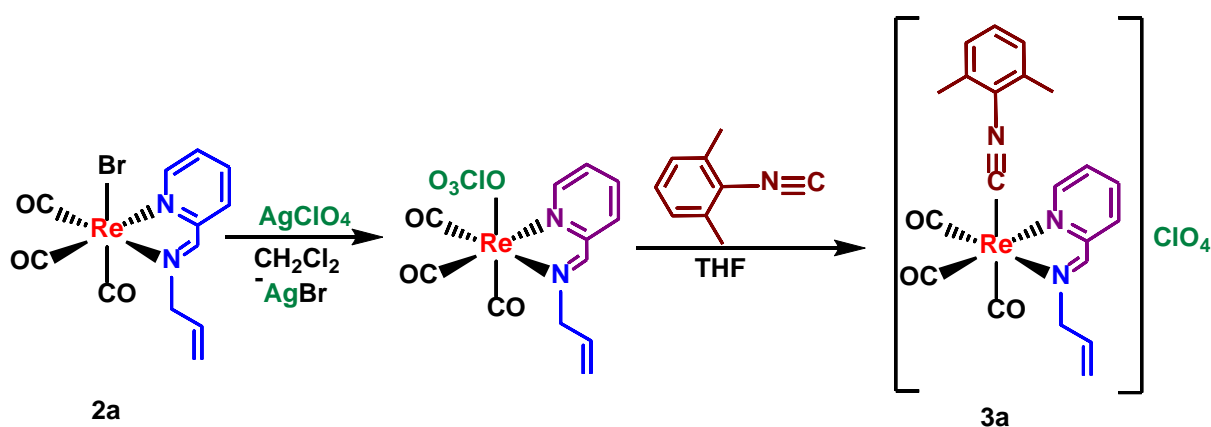


Figura 7: Estructura cristalina obtenida por el grupo del complejo 2a.

## SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES CATIONICOS DE Mn Y Re

La síntesis de los complejos catiónicos iminopiridínicos de renio y manganeso derivados de los neutros que acabamos de ver, se debe a la posterior facilidad de ataque electrofílico que tendrán previsiblemente los carbonilos para formar el boroxicarbeno.

Síntesis del complejo *fac*-[Re(CNXyl)(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>), **3a**



IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) ν <sub>CO</sub> /cm <sup>-1</sup>		
2027, 1926, 1899	2039, 1939, 1922	2171(CN), 2043, 1976, 1945

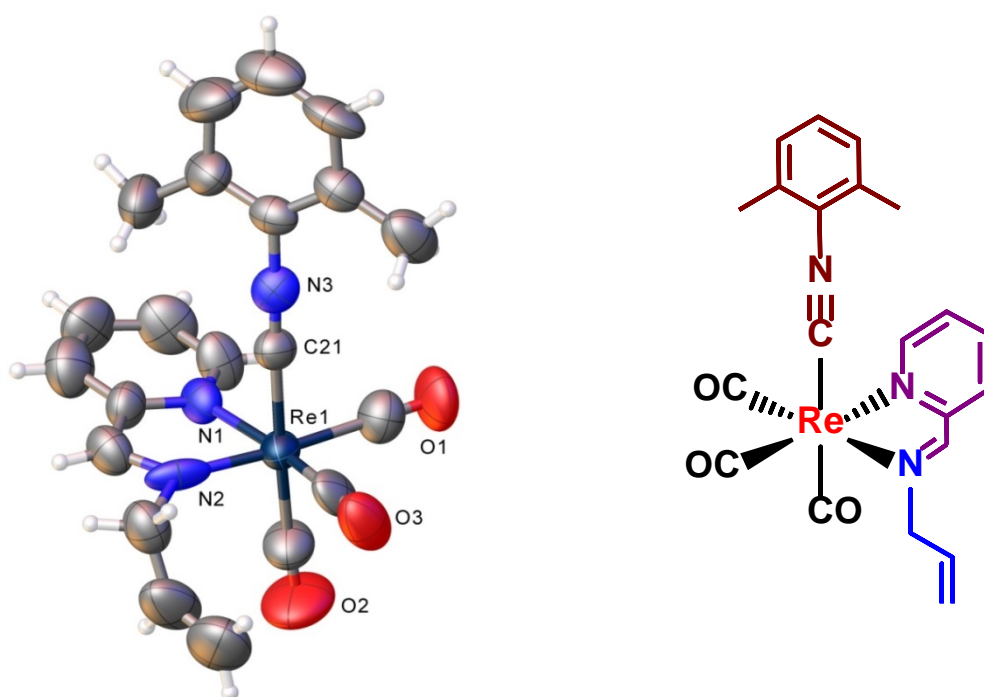
**Esquema 14:** Liberación de una posición de coordinación para la síntesis de **3a**.

La síntesis de este complejo se llevó a cabo en dos pasos diferentes. En primer lugar se extrae el ligando bromuro precipitándolo con una sal de plata. De este modo liberamos una posición de coordinación que pasará a ser ocupada por el anión procedente de la sal de plata o bien por el disolvente en caso de ser coordinante. Esta reacción tiene que ser llevada a cabo sin luz para que no se deteriore el reactivo de plata. El desplazamiento del ligando bromuro por el disolvente o anión en último caso, se puede observar por IR. Como era de esperar las frecuencias aumentan indicando que el compuesto ya no es neutro sino catiónico. En este intermedio el metal no dispondrá de tanta densidad electrónica como en

el complejo neutro para retrodonar a los ligandos CO ( $\pi$  aceptores) cuya consecuencia es que la fortaleza del enlace CO aumenta y con ello su frecuencia de vibración.

El segundo paso es la ocupación de la posición de coordinación vacante por el ligando correspondiente (CNXyl). La posición de coordinación en el intermedio de la reacción no estará vacía como se acaba de comentar, por lo que realmente esta etapa de la reacción supondrá una nueva sustitución de ligando. El ligando entrante desplazará rápidamente al ligando coordinado en el intermedio al producir un enlace M-L más fuerte. El complejo catiónico se mantendrá en disolución por lo que es posible seguir el avance por IR. (Esquema 14)

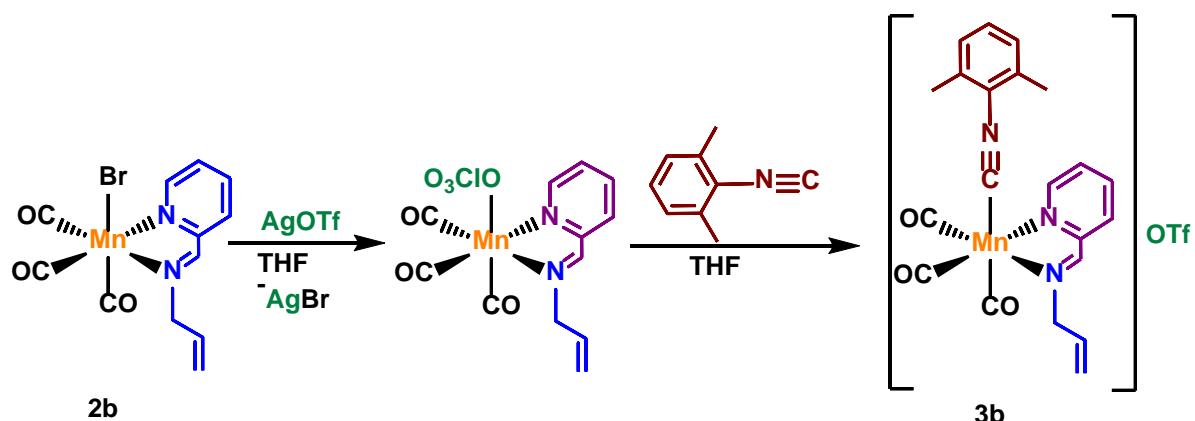
Se obtuvo la estructura cristalina de **3a** por difusión lenta de hexano en THF a  $-20^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 8:** Estructura cristalina del complejo catiónico **3a**.

El problema que presenta el complejo **3a** es su alta inestabilidad. Como consecuencia de ello, trabajar con el complejo se complica debido a su rápida descomposición, tanto al aire como en disolución.

Síntesis del complejo *fac*-[Mn(CNXyl)(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)](OTf), **3b**



IR (THF) $\nu_{\text{CO}}$ / $\text{cm}^{-1}$		
2024, 1934, 1908	2039, 1945, 1934	2117(CN), 2041, 1953, 1933

Esquema 15: Liberación de una posición de coordinación para la síntesis de **3a**.

La síntesis del complejo **3b** se planteó del mismo modo que para el complejo **3a** de renio donde, en primer lugar se sustituía el bromuro por una molécula de disolvente, o por el propio anión procedente de la sal de plata, y en segundo lugar la sustitución en la posición vacante, procedente de la salida del bromo, por isocianuro.

La salida del bromuro por precipitación con una sal de plata se llevó a cabo con AgOTf en THF. Para ambos casos la salida del ligando se produce tras varias horas de agitación en completa oscuridad, siendo posible seguir la reacción por IR.

Una vez desplazado el ligando obteniendo una especie catiónica se añade el ligando entrante experimentando de forma instantánea, un cambio de color de la disolución y al igual que una modificación de las bandas en IR como señal de la sustitución. (Esquema 15)

Si la reacción no se detiene de forma inmediata, aparecen nuevas bandas a diferentes frecuencias en IR indicando la existencia de varios compuestos en equilibrio. El motivo por el cual se deduce que se produce un equilibrio es porque las nuevas bandas no desaparecerán con el tiempo, simplemente modificarán su intensidad hasta que dejen de



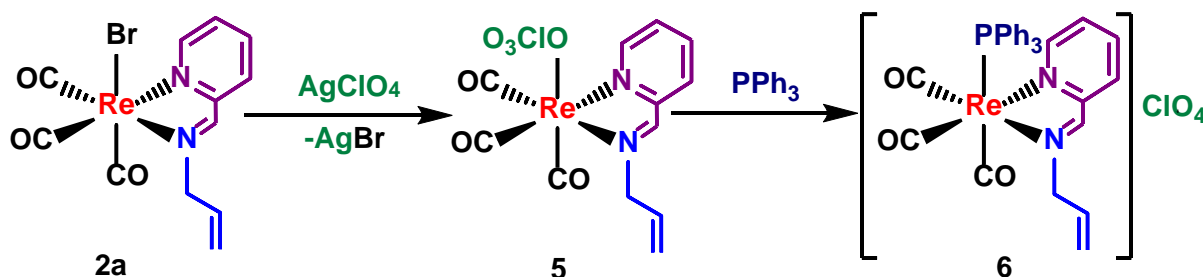
evolucionar, en ese momento se ve una mezcla de productos y no un solo producto final.

En la etapa en la que se aísla el compuesto final por precipitación se produce una oxidación del manganeso, impidiendo su caracterización por RMN. En los espectros se obtienen señales anchas y no claras como consecuencia del paramagnetismo del manganeso que provoca una rápida relajación. Por el IR obtenido en los primeros instantes de la reacción se deduce que el complejo obtenido es el **3b**, ya que las bandas son semejantes a las obtenidas en renio, del cual sí podemos asegurar su estructura.

### Síntesis del complejo *fac*-[Re(PPh<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>), **6**

La síntesis del complejo **6** ha sido llevada a cabo por dos vías diferentes, según cuando se realice la sustitución del ligando bromuro por PPh<sub>3</sub>.

La primera vía de síntesis es la misma que la que se ha utilizado para el compuesto **3a**, diferenciando el ligando entrante en la segunda etapa, que en este caso será PPh<sub>3</sub> añadido estequiométricamente con THF como disolvente. Como en el resto de casos se puede estudiar el cambio de la frecuencia de vibración por IR al producirse la reacción de sustitución de ligando. (Esquema 16)

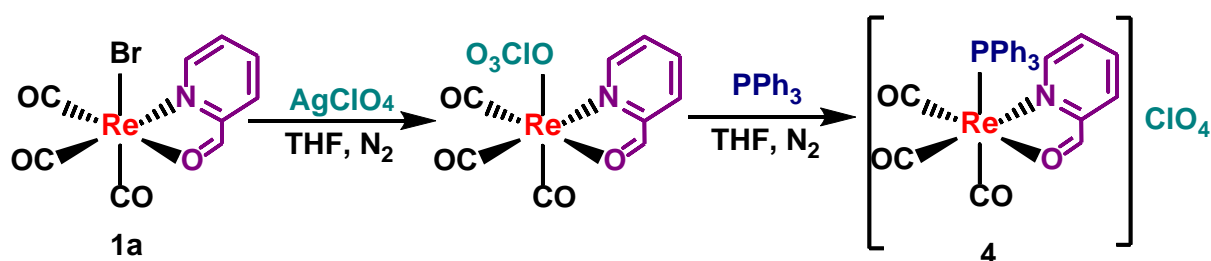


IR (THF) $\nu_{\text{CO}}$ /cm <sup>-1</sup>		
2022, 1923, 1899	2039, 1939, 1922	2032, 1929, 1917

Esquema 16: Primera vía de síntesis de **6**

Cabría esperar que la frecuencia de los carbonilos disminuyese debido al carácter  $\sigma$ -dador de la fosfina ( $\text{PPh}_3$ ) repercutiendo en la disminución de la fortaleza del enlace CO.

En la segunda vía de síntesis del complejo **6**, en primer lugar se crea la posición vacante en el complejo **1a** por precipitación de AgBr. A continuación, al añadir el ligando  $\text{PPh}_3$  se ocupará la posición libre rápidamente. Esto se debe a que el ligando entrante es mejor ligando que el propio disolvente estableciendo un enlace más fuerte con el metal formando un complejo más bajo en energía y por lo tanto más estable. El cambio de ligando de bromuro por  $\text{PPh}_3$ , es posible seguirlo por IR. (Esquema 17)



IR (THF) $\nu_{\text{CO}}$ / $\text{cm}^{-1}$		
2027, 1927, 1904	2039, 1939, 1922	2042, 1957, 1929

**Esquema 17:** Primera parte de la segunda vía de síntesis del complejo **6**

El compuesto intermedio **4** se cristalizó en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano a  $-20^\circ\text{C}$  proporcionando la siguiente estructura (Figura 9)

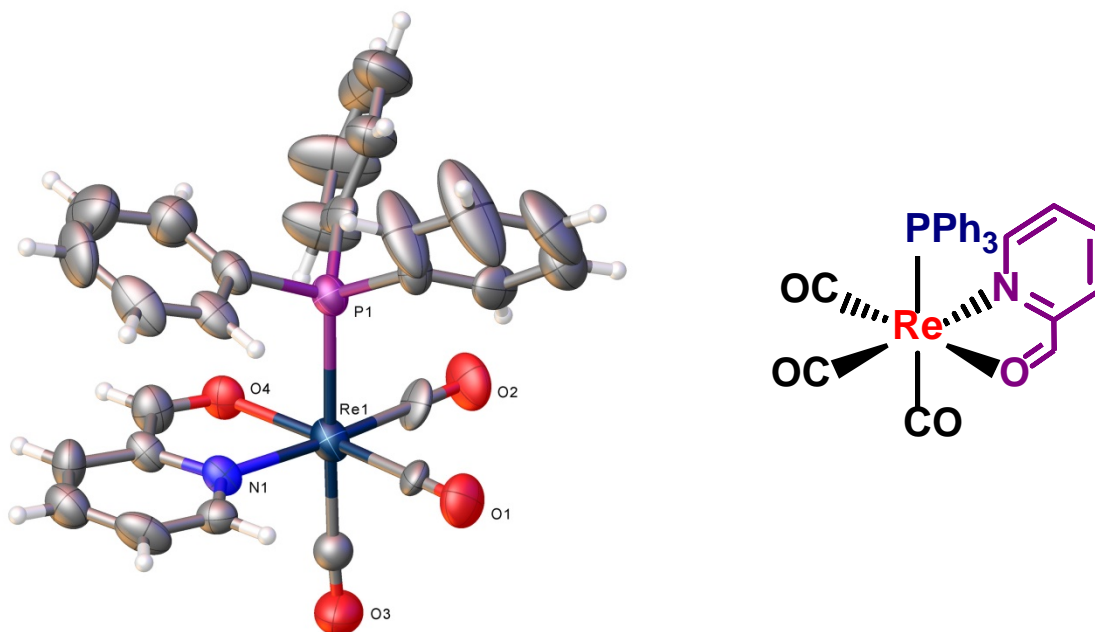
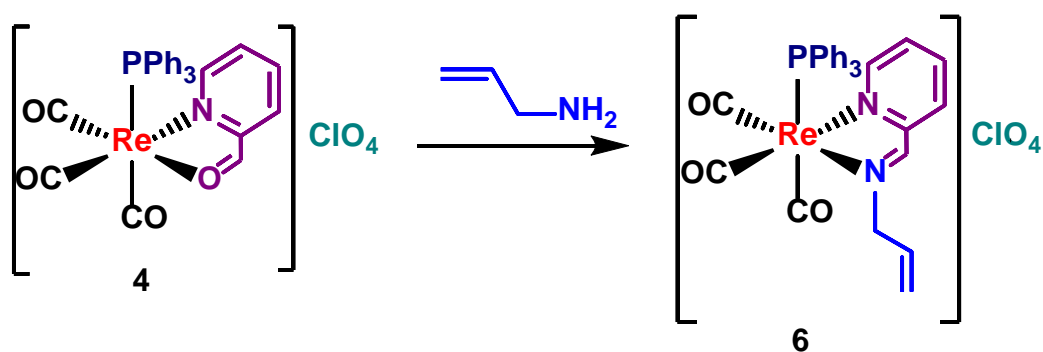


Figura 9: Estructura cristalina del complejo 4.

A continuación para obtener el compuesto final y formar la iminopiridina, se realiza la condensación de Schiff con alilamina, observando el cambio de las frecuencias de vibración (Esquema 18)



IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu_{CO}$  /cm<sup>-1</sup>

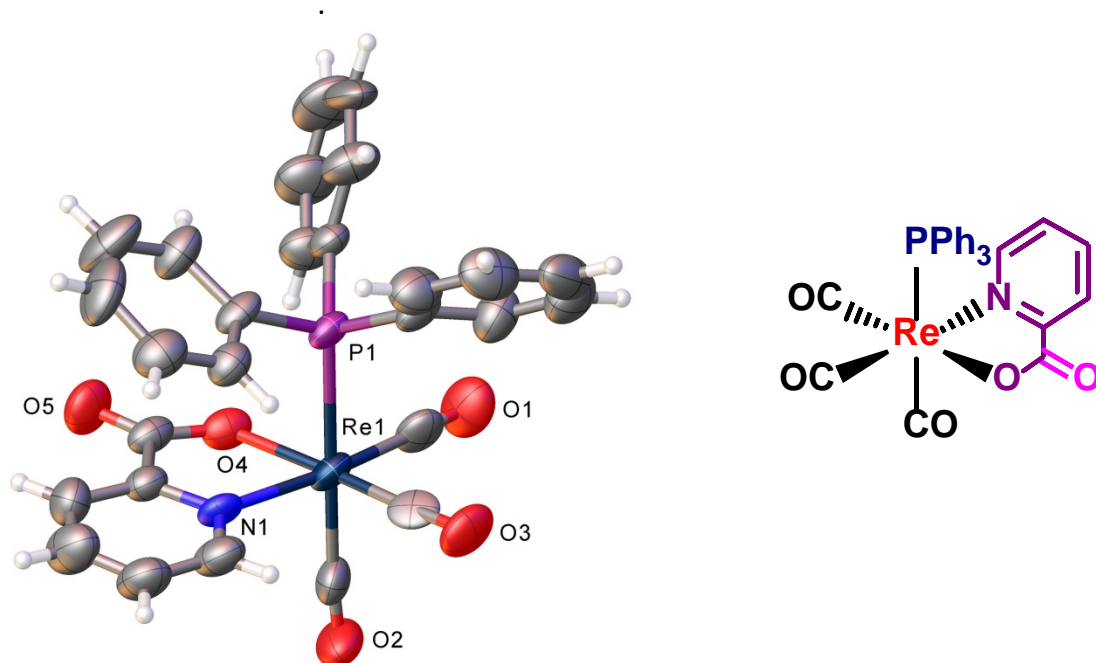
2042, 1957, 1929

2032, 1929, 1917

Esquema 18: Segunda parte de la segunda vía de síntesis del complejo 6.

Para ambas vías de reacción, y en general, para complejos catiónicos la síntesis del producto final, como único producto, no es fácil debido al equilibrio que se establece con posible entrada y salida de ligando de manera que se debe continuar el estudio de las condiciones de reacción para lograr aislar el compuesto como único producto con rendimiento apreciable.

Se realizó una TLC apreciando diferentes compuestos producidos en la reacción y se realizó una separación de ellos en columna de sílica con fases móviles muy polares (THF/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:5). De la columna se aisló una fracción de la cual se cristalizó un complejo neutro en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano a -20°C. (Figura 10).



**Figura 10:** Estructura cristalina del complejo 4 oxidado.

Como se ve en la figura, el grupo aldehído del ligando pyca se ha oxidado a ácido carboxílico, con lo que se demuestra que una de las reacciones de descomposición de los compuestos catiónicos es la oxidación.

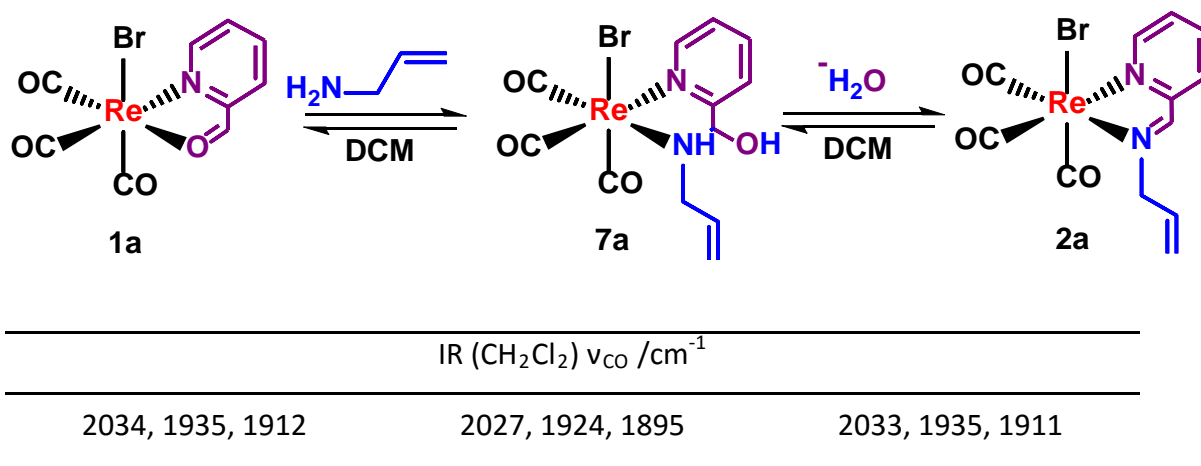
El trabajo realizado con complejos catiónicos es complicado por su gran inestabilidad frente al aire y agua, además de complicar su síntesis por no formar un único producto.

## ESTUDIO DE LOS INTERMEDIOS DE LA CONDENSACIÓN DE SCHIFF

La reacción de condensación de Schiff tiene como intermedio un hemiaminal previo al complejo iminopiridínico final. La presencia de este intermedio ya había sido detectada en el grupo de investigación, para el caso del renio en el complejo neutro **2a** y catiónico **3a**, pero no había sido detectado para el manganeso.

### Complejo *fac*-ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(OH)-NHCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>), **7a**

El intermedio hemiaminal de renio ya ha sido estudiado en el grupo de investigación previamente. Aunque no se ha conseguido aislar puro, se ha obtenido con rendimientos apreciables. A pesar de que las frecuencias de vibración de CO no difieren mucho entre el hemiaminal y el complejo iminopiridínico es posible distinguirlos por IR. (Esquema 19)



**Esquema 19:** Estudio de condensación de Schiff del complejo neutro de Re, **7a**

Fue posible su cristalización en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano a -20°C (Figura 11)

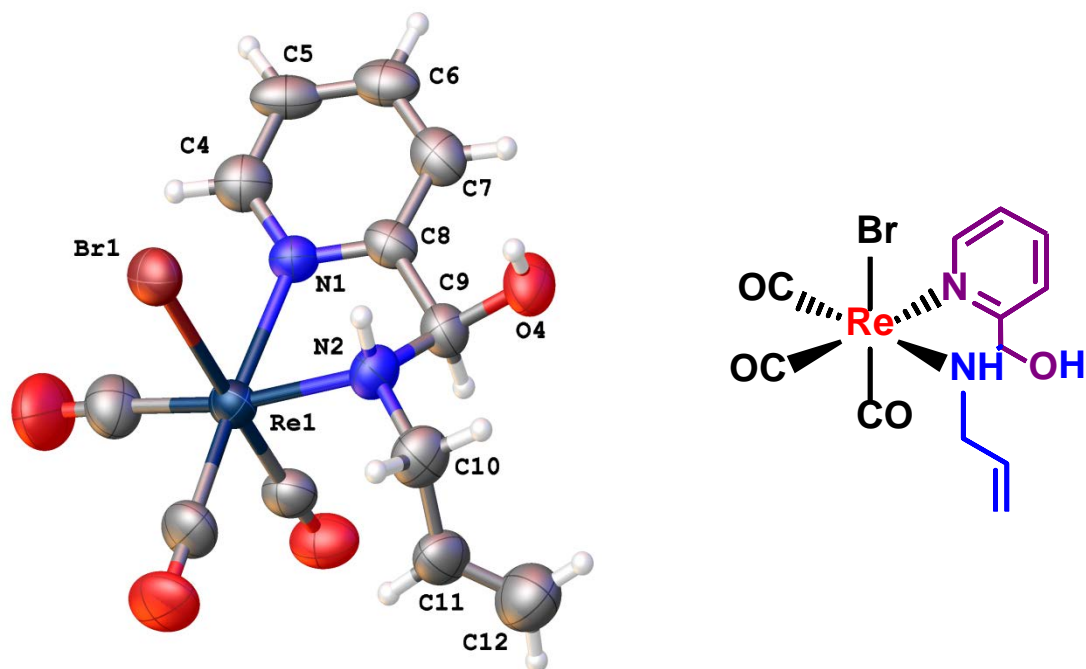
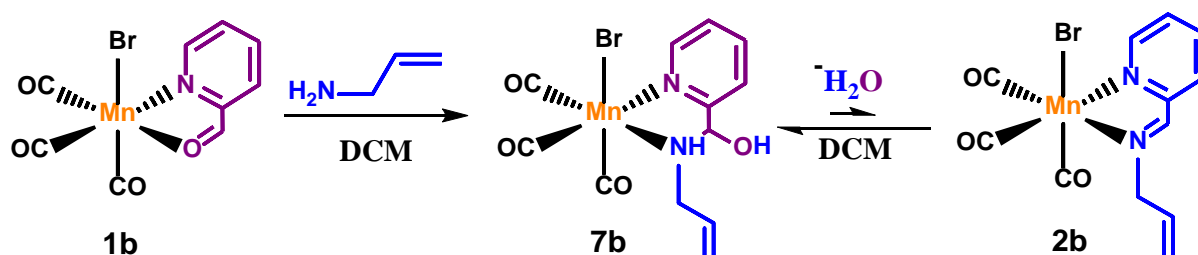


Figura 11: Estructura del hemiaminal neutro de renio

Complejo *fac*-MnBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(OH)-NHCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) **7b**

El intermedio hemiaminal de manganeso no había sido estudiado previamente en el grupo. Para llegar al compuesto **7b**, se lleva a cabo la reacción de condensación de Schiff en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. (Esquema 20)

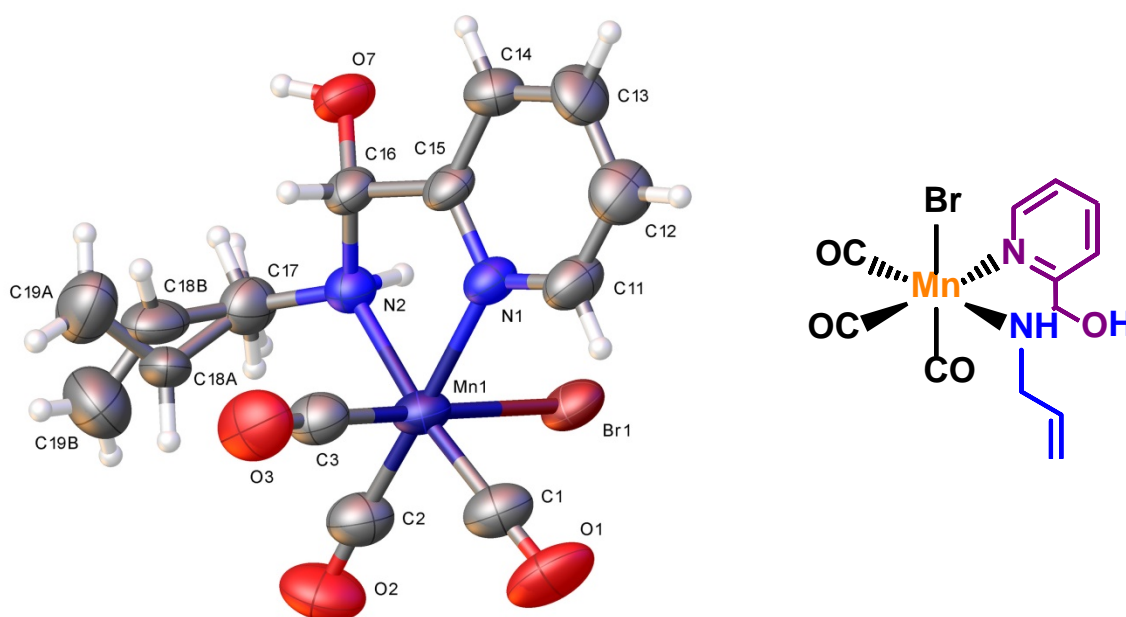


IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) $\nu_{CO}$ /cm <sup>-1</sup>		
2038, 1955, 1932	2030, 1940, 1914	.....

Esquema 20: Estudio de condensación de Schiff del complejo neutro de Mn, **7b**

Al contrario que en renio, no es posible diferenciar por IR ambos compuestos dada la alta reactividad del carbono carbonílico de la iminopiridina produciendo la entrada de una molécula de agua en el complejo iminopiridínico final a pesar de llevar a cabo la reacción con la mayor sequedad posible. Por lo tanto, suponemos que al llevar a cabo las reacciones en zeolitas, el agua producida por la condensación es atrapada por éstas desplazando el equilibrio hacia el producto final. En cambio, si la reacción no se lleva a cabo en presencia de zeolitas lo que se forma preferentemente es el intermedio hemiaminal sin llegar al complejo iminopiridínico, pudiéndose aislar, caracterizar y cristalizar el intermedio de la reacción. Por la técnica de IR no se han llegado a distinguir los compuestos produciendo siempre bandas características del intermedio hemiaminal. (Esquema 20)

Se cristalizó el intermedio de la condensación de Schiff al igual que para el renio, por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $-20^\circ$ .



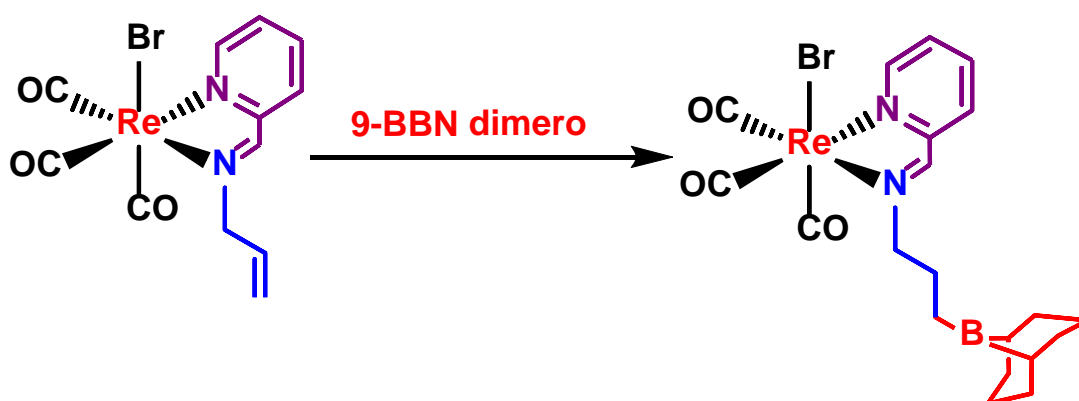
**Figura 12:** Estructura del hemiaminal de Mn

Las reacciones de formación del complejo **2b** y sus derivados, se desarrollaron con zeolitas y disolventes secos para retirar el agua formada por la condensación de Schiff del medio de reacción y así desplazar la reacción hacia los productos finales.

Igualmente se ha observado que el producto final de reacción en contacto con disolventes no secos, para su caracterización por RMN o bien cristalización, revierte al intermedio hemiaminal. Por ello la distinción del intermedio con el complejo final por medio de IR o RMN no ha sido posible.

### *HIDROBORACION DE LOS COMPLEJOS NEUTROS DE RENIO*

En un futuro se quiere hacer la hidroboreación del doble enlace para después sintetizar el boroxicarbano. Aunque ya se había preparado en el grupo los boroxicarbenos de manganeso, se pretendía usar en manganeso la vía de la hidroboreación para ensayar (ya que es económicamente más asequible que el renio). Sin embargo, como los compuestos de manganeso no son muy estables, se realizaron los ensayos de hidroboreación directamente con renio, siendo el metal de interés por no haber conseguido boroxicarbenos de renio por la ruta tradicional (Esquema 21)



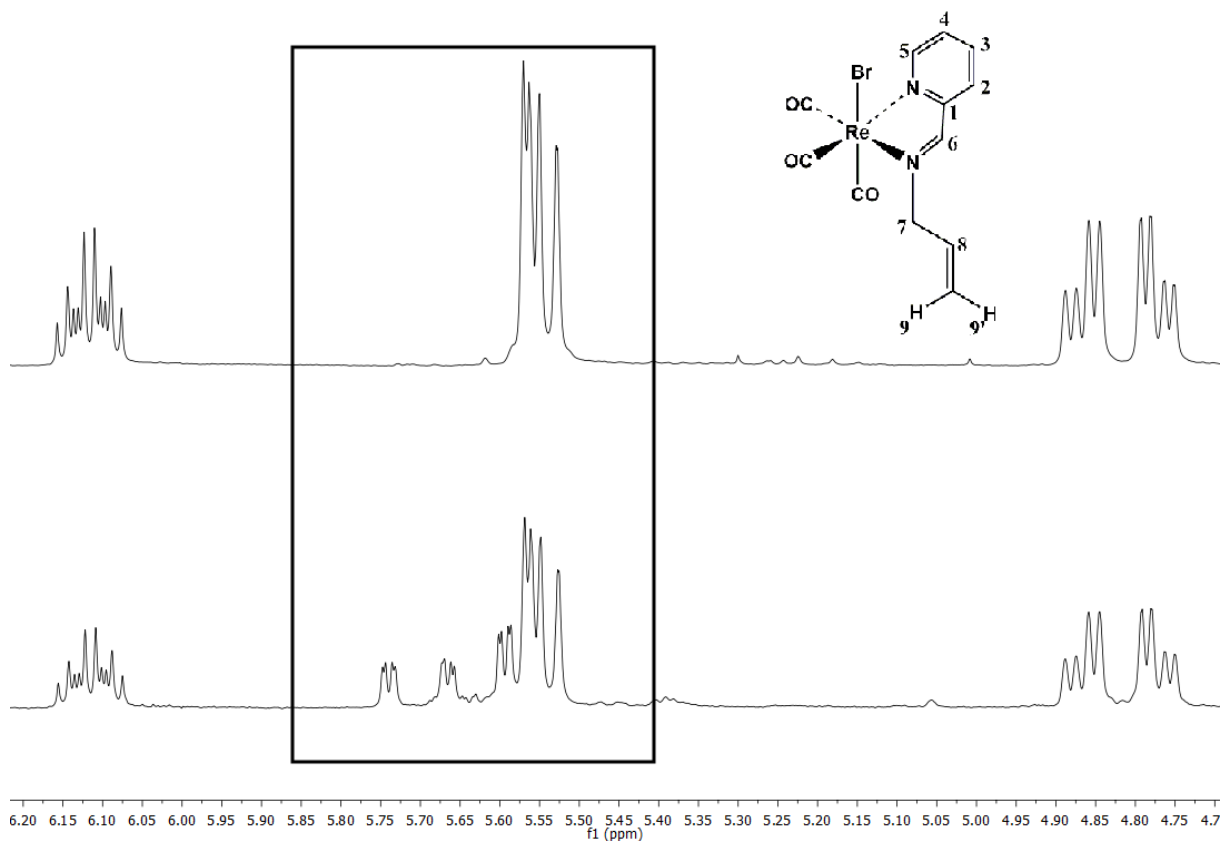
**Esquema 21:** Hidroboreación del complejo neutro de renio, **1a**.

La reacción de hidroboreación se probó en diferentes condiciones, siempre bajo atmósfera inerte, obteniéndose resultados dispares.

En primer lugar, la reacción se probó según las condiciones de reacción de Bercaw, utilizando THF como disolvente manteniendo la reacción a reflujo y siguiéndola por RMN. Tras horas de reflujo, el doble enlace inicial no desaparece, pero aparecen nuevas señales en



el mismo entorno de desplazamiento químico por lo que se cree que parte de las moléculas han reaccionado. (Figura 13)



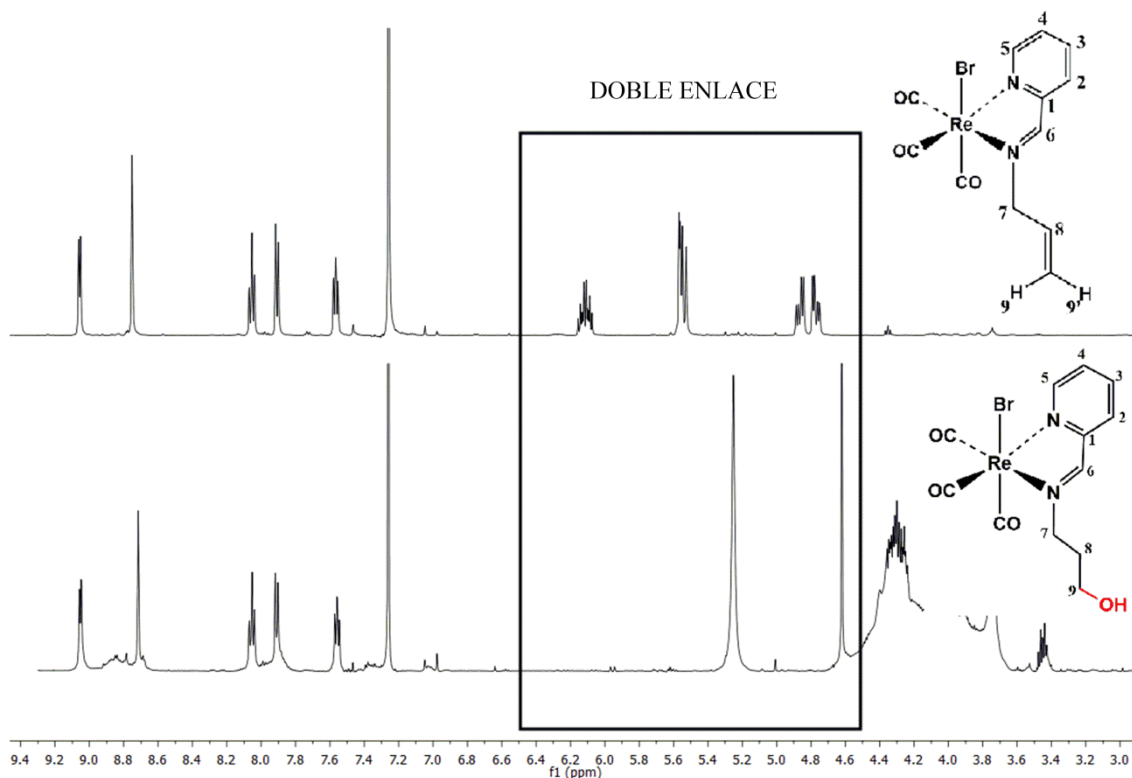
**Figura 13:** Comparación de espectros en la zona de protones olefínicos de la hidroborcación a reflujo.

En el espectro inferior de la Figura 13 se pueden apreciar las señales en torno a 5,50-5,80 ppm procedentes del complejo inicial sin reaccionar correspondientes a H9 y H9' y además señales adicionales mostrando que parte del complejo inicial ha reaccionado.

En segundo lugar, se realizaron algunas pruebas en microondas (MW) ofreciendo ventajas en las condiciones de trabajo ya que se puede modificar la temperatura de la reacción obteniéndose presión en el medio.

Las pruebas se realizaron variando la temperatura, el tiempo de la reacción, la cantidad de reactivo 9-BBN, y finalmente utilizando disolventes secos y desoxigenados viendo su efecto en la reacción. Estas pruebas dan idea de la reactividad del compuesto que, una vez hidroborado (comprobando que desaparece por completo el doble enlace) se hidroliza y probablemente se llegue al alcohol que deriva de ese compuesto. Por RMN no es

posible apreciar las nuevas señales alifáticas que aparecen ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) porque el exceso de 9-BBN tapa las señales. (Figura 14)



**Figura 14:** Comparación de espectros de la hidrobioración en MW con gran exceso de 9-BBN

El espectro de la reacción en MW muestra un patrón como este en el caso de que el doble enlace desaparezca.

Con el fin de evitar la hidrólisis hacia el alcohol se realizaron diferentes pruebas secando y destilando cuidadosamente los disolventes además de desoxigenarlos previamente a la reacción.

Finalmente se observa que, si las condiciones de reacción no permiten llegar a la hidrólisis del borano hacia el alcohol porque el disolvente está cuidadosamente seco y desoxigenado, la reacción no ocurre dejando el doble enlace inalterado. (Tabla 1)

<i>Proporción 9BBN/RepycaAa</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Tiempo/h</i>	<i>Temperatura/°C</i>	<i>¿HAY DOBLE ENLACE?</i>
4:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4	120	NO
4:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	120	SI
4:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	160	SI
4:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> desoxigenado	4	120	SI
4:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> desoxigenado y seco	4	160	SI
6:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> desoxigenado	10	160	SI
12:1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	2	120	NO
12:1	THF	2	70	NO

**Tabla 1:** Pruebas de hidroboración realizabas en MW

Para una proporción de 9-BBN frente al complejo **2a**, de 4:1 en condiciones de 4 horas de reacción a 120°C el doble enlace desaparece, pero la reacción no se para en la hidroboración, continúa hasta el alcohol. Por ello se prueban condiciones más suaves respecto al tiempo pero, entonces, no se produce la reacción. Ocurre lo mismo al desoxigenar y secar el disolvente.

Para un mayor exceso de 9-BBN (6:1) a pesar de llevar a cabo la reacción durante 10 horas a 160° al ser el medio de reacción disolvente desoxigenado previamente no se produce la hidroboración manteniendo el doble enlace inalterado.

Por último, para un gran exceso de reactivo 9-BBN (12:1) el doble enlace reacciona por completo, pero no se consigue aislar el borano de interés, sino que la reacción continúa hasta el alcohol, tanto en DCM, como en THF. (Figura 14)



## CONCLUSIONES

Los complejos iminopiridínicos neutros sintetizados por condensación de Schiff como precursores para la hidrobtoración han sido obtenidos con rendimientos apreciables siendo estables al aire en estado sólido para el caso de renio. Los complejos de manganeso, por el contrario, son proclives a la oxidación al aire por lo que deben almacenarse bajo atmósfera inerte. Por otro lado, los complejos catiónicos han resultado inestables para ambos metales, lo que dificulta su síntesis al igual que su caracterización.

Las pruebas adicionales de hidrobtoración se realizaron en el complejo neutro de renio por los problemas que suponía el trabajo con complejos de manganeso y más aún en el caso de complejos catiónicos. Los resultados obtenidos de las pruebas no han sido los esperados para la posterior formación de boroxicarbenos, por lo que se estudiará en el futuro las mejores condiciones de reacción.

Por último el estudio de los intermedios de la condensación de Schiff se ha realizado de manera específica para el complejo neutro de manganeso que no había sido estudiado anteriormente en el grupo. De los resultados obtenidos se concluye que, claramente la reacción de condensación tiene como intermedio un hemiaminal, y que, en concreto para los complejos de manganeso, en cuanto hay algo de agua en el medio el equilibrio se desplaza completamente a la formación de dicho hemiaminal en vez de al complejo iminopiridínico. La obtención del hemiaminal intermedio puro así como su caracterización y cristalización se ha realizado de forma exitosa con rendimientos apreciables.



## PARTE EXPERIMENTAL

- Comentarios generales

Todas las reacciones que se describen en este apartado han sido efectuadas en atmósfera de nitrógeno empleando técnicas de Schlenk. Las filtraciones se han realizado sobre kieselguhr en atmósfera de nitrógeno y los disolventes se han purificado de acuerdo con los procedimientos convencionales.<sup>19, 20</sup>

Los reactivos de partida fueron adquiridos de fuentes comerciales y utilizados sin posterior purificación asegurándonos previamente de que se encontraban en buen estado, excepto los complejos iniciales  $MBr(CO)_5$  ( $M = Re, Mn$ ) que fueron preparados previamente a partir del reactivo comercial  $M_2(CO)_{10}$  ( $M = Re, Mn$ ).

- Espectroscopía de infrarrojo

Los espectros de IR se han registrado en un aparato Perkin-Elmer FT-IR Spectrometer Spectrum Two, con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Para los espectros en disolución se ha utilizado una celda de  $CaF_2$  de 0.1 mm de espesor.

- Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros de RMN fueron realizados en equipos Agilent MR400 y Agilent DDR2 500 (equipado con sonda fría). Los desplazamientos químicos de los espectros de  $^1H$  y  $^{13}C$  de RMN se muestran en partes por millón (ppm) y referenciados a TMS, usando la señal residual del disolvente no deuterado como referencia interna. Las constantes de acoplamiento (J) se muestran en Hercios (Hz). Las abreviaturas estándar usadas para indicar la multiplicidad son: s = singlete, d = doblete, t=triplete m = multiplete dd=doblete de

---

<sup>19</sup> D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*; 3rd ed.; Pergamon Press: Oxford, 1988.

<sup>20</sup> 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.

dobletes dt=doblete de tripletes ddd= doblete de doblete de doblete). Las asignaciones de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  fueron llevadas a cabo usando métodos de 1D y 2D RMN (COSY, HSQC, band selective HSQC, HMBC, band selective HMBC y NOESY). Los disolventes deuterados fueron adquiridos de fuentes comerciales y secados con zeolitas.

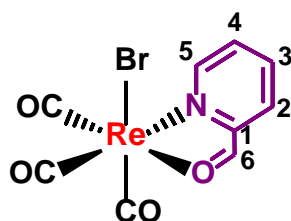
- *Difracción de rayos X*

Las estructuras de difracción de rayos X se han resuelto 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.

Los cristales se han obtenido, salvo que se indique lo contrario, por difusión lenta de un disolvente precipitante, generalmente hexano, sobre una disolución concentrada del compuesto.



## SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES NEUTROS A LA SINTESIS DE CARBENOS



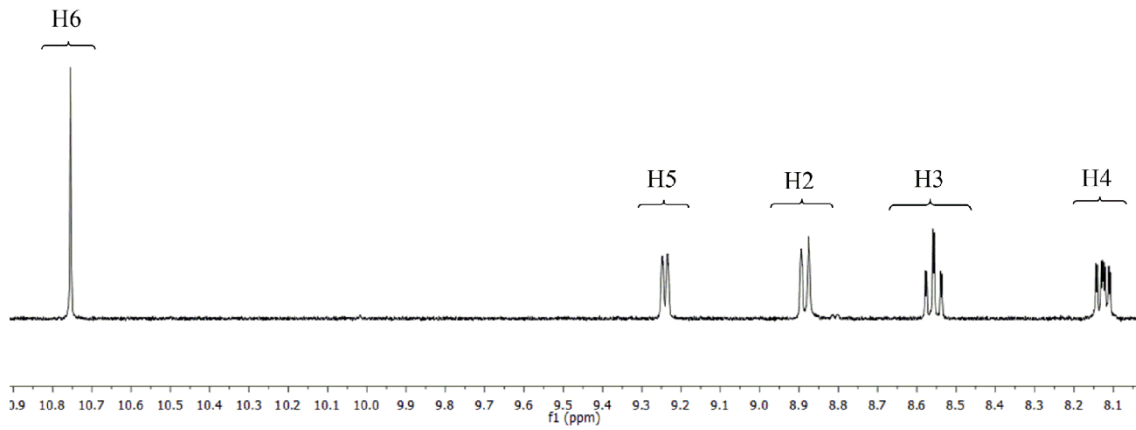
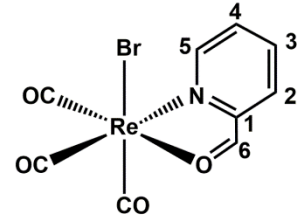
### Síntesis de *fac*-ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=O), **1a**

En 20 mL de acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN) se disuelve el compuesto de partida ReBr(CO)<sub>5</sub> (0.812 g, 2 mmol) manteniéndolo a reflujo durante 4 horas. Se observa a lo largo de las 4 horas el cambio de bandas en IR pasando de ser pentacarbonilo a *fac*-tricarbonilo. Se evapora el disolvente a vacío hasta sequedad y se redisuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Sobre la nueva disolución se añade el ligando pyca (192 μL, 2 mmol) y se deja agitando 1 hora (observamos por IR el avance de la reacción con el cambio de frecuencia en las bandas de CO). Se concentra la disolución y se añade hexano para que precipite el compuesto. El precipitado se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío. Se obtiene el compuesto **1a** como un polvo fino marrón oscuro. Rendimiento: 0.844 g (92%)

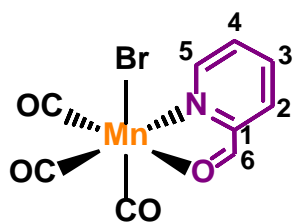
IR (THF, cm<sup>-1</sup>): 2027, 1927, 1904

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): 2034, 1935, 1912

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>): 10.75 (s, 1H, H<sub>6</sub>), 9.24 (d *J* = 5.3 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8.88 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 8.56 (td, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 8.13 (dd, *J* = 7.7, 5.3 Hz, 1H, H<sub>4</sub>)



**Figura 15:** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz, Acetona  $\text{d}_6$ ) del complejo Reprca.



### Síntesis de *fac*-MnBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=O), **1b**

Se han realizado dos vías de síntesis:

VIA 1: Sobre una disolución del ligando pyca (96  $\mu$ L, 1 mmol) en 20 mL de hexano se añade el complejo de partida, MnBr(CO)<sub>5</sub> (0.275 g, 1 mmol) y se calienta a reflujo durante 1 hora. Al cabo de ese tiempo aparece un precipitado marrón oscuro correspondiente al complejo **1b** que se lava con hexano y se seca a vacío. Rendimiento: 0.315 g (97%)

VIA 2: En 20 mL de acetonitrilo (CH<sub>3</sub>CN), se disuelve el compuesto de partida MnBr(CO)<sub>5</sub> (0.275 g, 1 mmol) y se mantiene a reflujo durante 3 horas hasta que finaliza la reacción. Se evapora el disolvente a vacío hasta sequedad y se redisuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Sobre la nueva disolución se añade el ligando pyca (96  $\mu$ L, 1 mmol) y se deja agitando 2 horas (observamos por IR el avance de la reacción con el cambio de frecuencia en las bandas de CO). A continuación se somete la disolución a varios ciclos, si fuera necesario, de concentración y dilución en hexano hasta que precipite el compuesto. El precipitado obtenido se lava con hexano, se seca a vacío. Se aísla el compuesto **1b** como un sólido muy fino morado oscuro. Rendimiento: 0.285 g (87%)

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): 2039, 1955, 1932

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>): 10.27 (s, H<sub>6</sub>), 9.41 (dd, *J* = 5.2, 1.4 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8.73 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 8.44 (td, *J* = 7.6, 1.4 Hz, H<sub>3</sub>), 8.06 (dd, *J* = 7.6, 5.2 Hz, H<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C RMN (126 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>): 204.01 (C<sub>6</sub>), 154.99 (C<sub>5</sub>), 153.03 (C<sub>1</sub>), 140.54 (C<sub>3</sub>), 132.96 (C<sub>2</sub>), 131.99 (C<sub>4</sub>).

Condiciones de cristalización: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano a -20 °C

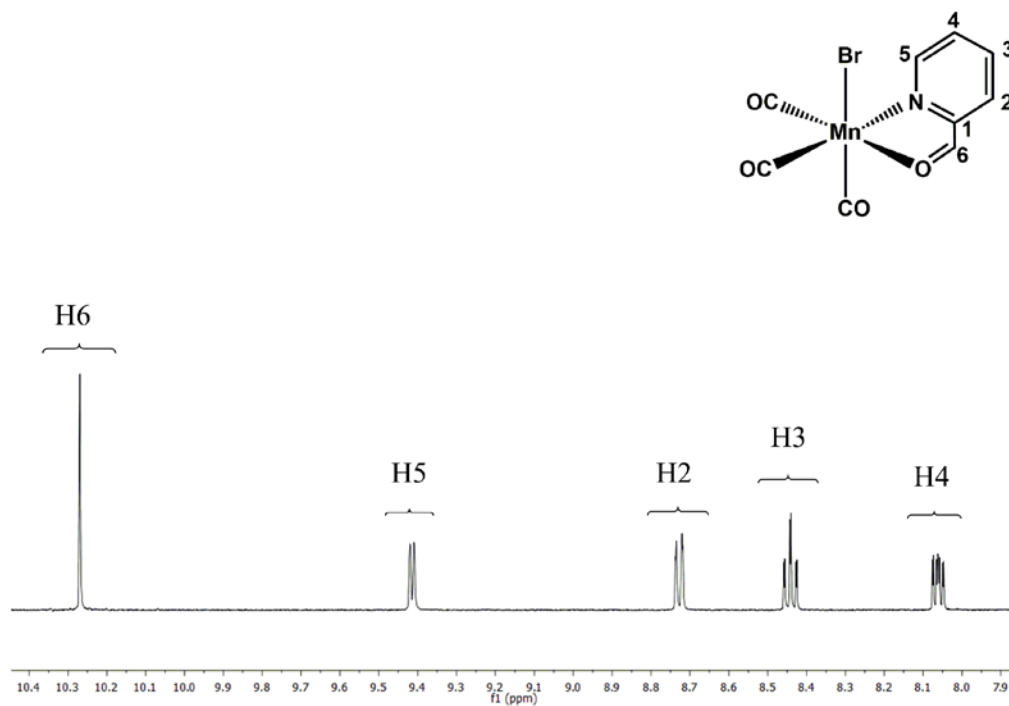


Figura 16: Espectro <sup>1</sup>H RMN (500 MHz, Acetona d<sub>6</sub>) del complejo MnBryca.

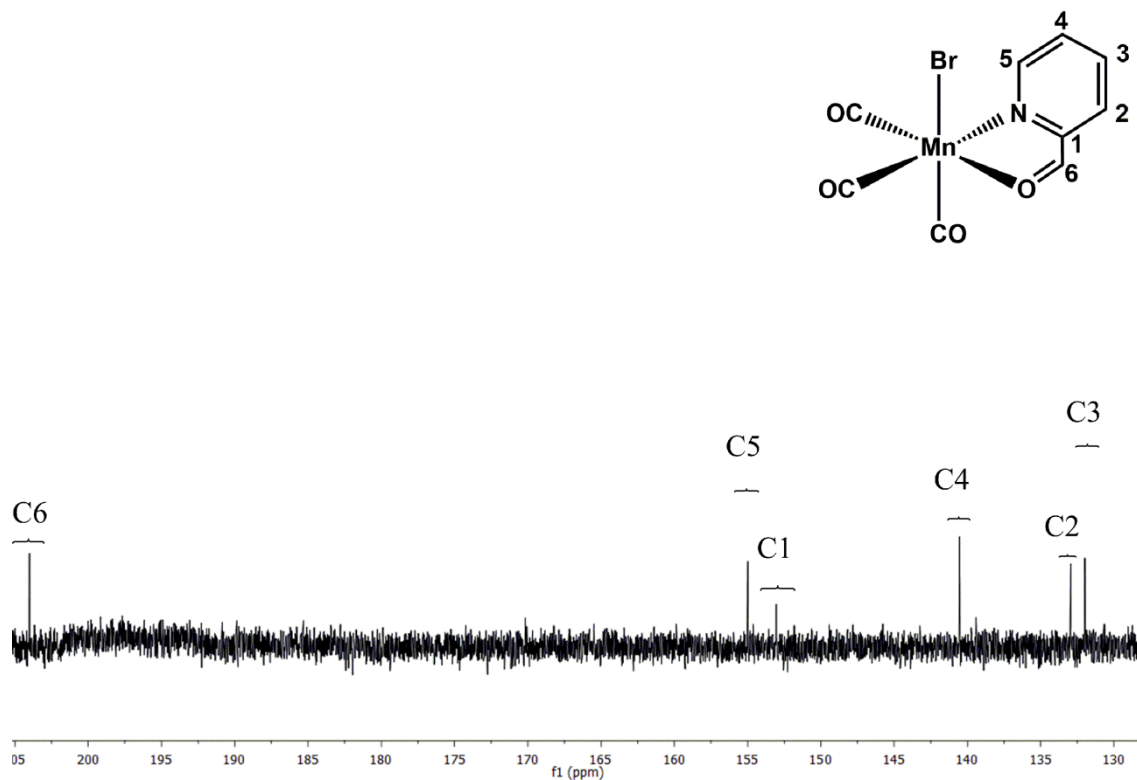
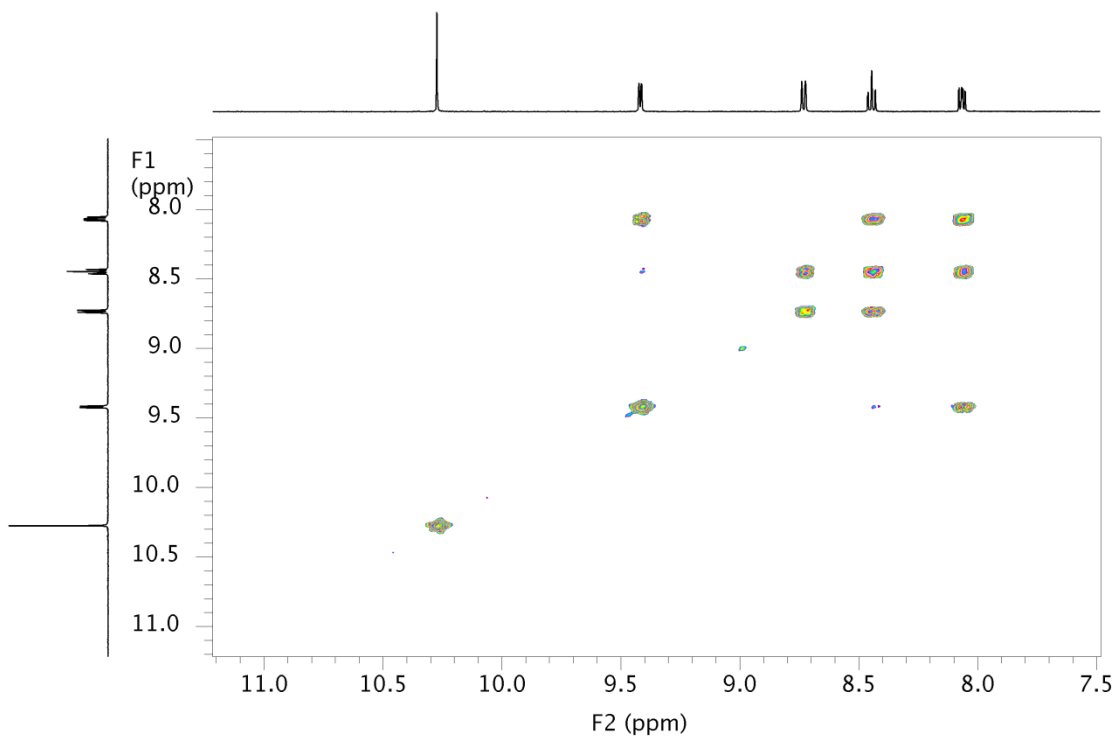
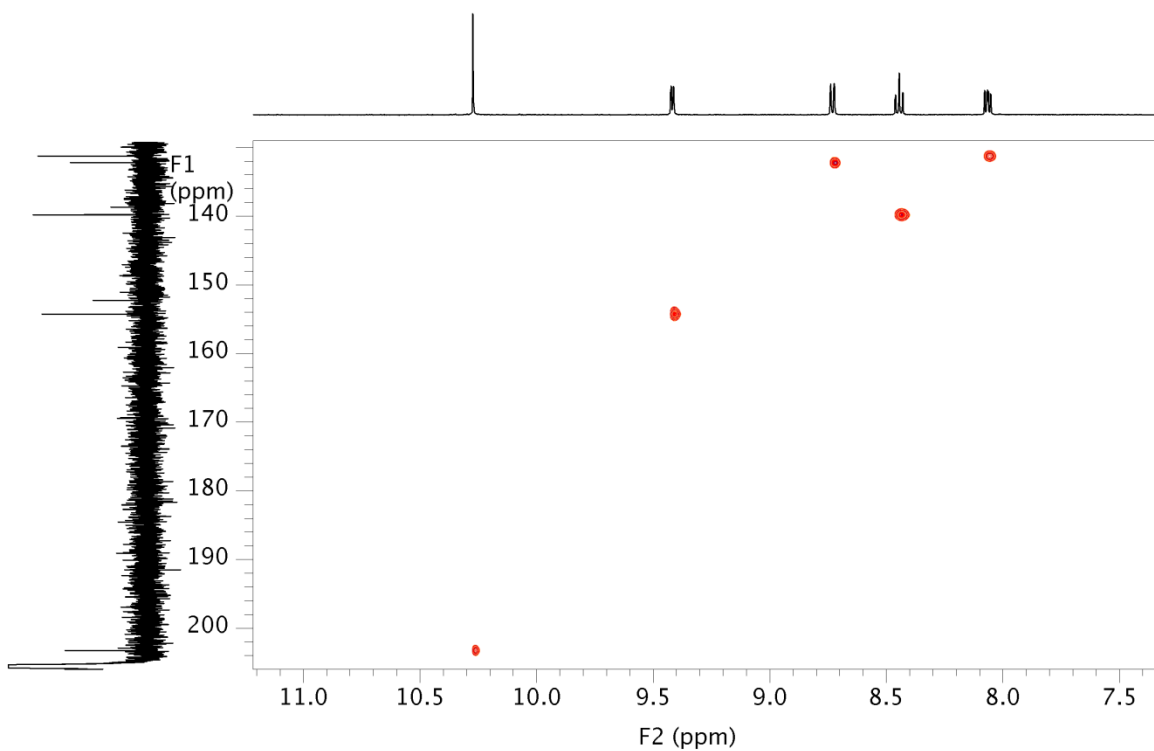


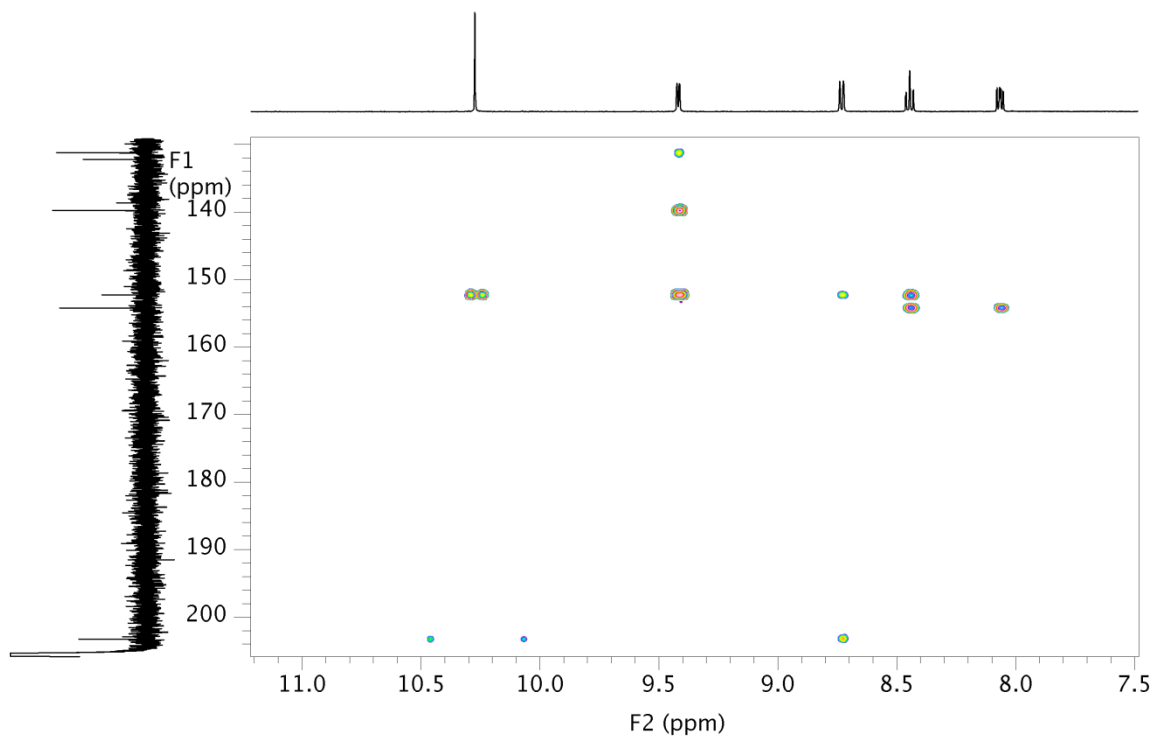
Figura 17: Espectro <sup>13</sup>C RMN (126 MHz, Acetona d<sub>6</sub>) del complejo MnBryca.



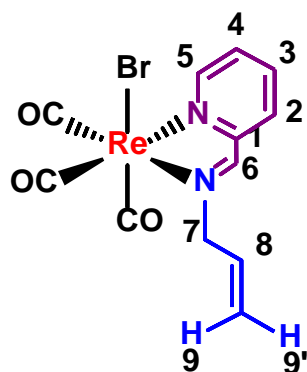
**Figura 18:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY del complejo MnBrpyca.



**Figura 19:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC del complejo MnBrpyca



**Figura 20:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC del complejo MnBrpyca.



### Síntesis de *fac*-ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), 2a

Sobre una disolución de *fac*-[ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=O)] **1a** (0.457 g, 1 mmol) en 20 mL de THF se añade alil amina (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>) (83 μL, 1.1 mmol) y se calienta a reflujo durante 2 horas, siguiéndose la reacción por IR. A continuación se evapora a vacío el THF y se redissuelve en una pequeña cantidad de éter. Posteriormente se añade hexano precipitando un sólido naranja. Se filtra el compuesto y se lava con hexano varias veces. Finalmente se seca el sólido. Rendimiento: 0,452 g (91%)

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):** 2027, 1926, 1899

**IR (THF, cm<sup>-1</sup>):** 2022, 1923, 1899

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, Chloroform-*d*):** 9.06 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8.75 (s, 1H, H<sub>6</sub>), 8.06 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.91 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.57 (dd, *J* = 7.7, 5.4 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 6.12 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 5.56 (m, 2H, H<sub>9</sub> + H<sub>9'</sub>), 4.82 (m, 2H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN (101 MHz, Chloroform-*d*):** 165.64 (C<sub>6</sub>), 155.19 (C<sub>1</sub>), 153.52 (C<sub>5</sub>), 139.07 (C<sub>3</sub>), 131.43 (C<sub>8</sub>), 128.46 (C<sub>4</sub>), 128.14 (C<sub>2</sub>), 122.92 (C<sub>9</sub>), 67.61 (C<sub>7</sub>).

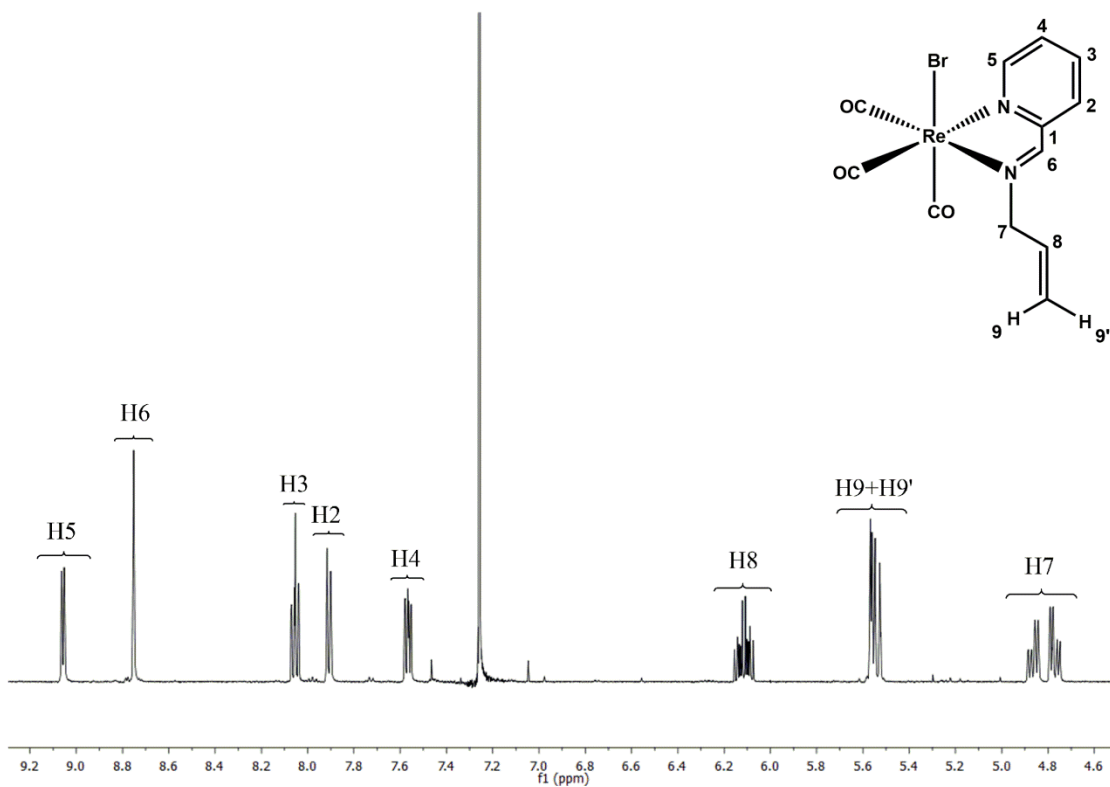


Figura 21: Espectro  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz, Acetona  $d_6$ ) del complejo ReBrpyca

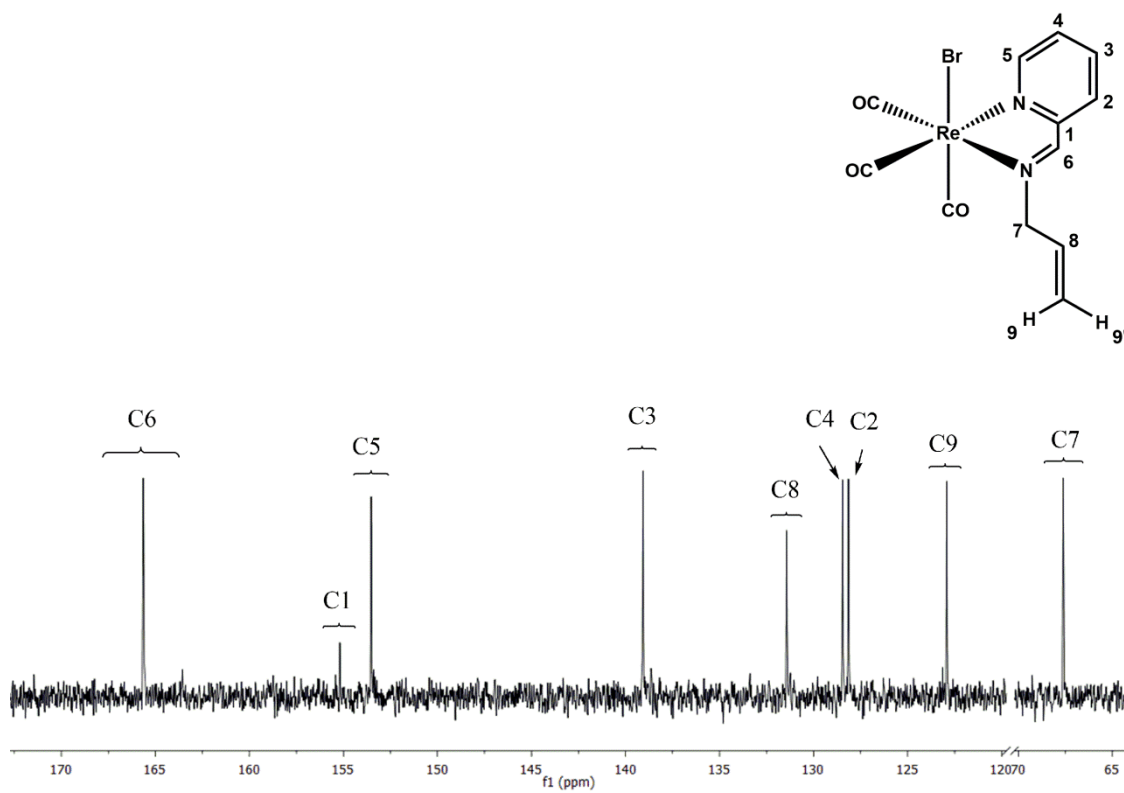
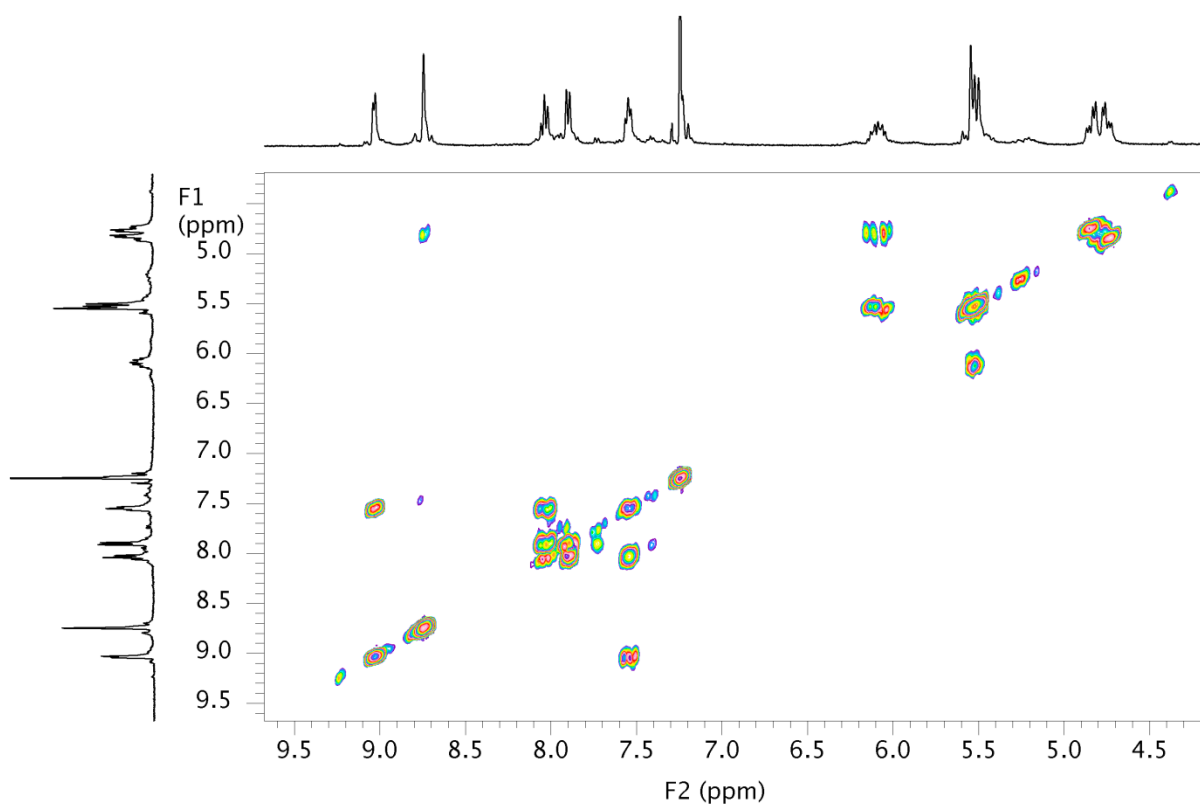
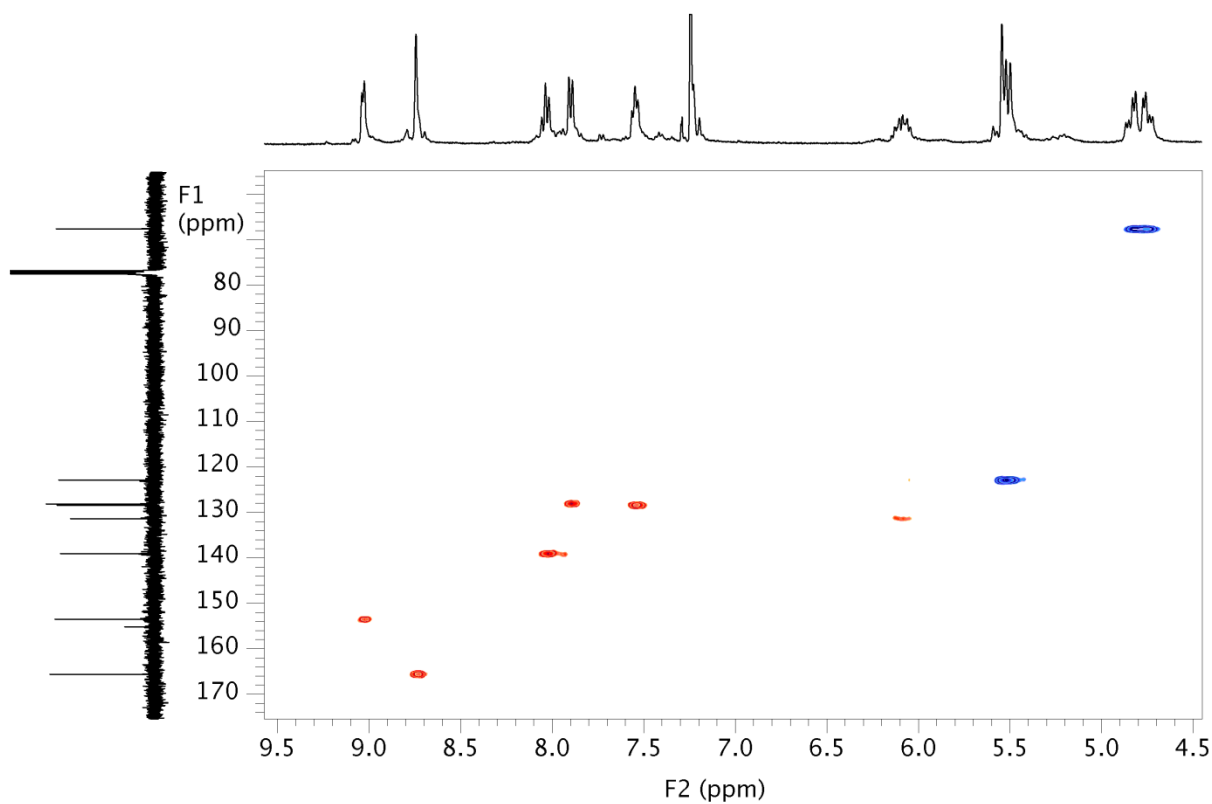


Figura 22: Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN (101 MHz, Acetona  $d_6$ ) del complejo ReBrpyca

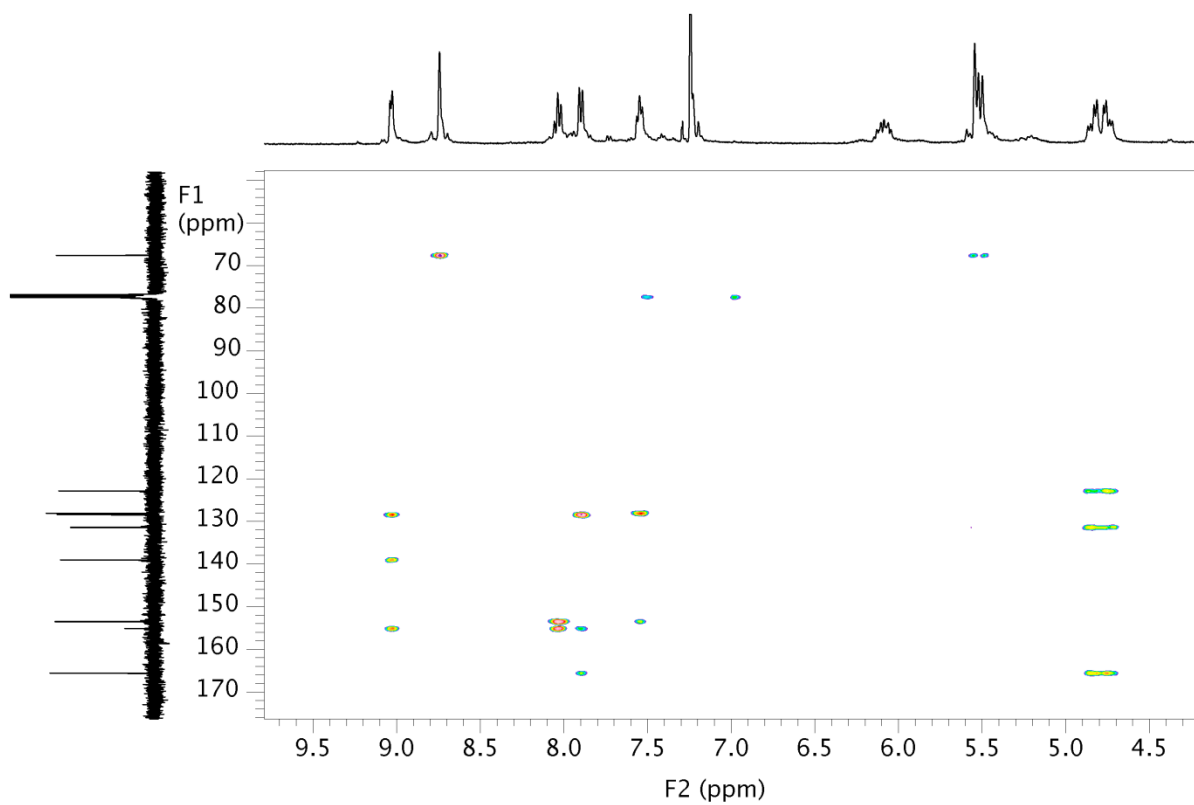




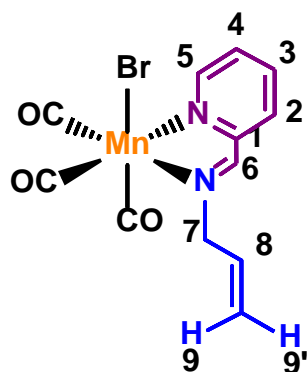
**Figura 23:** Espectro de  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY del complejo RepycaAa.



**Figura 24:** Espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC del complejo RepycaAa.



**Figura 25:** Espectro de  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC del complejo RepycaAa.

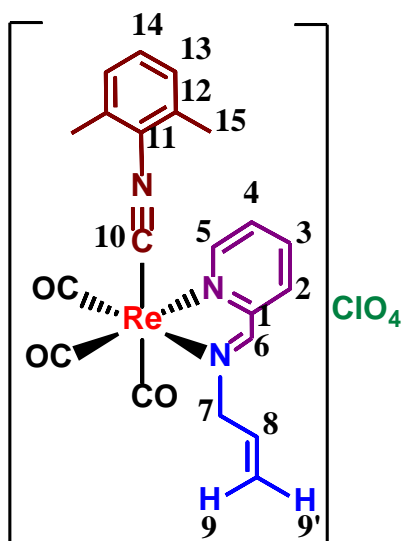


### Síntesis de *fac*-MnBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>), **2b**

Se disuelve el compuesto *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=O)] **1b** (0.163 g, 0.5 mmol), en 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bajo atmósfera de nitrógeno y en presencia de zeolitas. Se añade sobre la disolución alilamina (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>) (56 μL, 0.75 mmol) produciéndose un cambio de color instantáneo de morado oscuro a amarillo-naranja. Se comprueba por IR que la reacción ha finalizado. A continuación se filtra la disolución, se concentra y se añade hexano precipitando un sólido amarillo-naranja. El precipitado se filtra, se lava con hexano y se seca a vacío. Rendimiento: 0.126 g (71%)

En el momento de caracterizar el compuesto por técnicas de RMN e IR como se ha comentado en la discusión de resultados es complicado obtener la caracterización del complejo final debido a la alta reactividad del C<sub>1</sub> frente a moléculas de agua, por lo que en los espectros aparecen los protones intercambiables procedentes del hemiaminal.

## SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES CATIONICOS A LA SINTESIS DE CARBENOS



### Síntesis de *fac*-[Re(CNXyl)(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)], **3a**

En 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se disuelve el complejo *fac*-[ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)], **2a**, (0.248 g 0.5 mmol). Sobre la disolución se añade AgClO<sub>4</sub> (0.114 g, 0.55 mmol) y se deja agitando sin luz y bajo atmósfera de nitrógeno 2 horas hasta que finaliza la reacción. A continuación se filtra y se añade CNXyl (0.072 g, 0.55 mmol). La disolución se agita durante 2 horas y posteriormente se concentra y se añade hexano para precipitar el producto final como un sólido amarillo. Rendimiento: 0.226 g (70%)

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):** 2171(CN), 2043, 1976, 1945

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>)** 9.52 (s, 1H, H<sub>6</sub>), 9.39 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8.53 – 8.48 (m, 2H, H<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>), 8.01 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 7.32 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, H<sub>14</sub>), 7.22 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H, H<sub>13</sub>), 6.22 (ddt, *J* = 17.1, 10.1, 7.7 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 5.69 (dt, *J* = 17.1, 1.3 Hz, 1H, H<sub>9</sub>), 5.59 (dd, *J* = 10.1, 1.3 Hz, 1H, H<sub>9'</sub>), 5.1 (m, 2H, H<sub>7</sub>), 2.22 (s, 6H, H<sub>15</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN (126 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>):** 171.97 (C<sub>6</sub>), 156.1 (C<sub>1</sub>), 154.96 (C<sub>5</sub>), 135.7 (C<sub>12</sub>), 125.5 (C<sub>11</sub>), 141.25 (C<sub>3</sub>), 135.71 (C<sub>8</sub>), 132.73 (C<sub>14</sub>), 130.32 (C<sub>4</sub>), 130.09 (C<sub>2</sub>), 129.99 (C<sub>13</sub>), 128.16 (C<sub>9</sub>), 68.24 (C<sub>7</sub>), 17.39 (C<sub>15</sub>).

**Condiciones de cristalización:** THF/hexano a -20 °C

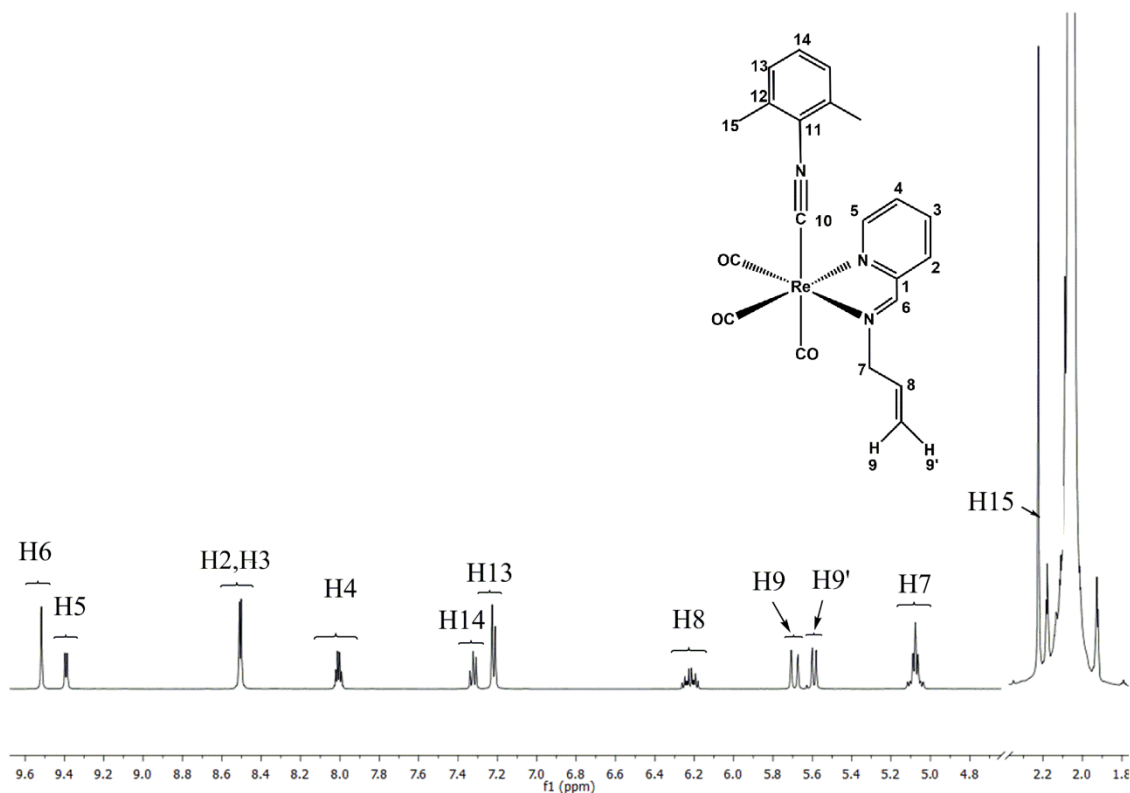


Figura 26: Espectro  $^1\text{H}$  RMN ((500 MHz, Acetona  $d_6$ ) del complejo RepycaAaCNXyl.

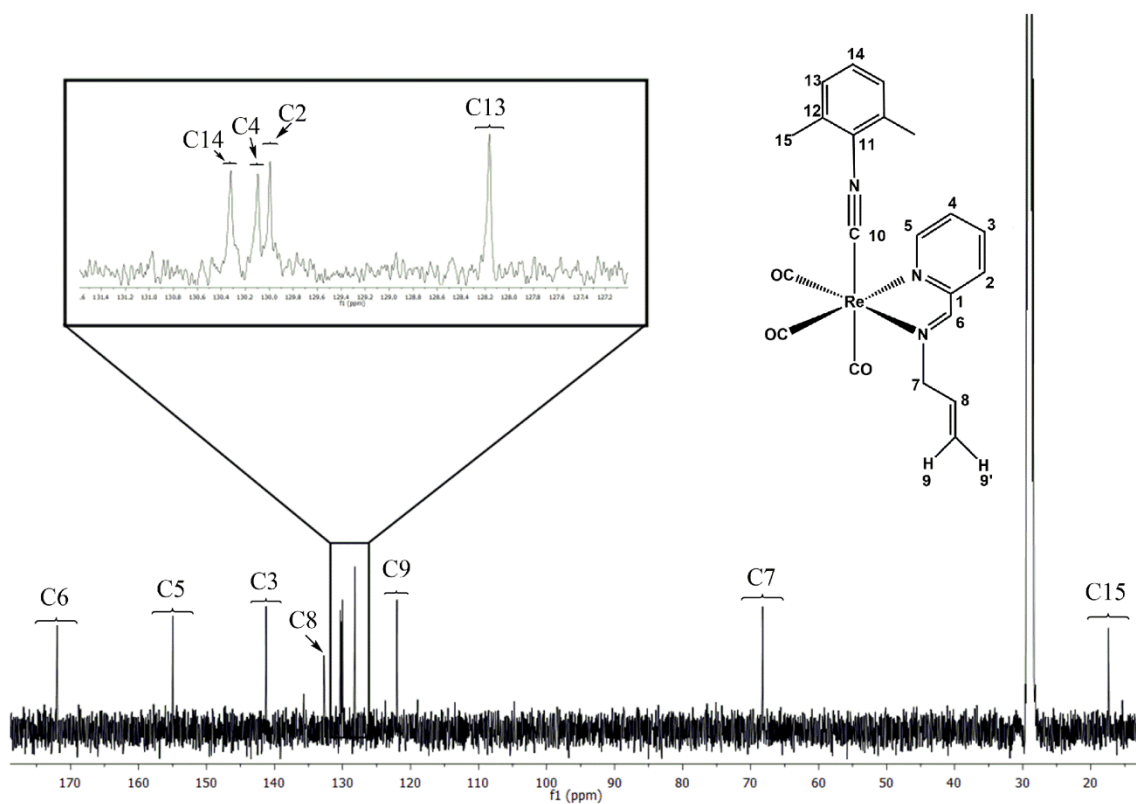
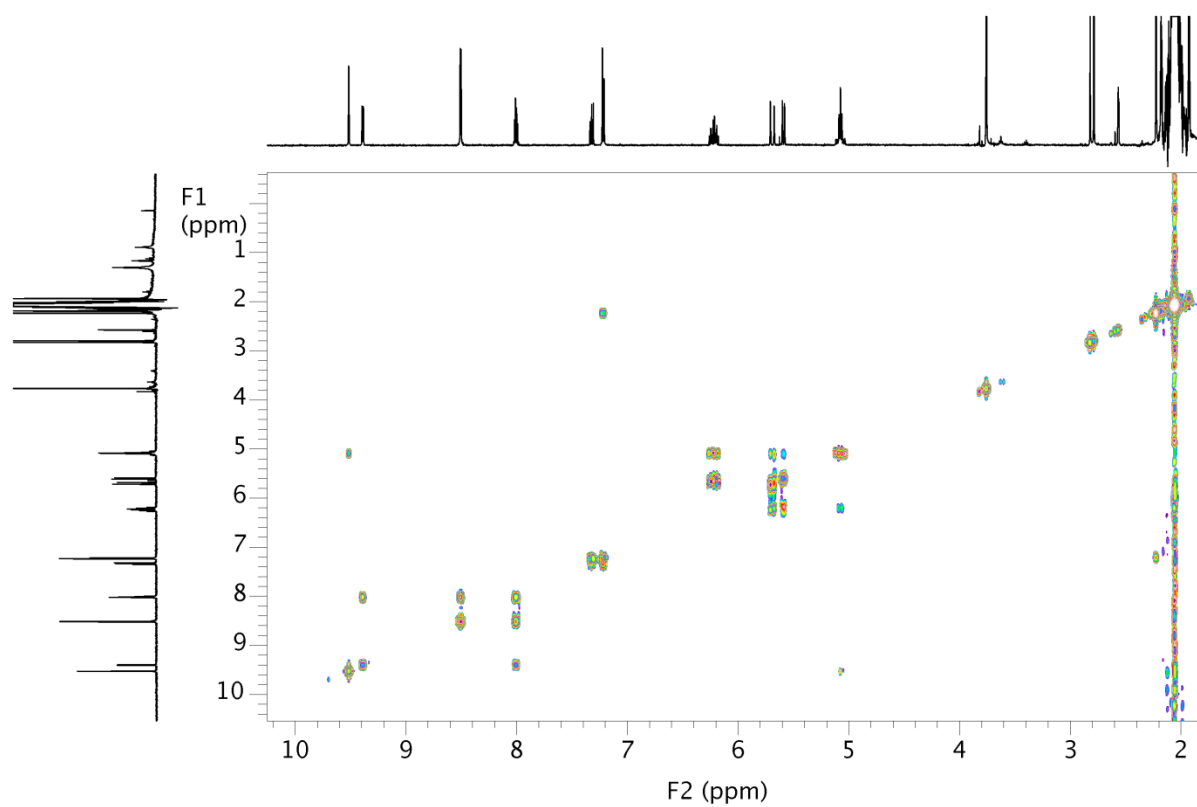
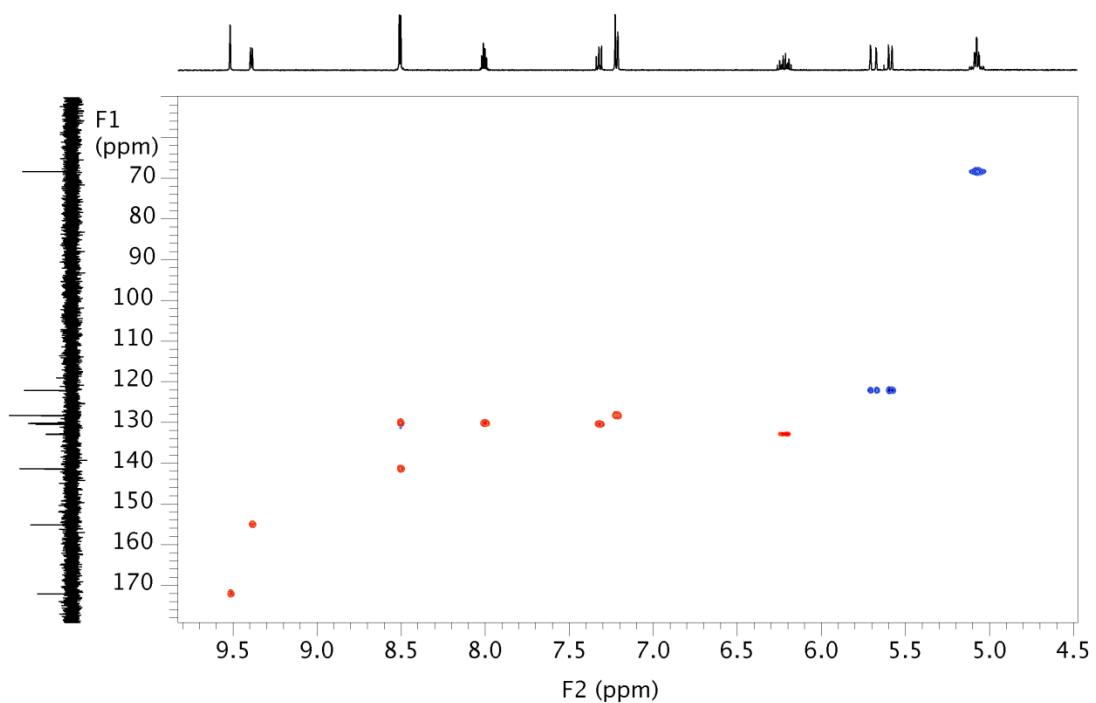


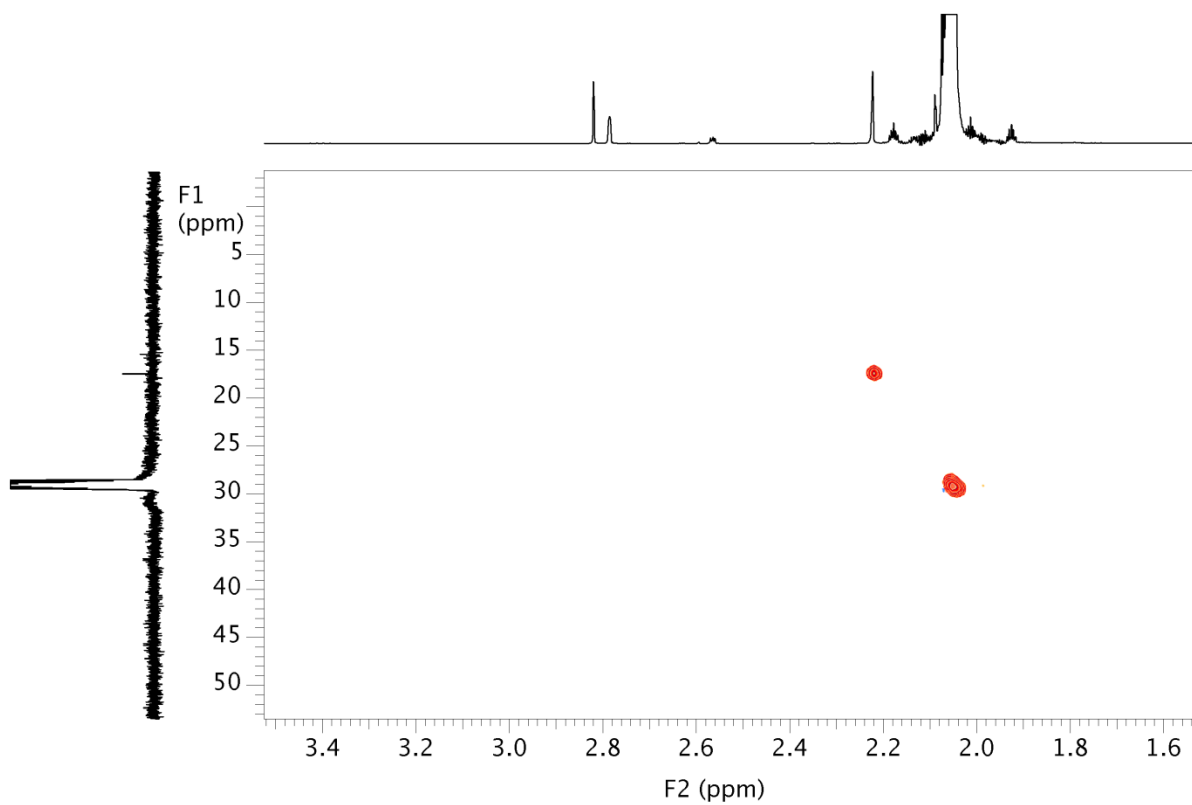
Figura 27: Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN (126 MHz, Acetona  $d_6$ ) del complejo RepycaAaCNXyl.



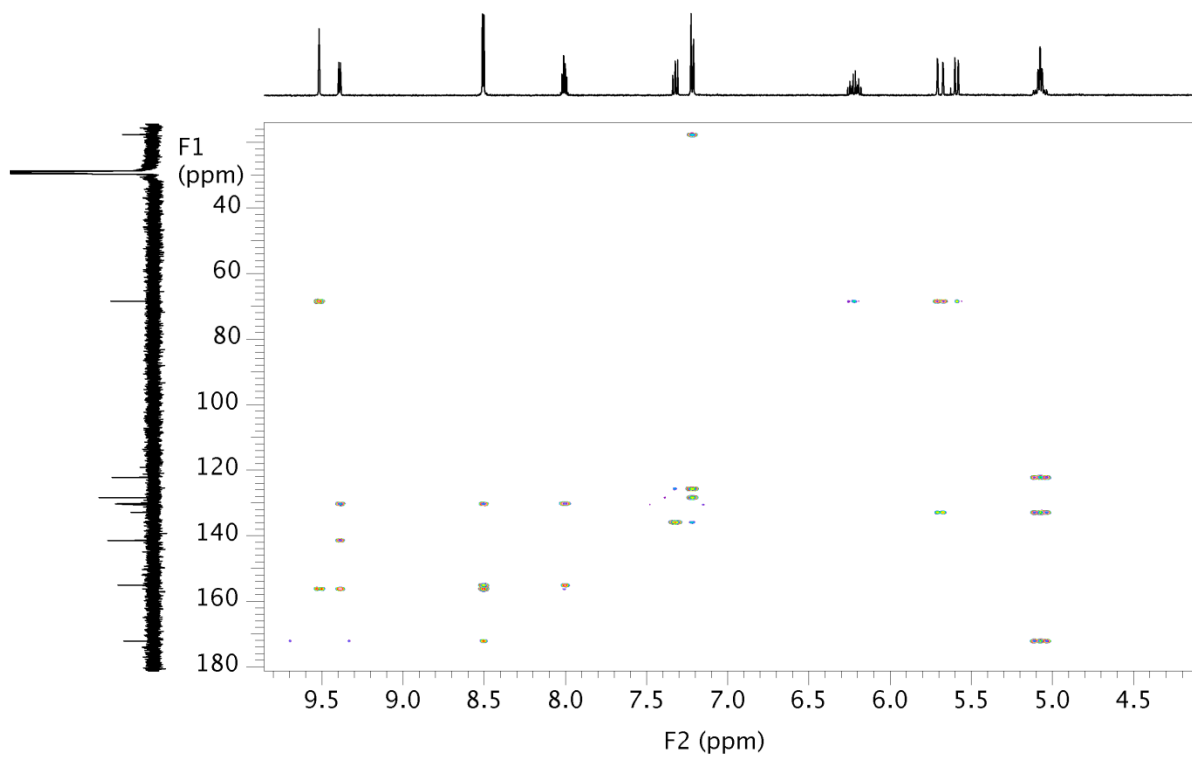
**Figura 28:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY del complejo RepycaAaCNXyl.



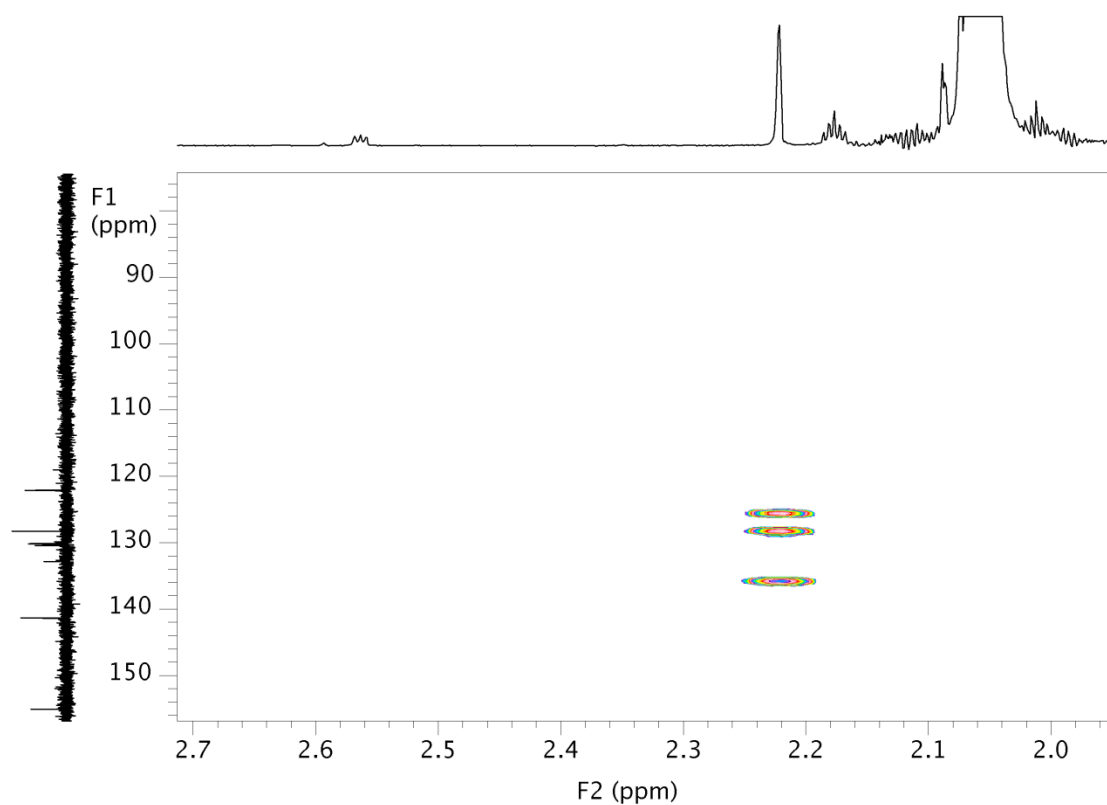
**Figura 29:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC de la zona aromática del complejo RepycaAaCNXyl.



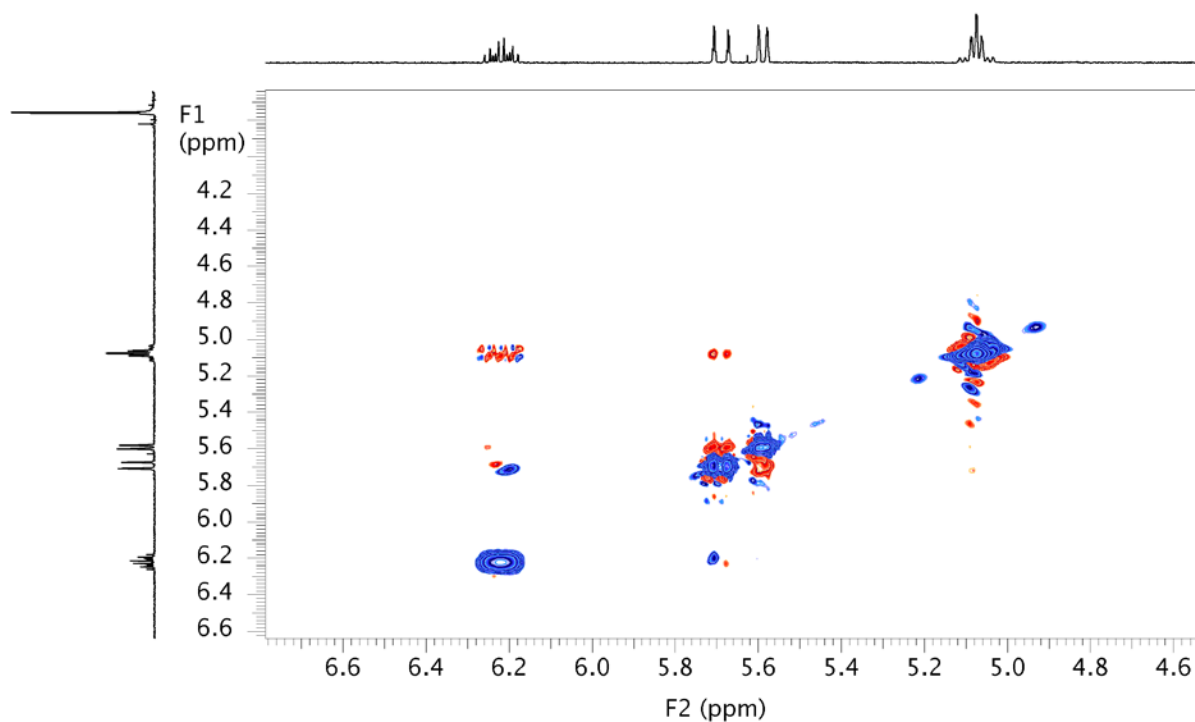
**Figura 30:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC de la zona del metilo del complejo RepycaAaCNXyl.



**Figura 31:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC de la zona aromática del complejo RepycaAaCNXyl.

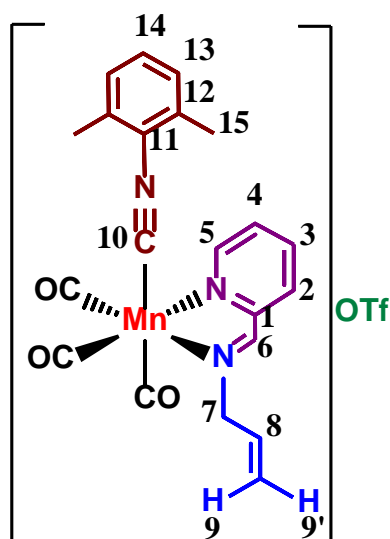


**Figura 32:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC de la zona del metilo del complejo RepycaAaCNXyl.



**Figura 33:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NOESY del complejo RepycaAaCNXyl. Diferenciación de H9 y H9'.

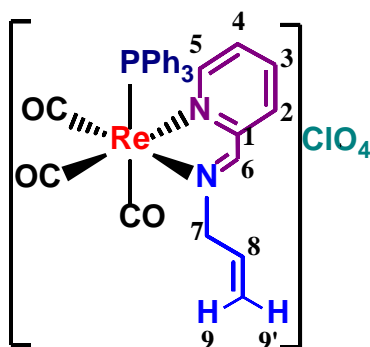




### Síntesis de *fac*-[Mn(CNXyl)(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)](OTf), **3b**

En 20 mL de THF seco en zeolitas se añade el complejo complejo *fac*-[MnBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)], **2b** (0,030 g, 0,08 mmol). A continuación se adiciona complejo AgOTf en exceso (0,026 g, 0,1 mmol) bajo completa oscuridad. Se mantiene con agitación durante 1 hora. Posteriormente se filtra bajo atmosfera de nitrógeno, y se adiciona CNXyl (0,011 g, 0,08 mmol) produciendo un cambio de color instantáneo de amarillo a naranja. Finalmente se concentra la disolución y se añade hexano precipitando un sólido naranja. Se filtra, se lava con hexano el precipitado y se seca a vacío. El complejo no se ha conseguido aislar en condiciones óptimas por lo explicado en la discusión de resultados.

**IR (THF, cm<sup>-1</sup>):** 2117, 2042, 1953, 1933.



### Síntesis de *fac*-[Re(PPh<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=NCH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)](ClO<sub>4</sub>), **6**

Se han llevado a cabo dos vías de síntesis:

**VÍA 1:** Sobre una disolución de *fac*-[ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=O)], **2a** (100 mg, 0.20 mmol) en 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añade en completa oscuridad AgClO<sub>4</sub> en exceso (0,046 g, 0.25 mmol). Se mantiene con agitación durante 4 horas hasta que finaliza la reacción. A continuación se filtra bajo atmosfera de nitrógeno y se evapora el disolvente a vacío. Posteriormente se redissuelve en THF y se añade PPh<sub>3</sub> (0.052 g, 0.20 mmol) dejándolo con agitación durante 12 horas. Se evapora el disolvente a vacío y se redissuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para precipitarlo a continuación con éter. Se lava el precipitado de **6** con éter y se seca a vacío. Rendimiento: 0,038 g (24%)

**VÍA 2:** Sobre una disolución de *fac*-[ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=O)], **1a** (100 mg, 0.22 mmol) en 20 mL de THF seco bajo completa oscuridad, se añade AgClO<sub>4</sub> en exceso (0.046 g, 0.25 mmol).

Se mantiene la reacción con agitación durante 3 horas, a lo largo de las cuales se observa por IR el cambio de la frecuencia de las bandas de los carbonilos.

A continuación se filtra en atmosfera de nitrógeno y sobre la disolución resultante se añade PPh<sub>3</sub> (0.058 g, 22 mmol) cambiando instantáneamente el color de la disolución a naranja, comprobando por IR que la reacción ha finalizado. Se concentra la disolución y se diluye con hexano de modo que precipita el compuesto. El precipitado naranja del compuesto **4** se lava con hexano y se seca a vacío. Rendimiento: 0,117 mg (68%)

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): 2042, 1958, 1930

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>): 10.46 (s, 1H, H<sub>6</sub>), 9.18 (d *J* = 5.3 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8.45 (m, 2H H<sub>2</sub>+ H<sub>3</sub>), 8.01 (m, 1H, H<sub>4</sub>), 7.69 – 7.20 (m, 15H)

<sup>31</sup>P RMN (162 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>): 23.62.

.Condiciones de cristalización: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano a -20 °C

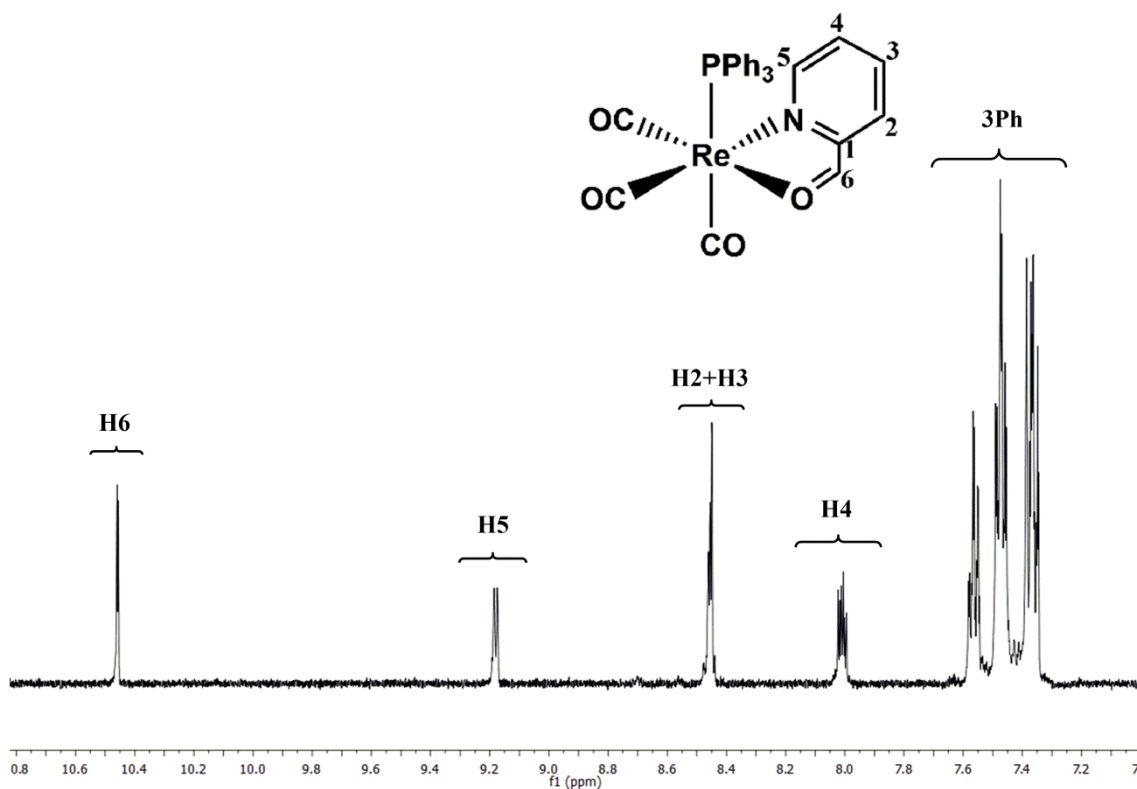
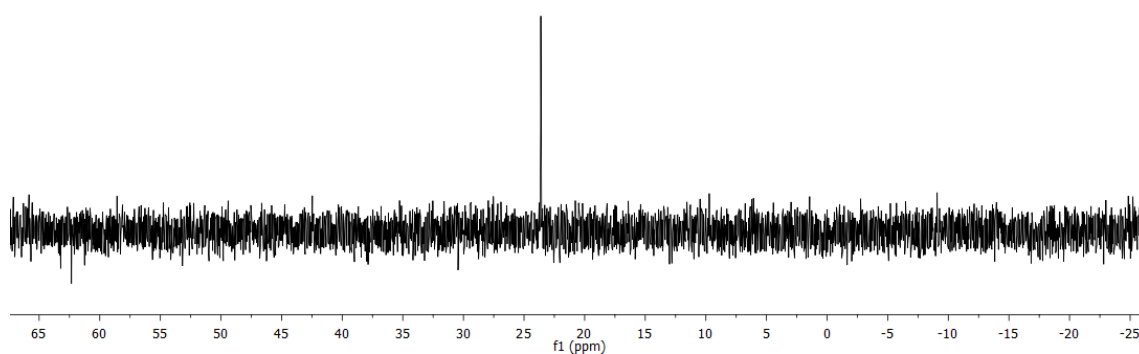
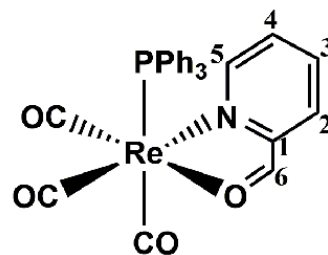


Figura 34: Espectro <sup>1</sup>H RMN ((500 MHz, Acetona *d*<sub>6</sub>) del complejo RePPh<sub>3</sub>



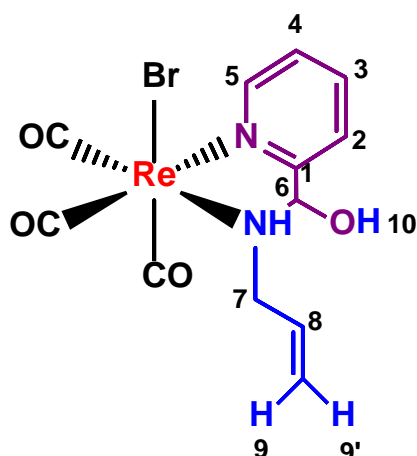
**Figura 35:** Espectro  $^{13}\text{P}$  RMN ((162 MHz, Acetona  $\text{d}_6$ ) del complejo  $\text{RepycaPPh}_3$

Se disuelve el complejo formado **4**, en 20 mL de THF seco, y se adiciona alil amina en exceso ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CHCH}_2$ ) ( $3,75 \mu\text{L}$ ,  $0,05 \text{ mmol}$ ). Se mantiene a reflujo durante 4 horas, se filtra la disolución bajo atmósfera de nitrógeno. Finalmente se concentra la disolución y se diluye en hexano provocando la precipitación del complejo **6**. Se lava el precipitado con hexano y se seca a vacío. Rendimiento:  $0,038 \text{ g}$  (24%)

**IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):** 2032, 1929, 1917

No ha sido posible realizar la caracterización completa del compuesto **6** a causa de su inestabilidad, impidiendo su obtención de forma pura para caracterizar.

## SÍNTESIS DE LOS INTERMEDIOS DE LA CONDENSACIÓN DE SCHIFF

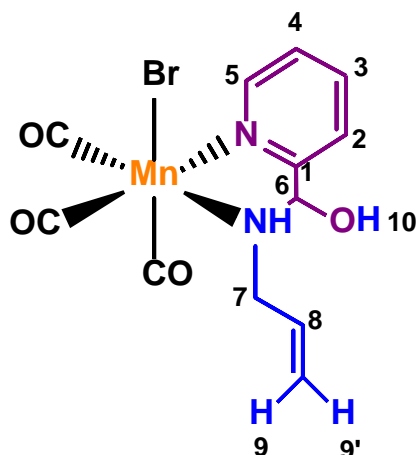


### Síntesis de *fac*-ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(OH)(NHCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) 7a

A una disolución del compuesto *fac*-[ReBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(H)=O)], **1a** (0.050 g, 0.109 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) preparada bajo atmósfera de N<sub>2</sub> se 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 redissuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añade hexano y se evapora lentamente a presión reducida y temperatura baja, obteniéndose los complejos **1a** y **7a** como sólidos microcristalinos, rojos y amarillos. Rendimiento de la mezcla de productos: 0.045 g (80%)

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): 2027, 1924, 1895

Condiciones de cristalización: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano a -20°C



### Síntesis de *fac*-MnBr(CO)<sub>3</sub>(pyC(OH)(NHCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>) 7b

La síntesis es análoga que para el compuesto **2b** pero sin la presencia de zeolitas que eliminen el agua del medio. Es una reacción instantánea igualmente.

La caracterización del compuesto produce el mismo espectro que para el **2b** ya que en disolución se revierte el equilibrio de la reacción proporcionando mayoritariamente el intermedio hemiaminal.

**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>):** 2030, 1940, 1914

**<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>):** 8.95 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8.11 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.79 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 7.63 (dd, *J* = 7.8, 5.4 Hz 1H, H<sub>4</sub>), 6.73 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, H<sub>10</sub>), 6.37 (m, 1H, H<sub>8</sub>), 5.73 – 5.59 (m, 2H, H<sub>9</sub>+H<sub>9'</sub>+H<sub>6</sub>), 5.54 – 5.40 (m, 1H, H<sub>9</sub>+H<sub>9'</sub>+H<sub>6</sub>), 4.20 – 3.90 (m, 2H, H<sub>7</sub>).

**<sup>13</sup>C RMN (126 MHz, Acetone-*d*<sub>6</sub>):** 154.81 (C<sub>5</sub>), 140.04 (C<sub>3</sub>), 132.74 (C<sub>8</sub>), 126.84 (C<sub>4</sub>), 124.29 (C<sub>2</sub>), 122.53 (C<sub>9</sub>), 85.24 (C<sub>6</sub>), 52.38 (C<sub>7</sub>)

**Condiciones de cristalización:** CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano a -20 °C

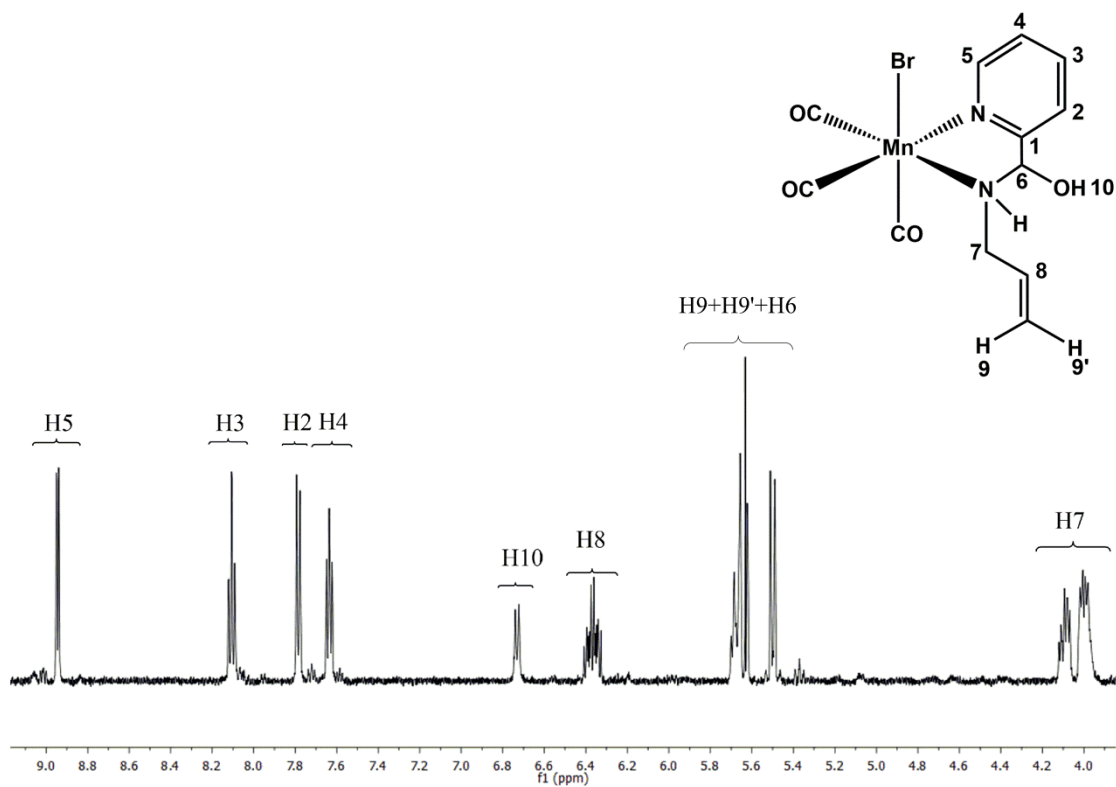


Figura 36: Espectro  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz, Acetona  $d_6$ ) del intermedio hemiaminal de Mn.

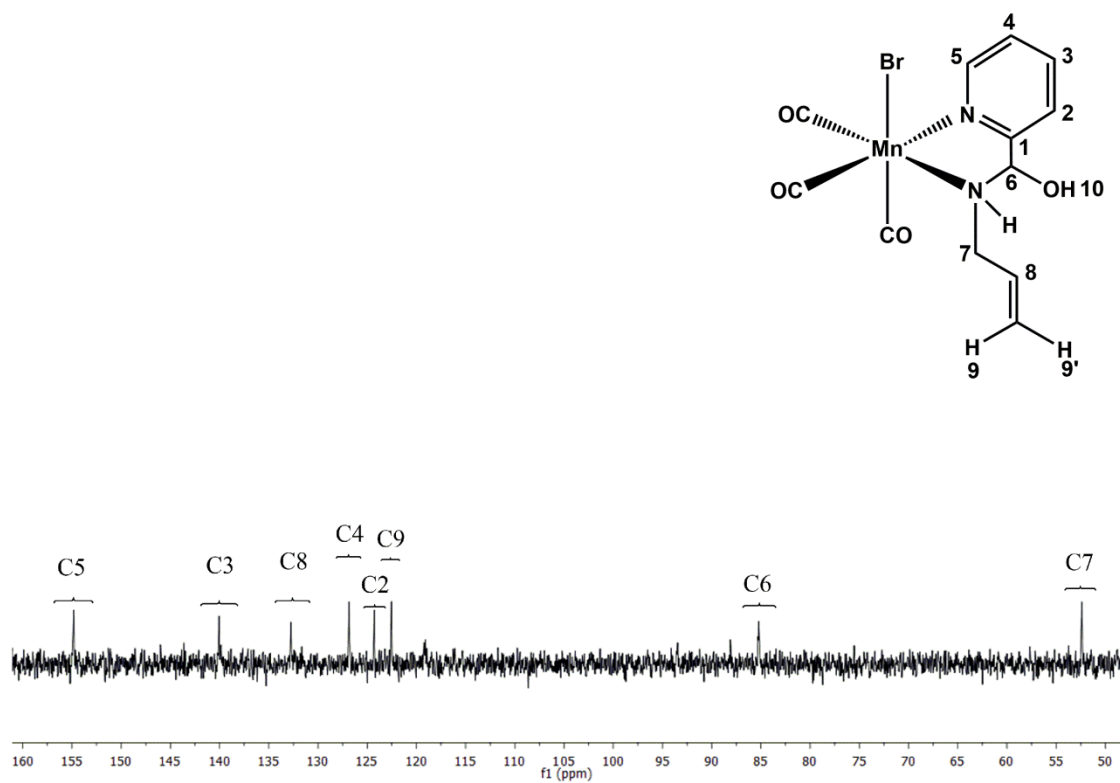
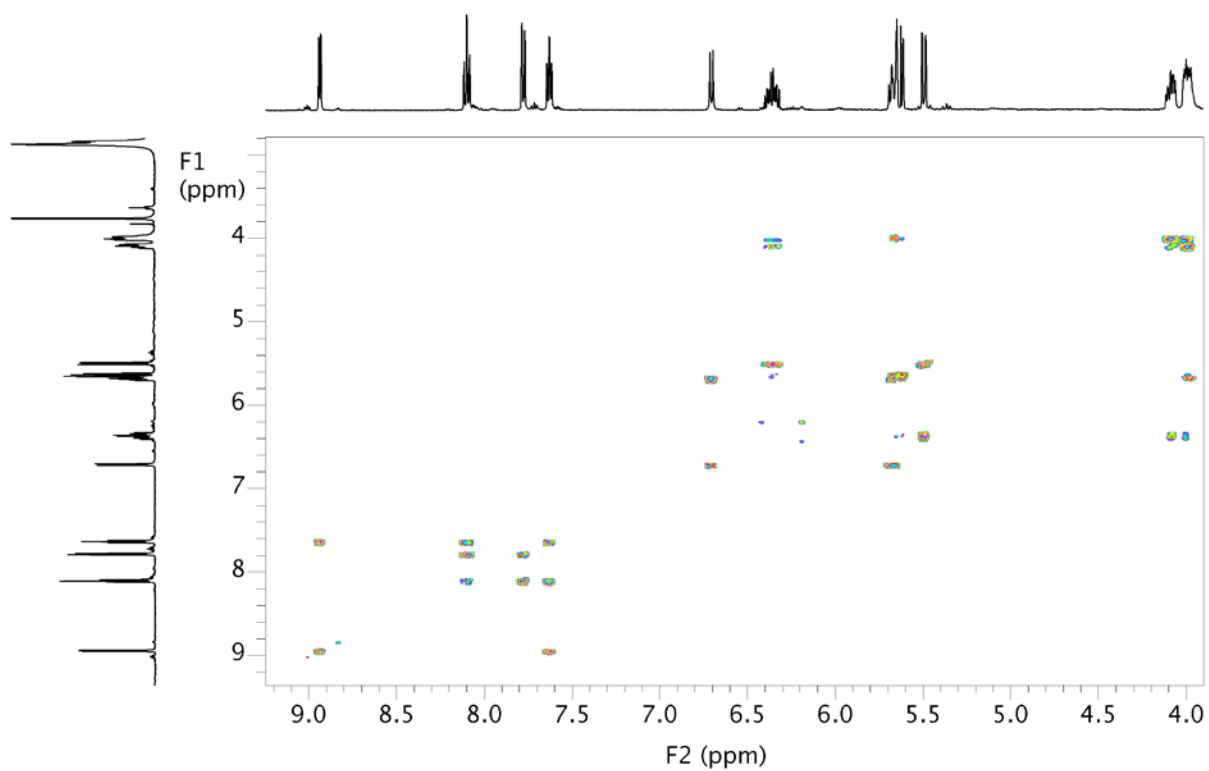
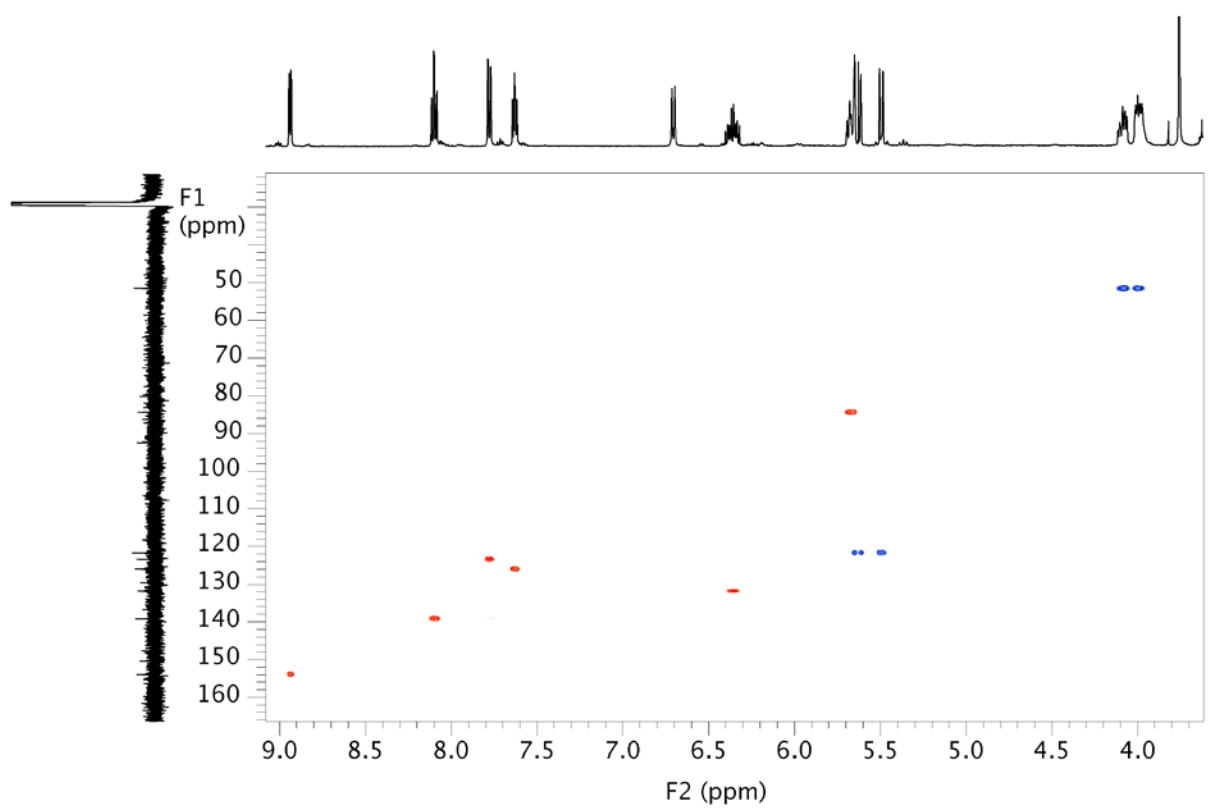


Figura 37: Espectro  $^{13}\text{C}$  RMN (126 MHz, Acetona  $d_6$ ) del intermedio hemiaminal de Mn

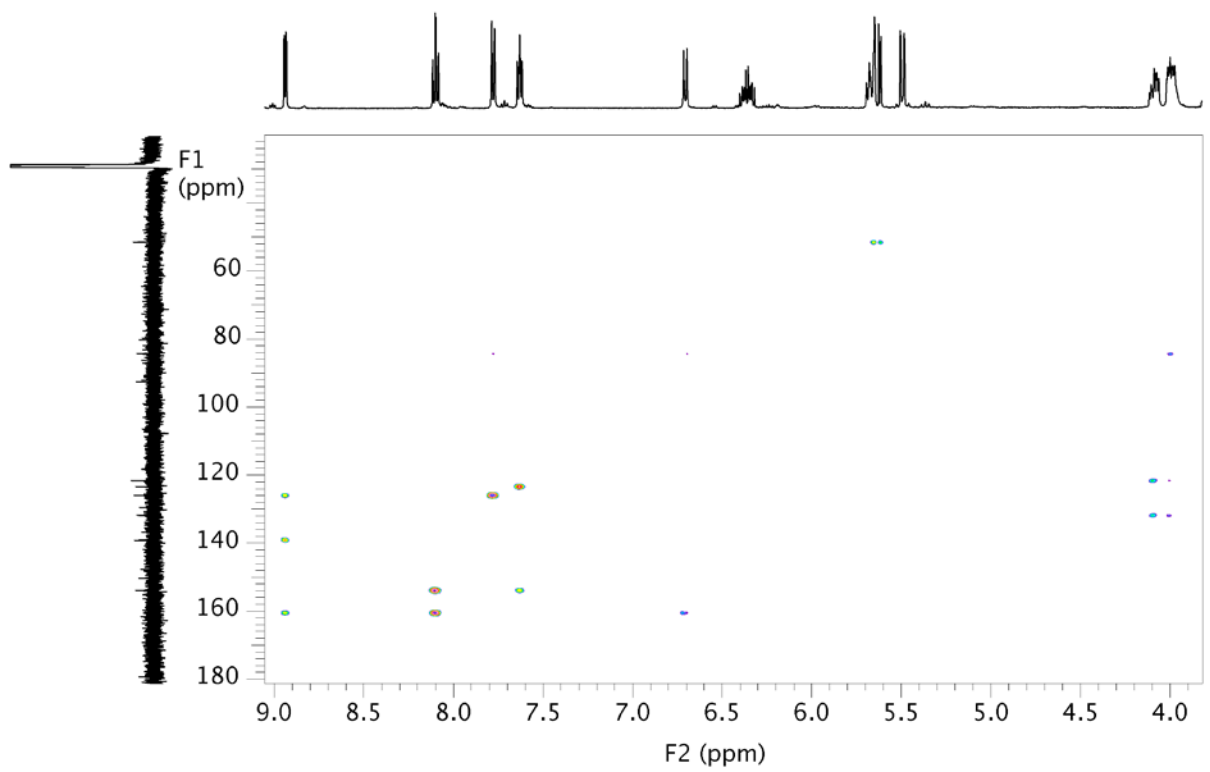


**Figura 38:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY del complejo MnBrpycaAa



**Figura 39:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC del complejo MnBrpycaAa





**Figura 40:** Espectro  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HMBC del complejo MnBrpycaAa



## DATOS CRISTALOGRAFICOS

Tabla 2: Datos cristalinos y de refinamiento del complejo **1b**

Identification code	ASM63A
Empirical formula	C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> BrMnNO <sub>4</sub>
Formula weight	325.99
Temperature/K	297.15
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	10.5875(4)
b/Å	8.8618(4)
c/Å	11.9427(5)
α/°	90
β/°	90.564(4)
γ/°	90
Volume/Å <sup>3</sup>	1120.46(8)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /cm <sup>3</sup>	1.932
μ/mm <sup>-1</sup>	4.740
F(000)	632.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.296 × 0.171 × 0.1
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.724 to 59.552
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 13, -7 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	5510
Independent reflections	2668 [R <sub>int</sub> = 0.0213, R <sub>sigma</sub> = 0.0340]
Data/restraints/parameters	2668/0/145
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.063
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0346, wR <sub>2</sub> = 0.0642

Final R indexes [all data]

$R_1 = 0.0600$ ,  $wR_2 = 0.0742$

Largest diff. peak/hole /  $e \text{ \AA}^{-3}$

0.57/-0.48

*Tabla 3: Datos cristalinos y de refinamiento del complejo 2b*

Identification code	ASM064B
Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> BrMnN <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	383.09
Temperature/K	297.15
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	10.3135(7)
b/Å	11.1814(12)
c/Å	14.4326(7)
α/°	79.767(7)
β/°	73.833(6)
γ/°	72.833(8)
Volume/Å <sup>3</sup>	1519.0(2)
Z	4
ρ <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.675
μ/mm <sup>-1</sup>	3.511
F(000)	760.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.309 × 0.126 × 0.094
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.258 to 59.656
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	14032
Independent reflections	7153 [R <sub>int</sub> = 0.0562, R <sub>sigma</sub> = 0.0973]
Data/restraints/parameters	7153/14/401
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.953
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0538, wR <sub>2</sub> = 0.1029
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1100, wR <sub>2</sub> = 0.1294
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.62/-0.54

Tabla 4: Datos cristalinos y de refinamiento del complejo **3a**

Identification code	ASM003A
Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Re
Formula weight	647.04
Temperature/K	297.15
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	8.8688(9)
b/Å	10.7426(10)
c/Å	13.9622(10)
α/°	83.353(7)
β/°	84.729(7)
γ/°	67.181(9)
Volume/Å <sup>3</sup>	1216.3(2)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.767
μ/mm <sup>-1</sup>	5.150
F(000)	628.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.3885 × 0.2101 × 0.0865
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	4.13 to 59.53
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -10 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	9369
Independent reflections	5691 [R <sub>int</sub> = 0.0629, R <sub>sigma</sub> = 0.1382]
Data/restraints/parameters	5691/86/328
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0716, wR <sub>2</sub> = 0.1309
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1517, wR <sub>2</sub> = 0.1644
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	2.01/-1.03

Tabla 5: *Datos cristalinos y de refinamiento del complejo 4*

Identification code	asm033a
Empirical formula	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> ClNO <sub>8</sub> Pre
Formula weight	739.06
Temperature/K	298.15
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	8.3520(5)
b/Å	12.5179(11)
c/Å	14.5706(12)
α/°	74.277(8)
β/°	81.442(6)
γ/°	73.507(6)
Volume/Å <sup>3</sup>	1401.7(2)
Z	2
ρ <sub>calc</sub> /g/cm <sup>3</sup>	1.751
μ/mm <sup>-1</sup>	4.536
F(000)	720.0
Crystal size/mm <sup>3</sup>	0.229 × 0.109 × 0.089
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection/°	5.062 to 59.406
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 15, -15 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	10534
Independent reflections	6519 [R <sub>int</sub> = 0.0604, R <sub>sigma</sub> = 0.1671]
Data/restraints/parameters	6519/24/347
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.012
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0804, wR <sub>2</sub> = 0.1352
Final R indexes [all data]	R <sub>1</sub> = 0.1566, wR <sub>2</sub> = 0.1580
Largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	2.02/-1.91





