### **TESIS DOCTORAL**

## Complejos metal-carbeno de Fischer nitrogenados

## Mecanismos fotoquímicos y propiedades fotofísicas

Susana López Sola



#### **TESIS DOCTORAL**

# Complejos metal-carbeno de Fischer nitrogenados

Mecanismos fotoquímicos

y propiedades fotofísicas

#### Susana López Sola

Universidad de La Rioja Servicio de Publicaciones 2008 Esta tesis doctoral, dirigida por los doctores D. Pedro J. Campos García y D. Miguel Ángel Rodríguez Barranco, fue leída el 29 de junio de 2007, y obtuvo la calificación de Sobresaliente Cum Laude

© Susana López Sola

Edita: Universidad de La Rioja Servicio de Publicaciones

ISBN 978-84-691-8163-8

COMPLEJOS METAL-CARBENO DE FISCHER NITROGENADOS. Mecanismos fotoquímicos y propiedades fotofísicas

#### COMPLEJOS METAL-CARBENO DE FISCHER NITROGENADOS Mecanismos fotoquímicos y propiedades fotofísicas

Memoria presentada en la Universidad de La Rioja para optar al grado de Doctor en Química con la mención «Doctor Europaeus» por SUSANA LÓPEZ SOLA

Universidad de La Rioja - 2007

UNIVERSIDAD DE LA RIOJA DEPARTAMENTO DE QUÍMICA Grupo de Síntesis Química de La Rioja - Unidad Asociada al C.S.I.C.



D. PEDRO JOSÉ CAMPOS GARCÍA, Catedrático de Química Orgánica del Departamento de Química de la Universidad de La Rioja,

y D. MIGUEL ÁNGEL RODRÍGUEZ BARRANCO, Profesor Titular de Química Orgánica del Departamento de Química de la Universidad de La Rioja,

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada «Complejos metal-carbeno de Fischer nitrogenados. Mecanismos fotoquímicos y propiedades fotofísicas», ha sido realizada en el departamento de Química de la Universidad de La Rioja bajo su dirección por la Licenciada en Química Dña. SUSANA LÓPEZ SOLA y autorizan su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Logroño, mayo de 2007

Fdo. Pedro J. Campos García Fdo. Miguel A. Rodríguez Barranco

A mis padres, Ignacio y Fabiola, a mi hermano Iñaki, a Jose Antonio.

 - Adiós- dijo.
 - Adiós- dijo el zorro-. Éste es mi secreto. Es muy sencillo: sólo se ve bien con el corazón. Lo esencial es invisible a los ojos. ANTOINE DE SAINT-EXUPÉRY, El Principito

Alicia se incorporó de un brinco, ya que se le ocurrió de pronto que jamás había visto un conejo con un bolsillo de chaleco, o con un reloj que sacar de él; y, muerta de curiosidad, echó a correr tras él por el prado, justo a tiempo de ver cómo se metía por una gran madriguera bajo el seto.

LEWIS CARROL, Alicia en el País de las Maravillas

Sí- respondió Sancho-; pero yo he oído decir que hay más frailes en el cielo que caballeros andantes.
Eso es- respondió don Quijote- porque es mayor el número de religiosos que el de los caballeros.
Muchos son los andantes- dijo Sancho.
Muchos- respondió don Quijote-; pero pocos los que merecen el nombre de caballeros.

# Índice general

Prólogo			XV	
Resumen			XVII	
Abstract			XIX	
Abreviaturas y acrónimos			XXI	
1 Introducción			1	
1	Intro	oductio	n	7
2	Antecedentes bibliográficos		es bibliográficos	13
	2.1	Introd	ucción: complejos carbeno	13
	2.2	Síntesi	s de carbenos de Fischer	18
	2.3	Reactiv	vidad de alcoxicarbenos y aminocarbenos	29
		2.3.1	Reactividad térmica	29
		2.3.2	Reactividad fotoquímica	39
	2.4	Fotoqu	límica de iminocarbenos de Fischer	48
		2.4.1	Fotoquímica de iminocarbenos con alquinos	48
		2.4.2	Fotoquímica de iminocarbenos con alquenos	52
3	Síntesis y reactividad			55
	3.1	Síntesi	s de carbenos de Fischer	55
		3.1.1	Síntesis de alcoxicarbenos	55
		3.1.2	Síntesis de iminocarbenos	58
		3.1.3	Caracterización estructural de iminocarbenos	71

	3.2	3.2 Irradiación de iminocarbenos de Fischer		80
		3.2.1	Inducción de quiralidad en irradiaciones con do-	
			bles enlaces C=C	80
		3.2.2	Influencia de los sustituyentes en irradiaciones con	
			alquenos y alquinos	92
		3.2.3	Irradiación de iminocarbenos frente a otras sus-	
			tancias insaturadas	113
		3.2.4	Resumen de fotorreactividad de iminocarbenos de	
			Fischer	124
	3.3	Modifi	caciones en la estructura del carbeno	126
	3.4	Adició	n radicalaria a complejos carbeno	135
4	Prop	oiedade	es fotofísicas de carbenos de Fischer	139
	4.1	Introd	ucción	139
	4.2	Espect	ros de absorción	144
	4.3	Estudi	o de luminiscencia	164
	4.4	Fotólis	sis de destello láser	174
5	Expe	eriment	tal section	185
	5.1	Genera	al comments	185
	5.2	Prepar	ration of substrates for irradiation	188
		5.2.1	Preparation of carbene complexes	188
		5.2.2	Synthesis of acrylates	190
	5.3	Photol	ysis of carbene complexes	192
		5.3.1	Irradiation with chiral compounds	192
		5.3.2	Irradiation in the presence of alkenes and alkynes	194
		5.3.3	Irradiation with other unsaturated compounds	203
		5.3.4	Metathesis reaction	205
	5.4	Irradia	ation of diazadienes	207
	5.5	Radica	al addition to alkynyl alkoxycarbene	208
	5.6	Summ	ary of irradiations	209
Conclusiones			215	
Conclusions			217	
Appendices			219	

A	Selected Spectra	221
В	Luminescence graphics	239
С	Laser Flash Photolysis	245
D	X-Ray Structures	251
E	Calculations	281
Índice de figuras		285
Índice de cuadros		289

## Prólogo

Mis últimas palabras escritas... Lo que parecía una eternidad está llegando a su fin. Con frecuencia me pregunto cómo he llegado aquí, por qué elegí este camino. Hace años, en el laboratorio, un compañero retaba: «Di tres razones, me conformo con tres, por las que alguien aquí quiera hacer una tesis doctoral, que no sea porque le guste el trabajo». A priori, puede uno pensar que no sólo tres, sino que unas cuantas más. Al final, algunas en este país chocaban con la realidad y el resto acababan en el mismo punto: porque le gusta el trabajo. ¿Y a mí por qué me gustaba el trabajo tanto como para quedarme varios años?, si detesto fregar y hacer columnas... (porque en nuestro laboratorio se friega mucho y se purifican la mayoría de los productos por eso que se llama cromatografía de columna, algunas realmente tediosas). Quizá tenga razón un amigo que decía que el hombre es por naturaleza curioso, el más curioso de los animales. Y esto no es sino una forma de focalizar la curiosidad, de no conformarse con lo que hay, de buscar algo más.

Y al final, me doy cuenta de que esa sensación de curiosidad sigue ahí y las ganas de aprender cosas nuevas no se han saciado. Pero estos años de formación y trabajo me han ayudado a crecer, tanto a nivel profesional como personal. Así que quiero mostrar mi agradecimiento a todos aquellos que han hecho posible la culminación de esta tesis.

#### Agradecimientos

- MEC, beca predoctoral FPU (Formación de Personal Universitario) disfrutada durante cuatro años y proyecto CTQ2004-03134.
- MCyT, proyecto de investigación BQU2001-1625.
- Universidad de La Rioja, Ayudas ATUR y proyecto API04/06.
- Comunidad Autónoma de La Rioja, proyecto ACPI2003/08 y ACPI2005/06.

Más allá de los organimos que han aportado la financiación, quiero dar las gracias a muchas personas. Muchas no verán su nombre escrito, pero sabrán darse por aludidas:

A mis directores de tesis, los doctores Pedro Campos y Miguel Ángel Rodríguez, tanto por incorporarme a su grupo responsabilizándose de mi formación, como por el excelente trato personal.

Al Dr. Diego Sampedro, por iniciarme en el mundo de los iminocarbenos, por pasarme el legado bibliográfico y por las numerosas charlas de estos años, con o sin café. Ah, y gracias también por esos libros de cálculos.

Al Dr. Alberto Soldevilla, además de las enseñanzas químicas, quiero agradecerle su imprescindible ayuda con LateX, sin ella habría empleado el programa estándar, sin duda alguna.

Al resto de mis compañeros de laboratorio, los que estaban cuando llegué y me enseñaron a trabajar en el laboratorio (las hoy doctoras Mamen, Bárbara, María, Míriam, isi éramos casi todo chicas!, excepto Alberto y Diego...), los que se quedarán cuando me vaya (Rafa, Laura, Rober) y los que han pasado temporadas más cortas (Elena, Esther, Alegría, Marina). A Alberto, en su día, y a Rafa, les agradezco especialmente su trabajo con el difractómetro de rayos X.

A los químicos oscuros del laboratorio de al lado, comúnmente conocidos como los sintéticos, a los que he pedido consejo (y algún reactivo) más de una vez. Al Dr. Héctor Busto, además de por su disponibilidad incondicional, quiero darle las gracias por su ayuda en RMN.

A los inorgánicos, por prestarme parte de su espacio para reacciones con CO y sesiones fotográficas, y por amenizar el trabajo con su particular alegría. Mención especial para Julio y Javi por la ayuda con las luminiscencias, y para Belén por todo (vale, futura doctora Belén).

A los profesores Dr. Peter Hofmann y Dr. Daniel E. Falvey, y a sus grupos de investigación, por los meses que pasé en sus laboratorios.

A mi familia y mis amigos, por su gran apoyo, por darme ánimo cuando me faltaba, por su comprensión y por no reprocharme las ausencias. Sobran los nombres, ellos ya se los saben.

A las personas que, siendo conscientes o no, han contribuido a que los días interminables hayan sido menos duros.

Y sin que suene pretencioso, porque me lo he ganado, quiero acabar con un: «Por mí y por todos mis compañeros, y por mí el primero».

S.L.S.

#### Resumen

Esta memoria se centra en el comportamiento de complejos iminocarbeno de Fischer frente a la luz. Se plantearon como objetivos los estudios de: la estereoselectividad en reacciones con alquenos para formar 1-pirrolinas, la influencia de los sustituyentes en la fotorreactividad y las propiedades fotofísicas de los complejos iminocarbeno. Se emplean complejos de cromo en el estudio de reactividad en presencia de otras sustancias insaturadas, y complejos de cromo y wolframio en el análisis de propiedades fotofísicas.

En el Capítulo 3 se describen la síntesis de complejos alcoxicarbeno e iminocarbeno empleados y las irradiaciones llevadas a cabo.

Se prepara un nuevo iminocarbeno quiral (**33**), con un ligando bifosfito sustituyendo dos ligandos CO. Se presentan las estructuras de rayos X de los complejos **10**, **12** y **33**, se realiza un análisis comparativo con las estructuras de otros carbenos y se compara la estructura de rayos X del complejo **11** con la estructura optimizada por cálculos teóricos.

Se estudia la estereoselectividad de la formación de 1-pirrolinas a partir de la irradiación de iminocarbenos de Fischer y alquenos introduciendo auxiliares quirales. La reacción transcurre a través de *N*-ciclopropiliminas intermedias que sufren una transposición fotoquímica. Además, pueden racemizar e isomerizar fotoquímicamente limitando la estereoselectividad del proceso global. Se consigue cierta diastereoselectividad cuando el auxiliar quiral se conserva en todo el proceso.

A continuación se realizan modificaciones de sustituyentes en las irradiaciones de iminocarbenos con alquenos y alquinos. Por un lado, la fotólisis del etoxi iminocarbeno **10**, que conduce a heterociclos de cinco eslabones sin incorporación de CO, indica que el grupo imino dirige la reactividad inhibiendo la inserción de CO. Por otro lado, se realizan varias irradiaciones en presencia de alquinos que apoyan la propuesta mecanística de los tres caminos de reacción encontrados que conducen a 2*H*-pirroles, indenos y azadendralenos.

También se llevan a cabo irradiaciones de iminocarbenos con otro tipo de sustancias insaturadas. Con azobenceno se dan reacciones de metátesis para formar diazadienos. Se describe la fotociclación de uno de ellos, que transcurre con aromatización para formar una quinazolina. Además, se presenta la síntesis de un nuevo carbeno por adición de un radical nitrogenado, generado a partir de *O*-aciloxima de la benzofenona vía fotoquímica, a un alquinil metoxicarbeno.

El Capítulo 4 está dedicado a la fotofísica de los complejos. Se compara la forma de los espectros de absorción teóricos del alcoxicarbeno 4 y del iminocarbeno 11 (calculados por TD-DFT) con las bandas de los espectros UV-visible, haciendo una asignación del tipo de orbitales implicados en las transiciones. Se mide la luminiscencia de varios complejos alcoxi e iminocarbeno de Cr y W. Se observa emisión en el iminocarbeno de Cr 11 (disolución de hexano congelada, 77K) y en los complejos alcoxicarbeno 4 e iminocarbeno 13 de wolframio, con tiempo de vida en torno a 10  $\mu$ s. Por último, se detecta por LFP especie excitada triplete procedente del iminocarbeno 11, tanto por medida directa como por desactivación del triplete de la xantona.

#### Abstract

This work is centered on the behavior of Fischer imine carbene complexes towards light. The following objectives of study were planned: the stereoselectivity in reactions with alkenes to form 1-pyrrolines, the influence of substituents in the photoreactivity and the phophysical properties of imine carbene complexes. Chromium complexes are employed in the study of reactivity with other unsaturated compounds, and chromium and tungsten complexes in the analysis of photophysical properties.

In Chapter 3, the synthesis of alkoxy- and imine carbene complexes employed and the corresponding irradiations are described.

A new chiral imine carbene complex, bearing a biphosphite ligand instead of two CO ligands, is prepared. The X-ray structures of complexes **10**, **12** and **33** are presented, a comparative analysis with other carbene complexes is carried out and the X-ray structure of complex **11** is compared with the calculated optimized structured.

The stereoselectivity of the formation of 1-pyrrolines from the irradiation of Fischer imine carbene complexes and alkenes is studied through the introduction of chiral auxiliars. The reaction proceeds through intermediate *N*-cyclopropylimines that suffer photochemical rearrangement. Moreover, they can racemize and isomerize photochemically limiting the stereoselectivity of the global process. Certain grade of diastereoselectivity can be achieved when the chiral auxiliar is conserved along the process.

Next, modifications of substituents in the irradiations of imine carbenes with alkenes and alkynes are carried out. On the one hand, the photolysis of the ethoxy imine carbene **10**, which leads to five member heterocycles without CO insertion, indicates that the imine group determines the reactivity and inhibits the insertion. On the other hand, several irradiations in the presence of alkynes support the mechanistic proposal for the three types of products formed in the reactions: 2*H*-pyrroles, indenes and azadendralenes.

Furthermore, irradiations of imine carbene complexes with other unsaturated compounds are carried out. Diazadienes are formed by metathesis reaction with azobenezene. The photocyclization of one of them proceeds with aromatization to form a quinazoline. In addition, the synthesis of a new carbene complex by nitrogen radical addition to an alkynyl methoxycarbene is reported. The radical is generated by photolysis of the *O*-acyloxime benzophenone.

Chapter 4 deals with the photophysics of the complexes. The shape of the theoretical absorption spectra of alkoxycarbene **4** and iminecarbene **11** (calculated with TD-DFT) are compared with the UV-vis spectra bands, with an assignment of orbitals types involved in the transitions. The luminescence of several Cr and W alkoxy and imine carbene complexes is measured. Emission is observed for Cr imine carbene **11** (frozen hexane, 77K) and W alkoxy and imine carbene complexes **4** and **13**, with lifetimes around 10  $\mu$ s. Finally, triplet excited specie generated from the imine carbene **11** is detected, both by direct detection and by quenching of the xanthone triplet.

## Abreviaturas y acrónimos

Abreviaturas, acrónimos y símbolos especiales empleados a lo largo del escrito (no se incluyen los símbolos de magnitudes y unidades del Sistema Internacional, básicas, derivadas, aceptadas o en uso temporal).

Ac	acetilo
AcO	acetato
acac	acetilacetonato
Ar	arilo
arom	aromático
a.u.	arbitrary units/ unidades arbitrarias (en luminiscencia)
Bn	bencilo
Boc	terc-butoxicarbonilo
bpy	2,2'-bipiridina
bs	broad singlet/ singlete ancho (en RMN)
Bu	butilo
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -butilo
<sup>t</sup> Bu	<i>terc</i> -butilo
Bz	benzoílo
<sup>13</sup> C-NMR	carbon-13 nuclear magnetic resonance
<sup>13</sup> C-RMN	resonancia magnética nuclear de carbono-13
CAN	nitrato amónico cérico
carb	carbénico
cat	catalizador
CCF	cromatografía de capa fina
CG	cromatografía de gases
CL	campo ligando
СМ	centrado en el metal
cod	1,5-ciclooctadieno

col.	colaboradores
Ср	ciclopentadienilo
<sup>53</sup> Cr-RMN	resonancia magnética nuclear de cromo-53
d	días; <i>doublet /</i> doblete (en RMN)
dd	doublet of doublets /doblete de dobletes (en RMN)
de	diastereomeric excess/ exceso diastereomérico
DFT	density functional theory /teoría del funcional de la densidad
diphos	1,2-bis(difenilfosfina)etano
Disolv	disolvente
DMAD	acetilendicarboxilato de dimetilo
DMD	dimetildioxirano
DMF	dimetilformamida
DMSO	dimetilsulfóxido
DO	densidad óptica
<b>E</b> <sup>+</sup>	electrófilo
E <sub>T</sub>	energía del triplete
ECP	effective core potentials/ potenciales de núcleo efectivo
ed	exceso diastereomérico; edición
Ed	editor/es; editado
ej.	ejemplo
EM	espectrometría de masas
em	emisión
E.R.	eliminación reductora
ES	electrospray
Et	etilo
exc	excitación
F	fluorescencia
f	fuerza del oscilador
fac	facial (isómero)
h	hombro (en luminiscencia); horas
HF	Hartree-Fock
hfc	heptafluoropropilhidroximetilen)-(+)-canforato
HMPA	hexametilfosforoamida
<sup>1</sup> H-NMR	proton nuclear magnetic resonance
<sup>1</sup> H-RMN	resonancia magnética nuclear de protón
НОМО	orbital ocupado de más alta energía
hv	luz; fotones; irradiación

I <sub>0</sub>	Intensidad de luz incidente
It	Intensidad de luz transmitida
IC	internal conversion/ conversión interna
IL	<i>intraligand/</i> centrado en el ligando
im	imínico
IR	infrarrojo
ISC	intersystem crossing/ cruce intersistemas
k	constante de velocidad
J	coupling constant/constante de acomplamiento (en RMN)
L	ligando
LF	<i>ligand field</i> / campo ligando
LFP	laser flash photolysis/ fotólisis de destello láser
LMCT	ligand to metal charge transfer/ TCLM
LUMO	orbital ocupado de más baja energía
m	multiplet/ multiplete (en RMN); medium intensity/intensidad media (en IR)
MC	<i>metal centered</i> /centrado en el metal
MCPBA	ácido meta-cloroperbenzoico
Me	metilo
mer	meridional (isómero)
MLCT	metal to ligand charge transfer/ TCML
MMCT	metal to metal charge transfer /TCMM
MS	mass spectrometry/ espectrometría de masas
Ms	mesilo
MSCT	metal to solvent charge transfer/ TCMD
m	meta
m/z	relación masa/ carga
NHC	N-heterocíclico (en tipos de carbenos)
n.l.	no luminiscente
NLDA	nonlocal density approximation/ aproximación de la densidad no local
NMR	nuclear magnetic resonance
N.R.	no reacciona
Nu⁻	nucleófilo
OEt	etoxi
ОМе	metoxi
Р	fosforescencia
р	para
Ph	fenilo

phen	fenantrolina
pic	2-picolinato
<sup>31</sup> P-NMR	phosphorus-31 nuclear magnetic resonance
PNO	<i>N</i> -óxido de piridina
Pot.	potencia
ppm	parts per million /partes por millón
Pr	propilo
<sup>n</sup> Pr	<i>n</i> -propilo
<sup>31</sup> P-RMN	resonancia magnética nuclear de fósforo-31
p-Tol	para-tolilo
Ру	piridina
q	<i>quatriplet</i> / cuatriplete (en RMN)
Ref.	referencia
r.t.	room temperature/ temperatura ambiente
Rto.	rendimiento
RMN	resonancia magnética nuclear
S	<pre>singlet/ singlete (en RMN); strong intensity/ intensidad fuerte (en IR)</pre>
S <sub>0</sub>	estado fundamental (singlete)
<b>S</b> <sub>1</sub>	primer estado excitado singlete
sh	shoulder/ hombro (en UV-vis)
SMCT	solvent to metal charge transfer/ TCDM
Sust. Insat.	sustancia insaturada
t	<i>time</i> / tiempo; <i>triplet</i> / triplete (en RMN)
Т	temperatura
<b>T</b> <sub>1</sub>	primer estado excitado triplete
t.a.	temperatura ambiente
TCDM	transferencia de carga de disolvente a metal
TCLM	transferencia de carga de ligando a metal
TCML	transferencia de carga de metal a ligando
TCMM	transferencia de carga de metal a metal
TCMD	transferencia de carga de metal a disolvente
TD-DFT	<i>time-dependent density functional theory</i> /teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo
tfc	3-(trifluorometilhidroximetilen)-(+)-canforato
TfO	triflato
THF	tetrahidrofurano
TLC	thin layer chromatography/ cromatografía de capa fina

TMS	tetrametilsilano
u.a.	unidades arbitrarias (en UV-vis y luminiscencia)
UV	ultravioleta
vis	visible
VR	vibrational relaxation/ relajación vibracional
vs	versus
w	weak intensity/ intensidad débil (en IR)
ZPE	zero point energy/ energía del punto cero
$\Delta$	incremento (generalmente, aumento de temperatura)
δ	desplazamiento químico
ε	coeficiente de absorción molar (absortividad)
λ	longitud de onda
au	tiempo de vida

Los objetivos son sueños con fecha y todo el mundo, algún día, diseña su calendario.

ÀNGELS NAVARRO. In 2 enio<sup>3</sup> Retos de agudeza mental.

# CAPÍTULO

## Introducción

La fotoquímica es el estudio de las reacciones químicas iniciadas por la luz. A pesar de la gran importancia de este tipo de reacciones desde el comienzo de la vida, los estudios científicos son relativamente recientes.<sup>1</sup>

Probablemente los efectos de la luz en sustancias puras fueron descubiertos por Scheele en 1777, que observó el oscurecimiento de los haluros de plata con la luz del sol.<sup>2</sup> En cuanto a la química orgánica, la primera reacción fotoquímica observada fue la de la santonina, cuyo color cambia por efecto de la luz, descrita por Trommsdorff en 1834. Este fenómeno se conoce como fotocromismo. Sin embargo, a finales del siglo XIX los estudios fotoquímicos todavía ocupaban sólo una modesta parte en el desarrollo de la química. Se conocía un número limitado de reacciones y prácticamente la única fuente de luz empleada era el sol.<sup>1</sup> Se puede considerar que la teoría de la fotoquímica no empieza hasta 1900, con la ley de Planck. Desde entonces, las destacables contribuciones a los fundamentos teóricos por parte de Einstein, Lewis, Stern, Volmer, Franck, Condon, Jablonski, Hammond, Woodward y Hoffmann han permitido importantes avances.<sup>2</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> H. D. Roth, Angew. Chem. Int. Ed. **1989**, 28, 1193-1207.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Selected Papers on Photochemistry. Ed. por D. C. Neckers. SPIE Press, Milestone Series, 1993.

Ya no sólo interesa descubrir nuevas reacciones fotoquímicas, sino también el estudio de los mecanismos y procesos que intervienen, ayudándose en muchos casos de la química computacional.

Dentro de este contexto, los alquenos y compuestos carbonílicos han sido ampliamente estudiados, ya que sus bandas de absorción son bastante accesibles (zona de UV medio) y reaccionan con rendimientos cuánticos elevados. Esto permitió incluso las irradiaciones con luz solar realizadas en los primeros estudios.<sup>2</sup> No obstante, se encuentran menos trabajos en la bibliografía del grupo imino C=N, análogo nitrogenado de C=C y C=O. Esta variación supone cambios notables no sólo en la estructura, sino también en la reactividad.<sup>3</sup>

Las reacciones fotoquímicas de sistemas con el grupo imino, C=N, conducen con frecuencia a la formación de heterociclos nitrogenados. Éstos tienen gran importancia biológica en los seres vivos, tanto estructural como metabólica.

Existen diversos productos naturales de este tipo. Algunos ejemplos son: bases púricas y pirimidínicas de los ácidos nucleicos; alcaloides con estructuras de piridina, quinolina, isoquinolina, quinazolina o purina; metabolitos marinos; porfirinas como hemoglobina, clorofila y citocromos; pteridinas, con combinación de los anillos de pirazina y de pirimidina; vitaminas como el ácido fólico y pirazinas, que son componentes sensoriales importantes de alimentos.<sup>4,5</sup> En la Figura 1.1 se representan los heterociclos que constituyen el esqueleto de dichos ejemplos.

También hay numerosos compuestos con heterociclos nitrogenados en su estructura que presentan aplicaciones en medicina. Éste es el caso de antibióticos como proflavina (estructura de aminoacridina), sulfadiacina y sulfametoxina (con anillo de pirimidina), y de agentes antihistamínicos, por ejemplo difenilhidramina (con el anillo de piridina).<sup>6,7</sup> Algunos de estos ejemplos se muestran en la Figura 1.2.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> A. Padwa, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 37-68.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> P. Gil Ruiz, *Productos Naturales*. UPN: Pamplona, 2002.

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup> R. Ikan, *Natural Products: a Laboratory Guide*. 2.<sup>a</sup> ed. Academic Press Limited: London, 1991.

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup> G. L. Patrick, *An Introduction to Medicinal Chemistry*. 2.<sup>a</sup> ed. Oxford University Press: Oxford, 2002.

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup> A. Gringauz, *Introduction to Medicinal Chemistry: How Drugs Act and Why*. Wiley-VCH: New York, 1997.



Figura 1.1: Ejemplos de heterociclos en la estructura de productos naturales



Figura 1.2: Ejemplos de heterociclos con aplicaciones en medicina

Tanto el interés de este tipo de sustancias como el hecho de que había relativamente pocos trabajos fotoquímicos del doble enlace imínico, impulsaron a nuestro grupo a comenzar estudios en este campo. Se han investigado, entre otros, procesos de ciclación de 1-azadienos,<sup>8</sup> extendido a la síntesis de sistemas azapolicíclicos,<sup>9</sup> acoplamientos fotorre-

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup> (a) P. J. Campos, C.-Q. Tan, J. M. González, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5321-5324. (b) C.-Q. Tan. "Fotoquímica de 4-amino-1-azadienos: síntesis de quinolinas sustituidas y sistemas policíclicos nitrogenados". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 1994. (c) P. J. Campos, C.-Q. Tan, J. M. González, M. A. Rodríguez, *Synthesis* **1994**, 1155-1157. (d) P. J. Campos, C.-Q. Tan, M. A. Rodríguez, E. Añón, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7195-7197.

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup> (a) E. Añón Álvarez. "Fotoquímica de iminas insaturadas. Aspectos mecanísticos y preparación de sistemas azapolicíclicos". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 1998. (b) P. J. Campos, E. Añón, M. C. Malo, C.-Q. Tan, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* 1998, 54,

ductivos de iminas,<sup>10</sup> comportamiento fotoquímico de los 2-azadienos,<sup>11</sup> reactividad de complejos iminocarbeno de Fischer,<sup>12</sup> como análogos formales de los 2-azadienos, y fotoquímica de *N*-ciclopropiliminas<sup>13</sup> y de *O*-aciloximas.<sup>14</sup>

<sup>6929-6938. (</sup>c) P. J. Campos, E. Añón, M. C. Malo, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14113-14122. (d) P. J. Campos, E. Añón, M. C. Malo, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14079-14088.

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup> (a) P. J. Campos, J. Arranz, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* 2000, *56*, 7285-7289. (b) J. Arranz Aperte. "Acoplamiento fotorreductivo de iminas. Aspectos sintéticos y mecanísticos". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2001. (c) M. Ortega Martínez-Losa. "Fotoacoplamiento y fotorreducción de iminas. Aspectos sintéticos y mecanísticos". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2005. (d) M. Ortega, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *Tetrahedron* 2004, *60*, 6475-6478. (e) M. Ortega, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *Tetrahedron* 2005, *61*, 11686-11691.

<sup>&</sup>lt;sup>11)</sup> (a) P. J. Campos, M. Caro, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3575-3577. (b) M. Caro Ruiz. "Fotoquímica de azadienos: Procesos sintéticos, estudios mecanísticos y fotorreactividad de iminocarbenos de Fischer". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2003.

<sup>&</sup>lt;sup>12)</sup> (a) P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, Organometallics 2000, 19, 3082-3084. (b) P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, Tetrahedron Lett. 2002, 43, 73-75. (c) P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, Organometallics 2002, 21, 4076-4083. (d) D. Sampedro Ruiz. "Reactividad fotoquímica de iminocarbenos de Fischer. Aplicaciones sintéticas, estudio mecanístico y cálculos teóricos". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2001.

<sup>&</sup>lt;sup>13)</sup> (a) P. J. Campos, A. Soldevilla, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Org. Lett.* 2001, *3*, 4087-4089. (b) A. Soldevilla Armas. "La transposición *N*-ciclopropilimina-1-pirrolina". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2004. (c) A. Soldevilla, D. Sampedro, P. J. Campos, M. A. Rodríguez, *J. Org. Chem.* 2005, *70*, 6976-6979. (d) D. Sampedro, A. Soldevilla, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 441-448.

<sup>&</sup>lt;sup>14)</sup> R. Alonso, P. J. Campos, B. García, M. A. Rodríguez, Org. Lett. 2006, 8, 3521-3523.

#### Objetivos de la tesis doctoral

Como continuación de los trabajos de fotoquímica de iminocarbenos de Fischer<sup>15</sup> se planteó esta tesis doctoral, con los siguientes objetivos de estudio:

- 1. La estereoquímica en la reacción de iminocarbenos de Fischer con dobles enlaces.
- 2. La influencia de los sustituyentes en la reactividad, tanto en el carbeno como en las sustancias insaturadas, incluyendo pruebas complementarias para la propuesta mecanística.
- 3. Propiedades fotofísicas de iminocarbenos de Fischer.

En el Capítulo 2 de esta memoria se hace una revisión bibliográfica sobre el tipo de carbenos que se van a investigar. En el Capítulo 3 se describen los procedimientos sintéticos y los resultados obtenidos en las irradiaciones, correspondientes a los dos primeros objetivos de la tesis. Los resultados del tercer objetivo se recogen en el Capítulo 4 y en el último se encuentra la parte experimental, seguido de las conclusiones. Por último, los apéndices contienen los espectros de los compuestos seleccionados, gráficas de luminiscencia y LFP, las tablas de difracción de rayos X y los datos del estudio computacional.

Finalmente, para poder optar a la mención «Doctor Europaeus», quiero comentar que realicé una estancia de 6 meses en el grupo de investigación del Dr. Peter Hofmann en la Universidad de Heidelberg (Instituto de Química Orgánica, Alemania) durante mis estudios de doctorado. Estuve trabajando en la síntesis de sistemas ligando nuevos y sus complejos de Rh para hidroformilación n-selectiva de  $\alpha$ -olefinas, lo que me permitió adquirir experiencia en trabajo de síntesis y estudio espectroscópico de compuestos organometálicos.

<sup>&</sup>lt;sup>15)</sup> La forma más correcta de llamar a este tipo de compuestos es complejos carbeno pero, para simplificar, con frecuencia se nombrarán sólo como carbenos.
# CHAPTER **1**

# Introduction

Photochemistry is the study of chemical reactions initiated by light. Despite the great importance of this type of reaction since the beginning of life, scientific studies are relatively recent.<sup>1</sup>

Probably, the effects of light on pure substances were discovered by Scheele in 1777, who observed the darkening of silver halides with the sunlight.<sup>2</sup> In relation to organic chemistry, the first observed photochemical reaction was the color change of santonine induced by light, reported by Trommsdorff in 1834. This phenomenon is known as photochromism. Nevertheless, at the end of the 19th century photochemical studies occupied only a modest part in the development of chemistry. A limited number of reactions was known and sun was practically the only light source employed.<sup>1</sup> It can be considered that the theory of photochemistry does not start until 1900 with Planck's Law. Since that time the noteworthy contributions to the theoretical background by Einstein, Lewis, Stern, Volmer, Franck, Condon, Jablonski, Hammond, Woodward and Hoffmann have allowed important advances.<sup>2</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> H. D. Roth, Angew. Chem. Int. Ed. **1989**, 28, 1193–1207.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Selected Papers on Photochemistry. Ed. by D. C. Neckers. SPIE Press, Milestone Series, 1993.

No longer only is it interesting to discover new photochemical reactions, but also the study of mechanisms and involved processes, with the help of computational chemistry in many cases.

In this context, alkenes and carbonylic compounds have been widely studied, as their absorption bands are quite accesible (middle UV) and they react with high quantum yields. This permitted the irradiation even with sunlight in the first studies.<sup>2</sup> However, fewer papers about the imine group C=N, nitrogen analogous to C=C and C=O, are found in the literature. This variation involves significant changes not only in the structure, but also in the reactivity.<sup>3</sup>

The photochemical reactions of imine group systems, C=N, frequently lead to the formation of nitrogen heterocycles. These ones have great biological importance in the living beings, both structural and metabolic.

There is a wide range of this kind of natural products. Some examples are: purine and pyrimidine bases of the nucleic acids; alkaloids with pyridine, quinoline, isoquinoline, quinazoline or purine structure; sea metabolites; porphyrins like hemoglobin, chlorophyl and cytochromes; pteridines, combining both pirazine and pyrimidine rings; vitamins like folic acid and pyrazines, which are important food sensorial components.<sup>4,5</sup> Figure 1.1 represents the skeleton heterocycles of these examples.

There are also numerous compounds with nitrogen heterocycles in their structure that present medical applications. This is the case of antibiotics like proflavine (aminoacrydine structure), sulfadiacine and sulfamethoxyne (with pyrimidine ring), and antihistaminic agents, for instance diphenylhidramine (with pyridine ring). Some of these examples are shown in Figure 1.2.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> A. Padwa, Chem. Rev. **1977**, 77, 37–68.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> P. Gil Ruiz, *Productos Naturales*. UPN: Pamplona, 2002.

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup> R. Ikan, *Natural Products: a Laboratory Guide*. 2nd ed. Academic Press Limited: London, 1991.



Figure 1.1: Examples of heterocyles in natural products structure



Figure 1.2: Examples of heterocycles with applications in medicine

Both the interest in this kind of substances and the relative few photochemical works on the iminic double bond, motivated our group to start studies in this field. The next processes among others have been investigated: cyclization of 1-azadienes,<sup>6</sup> extended to the synthesis of azapolicyclic systems,<sup>7</sup> imines photoreductive coupling,<sup>8</sup> photochemical behavior of 2-azadienes,<sup>9</sup> reactivity of Fischer imine carbene complexes,<sup>10</sup> as formal 2-azadienes analogues, and photochemistry of *N*cyclopropilimines<sup>13</sup> and *O*-acyloximes.<sup>14</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup> (a) P. J. Campos, C.-Q. Tan, J. M. González, and M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5321–5324. (b) C.-Q. Tan. "Fotoquímica de 4-amino-1-azadienos: síntesis de quinolinas sustituidas y sistemas policíclicos nitrogenados". PhD thesis. Universidad de La Rioja, 1994. (c) P. J. Campos, C.-Q. Tan, J. M. González, and M. A. Rodríguez, *Synthesis* **1994**, 1155–1157. (d) P. J. Campos, C.-Q. Tan, M. A. Rodríguez, and E. Añón, J. Org. Chem. **1996**, *61*, 7195–7197.

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup> (a) E. Añón Álvarez. "Fotoquímica de iminas insaturadas. Aspectos mecanísticos y preparación de sistemas azapolicíclicos". PhD thesis. Universidad de La Rioja, 1998.
(b) P. J. Campos, E. Añón, M. C. Malo, C.-Q. Tan, and M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* 1998, 54, 6929–6938. (c) P. J. Campos, E. Añón, M. C. Malo, and M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* 1998, 54, 14113–14122. (d) P. J. Campos, E. Añón, M. C. Malo, and M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* 1999, 55, 14079–14088.

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup> (a) P. J. Campos, J. Arranz, and M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* 2000, *56*, 7285–7289.
(b) J. Arranz Aperte. "Acoplamiento fotorreductivo de iminas. Aspectos sintéticos y mecanísticos". PhD thesis. Universidad de La Rioja, 2001. (c) M. Ortega Martínez-Losa. "Fotoacoplamiento y fotorreducción de iminas. Aspectos sintéticos y mecanísticos". PhD thesis. Universidad de La Rioja, 2005. (d) M. Ortega, M. A. Rodríguez, and P. J. Campos, *Tetrahedron* 2004, *60*, 6475–6478. (e) M. Ortega, M. A. Rodríguez, and P. J. Campos, *Tetrahedron* 2005, *61*, 11686–11691.

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup> (a) P. J. Campos, M. Caro, and M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 3575–3577. (b) M. Caro Ruiz. "Fotoquímica de azadienos: Procesos sintéticos, estudios mecanísticos y fotorreactividad de iminocarbenos de Fischer". PhD thesis. Universidad de La Rioja, 2003.

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup> (a) P. J. Campos, D. Sampedro, and M. A. Rodríguez, Organometallics 2000, 19, 3082–3084. (b) P. J. Campos, D. Sampedro, and M. A. Rodríguez, Tetrahedron Lett. 2002, 43, 73–75. (c) P. J. Campos, D. Sampedro, and M. A. Rodríguez, Organometallics 2002, 21, 4076–4083. (d) D. Sampedro Ruiz. "Reactividad foto-química de iminocarbenos de Fischer. Aplicaciones sintéticas, estudio mecanístico y cálculos teóricos". PhD thesis. Universidad de La Rioja, 2001.

# **Objectives of the doctoral thesis**

This thesis was planned as a continuation of the work on the photochemistry of Fischer imine carbenes<sup>11</sup> with the next objectives of study:

- 1. The stereochemistry in the reaction of Fischer imine carbenes with double bonds.
- 2. The influence of substituents in the reactivity, both on the carbene and the unsaturated substances, including complementary tests to check the mechanistic proposal.
- 3. Photophysical properties of Fischer imine carbene complexes.

Chapter 2 of this dissertation is a literature review about the kind of carbenes that will be investigated. Synthetic procedures and results of irradiations are described in Chapter 3, corresponding to goals 1 and 2 of the thesis. The results of the third goal are presented in Chapter 4 and the experimental section in the last chapter, followed by the *Conclusions*. Appendices at the end contain selected spectra, luminescence and LFP graphics, X ray diffraction tables and computational details.

Finally, to get the PhD with the special award 'European Doctor', I want to comment that I stayed a period of six months in the research group of Dr. Peter Hofmann at the University of Heidelberg (Germany, Institute of Organic Chemistry) during the PhD studies. I was working on the synthesis of new ligand systems and their Rh-complexes for n-selective hydroformilation of  $\alpha$ -olefins, which allowed me to get experience in preparative work and spectroscopic investigation of organometal-lic compounds.

<sup>&</sup>lt;sup>11)</sup> The correct name for this kind of compounds is carbene complexes, but we will frequently refer to them only as carbenes to simplify.

Las personas debemos el progreso a los insatisfechos.

Aldous Huxley (1894-1963)

# 

# Antecedentes bibliográficos

# 2.1 Introducción: complejos carbeno

Los carbenos son moléculas con un átomo de carbono dicoordinado neutro, :CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>. Generalmente son especies químicas inestables de vida corta. En disolución aparecen con carácter y estructura similares, pero sin llegar a ser verdaderos carbenos libres; se les llama «carbenoides». Sin embargo, una forma de estabilizarlos es por coordinación con metales de transición.<sup>1</sup>

Desde la primera síntesis y caracterización de un metal-carbeno estable por Fischer y Maasböl en 1964 (Esquema 2.1),<sup>2</sup> este campo de la química organometálica se ha expandido enormemente.

Hasta 1991 no se consiguió aislar un carbeno libre, el imidazol-2ilideno de la Figura 2.1, por Arduengo y *col.*<sup>3</sup> Para entonces ya habían pasado muchos años desde los primeros ejemplos (1968) de complejos

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of Transition Elements*. Ed. por J. P. Fackler Jr. Plenum Press: New York, 1990, Cap.5.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> E. O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1964**, *3*, 580-581.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 361-363.



Esquema 2.1



Figura 2.1: 1,3-di-1-adamantilimidazol-2-ilideno

metálicos con carbenos de este tipo como ligandos.<sup>4,5</sup> En los últimos años se ha preparado una variedad de carbenos *N*-heterocíclicos similares estables,<sup>6,7</sup> así como gran número de complejos.<sup>7,8,9</sup>

Los complejos metal-carbeno (a los que en adelante se nombrará con frecuencia sólo como carbenos) se clasifican tradicionalmente en dos clases, que son modelos extremos: los carbenos de Fischer<sup>10</sup> y los de Schrock.<sup>11</sup> Además, conviene considerar aparte una tercera clase: los complejos carbeno *N*-heterocíclicos (NHC), por las características electrónicas distintas de este tipo de ligandos.<sup>12</sup>

Los carbenos de *Fischer* son compuestos de 18 electrones, de metales en bajo estado de oxidación, generalmente de los grupos 6-8, con sustituyentes en el ligando carbeno que contienen heteroátomos con pa-

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> H. W. Wanzlick, H. J. Schönherr, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1968**, 7, 141-142.

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup> K. Öfele, J. Organomet. Chem. **1968**, 12, P42-P43.

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup> A. J. Arduengo III, Acc. Chem. Res. **1999**, 32, 913-921.

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup> W. A. Herrmann, Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 1290-1309.

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup> M. F. Lappert, J. Organomet. Chem. **2005**, 690, 5467-5473.

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup> A este tipo de carbenos se les llama a veces carbenos de tipo Arduengo por ser éste el primero en aislarlos. Sin embargo, también pueden encontrarse en la literatura como carbenos Wanzlick-Öfele, por ej. en la cita 7, ya que éstos describieron los primeros complejos con estos ligandos.

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup> E. O. Fischer, Angew. Chem. **1974**, 86, 651-663.

<sup>&</sup>lt;sup>11)</sup> R. R. Schrock, Acc. Chem. Res. **1979**, 86, 98-104.

<sup>&</sup>lt;sup>12)</sup> T. Strassner, Topics Organomet. Chem. **2004**, 13, 1-20.



Figura 2.2: Ejemplos típicos de carbenos de Fischer y de Schrock

res de electrones libres (oxígeno, nitrógeno o azufre) o grupos arilo en el carbono carbénico. Además, están estabilizados por ligandos aceptores como carbonilos. Los complejos carbeno de tipo *Schrock* son normalmente compuestos deficientes en electrones, con metales de los primeros grupos en altos estados de oxidación, sin sustituyentes p-dadores en el ligando carbeno y con ligandos no aceptores que crean un campo débil o moderado. Los complejos más típicos de este tipo son los de niobio, tantalio (V) y wolframio (VI) con ligandos como alquilos, halógenos, ciclopentadienilos y fosfinas (Figura 2.2).<sup>1,13</sup>

La mayor diferencia de reactividad entre ambos tipos se encuentra en el carbono carbénico. En principio, el modelo de enlace es similar para ambos casos: donación  $\sigma$  del carbeno al metal y retrodonación  $\pi$  de los orbitales d del metal al 2p del carbono carbénico. No obstante, el comportamiento de los complejos carbeno depende en gran medida de las propiedades electrónicas del fragmento metálico, en particular de la capacidad del metal para aceptar electrones  $\sigma$  del carbeno, y su capacidad para retrodonar al orbital vacío de tipo p. En la Figura 2.3 se representa la nucleofilia del carbono carbénico ( $C_{carb}$ ) en función de la interacción electrónica entre el metal y el carbeno.<sup>14</sup> Las energías relativas de los orbitales nd del metal y 2p del carbeno controlan la electrofilia o nucleofilia del carbono carbénico.

En los carbenos de Fischer, los orbitales nd son más bajos en energía y la diferencia con los 2p del carbeno es grande, produciendo un solapamiento débil, con una retrodonación desde el metal al carbono carbénico

<sup>&</sup>lt;sup>13)</sup> R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 2.<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons: New York, 1994, Cap.11.

<sup>&</sup>lt;sup>14)</sup> F. Zaragoza-Dörwald, Metal Carbenes in Organic Synthesis. Wiley-VCH: Weinheim, 1999.



Figura 2.3: Interacción electrónica entre metal y carbeno



Figura 2.4: Modelos de enlace para los complejos metal-carbeno

poco eficiente. Por tanto, éste posee cierta deficiencia de carga que le hace susceptible de ataques nucleófilos (Figura 2.4, a). Por el contrario, los carbenos de Schrock tienen los orbitales nd más altos en energía permitiendo un solapamiento fuerte con los orbitales 2p. La eficacia de la retrodonación polariza el enlace p en la dirección  $M^+-C^-$  por lo que el carbono tiene propiedades nucleófilas. Este sistema puede verse como un metal-carbanión estabilizado capaz de actuar como  $\sigma$  dador y  $\pi$  dador (Figura 2.4, b).<sup>13,14</sup>

Los complejos carbeno *N*-*heterocíclicos (NHC)* se diferencian de los de Fischer y los de Schrock en las características electrónicas de los ligandos NHC. Éstos son formalmente neutros, dadores de dos electrones que, a diferencia de los anteriores, se describen mejor como ligandos puramente  $\sigma$ -dadores, sin interacción  $\pi$  con el metal. Su capacidad  $\sigma$ -dadora es mayor que la de las fosfinas, mientras que su capacidad  $\pi$ -aceptora es comparable a la de nitrilos y piridina. Pueden sustituir a ligandos como aminas, éter o fosfinas en la esfera de coordinación. Las estructuras de rayos X de los complejos NHC apenas muestran diferencias geométricas en la parte del ligando y las distancias M–C son excepcionalmente largas, muy distintas de las del doble enlace en los carbenos de tipo Schrock.<sup>15</sup> La diferencia del tipo de enlace también se refleja en la reactividad de los complejos, que son resistentes a ataques nucleófilos y electrófilos en el carbono carbénico.<sup>12</sup> En cuanto a la química de coordinación, forman complejos con casi todos los metales de transición, tanto en altos como en bajos estados de oxidación, e incluso con elementos de los grupos principales, como berilio, yodo o azufre.<sup>7,16</sup>

En esta memoria se emplean carbenos de Fischer, por lo que en adelante se centrará la atención en los carbenos de este tipo.

<sup>&</sup>lt;sup>15)</sup> Según la cita 7 las distancias M-C son menores de 2 Åpara carbenos de Schrock y mayores de 2.10 Åpara complejos NHC.

<sup>&</sup>lt;sup>16)</sup> *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 595-896. El volumen está dedicado a los últimos avances en la química organometálica de carbenos *N*-heterocíclicos.

# 2.2 Síntesis de carbenos de Fischer

Hay una gran variedad de métodos sintéticos. A grandes rasgos se pueden clasificar en tres grupos (ver Cuadro 2.1):

- 1. Modificación de un enlace metal-carbono ya formado.
- 2. Creación de nuevo enlace metal-carbono.
- 3. Síntesis a partir de otro complejo carbeno.

Las tres rutas presentan numerosos ejemplos en la bibliografía, con predominio de la primera y la tercera. De hecho, una estrategia sintética frecuente es la combinación del método 3 con uno de los anteriores, habitualmente el 1, teniendo así acceso a una amplia gama de compuestos. Se prepara un carbeno precursor que tras una o varias reacciones permite la obtención del carbeno deseado. Se van a revisar estos métodos de forma general<sup>14</sup> y luego se verán con un poco más de detalle algunos de los más usuales y que se han usado en esta memoria.

La estrategia de modificación de un enlace metal-carbono existente en la molécula (método 1) es la principal vía de preparación de carbenos de Fischer, especialmente la *O*-alquilación de complejos acilo con electrófilos. Estos complejos pueden generarse fácilmente por ataque de un nucleófilo a carbonilos metálicos, con la gran ventaja de poder usar carbonilos comerciales.<sup>2</sup> Otros métodos de prepararlos, aunque menos usados, son la acilación de metalatos<sup>17,18</sup> o el tratamiento de complejos alquil carbonilo con nucleófilos y posterior inserción de CO en el enlace metal-carbono<sup>19,20,21</sup> (ver Esquema 2.2).

De modo similar, complejos isonitrilo, con estructura electrónica similar a complejos carbonilo, pueden reaccionar con nucleófilos y dar lugar a aminocarbenos sustituidos.<sup>22</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>17)</sup> M. F. Semmelhack, G. R. Lee, Organometallics 1987, 6, 1839-1844.

<sup>&</sup>lt;sup>18)</sup> O. Kretschik, M. Nieger, K. H. Dötz, Chem. Ber. 1995, 128, 987-990.

<sup>&</sup>lt;sup>19)</sup> J. R. Moss, M. Green, F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 975-977.

<sup>&</sup>lt;sup>20)</sup> H. Stadtmueller, P. Knochel . Organometallics **1995**, 14, 3163-3166.

<sup>&</sup>lt;sup>21)</sup> H. Kandler, W. Bidell, M. Janicke, M. Knickmeier, D. Veghini, H. Berke, *Organometallics* **1998**, *17*, 960-971.

<sup>&</sup>lt;sup>22)</sup> C. Y. Liu, D. Y. Chen, G. H. Lee, S. M. Peng, S. T. Liu, Organometallics 1996, 15, 1055-1061.

Método	Esquema		
1- Modificación de enlace M-C, a partir de:			
Complejos acilo, a partir de carbonilos metalatos otros	2.2		
Complejos isonitrilo	2.3		
Complejos carbino (alquinilideno)	2.3		
Complejos vinilideno, a partir de alquinos alquinilcomplejos	2.3		
Complejos alquilo, por α-eliminación transposición	2.4		
2- Creación de nuevo enlace M-C, a partir de:			
Carboxamidas y metalatos	2.5		
Sales de $\alpha$ -haloiminio y metalatos	2.5		
Precursores de carbenos y $ML_n$	2.6		
3- A partir de otro complejo carbeno			
Adición de nucleófilo y eliminación	2.7		
Desprotonación de alquilo en $\alpha$ + reacción	2.7		
Reacciones de vinil y alquinilcarbenos	2.8		
Inserción	2.9		
Metátesis	2.10		

Cuadro 2.1:	Métodos	de	síntesis	de	carbenos	de	Fischer



Esquema 2.2

Complejos carbino electrófilos también pueden reaccionar con nucleófilos, como N- y O-dadores y halógenos, dando lugar a carbenos con heteroátomo en el carbono carbénico.<sup>23</sup>

Otro tipo de compuestos que pueden formar carbenos por ataque nucleófilo son los complejos vinilideno. Si éste es suficientemente electrófilo, nucleófilos como amidas,<sup>24</sup> alcoholes<sup>25,26</sup> o agua<sup>25</sup> pueden adicionarse al C<sub>a</sub> para formar carbenos de Fischer. Si no, es posible protonar el C<sub>β</sub>, formando un complejo carbino elecrófilo intermedio capaz de reaccionar con el nucleófilo.<sup>27</sup>

Estos procesos se resumen en el Esquema 2.3.

Otra reacción general de síntesis de carbenos es la eliminación de nucleófilos en posición  $\alpha$  en complejos alquilo (ver Esquema 2.4). Aunque es más utilizada en la síntesis de carbenos no estabilizados por heteroátomos, también hay ejemplos de síntesis de carbenos de Fischer, por ejemplo de hierro.<sup>28</sup> También se preparan carbenos de hierro por fotólisis o termólisis de complejos  $\alpha$ -alcoxiciclopropil<sup>29</sup> o  $\alpha$ -alcoxiciclobutanoil<sup>30</sup> carbonilo, que por transposición forman carbenos metalacíclicos (ver Esquema 2.4). Aunque esta metodología no es tan común.

<sup>&</sup>lt;sup>23)</sup> P. F. Engel, M. Pfeffer, Chem. Rev. **1995**, 95, 2281-2309.

<sup>&</sup>lt;sup>24)</sup> C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, Organometallics **1998**, *17*, 827-831.

<sup>&</sup>lt;sup>25)</sup> M.I. Bruce, A.G. Swincer, Aust. J. Chem. **1980**, 33, 1471-1483.

<sup>&</sup>lt;sup>26)</sup> H. Le Bozec, K. Ouzzine, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1991**, *10*, 2768-2772.

<sup>&</sup>lt;sup>27)</sup> C. Kelley, N. Lugan, M. R. Terry, G. L. Geoffroy, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 6735-6749.

<sup>&</sup>lt;sup>28)</sup> V. Guerchais, C. Lapinte, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1986**, 894-896.

<sup>&</sup>lt;sup>29)</sup> J. R. Lisko, W. M. Jones, Organometallics **1985**, *4*, 944-946.

<sup>&</sup>lt;sup>30)</sup> Y. Stenstrom, W. M. Jones, Organometallics **1986**, *5*, 178-180.



Esquema 2.3



Esquema 2.4

En cuanto a la ruta 2, se pueden formar nuevos enlaces metal-carbono mediante ataque nucleófilo de metalatos,  $[ML_n]^{m-}$ , a sales de haloiminio<sup>31</sup> o a carboxamidas dando lugar a aminocarbenos. En el caso de carboxamidas es necesario el tratamiento con cloruro de sililo.<sup>32</sup> El mecanismo es similar al de adición-eliminación de nucleófilos a ésteres (Esquema 2.5). Otra vía es el empleo de carbenos o precursores de carbenos con fragmentos metálicos (Esquema 2.6). Generalmente son diaminocarbenos que, en realidad, conducen a complejos carbeno NHC y, como se ha visto antes, conviene considerarlos aparte de los carbenos de Fischer ya que tienen características electrónicas distintas.<sup>7</sup>



Por último, como ya se ha comentado, es corriente preparar carbenos a partir de otros carbenos (método 3), normalmente partiendo de alcoxicarbenos. Tanto éstos como los aminocarbenos, hasta cierto punto tienen un comportamiento similar al de ésteres o amidas, con el fragmento C=ML<sub>n</sub> comportándose como si fuera un grupo carbonilo, C=O. Así, una opción ampliamente usada por su sencillez y versatilidad es la

<sup>&</sup>lt;sup>31)</sup> M. Green, F. G. A. Stone, M. Underhill, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 939-943.

<sup>&</sup>lt;sup>32)</sup> R. Imwinkelried, L. S. Hegedus, Organometallics 1988, 7, 702-706.

sustitución del grupo alcoxi, que se consigue mediante adición de un nucleófilo al carbono carbénico, que tiene carácter electrófilo, y eliminación de ROH (suele ser metanol). En los casos de carbenos con sustituyentes alquilo como CH<sub>3</sub> o CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, los hidrógenos en posición  $\alpha$  presentan elevada acidez<sup>33</sup> y pueden reaccionar con bases generando intermedios aniónicos.<sup>34</sup> Por ejemplo, para (CO)<sub>5</sub>Cr=C(OMe)CH<sub>3</sub> se ha descrito un pK<sub>a</sub> $\approx$  12 en H<sub>2</sub>O,<sup>35</sup> 22 en CH<sub>3</sub>CN<sup>36</sup> y similar a *p*-cianofenol en THE<sup>37</sup> Los intermedios aniónicos generados, a su vez, pueden ser alquilados,<sup>38,39</sup> acilados<sup>40</sup> o participar en condensaciones aldólicas para obtener vinilcarbenos<sup>41,42,43</sup> (ver Esquema 2.7).



Esquema 2.7

- <sup>33)</sup> C. G. Kreiter, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1968**, 7, 390-391.
- <sup>34)</sup> C. P. Casey, R. L. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **1974**, 96, 1230-1231.
- <sup>35)</sup> J. R. Gandler, C. F. Bernasconi, Organometallics 1989, 8, 2282-2284.
- <sup>36)</sup> C. F. Bernasconi, A. E. Leyes, M. L. Ragains, Y. Shi, H. Wang, W. D. Wulff, J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 8632-8639.
- <sup>37)</sup> Ref. 34. A raíz de este resultado, como el pK<sub>a</sub> del *p*-cianofenol en agua es 8, por confusión en la bibliografía se cita con frecuencia que es el pK<sub>a</sub> del carbeno en agua. En la ref. 36 hay una pequeña discusión al respecto.
- <sup>38)</sup> S. R. Amin, A. Sarkar, Organometallics **1995**, *14*, 547-550.
- <sup>39)</sup> T. B. Gunnoe, P. S. White, J. L. Templeton, Organometallics 1997, 16, 370-377.
- <sup>40)</sup> C. A. Merlic, F. Wu, J. Organomet. Chem. **1998**, 553, 183-191.
- <sup>41)</sup> W. D. Wulff, S. R. Gilbertson, J. Am. Chem. Soc. **1985**, 107, 503-505.
- <sup>42)</sup> W. D. Wulff, B. A. Anderson, A. J. Toole, Y. C. Xu, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 220, 215-231.
- <sup>43)</sup> H. Wang, R. P. Hsung, W. D. Wulff, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1849-1852.

De manera análoga, los vinilcarbenos (Esquema 2.8) se comportan de modo similar a compuestos carbonílicos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados<sup>44,45</sup> y pueden formar nuevos carbenos a través de reacciones como: adiciones de Michael,<sup>46</sup> cicloadiciones 1,3-dipolares,<sup>47,48</sup> tanto inter<sup>49</sup> como intramoleculares,<sup>50</sup> y reacciones de Diels-Alder y de Simmons-Smith.<sup>51</sup>

Los alquinilcarbenos (Esquema 2.8) también pueden actuar como aceptores de Michael frente a nucleófilos que se adicionan al triple enlace C $\equiv$ C dando nuevos vinilcarbenos. Se pueden emplear nucleófilos carbonados, por ej. enaminas,<sup>52,53</sup> o no carbonados, como imidatos,<sup>54</sup> aminas,<sup>55</sup> alcoholes alifáticos,<sup>56,57</sup> fenoles<sup>56</sup> y tioles.<sup>56</sup> Además pueden

<sup>&</sup>lt;sup>44)</sup> J. Barluenga, A. Mendoza, A. Diéguez, F. Rodríguez, F. J. Fañanás, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 4848-4850.

<sup>&</sup>lt;sup>45)</sup> J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 543-552.

<sup>&</sup>lt;sup>46)</sup> Y. Shi, W. D. Wulff, J.Org.Chem. **1994**, 59, 5122-5124.

 <sup>&</sup>lt;sup>47)</sup> J. Barluenga, F. Fernández-Marí, E. Aguilar, A. L. Viado, B. Olano, *Tetrahedron Lett.* 1998, *39*, 4887-4890.

<sup>&</sup>lt;sup>48)</sup> J. Barluenga, F. Fernández-Marí, A. L. Viado, E. Aguilar, B. Olano, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1997, 2267-2268.

<sup>&</sup>lt;sup>49)</sup> Por ejemplo: (a) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín, *Synlett* **1998**, 473-474. (b) J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, S. García-Granda, C. Alvarez-Rúa, *Synlett* **1997**, 1040-1042. (c) J. Barluenga, F. Aznar, A. Martín, S. Barluenga, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 9323-9340. (d) B. A. Anderson, W. D. Wulff, T. S. Powers, S. Tribbitt, A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. **1992**, *114*, 10784-10798. (e) W. D. Wulff, W. E. Bauta, R. W. Kaesler, P. J. Lankford, R. A. Miller, C. K. Murray, D. C. Yang, J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 3642-3659. (f) J. Barluenga, F. Aznar, M. Fernández, Chem. Eur. J. **1997**, *3*, 1629-1637.

 <sup>&</sup>lt;sup>50)</sup> Por ejemplo: (a) K. H. Dötz, D. Bottcher, M. Jendro, *Inorg.Chim.Acta* 1994, 222, 291-298. (b) W. D. Wulff, T. S. Powers, *J.Org.Chem.* 1993, 58, 2381-2393.

<sup>&</sup>lt;sup>51)</sup> J. Barluenga, P. L. Bernad Jr. J. M. Concellón, A. Piñera-Nicolás, S. García-Granda, J. Org. Chem. 1997, 62, 6870-6875.

<sup>&</sup>lt;sup>52)</sup> R. Aumann, K. Roths, M. Grehl, *Synlett* **1993**, 669-671.

<sup>&</sup>lt;sup>53)</sup> R. Aumann, I. J. Göttker-Schnetmann, B. Wibbeling, R. Fröhlich, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 795-798.

<sup>54)</sup> R. Aumann, R. Frohlich, F. Zippel, Organometallics 1997, 16, 2571-2580.

<sup>&</sup>lt;sup>55)</sup> A. Rahm, W. D. Wulff, A. L. Rheingold, Organometallics **1993**, *12*, 597-599.

<sup>&</sup>lt;sup>56)</sup> A. Llebaria, J. M. Moretó, S. Ricart, J. Ros, J. M. Viñas, R. Yáñez, J. Organomet. Chem. 1992, 440, 79-90.

<sup>57)</sup> K. Rück-Braun, J. Kühn, Synlett. 1995, 1194-1196.



participar en cicloadiciones 1,3-dipolares,<sup>58</sup> [2+2],<sup>59</sup> Diels-Alder,<sup>60,55,61</sup> y reacciones de Pauson-Kahn.<sup>62</sup>

Una reacción de los alcoxicarbenos interesante para esta memoria es la inserción de nitrilos (o derivados) en el enlace metal-carbeno, ya que permite la obtención de iminocarbenos (Esquema 2.9).<sup>63</sup>

- <sup>59)</sup> K. L. Faron, W. D. Wulff, J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 8727-8729.
- <sup>60)</sup> B. A. Anderson, W. D. Wulff, T. S. Powers, S. Tribbitt, A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 10784-10798.

<sup>&</sup>lt;sup>58)</sup> K. S. Chan, W. D. Wulff, J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 5229-5236.

<sup>&</sup>lt;sup>61)</sup> J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, A. Martín, S. García-Granda, E. Martín, Synlett 1998, 473-474.

<sup>62)</sup> K. H. Dötz, J. Christoffers, J. Organomet. Chem. 1992, 426, C58-C61.

<sup>&</sup>lt;sup>63)</sup> W. D. Wulff, V. Dragisich, J. C. Huffman, R. W. Kaesler, D. C. Yang, Organometallics 1989, 8, 2196-2207.



Esquema 2.9

Para finalizar la revisión de métodos de síntesis de carbenos, en el Esquema 2.10 se muestra cómo la metátesis de olefinas catalizada por un complejo carbeno también puede dar lugar a carbenos de Fischer si se usan olefinas adecuadas, con sustituyentes con grupos dadores como oxígeno<sup>64</sup> o nitrógeno.<sup>65</sup>

### Esquema 2.10

Entrando en más detalle, los carbenos de Fischer sobre los que más trabajos se han realizado son los alcoxicarbenos de metales del grupo 6 (Cr, Mo y W) y su ruta sintética más empleada es la generación de un complejo acilo a partir de complejos carbonilo (una de las opciones del Esquema 2.2 de la página 20). Así, se preparan mediante la adición sucesiva de un nucleófilo y un electrófilo (Esquema 2.11).

$$L_m M(CO)_n \xrightarrow{Nu^-} L_m(CO)_{n-1} M \xrightarrow{Nu} \xrightarrow{E^+} L_m(CO)_{n-1} M \xrightarrow{O^-} O^-$$

Esquema 2.11

<sup>&</sup>lt;sup>64)</sup> K. H. Dötz, W. C. Haase, M. Klumpe, M. Nieger, Chem. Commun. **1997**, 1217-1218.

<sup>&</sup>lt;sup>65)</sup> J. Barluenga, F. Aznar, A. Martin, Organometallics **1995**, *14*, 1429-1433.

Los nucleófilos empleados comúnmente son organolíticos, similar a la primera síntesis de carbenos de Fischer (Esquema 2.1 en la página 14).<sup>2</sup> Aunque también pueden usarse compuestos de Grignard, es poco frecuente porque requieren tiempos de reacción más largos y proporcionan peores rendimientos. Otros ejemplos de nucleófilos son organolíticos sililados<sup>66</sup> e imiduros de sodio.<sup>67</sup> En los electrófilos hay mayor variedad. Se usan frecuentemente las sales de trialquiloxonio<sup>68</sup> y los triflatos de alquilo,<sup>69</sup> pero también haluros de acilo,<sup>70</sup> diazoalcanos,<sup>71</sup> sales de diazonio aromáticas,<sup>72</sup> sales de dimetoxicarbonio<sup>73</sup> y haluros de sili-lo.<sup>74</sup>

Como se ha visto antes, el empleo de diversos nucleófilos (por ejemplo, tioles,<sup>75,76</sup> organolíticos,<sup>77,78</sup> amoniaco,<sup>75</sup> aminas primarias y secundarias,<sup>79,80</sup> iminas y oximas<sup>81</sup>) permite la preparación de otros carbenos por sustitución del grupo alcoxi (Esquema 2.12, A). Si el nucleófilo presenta triples enlaces, como nitrilos,<sup>63</sup> cianamidas,<sup>82</sup> cianatos y tiocianatos,<sup>83</sup> se puede producir la inserción en el enlace metal-carbono dando lugar a iminocarbenos de Fischer (Esquema 2.12, B).

Esta memoria se centra en carbenos de Fischer del grupo 6.

- <sup>69)</sup> Ver, por ejemplo: J. Christoffers, K. H. Dötz, Organometallics **1994**, 13, 4189-4193.
- <sup>70)</sup> A. B. Bueno, W. H. Moser, L. S. Hegedus, J. Org. Chem. **1998**, 63, 1462-1466.
- <sup>71)</sup> E. O. Fischer, A. Maasböl, Chem. Ber. **1967**, 100, 2445-2456.
- <sup>72)</sup> E. O. Fischer, W. Kalbfus, J. Organomet. Chem. **1972**, 46, C15-C18.
- <sup>73)</sup> K. Rück-Braun, J. Kühn, Synlett. **1995**, 1194-1196.
- <sup>74)</sup> S. Voran, H. Blau, W. Malisch, U. Schubert, J. Organomet. Chem. **1982**, 232, C33-C40.
- <sup>75)</sup> U. Klabunde, E. O. Fischer, J. Am. Chem. Soc. **1967**, 89, 7141-7142.
- <sup>76)</sup> E. O. Fischer, C. G. Leupold, C. G. Kreiter, J. Müller, Chem. Ber. 1972, 105, 150-161.
- <sup>77)</sup> C. P. Casey, T. J. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc. **1973**, 95, 5833-5834.
- <sup>78)</sup> E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreiβl, A. Frank, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 656-666.
- <sup>79)</sup> E. O. Fischer, B. Heckl, H. Werner, J. Organomet. Chem. **1971**, 28, 359-365.
- <sup>80)</sup> E. O. Fischer, Leupold M. Chem. Ber. **1972**, 105, 599-608.
- <sup>81)</sup> L. Knauβ, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3744-3751.
- <sup>82)</sup> H. Fischer, R. Märkl, Chem. Ber. 1985, 118, 3683-3699.
- 83) H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, J. Organomet. Chem. 1984, 263, 201-212.

<sup>&</sup>lt;sup>66)</sup> E. O. Fischer, H. Hollfelder, F. R. Kreissl, W. Uedelhoven, J. Organomet. Chem. **1976**, 113, C31-C34.

<sup>67)</sup> F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, J. Organomet. Chem. 1985, 287, 87-101.

<sup>&</sup>lt;sup>68)</sup> Ver, por ejemplo: K. H. Dötz, C. Christoffers, P. Knochel, J. Organomet. Chem. 1995, 489, C84-C86.



# 2.3 Reactividad de alcoxicarbenos y aminocarbenos de Fischer

## 2.3.1 Reactividad térmica

La mayor parte de los trabajos sobre reactividad de carbenos de Fischer son estudios térmicos de alcoxicarbenos. Ya se ha comentado en los apartados anteriores las características del enlace metal-carbono en los carbenos de Fischer en general, que hacen que el carbono carbénico sea susceptible de ataques nucleófilos (Figura 2.5, a) o que los hidrógenos en posición  $\alpha$  presenten elevada acidez y reaccionen con bases (b). También pueden dar otro tipo de reacciones, como intercambio de ligandos (por ejemplo CO por fosfinas, c) y ataque del heteroátomo a electrófilos (d). En muchos casos estas reacciones conducen a nuevos carbenos, así que no se van a repetir porque están recogidas en el apartado de síntesis (2.2). Merecen mención especial los alquinil carbenos y carbenos  $\alpha, \beta$ -insaturados (vinilcarbenos) por su gran variedad de reactividad. No obstante, explicar aquí todas sus posibilidades sería demasiado extenso para esta introducción y ya hay una visión general de su aplicación en síntesis de otros carbenos en el apartado anterior (ver Esquema 2.8 en página 25).84



Figura 2.5: Centros reactivos en carbenos de Fischer

<sup>&</sup>lt;sup>84)</sup> Para más detalle pueden consultarse: (a) Y.-T. Wu, A. de Meijere, *Topics Organomet. Chem.* 2004, 13, 21-57. (b) J. Barluenga, F. Rodríguez, F. J. Fañanás, J. Flórez, *Topics Organomet. Chem.* 2004, 13, 59-121.

La gran versatilidad de los carbenos de Fischer también ha permitido que tengan gran importancia en la síntesis de diversos compuestos orgánicos. Se pueden obtener ciclos de tres (ciclopropanación), cuatro, cinco, seis (por reacción de Dötz), siete y ocho miembros, así como compuestos abiertos. Algunas de estas reacciones corresponden al ligando carbeno y otras, además, incluyen participación de ligando carbonilo.<sup>85</sup>

Un grupo de reacciones sin inserción de CO son las de *eliminación* del resto metálico. La liberación del resto metálico para formar compuestos orgánicos puede llevarse a cabo por diversos métodos (ver Esquema 2.13).<sup>86,87</sup> El más habitual es la oxidación de alcoxicarbenos a los ésteres correspondientes (a, b con X=O). Se pueden emplear oxidantes como nitrato de cerio y amonio (CAN),<sup>88</sup> iodosobenceno (Ph–I<sup>+</sup>–O<sup>-</sup>, PhIO),<sup>89</sup> *N*-óxido de piridina (PNO),<sup>87,89</sup> NaOCl, KOCl, I<sub>2</sub>,<sup>90</sup> dimetildioxirano (DMD),<sup>91</sup> dimetilsulfóxido (DMSO).<sup>92</sup> De éstos quizá el que permite condiciones más suaves es el DMSO.<sup>93</sup> También es posible la oxidación al aire (O<sub>2</sub>, b),<sup>94</sup> que puede acelerarse en suaves condiciones con una fuente de fluoruros, como publicó el grupo de Barluenga.<sup>95</sup> Si en

<sup>&</sup>lt;sup>85)</sup> Revisiones recientes: (a) Ref.14. (b) J. W. Herndon, *Tetrahedron* 2000, 56, 1257-1280.
(c) J. Barluenga, F. J. Fañanás, *Tetrahedron* 2000, 56, 4597-4628. (d) R. Aumann, *Eur. J. Org. Chem.* 2000, 17-31. (e) K. H. Dötz, C. Jakel, W. C. Haase, *J. Organomet. Chem.* 2001, 617, 119-132. (f) J. Barluenga, J. Flórez, F. J. Fañanás, *J. Organomet. Chem.* 2001, 624, 5-17. (g) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* 2003, 243, 3-81. (h) Ref. 84a. (i) Ref. 84b. (j) A. Minatti, K. H. Dötz, *Topics Organomet. Chem.* 2004, 13, 123-156. (k) J. Barluenga, J. Santamaría, M. Tomás, *Chem. Rev.* 2004, 104, 2259-2283. (l) J. Barluenga, M. A. Fernández-Rodríguez, E. Aguilar, *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 539-587. (m) J. W. Herndon, *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250, 1889-1964.

<sup>&</sup>lt;sup>86)</sup> F. J. Brown, Prog. Inorg. Chem. **1980**, 27, 1-122.

<sup>&</sup>lt;sup>87)</sup> Z. Zheng, J. Chen, Z. Yu, X. Han, J. Organomet. Chem. 2006, 691, 3679-3692.

<sup>&</sup>lt;sup>88)</sup> Abreviatura del inglés: *Ceric Ammonium Nitrate*,(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

<sup>&</sup>lt;sup>89)</sup> C. M. Lukehart, J. V. Zeile, J. Organomet. Chem. **1975**, 97, 421-428.

<sup>&</sup>lt;sup>90)</sup> D. Perdicchia, E. Licandro, S. Maiorana, B. Vandoni, C. Baldoli, Org. Lett. **2002**, *4*, 827-830.

<sup>&</sup>lt;sup>91)</sup> A.-M. Luch, L. Jordi, F. Sánchez-Baeza, S. Ricart, F. Camps, A. Messeguer, J. M. Moretó, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3021-3022.

<sup>&</sup>lt;sup>92)</sup> C. P Casey, T. J. Burkhardt, C. A. Bunnell, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 2127-2134.

<sup>93)</sup> W. D. Wulff, D. C. Yang, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 6726-6727.

<sup>&</sup>lt;sup>94)</sup> R. B. Silverman, R. A. Olofson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1968**, 1313-1313.

<sup>&</sup>lt;sup>95)</sup> J. Barluenga, F. Andina, M. A. Fernández-Rodríguez, P. García-García, I. Merino, E. Aguilar, J. Org. Chem. 2004, 69, 7352-7354.



Esquema 2.13

lugar de oxígeno se emplean azufre o selenio se pueden obtener tionas (b, X=S) o selenonas (b, X=Se), respectivamente.<sup>96</sup> Si el azufre o el selenio se usan en presencia de borohidruro de sodio en etanol, a partir de iminocarbenos se pueden obtener complejos tiona o selenona.<sup>87</sup> Los aminocarbenos requieren, en general, condiciones de reacción más enérgicas, pero también se han descrito oxidaciones, por ejemplo con PNO.<sup>97</sup>

Otro modo de eliminar la parte metálica es por descomposición ácida o básica. La hidrólisis ácida de alcoxicarbenos da lugar a aldehídos (Esquema 2.13, c)<sup>93</sup> y, cuando el carbeno tiene hidrógenos ácidos en posición  $\alpha$ , el calentamiento con base, por ejemplo piridina,<sup>93,98</sup> conduce a enol éteres (d).

La fragmentación reductora, menos empleada que la oxidante, permite obtener compuestos saturados por hidrogenación (Esquema 2.13, e)<sup>93</sup>

<sup>96)</sup> E. O. Fischer, S. Riedmüller, Chem. Ber. 1974, 107, 915-919.

<sup>&</sup>lt;sup>97)</sup> J. Ezquerra, C. Pedregal, I. Merino, J. Flórez, J. Barluenga, S. García-Granda, M. A Llorca, J. Org. Chem. **1999**, 64, 6554-6565.

<sup>&</sup>lt;sup>98)</sup> J. Barluenga, F. Aznar, S. Barluenga, M. Fernández, A. Martín, S. García-Granda, A. Piñera-Nicolás, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2280-2298.

y reducción con hidruros metálicos de aminocarbenos a aminas<sup>99</sup> y de alcoxicarbenos a alcoholes.<sup>100</sup>

Por otro lado, la descomposición térmica de los carbenos de Fischer da lugar a dímeros del ligando carbeno (Esquema 2.13, f).<sup>101</sup> Además, también pueden reaccionar con diazometano para formar alquenos terminales (g)<sup>93</sup> y con otros fragmentos metálicos para formar nuevos carbenos por transmetalación (h).<sup>102,103</sup>

Entre las *reacciones de cicloadición*<sup>104</sup> destaca la benzanulación o reacción de Dötz, que ha sido una de las más estudiadas.<sup>105,85j</sup> Consiste en la formación de un anillo aromático altamente sustituido (generalmente derivado fenólico) por acoplamiento de un alquino con un carbeno  $\alpha, \beta$ -insaturado (incluidos arilcarbenos) e incorporación de un ligando CO (Esquema 2.14). Puede definirse como una cicloadición (3+2+1) en la que se forma un ciclo de 6 a partir de 3 carbonos del ligando carbeno, 2 del alquino y 1 del carbonilo.<sup>106</sup>



Esquema 2.14

- <sup>101)</sup> Ver por ej.: (a) Connor J. A. J. P. Lloyd, J. Chem. Soc. A **1970**, 3237-3242. (b) E. O. Fischer, K. H. Dötz, J. Organomet. Chem. **1972**, 36, C4-C6.
- <sup>102)</sup> Para una revisión de transmetalación de carbenos de Fischer ver: M. Gómez-Gallego,
   M. J. Mancheño, M. A. Sierra, *Acc.Chem.Res.* 2005, *38*, 44-53.
- <sup>103)</sup> Ej. de transferencia de diaminocarbenos: (a) S. T. Liu, T. Y. Hsieh, G. H. Lee, S. M. Peng, *Organometallics* **1998**, *17*, 993-995. (b) R. Z. Ku, J. C. Huang, J. Y. Cho, F. M. Kiang, K. R. Reddy, Y. C. Chen, K. J. Lee, J. H. Lee, G. H. Lee, S. M. Peng, S. T. Liu, *Organometallics* **1999**, *18*, 2145-2154.
- <sup>104)</sup> Para una revisión reciente de cicloadiciones de carbenos de Fischer ver ref. 84b.
- <sup>105)</sup> K. H. Dötz, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1975**, 14, 644-645.
- <sup>106)</sup> Según las recomendaciones de la IUPAC puede usarse esta nomenclatura entre paréntesis o indicando el número de electrones implicados entre corchetes. P. Muller, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077-1184.

<sup>&</sup>lt;sup>99)</sup> Ver por ej.: P. Ramírez-López, M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, M. A. Sierra, M. Bilurbina, S. Ricart, J. Org. Chem. 2003, 68, 3538-3545.

<sup>&</sup>lt;sup>100)</sup> Ver por ej.: J. Barluenga, A. Granados, F. Rodríguez, J. Vadecard, F. J. Fañanás, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6465-6466.



Esquema 2.15

Aunque la reacción general de aril y alquenil carbenos de Fischer con alquinos es la formación de cicloaductos de seis miembros, en ocasiones se obtienen otros productos como anillos de cinco (con o sin inserción de CO), ciclobutenonas o productos de inserción de más de un alquino. Se pueden obtener ciclos de cinco a partir del intermedio 1 del Esquema 2.15, común a la formación de fenoles. Vinil carbenos de este tipo han sido aislados y caracterizados por el grupo de Barluenga.<sup>107</sup> Si evoluciona por la ruta A, con inserción de CO, se obtienen fenoles y si lo

<sup>&</sup>lt;sup>107)</sup> J. Barluenga, F. Aznar, I. Gutiérrez, A. Martín, S. García-Granda, M. A. Llorca-Baragaño, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 1314-1324.

hace por la ruta B, sin inserción, se obtienen ciclos de cinco. Cuando se parte de arilcarbenos los ciclos de cinco son derivados de indeno.

Existen distintos factores que afectan a la distribución de aductos de cinco miembros frente a los de seis. La formación de ciclos de cinco se favorece:

- en disolventes polares coordinantes y en condiciones muy diluidas;
- si las posiciones orto del anillo de aril alcoxicarbenos están sustituidas, pues la inserción de CO queda bloqueada;
- en alcoxicarbenos de molibdeno y wolframio, a diferencia de los de cromo, aunque suelen obtenerse con mezcla de otros productos;
- con sustituyentes fuertemente dadores de electrones. Por ejemplo, fenil aminocarbenos con alquinos forman indenos, que por hidrólisis dan lugar a indanonas.

Según Wulff y *col.* la formación de indanonas se puede atribuir a mayor capacidad dadora de NR<sub>2</sub> en comparación con OR, que estabiliza el intermedio de inserción de alquino 1 (Esquema 2.15) y aumenta la densidad electrónica en el cromo. Este aumento permite una mayor retrodonación Cr  $\rightarrow$  CO, fortaleciendo este enlace y disminuyendo la tendencia del ligando CO a la inserción.<sup>108</sup> No obstante, para alquenil aminocarbenos se produce benzanulación.<sup>85b</sup>

Por otra parte, hay alcoxicarbenos de cromo que al reaccionar con alquinos, aunque den inserción de CO forman ciclos de cinco debido al tipo de sustituyentes. Algunos ejemplos se representan en el Esquema 2.16: 1, 2-B y 3. En el caso de alcoxicarbenos  $\beta$ -amino- $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados (2) se observan dos tipos de reacciones que generan ciclos de cinco con o sin inserción de CO dependiendo de la estructura del alquino, del sustituyente R<sup>3</sup> y de las condiciones de reacción. En general se obtienen aminociclopentadienos, sin inserción de CO (Esquema 2.16, 2-A). Esta reacción está favorecida con alquinos terminales y alquinos internos con piridina o acetonitrilo como disolvente. La inserción de CO se produce

 <sup>&</sup>lt;sup>108)</sup> K. S. Chan, G. A. Peterson, T. A. Brandvold, K. L. Faron, C. A. Challener, C. Hyldahl, W. D. Wulff, J. Organomet. Chem. **1987**, 334, 9-56.

con alquinos en disolventes etéreos y se forman ciclopentenonas (Esquema 2.16, 2-B). Estas reacciones transcurren por mecanismos distintos a los vistos en el Esquema 2.15 de la página 33.



#### Esquema 2.16

La cicloadición más importante de alcoxicarbenos de Fischer sin incorporación de carbonilo es la *ciclopropanación* de alquenos.<sup>109</sup> Puede verse como una transferencia del ligando carbeno al alqueno y formalmente es una cicloadición (2+1). Se sugieren dos caminos de reacción distintos en función del tipo de alqueno. Para olefinas electrónicamente ricas, como vinil éteres, la reacción se iniciaría con un ataque nucleófilo del alqueno al carbono carbénico, que tiene carácter electrófilo, sin pérdida de CO (Esquema 2.17, B). Olefinas con grupos atractores, como ésteres  $\alpha$ ,  $\beta$ - insaturados, son poco nucleófilas pero buenos ligandos

<sup>&</sup>lt;sup>109)</sup> M. Brookhart, W. B. Studabaker, Chem. Rev. **1987**, 87, 411-432.

 $\pi$ -aceptores. Así, el primer paso consistiría en pérdida de CO. A continuación se coordinaría el alqueno en la nueva vacante dando lugar a un metalaciclo que, tras eliminación reductora, formaría el ciclopropano (Esquema 2.17, A). El mecanismo no está claro, aunque hay estudios experimentales<sup>110</sup> y teóricos<sup>111</sup> que apuntan a la ruta B para los carbenos electrófilos, con las dos clases de olefinas.



Esquema 2.17

<sup>&</sup>lt;sup>110)</sup> C. P. Casey, L. J. Smith, Organometallics **1989**, *8*, 2288-2290.

<sup>&</sup>lt;sup>111)</sup> M. Jaeger, M. H. Prosenc, C. Sontag, H. Fischer, New J. Chem. **1995**, 19, 911-919.

La reacción de aminocarbenos con alquenos ha sido menos estudiada que la de alcoxicarbenos y realmente hay muy pocos ejemplos de ciclopropanación: carbenos pirrolo-derivados con alquenos deficientes electrónicamente; aminocarbenos  $\rm CO_2R$ -sustituidos en el carbono carbénico, con dienos y alquil y fenil olefinas, y un par de ejemplos de ciclopropanación intramolecular.<sup>84b</sup> La reacción general de aminocarbenos y alquenos con grupos atractores conduce a productos de cadena abierta que, en determinados casos, pueden formar pirroles por condensación intramolecular.<sup>112</sup>

#### Aziridinilcarbenos

Una clase particular de aminocarbenos son los cicloaminocarbenos de tres miembros, o aziridinilcarbenos. Éstos sufren transposición térmica con facilidad generando un intermedio que descompone a una olefina y un nitrilo como se muestra en el Esquema 2.18.<sup>113</sup>



Esquema 2.18

Generalmente la reacción de aziridinilcarbenos con alquinos da lugar a doble inserción e incorporación de CO, con apertura de anillo y formación de heteropoliciclos (Esquema 2.19). La propuesta mecanística es diferente de la inserción normal de alquinos en aminocarbenos. Junto con los productos de doble inserción se observan nitrilos procedentes de la descomposición térmica.<sup>114,115</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>112)</sup> K. Fuchibe, D. Ono, T. Akiyama, Chem. Commun. 2006, 2271-2273.

<sup>&</sup>lt;sup>113)</sup> B. Denise, A. Massoud, A. Parlier, H. Rudler, J. C. Daran, J. Vaissermann, C. Alvarez, R. Patino, R. A. Toscano, J. Organomet. Chem. **1990**, 386, 51-62.

<sup>&</sup>lt;sup>114)</sup> H. Rudler, A. Parlier, R. Yefsah, B. Denise, J. C. Daran, J. Vaissermann, C. Knobler, J. Organomet. Chem. **1988**, 358, 245-272.

<sup>&</sup>lt;sup>115)</sup> B. Denise, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, J. Organomet. Chem. **1995**, 494, 43-51.



Esquema 2.19



Esquema 2.20

En algunos carbenos se observa una reactividad distinta, con incorporación de un solo alquino y CO dando lugar a productos de benzanulación (Esquema 2.20). Nuevamente estos productos van acompañados de los nitrilos correspondientes.<sup>116</sup>

A partir del aziridinilcarbeno del Esquema 2.21 y acetonitrilo se obtiene la arilcetona dibujada. Se propone que el primer paso es una ciclopropanación. A continuación se produce una apertura de ciclo. Es-

<sup>&</sup>lt;sup>116)</sup> S. Lafollée-Bezzeninea, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, J.-C. Daran, J. Organomet. Chem. **1998**, 567, 83-100.



Esquema 2.21

tá favorecida en ciclopropilaminas con un grupo atractor en el carbono adyacente debido a que el grupo atractor estabiliza la carga negativa generada. Tras protonación y posterior hidrólisis se obtiene el derivado carbonílico.<sup>117</sup>

# 2.3.2 Reactividad fotoquímica

En cuanto a la reactividad fotoquímica, se encuentran muchos menos trabajos en la bibliografía, principalmente pertenecientes al grupo de investigación de Hegedus, sobre reacciones fotoquímicas de los carbenos de Fischer de cromo, y a nuestro grupo de investigación, en una línea relativamente reciente sobre la fotorreactividad de los carbenos de Fischer de tipo imino, que se comentará en el apartado 2.4.<sup>118</sup>

### Con intervención de CO

Hegedus propone que cuando los carbenos de cromo se irradian con luz visible, se produce la inserción de un carbonilo formando un intermedio ceténico que puede reaccionar con diversos compuestos insaturados

<sup>&</sup>lt;sup>117)</sup> P. D. Woodgate, H. S. Sutherland, J. Organomet. Chem. **2001**, 628, 155-168.

<sup>&</sup>lt;sup>118)</sup> Para una revisión reciente ver: L. S. Hegedus, *Topics Organomet. Chem.* **2004**, *13*, 157-201.



Esquema 2.22

para dar ciclos de 4 (Esquema 2.22, reacción con cetonas, iminas y alquenos). En presencia de nucleófilos, éstos atacan al carbono electrófilo de la cetena generada dando lugar a compuestos carbonílicos (Esquema 2.22).<sup>119</sup>

## Reacciones de cicloadición

La fotólisis de diversos alcoxi y aminocarbenos de Fischer con gran variedad de dobles enlaces permite obtener ciclos de cuatro miembros con incorporación de CO (Esquema 2.23).

El empleo de alcoxicarbenos con iminas como sustancia insaturada da lugar a  $\beta$ -lactamas con buenos rendimientos (Esquema 2.23, a).<sup>120</sup> También funciona con iminas cíclicas como quinolinas, isoquinolinas, benzotiazinas, tiazolinas y tiazinas. Con aldiminas aromáticas y con iminas cíclicas se obtiene un solo diastereómero.<sup>121</sup> Con aminocarbenos derivados de formamidas (H en el carbono carbénico) se obtienen resultados similares<sup>122</sup> y el uso de aminocarbenos quirales permite sintetizar

<sup>&</sup>lt;sup>119)</sup> L. S. Hegedus, G. de Week, D'Andrea S. J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 2122-2126.

<sup>&</sup>lt;sup>120)</sup> M. A. McGuire, L. S. Hegedus, J. Am. Chem. Soc. 1982, 104, 5538-5540.

<sup>&</sup>lt;sup>121)</sup> L. S. Hegedus, M. A. McGuire, L. M. Schultze, C. Yijun, O. P. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 2680-2687.

<sup>&</sup>lt;sup>122)</sup> C. Borel, L. S. Hegedus, J. Krebs, Y. Satoh, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 1101-1105.



Esquema 2.23

 $\beta$ -lactamas ópticamente activas.<sup>123,124</sup> Hegedus propone un mecanismo a través de un intermedio de tipo cetena, como se ha visto en el Esquema 2.22, pero con ventajas sobre el uso de cetenas libres con iminas, ya que éstas dan  $\beta$ -lactamas en bajos rendimientos debido a la ciclodimerización de cetena y la formación de productos con una imina y dos o más fragmentos de cetena.<sup>125</sup>

De forma semejante, la fotólisis de alcoxicarbenos con olefinas genera ciclobutanonas (Esquema 2.23, b). Los alquenos monosustituidos

<sup>&</sup>lt;sup>123)</sup> L. S. Hegedus, R. Imwinkelried, M. Alarid-Sargent, D. Dvorak, Y. Satoh, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 1109-1117.

<sup>&</sup>lt;sup>124)</sup> B. Ronan, L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5549-5563.

<sup>&</sup>lt;sup>125)</sup> Ver la ref. 119 de la página 40.

con grupos dadores electrónicamente presentan buenos rendimientos, con regio y estereoselectividades similares a las observadas para cetenas libres. Si los alquenos son di- o trisustituidos la reacción es menos eficaz. Se puede dar la versión intramolecular cuando conduce a anillos de cinco o de seis miembros<sup>126</sup>. La reacción con tiocarbenos es similar a la de alcoxicarbenos.<sup>127</sup> No ocurre así con aminocarbenos, que provocan un descenso en el rendimiento, atribuido a la mayor densidad electrónica del intermedio cetena formado que dificultaría el ataque de alquenos ricos en densidad electrónica. Aún así, hay algunos ejemplos de aminocarbenos con sustituyentes aromáticos que retiran densidad de carga.<sup>128,129</sup>

Los alcoxicarbenos también forman ciclos de cuatro con aldehídos en presencia de ácidos de Lewis. En este caso se generan  $\beta$ -lactonas (Esquema 2.23, c). Las reacciones intermoleculares<sup>130</sup> son generalmente lentas, poco selectivas, con mezclas *syn/anti* y dan bajos rendimientos, que se explican por la inestabilidad de las  $\beta$ -lactonas con los ácidos de Lewis durante los largos tiempos de reacción necesarios. Sin embargo, las reacciones intramoleculares proporcionan rendimientos y selectividades razonables.<sup>131</sup>

La fotólisis de alcoxicarbenos con azoarenos da lugar a una reactividad análoga, con la formación de diazetidinonas. No obstante, el interés sintético de esta reacción es escaso debido a los bajos rendimientos y a las mezclas de productos, tanto de regioisómeros como productos de metátesis formal (Esquema 2.23, d).<sup>132,133</sup>

Otro proceso de cicloadición es la versión fotoquímica de la reacción de Dötz. La fotólisis de *Z*-dienilcarbenos generaría un intermedio similar al propuesto en la reacción de Dötz tras la inserción de alquino y

<sup>&</sup>lt;sup>126)</sup> B. C. Soderberg, L. S. Hegedus, M. A. Sierra, J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 4364-4374.

<sup>&</sup>lt;sup>127)</sup> S. Köbbing, J. Mattay, Tetrahedron Lett. 1992, 33, 927-930.

<sup>&</sup>lt;sup>128)</sup> B. J. Soderberg, L. S. Hegedus, J. Org. Chem. **1991**, 56, 2209-2212.

<sup>&</sup>lt;sup>129)</sup> I. Merino, L. S. Hegedus, Organometallics 1995, 14, 2522-2531.

<sup>&</sup>lt;sup>130)</sup> C.A. Merlic, B.C. Doroh, J. Org. Chem. **2003**, 68, 6056-6059.

<sup>&</sup>lt;sup>131)</sup> P.J. Colson, L. S. Hegedus, J. Am. Chem. Soc. 1994, 59, 4972-4976.

<sup>&</sup>lt;sup>132)</sup> L. S. Hegedus, A. Kramer, Organometallics 1984, 3, 1263.

<sup>&</sup>lt;sup>133)</sup> L. S. Hegedus, B. R. Lundmark, J. Am. Chem. Soc. **1989**, 111, 9194-9198.


CO (**2**, Esquema 2.24)<sup>134</sup> que evoluciona a la formación de derivados fenólicos.<sup>135</sup>

#### Ataque nucleófilo

La irradiación de carbenos de Fischer con ciertos nucleófilos transcurre con participación de CO. Por ejemplo, la fotólisis con alcoholes da lugar a ésteres. Empleando hidroxicarbenos, generados *in situ*, o aminocarbenos se pueden preparar  $\alpha$ -hidroxiésteres o  $\alpha$ -aminoésteres, respectivamente. Si los aminocarbenos se irradian con aminoácidos como nucleófilos se obtienen péptidos (Esquema 2.25). Con esta estrategia el grupo de Hegedus ha preparado un buen número de aminoácidos y péptidos. Además, aminocarbenos quirales permiten obtener altas diastereoselectividades, obteniendo los mejores resultados con oxazolidina como auxiliar quiral.<sup>136</sup>

Los iluros estabilizados con alcoxicarbenos de Fischer producen fotoquímicamente alenos con grupos atractores en el C<sub>1</sub> y grupos dadores en el C<sub>3</sub> (alenos captodativos). Éstos son altamente reactivos y descomponen a 1,3-dienos en condiciones ácidas y se hidrolizan a ésteres- $\gamma$ -ceto- $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados con buenos rendimientos (Esquema 2.25).<sup>137</sup>

Alcoxicarbenos de cromo activados fotoquímicamente también pueden actuar como electrófilos en acilaciones de Friedel-Crafts de sistemas aromáticos con un grupo dador, en presencia de cantidades catalíticas de cloruro de cinc (Esquema 2.26).

<sup>&</sup>lt;sup>134)</sup> Ver inserción de CO en el intermedio **1**, Esquema 2.15 en página 33.

<sup>&</sup>lt;sup>135)</sup> C. A. Merlic, D. Xu, J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 1418-1420.

<sup>&</sup>lt;sup>136)</sup> Para una revisión puede verse: L. S. Hegedus, Acc. Chem. Res. **1995**, 28, 299-305.

<sup>&</sup>lt;sup>137)</sup> M. R. Sestrick, M. Miller, L. S. Hegedus, J. Am. Chem. Soc. **1992**, 114, 4079-4088.



Esquema 2.25



Esquema 2.26

En realidad, la reacción va bien cuando es intramolecular, con el sistema aromático unido bien al oxígeno o bien al carbono carbénico (Esquema 2.27). La acilación es regioselectiva, pues no se produce en la posición orto respecto al grupo dador del anillo.<sup>138</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>138)</sup> A. B. Bueno, W. H. Moser, L. S. Hegedus, J. Org. Chem. **1998**, 63, 1462-1466.



Esquema 2.27

### Sin intervención de CO

### Ataque nucleófilo

Hay reacciones fotoquímicas que no implican incorporación de CO. Es el caso de iluros de dimetilsulfonio estabilizados,<sup>139</sup> sulfiminas,<sup>140</sup> o azirinas<sup>141,142</sup> (Esquema 2.28). Las reacciones con iluros de dimetilsulfonio y sulfiminas también se pueden llevar a cabo vía térmica. Aunque el mecanismo no está claro, se piensa que se produce un ataque nucleófilo al carbono carbénico formando un intermedio zwitteriónico, cuya descomposición con eliminación del fragmento metálico estaría acelerada por la luz.

#### Cicloadiciones y otras reacciones

Hay algunos ejemplos puntuales de fotorreactividad de alcoxicarbenos sin participación de CO, como la cicloadiciones 1,3-dipolares de nitronas a terc-butilalquinil metoxicarbeno seguidas de fotólisis que producen  $\beta$ -enamino cetaldehidos,<sup>143</sup> o la migración de acilo que se produce al irradiar (2-aciloxietenil) etoxicarbenos dando lugar a 2-buten-1,4dionas.144

<sup>&</sup>lt;sup>139)</sup> B. Alcaide, G. Domínguez, J. Rodríguez-López, M. A. Sierra, Organometallics **1992**, 11, 1979-1981.

<sup>&</sup>lt;sup>140)</sup> B. Alcaide, G. Domínguez, J. Plumet, M. A. Sierra, Organometallics **1991**, *10*, 11-12. <sup>141)</sup> L. S. Hegedus, A. Kramer, C. Yijun, Organometallics 1985, 4, 1747-1750.

<sup>&</sup>lt;sup>142)</sup> M. Caro Ruiz. "Fotoquímica de azadienos: Procesos sintéticos, estudios mecanísticos y fotorreactividad de iminocarbenos de Fischer". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2003.

<sup>&</sup>lt;sup>143)</sup> J. Barluenga, F. Fernández-Marí, R. González, E. Aguilar, G. A. Revelli, A. L. Viado, F. J. Fañanás, B. Olano, Eur. J. Org. Chem. 2000, 1773-1783.

<sup>&</sup>lt;sup>144)</sup> R. Aumann, B. Jasper, Organometallics **1995**, *14*, 1461-1465.



Esquema 2.28

Se han realizado diversos estudios térmicos de reacciones estereoselectivas con alcoxicarbenos así como con complejos de imidazolina y oxazolina. Sin embargo, aparecen menos estudios fotoquímicos en la bibliografía y en éstos se emplean metoxicarbenos o aminocarbenos. Se irradian frente a reactivos quirales, como en el Esquema 2.29, o se usan carbenos con un auxiliar quiral como sustituyente, por ejemplo oxazolidinona o 12-metoxipodocarpano.<sup>136</sup>



Esquema 2.29

# 2.4 Fotoquímica de iminocarbenos de Fischer

En los primeros estudios sobre iminocarbenos de Fischer llevados a cabo en nuestro grupo, se estudió su reactividad irradiándolos tanto solos como frente a otras sustancias insaturadas.<sup>145</sup> En ausencia de otro reactivo, se obtienen los productos de metátesis. Sin embargo, no se producen ni pentanulación ni benzanulación intramoleculares. También se producen reacciones con compuestos insaturados que contienen heteroátomos: con azocompuestos conducen a metátesis y ciclopentanulación y con cetonas sólo a pentanulación (Esquema 2.30).<sup>146</sup>



Esquema 2.30

# 2.4.1 Fotoquímica de iminocarbenos con alquinos

Las irradiaciones iniciales realizadas en nuestro grupo, una vez optimizadas las condiciones de reacción, muestran una reactividad general

<sup>&</sup>lt;sup>145)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, Organometallics **2000**, *19*, 3082-3084.

<sup>&</sup>lt;sup>146)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 73-75.

de los iminocarbenos de metales del grupo 6 con alquinos para dar 2*H*-pirroles (Esquema 2.31).<sup>145,147</sup>





El Esquema 2.32 muestra el mecanismo de la formación de 2*H*-pirroles propuesto, fundamentado en los resultados experimentales y los cálculos teóricos.<sup>147</sup>



Esquema 2.32

En esta reacción se asume que el papel de la luz es inducir la salida de un ligando CO para crear una vacante que permita la coordinación del alquino. A continuación, se produce una inserción del alquino, que no es total y da lugar a una estructura **3** intermedia entre un metalaci-

<sup>&</sup>lt;sup>147)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, J. Org. Chem. **2003**, 68, 4674-4683.

clobutano y el carbeno producido tras la inserción (Esquema 2.32).<sup>148</sup> Cuando el alquino no es simétrico, como el etil etinil éter o el fenilacetileno, se comprueba experimental y teóricamente que es el sustituyente más voluminoso el que se acerca al metal. Según los cálculos,<sup>147</sup> la coordinación del alquino es simétrica, como se muestra en el Esquema 2.32, y la asimetría se produce al formarse el intermedio **3** de inserción parcial. La regioselectividad se justifica tanto por factores estéricos como por electrónicos. Por una parte, hay menor repulsión en la inserción del alquino con el sustituyente más voluminoso por el lado del hueco creado por la salida del CO que por la zona cerca del carbono carbénico y sus sustituyentes (Figura 2.6). Por otra parte, con ciertos alquinos, esa aproximación supone la formación de carbenos estabilizados por grupos dadores (ej. EtO o Ph frente a H si se produjera la otra aproximación).



Figura 2.6: Aproximación del alquino al ligando carbeno

El intermedio **3** así formado evoluciona a un metalaciclo de seis miembros que tras la eliminación reductora conduce al 2*H*-pirrol correspondiente (Esquema 2.32).

Sin embargo, en ciertos casos se encuentra una reactividad anómala. Cuando tanto  $R^1$  como los sustituyentes del alquino son grupos alquilo se obtienen vinilazadienos, con estructura de azadendralenos (Esquema 2.33).

Como continuación a estos estudios, en nuestro grupo se observó la gran dependencia de esta reacción con los sustituyentes. En el caso de  $R^2$ = OMe y  $R^1$ = Et, la irradiación con tolano (difenilacetileno) también forma el vinilazadieno correspondiente, que sufre una electrociclación

<sup>&</sup>lt;sup>148)</sup> Este intermedio sería común al de la reacción de Dötz antes de producirse la inserción de CO. Una estructura de este tipo ha sido caracterizada por el grupo de Barluenga: ver la ref. 107 de la página 33.





fotoquímica para dar un derivado de isoquinolina, como cabe esperar en un 2-azadieno.<sup>149</sup> Mientras que si R<sup>1</sup> es arilo se obtiene un derivado de indeno (Esquema 2.34).<sup>150</sup> En ningún caso se obtuvieron derivados de este tipo para el carbeno con R<sup>1</sup>= Me y R<sup>2</sup>= Ph.

<sup>&</sup>lt;sup>149)</sup> P. J. Campos, M. Caro, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3575-3577.

<sup>&</sup>lt;sup>150)</sup> D. Sampedro, M. Caro, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, J. Org. Chem. **2005**, 70, 6705-6713.

# 2.4.2 Fotoquímica de iminocarbenos con alquenos

La irradiación de iminocarbenos de Fischer de metales del grupo 6 en presencia de alquenos conduce mayoritariamente a la formación de 1-pirrolinas.<sup>145,151</sup> También se obtienen 2-azadienos como productos secundarios<sup>152</sup> (Esquema 2.35). En las condiciones óptimas de reacción<sup>153</sup> no aparece el producto de metátesis.



Esquema 2.35

La reacción se ha llevado a cabo con carbenos de cromo, molibdeno y wolframio, y son los de cromo los que mejores rendimientos proporcionan.

También se han empleado distintos tipos de olefinas. Las olefinas con sustituyentes que retiran densidad electrónica dan buenos resultados. A medida que aumenta la capacidad dadora del sustituyente, los rendimientos van disminuyendo, y los tiempos de reacción, así como la proporción del producto secundario aumentan. Si se emplean olefinas con grupos fuertemente dadores de electrones, como butil vinil éter, ni siquiera se detecta el producto cíclico, sino que se forma el producto de metátesis del carbeno consigo mismo. Los mejores rendimientos los producen la metil vinil cetona y el acrilato de etilo.

<sup>&</sup>lt;sup>151)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, Organometallics **2002**, 21, 4076-4083.

<sup>&</sup>lt;sup>152)</sup> D. Sampedro Ruiz. "Reactividad fotoquímica de iminocarbenos de Fischer. Aplicaciones sintéticas, estudio mecanístico y cálculos teóricos". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2001.

<sup>&</sup>lt;sup>153)</sup> Empleando una lámpara de mercurio de media presión de 125 W las condiciones óptimas son: hexano como disolvente, filtro Pyrex, 0.25 mmol de carbeno en 50 ml de disolvente y 10 equivalentes de alqueno.

La propuesta mecanística para la formación de 1-pirrolinas consiste en una ciclopropanación inicial seguida de una transposición *N*-ciclopropilimina-1-pirrolina inducida fotoquímicamente (Esquema 2.36).<sup>154,155</sup>



Esquema 2.36

En todos los casos, con olefinas monosustituidas se obtiene un único regioisómero de los dos posibles, el del Esquema 2.35. Al irradiar con olefinas disustituidas, como maleato y fumarato de dimetilo, se obtienen dos pares racémicos que corresponden a los estereoisómeros de los grupos éster en cis o en trans (Esquema 2.37). Al no haber inducción quiral en el medio, tanto con las olefinas monosustituidas como con las disustituidas, se obtienen mezclas racémicas.



Esquema 2.37

Se ha observado diastereoselectividad en la reacción de metil vinil cetona y un iminocarbeno con sustituyentes distintos en el carbono imínico (Esquema 2.38).

<sup>&</sup>lt;sup>154)</sup> P. J. Campos, A. Soldevilla, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4087-4089.

<sup>&</sup>lt;sup>155)</sup> A. Soldevilla Armas. "La transposición *N*-ciclopropilimina-1-pirrolina". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2004.



Esquema 2.38

Cuando llegue la inspiración, que me encuentre trabajando.

Pablo Picasso (1881-1973)

# CAPÍTULO 3

# Síntesis y reactividad

Dentro de este capítulo se continúa el estudio de las reacciones fotoquímicas de iminocarbenos con sustancias insaturadas, especialmente con alquinos y con alquenos. Primero se hace una descripción de la síntesis de los carbenos empleados.

# 3.1 Síntesis de carbenos de Fischer

Para llevar a cabo los objetivos de esta tesis doctoral se preparan varios iminocarbenos a partir de los alcoxicarbenos precursores correspondientes. A continuación se describen los métodos usados en la síntesis de alcoxicarbenos e iminocarbenos que aparecen en esta memoria.

# 3.1.1 Síntesis de alcoxicarbenos

La preparación de los alcoxicarbenos de Fischer (Esquema 3.1) se realiza siguiendo la primera estrategia sintética descrita para este tipo de compuestos.<sup>1</sup> Los nucleófilos empleados son compuestos organolíticos:

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> E. O. Fischer, A. Maasböl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1964**, *3*, 580-581.



#### Esquema 3.1

metil, fenil y *terc*-butil litio. En alguna ocasión se probaron los organomagnesianos pero, además de complicarse las extracciones posteriores, se obtenían peores rendimientos y con tiempos de reacción más largos. El electrófilo empleado es tetrafluoroborato de trimetiloxonio, como agente metilante. Si se toman las siguientes precauciones se consigue aumentar los rendimientos:<sup>2</sup>

- Empleo de disolventes desoxigenados, para evitar la oxidación a sales de cromo (III), también aplicable para otro tipo de complejos carbeno.
- Adición lenta del compuesto organolítico, reduciendo así la formación de productos laterales, como el bifenilo en el uso de fenil litio.
- Extracción del carbeno inmediatamente después de la adición del electrófilo. Aquí el pH de la disolución es ácido y en estas condiciones los carbenos descomponen dando sales de cromo.

Los compuestos **4**, **5**, **7** y **8** se obtienen con rendimientos altos, 97, 71, 70 y 88 %, respectivamente. Sin embargo, el de *terc*-butilo, a pesar de las precauciones seguidas, se estropea con gran facilidad durante su preparación dando lugar a un rendimiento menor del 20 %. Puesto que éste es el primer paso en la síntesis de productos que se pretenden irradiar, es importante que puedan prepararse en cantidad suficiente y con un rendimiento relativamente alto. Por tanto, se continuó trabajando preferentemente con los compuestos **4**, **5**, **7** y **8**.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> D. Sampedro Ruiz. "Reactividad fotoquímica de iminocarbenos de Fischer. Aplicaciones sintéticas, estudio mecanístico y cálculos teóricos". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2001.

Por metodología similar se prepara el alquinil metoxicarbeno del Esquema 3.2,<sup>3</sup> para el que se empleó triflato de metilo en lugar del tetrafluoroborato.<sup>4</sup> Los etoxi carbenos análogos de Cr y W sí se preparan con tetrafluoroborato,  $[Et_3O][BF_4]$ ,<sup>5,6</sup> pero no se emplean en esta memoria.



Esquema 3.2

Cuando el nucleófilo es un imiduro se obtiene un carbeno con dos tipos de sustituyentes dadores en el carbono carbénico: alcoxi e imino. El tratamiento sucesivo de hexacarbonilo de cromo con imiduro de la benzofenona y tetrafluoroborato de trietiloxonio da lugar al etoxi iminocarbeno **10** (Esquema 3.3). El imiduro se prepara *in situ* por desprotonación de la imina de la benzofenona con bis(trimetilsilil)amiduro de litio o sodio. Empleando sodio en lugar de litio se consigue formar un anión imiduro más nucleófilo y con ello un aumento de la velocidad de reacción. Por otro lado, el complejo acilo formado tras el ataque al CO es más estable que el análogo de litio. Todo ello se traduce en un rendimiento mayor.<sup>7</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> K. H. Dötz, W. Kuhn, J. Organomet. Chem. **1985**, 286, C23-C26.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> K. S. Chan, W. D. Wulff, J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 5229-5236.

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup> E. O. Fischer, F. R. Kreissl, J. Organomet. Chem. **1972**, 35, C47-C51.

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup> M. Duetsch, F. Stein, A. De Meijere, R. Lackmann, E. Pohl, R. Herbst-Irmer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2051-2065.

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup> F. Seitz, H. Fischer, J. Riede, J. Organomet. Chem. **1985**, 287, 87-101.



Esquema 3.3

# 3.1.2 Síntesis de iminocarbenos

# Método I

La adición de una imina sobre la disolución de alcoxicarbeno permite la sustitución del grupo alcoxi por imino,<sup>8</sup> como se comentó en el apartado de *Antecedentes bibliográficos*. Se produce gracias al carácter electrófilo del carbono carbénico, que puede sufrir un ataque por el par de electrones del nitrógeno de imina. En nuestro caso, se usa la imina de la benzofenona, que es estable y comercial, por lo que no es necesaria su preparación previa. Por este método se sintetizan los iminocarbenos **11**, **12** y **13** (Esquema 3.4).



El método general consiste en la adición de 1.1 equivalentes de imina a una disolución de metoxicarbeno en éter y agitación a temperatura ambiente hasta que se comprueba por cromatografía de capa fina que no queda carbeno de partida (aproximadamente 4 horas). De esta forma

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup> L. Knauβ, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3744-3751.

se obtienen los compuestos **11**, **12** y **13** con un 92, un 80 y un 91 % de rendimiento, respectivamente.<sup>9</sup>

Cuando se lleva a cabo la reacción del metoxicarbeno 5 con la imina de la benzofenona en éter a temperatura ambiente, además de obtener el iminocarbeno 12, se obtienen los subproductos 14 y 15 (Esquema 3.5).



Esquema 3.5

La estructura del imidato **14** se determinó por difracción de rayos X (Figura 3.1). Su formación puede darse tras el ataque nucleófilo de la imina, a través de un mecanismo alternativo a la pérdida de metanol, que se muestra en el Esquema 3.6. No obstante, el objetivo no es el estudio mecanístico de esta reacción, sino la síntesis del iminocarbeno para su posterior irradiación con otros sustratos. Por tanto, no se han realizado más pruebas que permitieran confirmar el mecanismo.

El compuesto **15**, que se obtiene en pequeña proporción, presenta una masa (electrospray negativo) correspondiente al complejo de la imina de la benzofenona con pentacarbonilcromo. Este compuesto ha sido descrito en la bibliografía como subproducto de una reacción similar.<sup>10</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, Organometallics 2000, 19, 3082-3084.

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup> E. O. Fischer, L. Knauβ, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 1262-1272.



Figura 3.1: Estructura de rayos X de 14



# Esquema 3.6

# Método II

La preparación de complejos iminocarbeno con un hidrógeno en el carbono imínico requiere una síntesis alternativa al método I. Se puede llevar a cabo mediante la condensación entre un aminocarbeno y un aldehído,<sup>11</sup> como se muestra en el Esquema 3.7. Este tipo de carbenos son más inestables y descomponen con relativa facilidad formando complejos pentacarbonílicos con un ligando nitrilo [Cr(CO)<sub>5</sub>(NCR)].







#### Esquema 3.8

Por este método se prepara el carbeno **17**. Para ello se sintetiza primero el aminocarbeno correspondiente mediante borboteo de amoniaco sobre una disolución del metoxicarbeno en éter.<sup>12</sup> La condensación del aminocarbeno **16** con benzaldehído da lugar al iminocarbeno **17** con un 63 % de rendimiento (Esquema 3.8).<sup>13</sup> El hecho de que este tipo de complejos con un hidrógeno en el carbono imínico sean más inestables que

<sup>&</sup>lt;sup>11)</sup> R. Aumann, S. Althaus, C. Kruger, P. Betz, Chem. Ber. 1989, 122, 357-364.

<sup>&</sup>lt;sup>12)</sup> U. Klabunde, E. O. Fischer, J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 7141-7142.

<sup>&</sup>lt;sup>13)</sup> Ver la ref. 2 de la página 56.

los disustituidos, provoca una gran disminución en el rendimiento si la purificación por columna no se realiza en atmósfera inerte.

# Método III

Otro método para preparar iminocarbenos de Fischer es la inserción de un nitrilo en el enlace metal-carbono carbénico de un alcoxicarbeno, como se vio en el Capítulo 2 (Esquema 2.9 en la página 26). Se obtienen iminocarbenos con un sustituyente alcoxi en el carbono imínico. La reacción del alcoxicarbeno **5** con exceso de benzonitrilo en tolueno a 80°C da lugar al compuesto **18** (Esquema 3.9).<sup>14</sup>



Esquema 3.9

Un caso particular de nitrilos son los derivados de acrilonitrilo. Generalmente éstos al reaccionar con alcoxicarbenos forman ciclopropanos. Sin embargo, con sustituyentes dadores en posición  $\beta$  como OMe o NMe<sub>2</sub> dan reacción de inserción. Así, a partir de **5** y 3-(dimetilamino)acrilonitrilo (**19**) se sintetiza el iminocarbeno **20** (Esquema 3.10).<sup>15</sup>



Esquema 3.10

<sup>&</sup>lt;sup>14)</sup> W. D. Wulff, V. Dragisich, J. C. Huffman, R. W. Kaesler, D. C. Yang, Organometallics 1989, 8, 2196-2207.

<sup>&</sup>lt;sup>15)</sup> A. Wienand, H.-U. Reissig, H. Fischer, J. Hofmann, Chem. Ber. **1989**, 122, 1589-1592.

# Síntesis de iminocarbenos con ligandos quirales

Como parte del primer objetivo de la tesis (estudio de la estereoquímica en la reacción de iminocarbenos de Fischer con dobles enlaces, página 5), se aborda la funcionalización quiral de los iminocarbenos.

En la bibliografía se describen, a grandes rasgos, tres tipos de aproximaciones de carbenos quirales: derivados de alcoholes quirales, derivados de aminas quirales y compuestos con un ligando quiral coordinado al centro metálico,<sup>16</sup> pero no hay ejemplos de iminocarbenos, siendo la mayor parte de los trabajos de los dos primeros tipos.

Hay que destacar la diferencia importante que presentan los iminocarbenos respecto a alcoxi o aminocarbenos por las propias características del grupo funcional. En los iminocarbenos, al tener el doble enlace N=C, no se puede tener un carbono quiral directamente unido al nitrógeno. Por otra parte, son necesarias rutas sintéticas distintas a las de alcoxi y aminocarbenos quirales.

En este estudio, inicialmente se plantean las rutas del Esquema 3.11 para introducir sustituyentes quirales en distintas posiciones del carbeno:

- en sustituyentes del carbono imínico (A)
- en sustituyentes del carbono carbénico (B)
- en la esfera de coordinación del metal (C)

Siguiendo la ruta A, en primer lugar se prepara el alcoxicarbeno derivado del (–)-mentol a partir del precursor **21**,<sup>17</sup> como se describe en la bibliografía.<sup>18</sup> La secuencia de reacciones se representa en el Esquema 3.12.

A continuación, se lleva a cabo la reacción del alcoxicarbeno quiral **22** y benzonitrilo con el fin de obtener el iminocarbeno correspondiente por reacción de inserción.<sup>19</sup> Sin embargo, no se obtiene el producto deseado.

<sup>&</sup>lt;sup>16)</sup> W. D. Wulff, Organometallics **1998**, *17*, 3116-3134.

<sup>&</sup>lt;sup>17)</sup> E. O. Fischer, A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445-2456.

<sup>&</sup>lt;sup>18)</sup> B. C. Soderberg, L. S. Hegedus, M. A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4364-4374.
<sup>19)</sup> *Método III* de página 62 y *Capítulo* 2, página 26.



Esquema 3.11

Un caso especial de incluir un sustituyente quiral en la parte imínica, que no viene contemplada en el Esquema 3.11, es el empleo de una sulfoximina quiral, en lugar de una imina, para sustituir el grupo alcoxi del carbeno precursor. Con este fin, se ensaya la reacción del Esquema 3.13, con (R)-(–)-S-metilsulfoximina (**23**). Aunque se observa la formación de un nuevo producto amarillo, no pudo aislarse por su gran inestabilidad y descompone rápidamente dando lugar a sales verdes.

La estrategia B para incorporar el sustituyente quiral en el carbono imínico aprovecha las propiedades ácidas de los  $H_{\alpha}$  de los carbenos, que se pueden desprotonar con bases generando intermedios aniónicos. Éstos deben reaccionar con electrófilos enantioméricamente puros adecuados. Con este planteamiento, se ensayan distintas condiciones de reac-



Esquema 3.12



Esquema 3.13

(CO) <sub>5</sub> Cr=	X _E ⊂H₃ ─	Base	$\begin{bmatrix} (CO)_5 Cr \xrightarrow{X} \\ CH_2 \\ \bigcirc \end{bmatrix} \xrightarrow{R^*OI}$	$ \begin{array}{c} \text{Ms} \\ \hline \\ \hline \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ $
Х	Disolv.	Base	T (°C) / t base	T (°C)/t ROMs
ОМе	THF	<sup>n</sup> BuLi	-78 / 30min	-45 / adición
			-78→ -45 / 45min	-45→ -30 / 1h30min
OMe	THF	<sup>n</sup> BuLi	-75 / 1h45min	-75→ -30 /14h
OMe	THF/	<sup>n</sup> BuLi	-30	-30 / 24h
	HMPA			0
				t.a.
OMe	DMF	NaH	0	0 / 48h
$N=CPh_2$	THF	<sup>t</sup> BuLi	-78	-78 / 14h
_				-78→ t.a.

Cuadro 3.1: Condiciones de reacción

ción<sup>20,21,22</sup> para el ataque nucleófilo al mesilato de (+)-mentilo. En el Cuadro 3.1 puede verse un resumen. Una explicación para que la reacción no transcurra con éxito puede encontrarse en la dificultad de que se produzca la sustitución nucleófila por factores estéricos.<sup>23</sup>

También se realizan pruebas del iminocarbeno con aldehído de Garner  $^{24}$  en lugar de mesilato de (+)-mentilo, pero se obtienen mezclas complejas, así que no es una síntesis adecuada.

<sup>&</sup>lt;sup>20)</sup> L. S. Hegedus, M.A. Schwindt, S. De Lombaert, R. Imwinkelried, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 2264-2273.

<sup>&</sup>lt;sup>21)</sup> C. Schmeck, L. S. Hegedus, J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 9927-9934.

<sup>&</sup>lt;sup>22)</sup> E. Licandro, D. Perdicchia, S. Maiorana, C. Baldoli, C. Giannini, C. Graiff, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 170-188.

<sup>&</sup>lt;sup>23)</sup> F. A. Carey, R. J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry. Part A. 4.<sup>a</sup> ed. Plenum Press: New York, 2000, Cap. 5.

<sup>&</sup>lt;sup>24)</sup> Nombre común del (S)-(–)-3-Boc-2,2-dimetiloxazolidin-4-carboxaldehído o (–)-*N*-Boc-*N*,*O*-isopropiliden-L-serinal, ampliamente utilizado en síntesis asimétrica. Ver, por ejemplo: (a) P. Garner, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5855-5858. (b) A. Avenoza, J. H. Busto, C. Cativiela, F. Corzana, J. M. Peregrina, M. M. Zurbano, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 598-601.

En resumen, las pruebas realizadas para la síntesis de iminocarbenos con estereocentros en los carbonos imínico o carbénico conducen a descomposiciones o mezclas de productos y bajos rendimientos. En cualquier caso, todas las alternativas planteadas conducirían a complejos con los centros quirales alejados y por eso no se insiste en estas vías de síntesis. Se prefiere centrar el estudio en la introducción de un auxiliar quiral coordinado al centro metálico, que se puede llevar a cabo mediante la sustitución de ligandos carbonilo, por ejemplo por ligandos P-dadores quirales<sup>16,25</sup> (Esquema 3.11, ruta C).

Una opción de ligandos P-dadores en sustituciones de carbonilo son las fosfinas.<sup>26,27</sup> Se ha descrito la ciclopropanación asimétrica empleando el alcoxicarbeno **24** con fumarato de dietilo (Esquema 3.14). Aunque la inducción no está cuantificada, el ciclopropano obtenido presenta actividad óptica.<sup>28</sup>

 $(OC)_4Cr$   $(OC)_4Cr$ 

Sin embargo, el empleo de fosfinas monocoordinadas tiene un gran inconveniente: la fácil isomerización entre las posiciones *cis* y *trans*<sup>29</sup> de la fosfina.<sup>30,31</sup> Esta isomerización posiblemente haría difíciles altas inducciones quirales.<sup>16</sup> Quizá una buena alternativa sería el uso de difosfinas quirales como ligandos quelato que dificulten la isomerización. Hay ejemplos de alcoxicarbenos con difosfinas no quirales.<sup>32</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>25)</sup> J. Barluenga, K. Muñiz, M. Tomás, A. Ballesteros, S. García-Granda, Organometallics 2003, 22, 1756-1760.

<sup>&</sup>lt;sup>26)</sup> E. O. Fischer, H. Fischer, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 657-672.

<sup>&</sup>lt;sup>27)</sup> J. A. S. Howell, P. M. Burkinshaw, Chem. Rev. **1983**, 83, 557-599.

<sup>&</sup>lt;sup>28)</sup> M. D. Cooke, E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 1973, 56, 279-284.

<sup>&</sup>lt;sup>29)</sup> Posiciones relativas al ligando carbeno.

<sup>&</sup>lt;sup>30)</sup> H. Fischer, E. O. Fischer, Chem. Ber. 1974, 107, 673-679.

<sup>&</sup>lt;sup>31)</sup> Y. C. Xu, W. D. Wulff, J. Org. Chem. **1987**, 52, 3263-3275.

 <sup>&</sup>lt;sup>32)</sup> A. Arrieta, F. P. Cossío, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, B. Lecea, M. J. Mancheño, M. A. Sierra, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 11509-11510.

Por otra parte, en nuestro grupo se han estudiado complejos iminocarbeno monofosfina  $[M(CO)_4(PR_3)L]$  (L= iminocarbeno), preparados por irradiación de los pentacarboniliminocarbenos correspondientes con trifenilfosfina o tributilfosfina. Las reacciones térmicas equivalentes en tolueno calentando hasta 110°C no permiten la sustitución, a diferencia de lo que sucede con los alcoxicarbenos de Fischer. Se ha comprobado que la fotorreactividad de complejos iminocarbeno monofosfina  $[M(CO)_4(PR_3)L]$  (L= iminocarbeno) en presencia de alquenos y alquinos es similar a la de los iminocarbenos  $[M(CO)_5L]$ . Sin embargo, hay indicios de que al irradiar iminocarbenos con una fosfina coordinada al metal, es ésta en lugar del carbonilo la que se disocia para crear la vacante coordinativa (Esquema 3.15).<sup>33</sup> De este modo, si se empleara una monofosfina como auxiliar quiral, dicho auxiliar se perdería en las condiciones de irradiación.



Esquema 3.15

Por tanto, es conveniente emplear un ligando bidentado. Por otro lado, vistos los antecedentes con difosfinas en los estudios de iminocar-

<sup>&</sup>lt;sup>33)</sup> M. Caro Ruiz. "Fotoquímica de azadienos: Procesos sintéticos, estudios mecanísticos y fotorreactividad de iminocarbenos de Fischer". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2003.



Esquema 3.16

benos, se deben usar ligandos de características electrónicas modificadas respecto a las fosfinas.

Se centra la atención en ligandos fosfito bidentados, descritos por Kündig<sup>34</sup> por tener propiedades coordinantes similares a los ligandos CO.<sup>35</sup> Dentro de éstos se escoge el ligando bifosfito **31** que da buenos resultados en la sustitución de ligandos carbonilo en alcoxicarbenos de Fischer.<sup>25</sup> La síntesis se realiza a partir del *trans*-1,2-pentanodiol como se muestra en el Esquema 3.16.<sup>35</sup> Es muy importante destilar todos los reactivos y guardarlos bajo atmósfera inerte.<sup>36</sup>

El diol **29** es comercial, tanto racémico como quiral. Es un sólido altamente higroscópico, por lo que debe guardarse en atmósfera inerte. El racémico se puede preparar fácilmente por apertura del epóxido de la ciclopentenona y posterior destilación a vacío. Los enantiómeros se pueden obtener por un proceso más laborioso a partir de L-(+)-dietiltartrato y D-(-)-dietiltartrato.<sup>34</sup>

Se comienza el estudio preparando el compuesto racémico para optimizar las condiciones de síntesis del iminocarbeno complejo y comprobar que su irradiación con alquenos conduce a las 1-pirrolinas corres-

<sup>&</sup>lt;sup>34)</sup> A. F. Cunningham Jr., E. P. Kündig, J. Org. Chem. **1988**, 53, 1823-1825.

<sup>&</sup>lt;sup>35)</sup> E. P. Kündig, C. Dupré, B. Bourdin, A. Cunningham, D. Pons Jr. *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 421-428.

<sup>&</sup>lt;sup>36)</sup> El ligando se preparó en Oviedo, en el laboratorio del profesor José Barluenga. Me gustaría agradecer al profesor Alfredo Ballesteros la ayuda prestada.



Esquema 3.17

pondientes. Se prueban dos rutas de síntesis, representadas en el Esquema 3.17. En una se sustituyen primero los dos ligandos CO del alcoxicarbeno por el bifosfito para formar el complejo **32** y, en segundo lugar, se lleva a cabo la adición de la imina. Sin embargo, una vez formado el compuesto **32** no se produce la sustitución del grupo metoxi por la imina de la benzofenona y se recupera el complejo de partida. En la otra ruta el primer paso es la formación del iminocarbeno **11** a partir del alcoxicarbeno **4** y por último se realiza la sustitución de ligandos, que es la secuencia con la que se sintetiza el iminocarbeno **33**. Se comprueba por cromatografía de capa fina y por resonancia magnética de protón (<sup>1</sup>H) y fósforo (<sup>31</sup>P) que no quedan carbeno de partida ni ligando libre. Además se prueba esta sustitución vía fotoquímica, pero conduce a desaparición del iminocarbeno **11** sin formación del nuevo carbeno.

Una vez preparado el iminocarbeno **33** y comprobada su reactividad fotoquímica con metil vinil cetona y con acrilato de metilo, se prepara el complejo quiral siguiendo la misma metodología a partir del (1R,2R)-(-)-trans-1,2-ciclopentanodiol comercial.

En principio son posibles dos isómeros para el complejo **33**: el *mer* y el *fac* (Figura 3.2). En el *mer* (meridional) dos carbonilos son *trans* entre



Figura 3.2: Isómeros mer y fac del iminocarbeno 33

sí y *cis* respecto al tercero. En el *fac* (facial) los tres carbonilos ocupan los vértices de la misma cara de un octaedro.<sup>37</sup>

Experimentalmente se obtiene el isómero *mer*, de manera análoga a lo que sucede con el compuesto **32** descrito por Barluenga y *col.*, que es el isómero termodinámicamente más estable.<sup>25</sup> La estructura se confirma por difracción de rayos X (ver siguiente apartado, 3.1.3).

# 3.1.3 Caracterización estructural de iminocarbenos

Un trabajo anterior en nuestro grupo<sup>38</sup> ya recoge un análisis comparativo de caracterización de carbenos de Fischer: espectroscopía ultravioleta-visible, resonancia magnética nuclear, espectroscopía de infrarrojo y difracción de rayos X. En este apartado se considera de especial interés comentar las estructuras de rayos X de iminocarbenos representativos en esta memoria. Por un lado, permiten confirmar las estructuras de los compuestos y, por otro, la comparación con las estructuras publicadas de otros carbenos relacionados.

Los complejos cuyas estructuras se recogen aquí son **12**, **10** y **33** (Figura 3.3).



Figura 3.3: Iminocarbenos caracterizados por difracción de rayos X

 <sup>&</sup>lt;sup>37)</sup> J. Rigaudy, S. P. Klesney (Ed.) Nomenclatura de la química orgánica. Secciones A, B, C, D, E, F y H. Traducción de Nomenclature of Organic Chemistry por E. Fernández Álvarez

y F. Fariña Pérez. CSIC y RSEQ: Madrid, 1987.

<sup>&</sup>lt;sup>38)</sup> Ver la ref. 33 de la página 68.

Los iminocarbenos son, en general, más estables que sus alcoxicarbenos equivalentes. Estos tres en concreto, poseen una gran estabilidad y pueden guardarse a temperatura ambiente sin necesidad de atmósfera inerte. Se pueden obtener cristales de **12**, **10** y **33** de colores brillantes rojo, rojo oscuro y naranja, respectivamente, a partir de disoluciones en hexano.

En la Figura 3.4 se representa la estructura por difracción de rayos X del compuesto **12**. En el Cuadro 3.2 se comparan las distancias y ángulos significativos con los del iminocarbeno **11**,<sup>39</sup> que presenta un metilo en lugar de fenilo en el carbono carbénico.

Hay que destacar en esta estructura las distancias C(carbénico)-N y N-C(imínico), de 1.268 y 1.283 Årespectivamente, correspondientes a distancias de doble enlace C=N. Esto se puede explicar mediante las formas resonantes representadas en la Figura 3.5, con una contribución mucho más importante de la segunda, a pesar de que normalmente se dibuja la primera por similitud con otros carbenos. También hay que señalar que el valor del ángulo C–N–C (157.87°) es intermedio entre 180° de la hibridación sp y 120° de la hibridación sp<sup>2</sup>, aunque algo más cercano a 180°, lo cual también concuerda con una mayor contribución de la segunda forma resonante. Esto es similar a lo encontrado para otros iminocarbenos de Fischer, como **11** y los que aparecen después.

Como se ve en el Cuadro 3.2, la sustitución del metilo del carbono carbénico en **11** por un fenilo casi no produce cambios en la estructura. La única diferencia apreciable es, precisamente, el ángulo C-N-C, algo menor en **12**, que se asocia con una menor contribución de la segunda forma resonante comparado con **11**.

El compuesto **10** tiene unas características un poco distintas, ya que presenta dos átomos dadores en el carbono carbénico. Eso permite la contribución importante de una tercera forma resonante (Figura 3.6). Su estructura de rayos X puede verse en la Figura 3.7 y las distancias y ángulos de enlace comparadas con carbenos relacionados en el Cuadro 3.3. El compuesto **34**<sup>40</sup> es similar a **10**, con *terc*-butilos en lugar de fenilos; el iminocarbeno **11** permite analizar el efecto del grupo etoxi, y **35**<sup>41</sup> el del

<sup>&</sup>lt;sup>39)</sup> Los datos cristalográficos de **11** pueden verse en: P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, J. Org. Chem. **2003**, 68, 4674-4683.

<sup>&</sup>lt;sup>40)</sup> Ver la ref. 7 de la página 57.

<sup>&</sup>lt;sup>41)</sup> C. Kruger, R. Goddard, K. H. Claus, Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. **1983**, 38, 1431-1440.



Figura 3.4: Estructura de rayos X del iminocarbeno 12

Cuadro	3.2:	Comparación	de	distancias	(Å) y	ángulos	(°)	de	enlace	de	12	y
11												

	(CO	)₅Cr≕ Ph Ph	(CO)₅Cr≕ Ph Me			
	Cr-C <sub>carb</sub>	C <sub>carb</sub> -N	N-C <sub>im</sub>	Cr-C <sub>carb</sub> -N	$C_{carb} - N - C_{im}$	
12 11	2.111(2) 2.113(4)	1.268(3) 1.259(4)	1.283(3) 1.282(5)	118.99(16) 122.4 (3)	157.9(2) 167.5(4)	

Los valores entre paréntesis indican el error de la última cifra decimal en los casos en que el dato está disponible.



Figura 3.5: Formas resonantes del iminocarbeno 12



Figura 3.6: Formas resonantes del iminocarbeno 10

grupo imino. Si se observan las distancias Cr-C(carbénico) la relación es: 35 < 10 < 34 < 11. Es decir, las distancias en los etoxi-iminocarbenos 10 y 34 son intermedias entre la del alcoxi y la del iminocarbeno. Es coherente con la participación de la tercera forma resonante. En cuanto a las distancias C–N, 10 presenta una distancia mayor C(carbénico)-N que N-C(imínico) y que la correspondiente C(carbénico)-N de 11. Nuevamente, está relacionado con la última forma resonante de la Figura 3.6, que también afecta al ángulo C–N–C. Éste es 141.2°, más cercano a la hibridación sp<sup>2</sup> y menor que el de 11. Si se comparan los etoxi-iminocarbenos 10 y 34, tanto las distancias como los ángulos indican una participación más importante de la segunda forma resonante (Figura 3.6) en el compuesto 34. Esa mayor contribución puede inducirse por los grupos *t*-Bu, más voluminosos, disminuyendo así el impedimento estérico.

Por último, se presenta la estructura del carbeno **33** en la Figura 3.8, acompañada del Cuadro 3.4. Salvando la parte del ligando fosfito en lugar de carbonilos, la única diferencia significativa con otros iminocarbenos parecidos, como **27**<sup>42</sup> ó **11**, es la distancia Cr-C(carbénico), ligeramente más corta en **33**. Puede explicarse por una menor retrodonación del metal a los P del ligando fosfito, con lo cual el Cr dispone de mayor densidad electrónica para retrodonar al ligando carbeno, fortaleciendo este enlace y haciéndolo más corto. No obstante, la diferencia es muy pequeña ya que los ligandos fosfito del tipo presente en **33** presentan características electrónicas intermedias entre los fosfitos normales y el CO  $\pi$ -ácido, con propiedades coordinantes similares al CO.<sup>43</sup> La comparación entre los complejos **33** y **32**<sup>44</sup> pone de manifiesto la escasa influen-

<sup>&</sup>lt;sup>42)</sup> Ver la ref. 33 de la página 68.

<sup>&</sup>lt;sup>43)</sup> Ver la ref. 35 de la página 69.

<sup>&</sup>lt;sup>44)</sup> Ver la ref. 25 de la página 67.



Figura 3.7: Estructura de rayos X del iminocarbeno 10

Cuadro 3	.3: Con	nparación	de	distancias	(Å)	у	ángulos	(°)	de	enlace	de	los
carbenos <b>1</b>	LO, 34, 3	<b>11</b> y <b>35</b>										

(CO)5C		(CO)₅Cr=⟨ OE	d <sup>t</sup> Bu tBu (C Et	CO)₅Cr= Me Me	(CO)₅Cr≕ OEt
10	(X=O)	<b>34</b> (X=0	) 1	1 (X=C)	35 (X=O)
	Cr-C <sub>carb</sub>	C <sub>carb</sub> -N	N-C <sub>im</sub>	C <sub>carb</sub> -X	O-CH <sub>2</sub>
10	2.073(4)	1.314(6)	1.296(6	) 1.330(5)	1.460(5)
34	2.099	1.271	1.264	1.350	1.457
11	2.113(4)	1.259(4)	1.282(5	) 1.518(5)	
35	2.053	—		1.312	1.460
	Cr-C <sub>carb</sub> -	N C <sub>carb</sub> -1	N-C <sub>im</sub>	Cr-C <sub>carb</sub> -O	C <sub>carb</sub> -O-C
10	123.0(3)	141.	2(4)	120.9(3)	119.2(3)
34	125.06	171	.72	118.05	118.93
11	122.4(3)	167.	5(4)	—	—
35		_	_	132.01	124.14

cia que tiene en el fragmento  $(P^P)Cr(CO)_3$  la sustitución del metoxi por el imino. Al igual que en el metoxicarbeno, en la Figura 3.8 se ve que la estructura corresponde al isómero *mer*.

**Cuadro 3.4:** Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los carbenos **33**, **32**, **11** y **27** 

P-C OC	CO Ph ÈPN Cr ← Ph Me CO		0Me OC− e Ph₃P <sup>€</sup>	CO Ph CO N Cr Cr Me CO	(CO)₅Cr= Me Me
33	<b>B</b> (X=N)	<b>32</b> (X=	0)	27 (X=N)	11 (X=N)
	Cr–C <sub>carb</sub>	C <sub>carb</sub> -X	X-C <sub>im</sub>	Cr-C <sub>carb</sub> -X	C <sub>carb</sub> -X-C <sub>im</sub>
33	2.086(5)	1.272(6)	1.286(6)	123.5(4)	164.2(5)
32	1.968	1.357	1.145	120.71	127.89
27	2.111	1.264	1.279	124.77	161.76
11	2.113(4)	1.259(4)	1.282(5)	122.4(3)	167.5(4)



Figura 3.8: Estructura de rayos X del iminocarbeno 33

Se selecciona el complejo **11** para comparar la estructura de rayos X con la estructura optimizada de cálculos teóricos con métodos de la *teoría del funcional de densidad* (DFT).<sup>45</sup>

Para realizar cálculos con estructuras que contienen metales de transición es necesario un método que permita trabajar con sistemas grandes y, además, que incluya la correlación electrónica y efectos relativistas. Por eso los cálculos de esta memoria se basan en DFT y emplean potenciales del núcleo efectivo (*effective core potentials*, ECP) para el cálculo del metal, ya que tienen en cuenta la correlación electrónica y los efectos relativistas, respectivamente, en un tiempo de cálculo relativamente rápido.

Un funcional es una función cuyo argumento es otra función. En los cálculos de mecánica cuántica estándar, la energía se obtiene resolviendo la ecuación de Schrödinger para funciones de onda, de modo que la energía es un funcional de las funciones de onda. En DFT, en lugar de la función de onda se usa la densidad electrónica y la energía es un funcional de la densidad. Desde el punto de vista computacional, la función de densidad es más fácil de manipular que la función de onda, sin embargo, no se conoce de manera exacta la forma de las ecuaciones y hay que aproximarlas.

La teoría de *Kohn-Sham* aproxima la energía cinética simplificando el problema de la densidad a un sistema de ecuaciones monoelectrónicas e incorpora el concepto de orbital de métodos de función de ondas, aunque estos orbitales y sus autoenergías no tienen significado físico directo. Sin embargo, no considera las energías de intercambio (debidas a las repulsiones por el principio de exclusión de Pauli) ni las correlaciones electrónicas (por las repulsiones culómbicas). Para incluir esos efectos hay varias aproximaciones, entre ellas la aproximación de la densidad no-local (*nonlocal density approximation*, NLDA), que es la que se emplea aquí.<sup>46,47</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>45)</sup> Los cálculos para esta tesis han sido realizados por el Prof. Miguel Ángel Rodríguez Barranco y en esta memoria se recoge el análisis de los resultados.

 <sup>&</sup>lt;sup>46)</sup> W. Koch, M. C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory. 2.<sup>a</sup> ed. Wiley-VCH: Weihnheim, 2001.

 <sup>&</sup>lt;sup>47)</sup> Theoretical and Computational Chemistry 16: Computational Photochemistry. Ed. por M. Olivucci. Elsevier: Amsterdam, 2005.
	Cr–C <sub>carb</sub>	C <sub>carb</sub> -N	N-C <sub>im</sub>	$C_{carb} - CH_3$	Cr–CO <sub>trans</sub>
rayos X	2.113(4)	1.259(4)	1.282(5)	1.518(5)	1.868(4)
cálculos	2.131	1.269	1.288	1.526	1.868
	Cr-C <sub>carb</sub> -	-N C <sub>carb</sub> -	N-C <sub>im</sub> C	r-C <sub>carb</sub> -CH <sub>3</sub>	
rayos X	122.4(3)	167.5(	(4) 12	23.3(3)	
cálculos	122.6	173.7	12	22.6	

**Cuadro 3.5:** Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace calculados con la estructura de rayos X del iminocarbeno **11** 

Además de lo comentado al principio, otro criterio para elegir el método de cálculo ha sido que en el caso de complejos carbeno de Fischer del grupo 6, los métodos DFT han mostrado buena concordancia con resultados experimentales.<sup>48</sup> Concretamente, los cálculos se realizan con el programa Gaussian 98 y se emplea el método BP86, que es mezcla del funcional de intercambio Becke88 y el funcional de correlación Perdew86. Respecto al conjunto de base, se usa el 6-31G<sup>\*</sup> con 6 orbitales d para el C, H, O y N y el ECP de Hay-Wadt desdoblados a [341/2111/41] para el cromo. Esta combinación se denomina BP86/II.<sup>49</sup>

En el Cuadro 3.5 puede observarse cómo el modelo teórico reproduce bien las distancias y ángulos de enlace experimentales.

 <sup>&</sup>lt;sup>48)</sup> Ver por ej.: (a)T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651-667. (b)M. Torrent, M. Duran, M. Solà, *Organometallics* **1998**, *17*, 1492-1501. M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Ofele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865-5880.

<sup>&</sup>lt;sup>49)</sup> Para detalles de referencias consultar el apéndice E.

## 3.2 Irradiación de iminocarbenos de Fischer

## 3.2.1 Inducción de quiralidad en irradiaciones con dobles enlaces C=C

La formación de 1-pirrolinas a partir de la irradiación de iminocarbenos de Fischer con alquenos<sup>50</sup> es una reacción bastante general que transcurre con control de la regioquímica, como se ha visto en los antecedentes bibliográficos. Además, se ha observado cierta diastereoselectividad con determinados sustituyentes (Esquema 2.38 en página 54).<sup>51</sup> Sin embargo, no se han realizado estudios con compuestos quirales, a diferencia de lo que sucede con los estudios de alcoxi y aminocarbenos. Con el fin de conseguir también enantioselectividad se plantea la introducción de un auxiliar quiral en alguno de los reactivos.

En lo referente al tipo de alqueno, acrilatos y vinil cetonas han mostrado los mejores rendimientos. En estas condiciones, se genera un nuevo estereocentro en la posición 4 del ciclo de la 1-pirrolina, aunque si no se usa ningún reactivo quiral, se obtiene la mezcla racémica (Esquema 3.18).



Esquema 3.18

Existen varias posibilidades para introducir un auxiliar quiral (R\*):

- 1. En el compuesto insaturado que se irradia con el carbeno, por ejemplo un acrilato o una vinil cetona (Figura 3.9)
- 2. En el carbeno, bien en los ligandos o en el sustituyente del carbono carbénico o del imínico (Figura 3.10 y página 63 de 3.1.2)

<sup>&</sup>lt;sup>50)</sup> Empleando una lámpara de mercurio de media presión de 125 W las condiciones óptimas son: hexano como disolvente, filtro Pyrex, 0.25 mmol de carbeno en 50 ml de disolvente y 2.5 mmol de alqueno.

<sup>&</sup>lt;sup>51)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, Organometallics **2002**, *21*, 4076-4083.



Figura 3.9: Alquenos con sustituyentes quirales



Figura 3.10: Iminocarbenos con sustituyentes quirales

Dentro de la primera aproximación se empieza el estudio con el empleo de un acrilato, ya que la hidrólisis de los productos de irradiación conduciría a la formación de aminoácidos.<sup>52</sup> Además, permite una síntesis sencilla del auxiliar quiral y facilidad para eliminarlo después de la irradiación. De este modo se tiene libertad para elegir el carbeno.

En primer lugar, se prepara el acrilato de (+)-mentilo como reactivo quiral usando el (+)-mentol como compuesto de partida. Los primeros intentos se llevaron a cabo por medio de transesterificación. Tanto usando una base fuerte (<sup>n</sup>BuLi) para activar el alcohol como con un ácido de Lewis (AlCl<sub>3</sub>) la reacción conduce a bajos rendimientos del éster. Se consigue mucho mejor rendimiento por medio de una reacción de adicióneliminación usando el mentol y cloruro de acriloílo (Esquema 3.19).



Esquema 3.19

 <sup>&</sup>lt;sup>52)</sup> Un ejemplo de hidrólisis de éster sin afectar al grupo imino del ciclo puede consultarse en: P. M. Wehn, J. Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124*, 12950-12951.



Esquema 3.20

Como carbeno, se elige el compuesto **11**, ya que da buenos resultados en la reacción de cicloadición con alquenos, se prepara con buenos rendimientos y puede ser almacenado durante un tiempo considerable en atmósfera inerte y a baja temperatura. Su síntesis se realiza mediante el método I descrito en el apartado 3.1.2 en la página 58.

La irradiación del acrilato de (+)-mentilo con el iminocarbeno **11** da lugar a la formación de los dos diastereómeros que se muestran en el Esquema 3.20. El rendimiento global usando una lámpara de 400 W es algo menor del 15 %, pero no se puede determinar con exactitud porque se obtiene con impurezas, a pesar de realizar varias columnas. Se obtiene uno de los diastereómeros en mayor proporción (2.3:1, por integración de CG-EM, ed= 40 %).

En la Figura 3.11 se representa la región significativa del espectro de <sup>1</sup>H-RMN de la mezcla de los dos diastereómeros.

El tiempo de irradiación con una lámpara de 125 W aumenta considerablemente respecto a la irradiación con acrilato de etilo, pasando de 2 a 6 horas. Empleando la lámpara de 400 W se consigue disminuir este tiempo a 3 horas, aún así superior al tiempo de irradiación del acrilato de etilo con la lámpara de 125 W. La explicación de que la reacción con el acrilato de (+)-mentilo requiera tiempos mucho más largos y transcurra con un rendimiento mucho menor (15% frente al 54% del acrilato de etilo) puede deberse al volumen del sustituyente del acrilato, que dificulte su coordinación. Si se comparan los resultados de la irradiación del iminocarbeno **11** con acrilato de etilo, de *terc*-butilo<sup>51</sup> y de (+)-mentilo, (54, 35 y 15%, respectivamente) se observa una disminución del rendimiento a medida que aumenta el volumen de sustituyente.



Figura 3.11: <sup>1</sup>H-RMN de la mezcla de los diastereómeros 38



La primera modificación consiste en la irradiación de **11** en presencia de acrilato de (–)-8-fenilmentilo, **39**, en lugar de (+)-mentilo. El acrilato **39** se sintetiza de manera análoga a **37**. Con este cambio se esperaba un aumento de la diastereoselectividad en las 1-pirrolinas finales. Sin embargo, la reacción no evoluciona a la correspondiente 1-pirrolina (Esquema 3.21). Se puede atribuir a factores estéricos, ya que el sustituyente del acrilato es aún más voluminoso que en **37**.

A continuación se ensaya la reacción con otro acrilato quiral, la (*R*)- $\alpha$ -acriloiloxi- $\beta$ ,  $\beta$ -dimetil- $\gamma$ -butirolactona **40** de la Figura 3.12. En este



Figura 3.12: Acrilato (+)-40

(CO)₅Cr <del>≍</del>	$R$ $Ph$ $O$ $O$ $Ph$ $Ph$ $Ph$ $O$ $OR^*$	hv Pyrex, 1 hexar	25 W NO *RC	Ph Ph s +	R *RO N Ph Ph Ph Ph Ph
Acrilato	Pot. Lámpara (W)	t (h)	Rto (%)	e.d.(%) <sup>a</sup>	1-pirrolina
(+)-37	400	3	<15 <sup>b</sup>	40	38
(–)-39	125	4		—	
(+)-40	125	2.5	<15 <sup>b</sup>	20	41

Cuadro 3.6: Irradiación de iminocarbeno 11 con acrilatos quirales

<sup>a</sup> Por integración de picos en CG-EM. <sup>b</sup> Tras cromatografía de columna se obtiene con mezcla de subproductos del acrilato.

caso sí que se obtienen las 1-pirrolinas, pero sólo con un exceso diastereomérico del 20 % (1.5:1, por integración de picos en CG-EM del bruto) y un rendimiento menor del 15 %.<sup>53</sup>

Los resultados de las irradiaciones con acrilatos quirales se resumen en el Cuadro 3.6. En estos ejemplos se observa una caída de rendimiento con respecto a irradiaciones anteriores, por ejemplo con acrilato de etilo, quizá debido al mayor impedimento estérico. Por otra parte, no se mejora la diastereoselectividad, así que se decide continuar con la opción 2 planteada en la página 80.

La segunda opción consiste en incorporar el auxiliar quiral en el carbeno. En el apartado anterior, 3.1.2 en la página 63, se encuentra la

<sup>&</sup>lt;sup>53)</sup> Después de columna cromatográfica se separa del exceso de acrilato, pero quedan restos de subproductos procedentes de éste.



discusión de síntesis de los carbenos. Las pruebas fotoquímicas se realizan con el complejo (+)-**33**. Su irradiación con metil vinil cetona da lugar a la 1-pirrolina **42** con un 50% de rendimiento (Esquema 3.22), comparable a los rendimientos obtenidos con el iminocarbeno de W **13** y su análogo de Mo, 50 y 54%, respectivamente.<sup>51</sup>

Se pueden emplear técnicas de resonancia magnética nuclear para determinar el exceso enantiomérico.<sup>54</sup> Un método es el uso de reactivos de desplazamiento quirales. Se usan compuestos de lantánidos, por ejemplo tris-3-[(heptafluoropropilhidroximetilen)-(+)-canforato] de europio(III) ( $Eu(hfc)_3$ )<sup>55</sup> y tris-[3-(trifluorometilhidroximetilen)-(+)-canforato] de europio(III) ( $Eu(tfc)_3$ ),<sup>56</sup> representados en la Figura 3.13.



Figura 3.13: Reactivos de desplazamiento quirales

Mediante el empleo de  $Eu(hfc)_3$  y  $Eu(tfc)_3$  no puede cuantificarse la relación de enantiómeros de **42** porque las señales de <sup>1</sup>H-RMN no llegan a separarse por completo. En el Cuadro 3.7 y la Figura 3.14 se recogen algunos ejemplos de los ensayos realizados con  $Eu(hfc)_3$ .

<sup>&</sup>lt;sup>54)</sup> Para una revisión ver, por ej. D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441-1457.

<sup>&</sup>lt;sup>55)</sup> R. R. Fraser, M. A. Petit, J. K. Saunders, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 1450 -1451.

<sup>&</sup>lt;sup>56)</sup> H. L. Goering, J. N. Eikenberry, G. S. Koermer, J. Am. Chem. Soc. **1971**, 93, 5913-5914.

Entrada	mg Eu(hfc) <sub>3</sub>	Relación molar
		Eu(hfc) <sub>3</sub> / <b>42</b>
1	0.0	0
2	1.0	0.05
3	2.0	0.09
4	3.1	0.14
5	4.2	0.19
6	5.3	0.25
7	6.5	0.30
8	8.8	0.41
9	11.4	0.52
10	14.3	0.66
11	17.3	0.80
12	20.5	0.95
13	23.9	1.11
14	25.3	1.18
15	27.0	1.25
16	29.0	1.35
17	31.5	1.46
18	34.2	1.59
19	37.3	1.73

**Cuadro 3.7:** Muestras de **42** y  $Eu(hfc)_3$  en  $CDCl_3$  para <sup>1</sup>H-RMN

Observando las señales de los metilos, cualitativamente parece que hay una señal algo más intensa, pero, aunque no se pueden integrar por separado, parece que la diferencia es tan pequeña que estaría cerca de la mezcla racémica.



**Figura 3.14:** Espectros de <sup>1</sup>H-RMN de **42** 0.03M en  $CDCl_3$  con  $Eu(hfc)_3$ 

Para interpretar estos resultados, hay que recordar que el mecanismo propuesto<sup>57</sup> consta de dos etapas fotoquímicas: una ciclopropanación iniciada por la disociación fotoquímica de un CO del iminocarbeno, y una transposición inducida por la luz de la *N*-ciclopropilimina formada (Esquema 3.23 y página 53 del apartado 2.4.2).



Esquema 3.23

Durante el mismo periodo de tiempo, se estaba llevando a cabo en nuestro grupo el estudio del mecanismo del segundo paso, la transposición *N*-ciclopropilimina-1-pirrolina.<sup>58</sup> Como se representa en el Esquema 3.24,<sup>59</sup> cuando se parte de *trans*-44 se forman tres productos: dos pirrolinas diastereoméricas (*trans-* y *cis*-45) y la ciclopropilimina *cis*-44 por isomerización de anillo. Esta última, a su vez, también se transpone a las dos pirrolinas. No obstante, se observa preferencia por *trans*-45 cuando se parte de *trans*-44 y preferencia por *cis*-45 cuando se parte de *cis*-44. Cuando se completa la reacción la relación de isómeros para este ejemplo es 5:1, en favor del isómero de partida. La sustitución en el car-

<sup>&</sup>lt;sup>57)</sup> Ver la ref. 51 de la página 80.

<sup>&</sup>lt;sup>58)</sup> D. Sampedro, A. Soldevilla, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, M. Olivucci, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 441-448.

<sup>&</sup>lt;sup>59)</sup> Se emplea la notación de Woodward-Hoffmann según la cual *s* y *a* (suprafacial, antarafacial), y *r* e *i* (retención, inversión) se refieren a la estereoquímica del resultado de transposiciones sigmatrópicas. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781-853.



bono imínico afecta de forma importante a esta distribución (*cis-trans*). Cuando los requerimientos estéricos en el carbono imínico aumentan, la isomerización cis a trans es más efectiva, mientras que la trans a cis es más difícil. Por otra parte, la sustitución en C<sub>2</sub> afecta principalmente a la regioquímica de la reacción, favoreciendo la ruptura del ciclopropano por el enlace C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, y también parece influir en la proporción entre isomerización de anillo y transposición.

En el estudio del mecanismo de la transposición *N*-ciclopropilimina-1-pirrolina se irradian los enantiómeros puros de la Figura 3.15 y se observa que la racemización es más rápida que la transposición, incluso a tiempos de reacción cortos.



A la vista de estos resultados, se pueden explicar las estereoselectividades obtenidas en los ensayos de iminocarbenos con compuestos quirales. La reacción del iminocarbeno (+)-mer-**33** con metil vinil cetona (**43**) podría formar una ciclopropilimina ópticamente activa, *cis*- o *trans*-



**47**.<sup>60</sup> Sin embargo, aunque la primera etapa fuera enantioselectiva, el intermedio es similar a los de la Figura 3.15 y da lugar a la racemización (Esquema 3.25).

En el caso de la reacción del complejo **11** con acrilatos quirales la situación es algo distinta (Esquema 3.26, ej. con acrilato de (+)-mentilo). Tras la ciclopropanación, que nuevamente podría dar lugar a los dos isómeros cis y trans,<sup>60</sup> el auxiliar quiral sigue presente en la molécula y puede inducir estereoselectividad. Puede que los procesos de racemización e isomerización sean más lentos debido a los factores estéricos. No obstante, el exceso diastereomérico no es muy alto porque siguen presentes todos los procesos del Esquema 3.24, más o menos favorecidos. Por otro lado, los resultados con acrilato de (+)-mentilo son comparables a los ejemplos del grupo de Barluenga de ciclopropanación con el carbeno **32** enantiopuro, con el que se consigue una inducción asimétrica de 2:1.

Se concluye que la fototransposición es la etapa limitante de la estereoselectividad del proceso global de la reacción de iminocarbenos de Fischer con alquenos para formar 1-pirrolinas. Cuando el auxiliar quiral se conserva en las ciclopropiliminas intermedias, se puede conseguir cierta diastereoselectividad en las 1-pirrolinas, condicionada por la competencia con los procesos de racemización e isomerización.

<sup>&</sup>lt;sup>60)</sup> Habitualmente las cicloadiciones de carbenos de Fischer y alquenos transcurren de forma estereoselectiva para dar el isómero con los grupos más voluminosos en posiciones relativas trans. Ver por ej. J. Barluenga, M.Tomás, J. A. López-Pelegrín, E. Rubio, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 665-666.



Esquema 3.26

## 3.2.2 Influencia de los sustituyentes en irradiaciones con alquenos y alquinos

#### Grupo imino vs grupo alcoxi en el carbono carbénico

En el Capítulo 2 se ha visto cómo la irradiación de alcoxi o aminocarbenos de cromo en presencia de alquenos da lugar a ciclobutanonas, con inserción de CO (Esquema 3.27). Además, los *Z*-dienil alcoxicarbenos sufren una variante fotoquímica de la benzanulación de Dötz, que también inserta CO (Esquema 2.24, página 43).<sup>61</sup> La reactividad varía cuando se trata de iminocarbenos que, de forma general, con alquenos (Esquema 3.27) y alquinos dan fotociclaciones sin inserción de CO.



Esquema 3.27

Para comparar de forma directa la reactividad de iminocarbenos frente a alcoxicarbenos, se prepara el carbeno **10** con los dos tipos de sustituyentes en el carbono carbénico (Figura 3.16), siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía.<sup>62</sup> Se estudia su comportamiento fotoquímico en presencia de alquenos y alquinos.<sup>63</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>61)</sup> Comparación indirecta con la reacción de alcoxicarbenos y alquinos.

<sup>&</sup>lt;sup>62)</sup> Ver página 58 del apartado 3.1, y la ref. 7.

<sup>&</sup>lt;sup>63)</sup> P. J. Campos, M. Caro, S. López-Sola, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, J. Organomet. Chem. 2006, 691, 1075-1080.



Figura 3.16: Etoxi-iminocarbeno 10

(CO) <sub>5</sub> Cr	$\overset{N=}{\underset{OEt}{\overset{Ph}{\overset{+}{\overset{+}}}}}$	<sup></sup>	hexano, Ar	EtO Ph Ph R
Entra	da R	t (h)	Rendimiento	1-pirrolina
1	COMe	2	60	49
2	CO <sub>2</sub> Et	1.5	53	50
3	Ph	4.5	_a	—
4	Bu	8	_ <sup>a</sup>	—

Cuadro 3.8: Irradiación de iminocarbeno 10 en presencia de alquenos

<sup>a</sup> Se forman benzofenona y producto de oxidación del carbeno.

La reacción de **10** con metil vinil cetona o acrilato de etilo (Cuadro 3.8) genera 1-pirrolinas, resultado de ciclopentanulación sin inserción de CO. Se observa la misma tendencia que con otros iminocarbenos:<sup>64</sup> la reacción sólo va bien si el alqueno tiene sustituyentes atractores.

El compuesto **10** con alquinos también conduce vía fotoquímica a los correspondientes derivados de cinco miembros, sin incorporación de CO (Cuadro 3.9). La irradiación con acetilendicarboxilato de dimetilo  $(DMAD)^{65}$  permite preparar el 2*H*-pirrol **51** con un rendimiento muy bueno, 93 %, mientras que con 3-hexino se obtiene un rendimiento moderado.

De manera análoga, también se estudia en nuestro grupo<sup>66</sup> el efecto del grupo imino frente a amino en el carbono carbénico. Como en las

<sup>&</sup>lt;sup>64)</sup> Ver la ref. 51 de la página 80.

<sup>&</sup>lt;sup>65)</sup> Abreviatura del inglés *dimethyl acetylenedicarboxylate*.

<sup>&</sup>lt;sup>66)</sup> Ver la ref. 33 de la página 68.

$(CO)_5Cr \stackrel{N}{=}_0$	$\stackrel{Ph}{=}_{Ph} + R^{-}_{Et}$	—— R	hv, 125W, Pyrex hexano, Ar	Eto N Ph Ph R R
Entrada	R	t (h)	Rendimiento	2H-pirrol
1	CO <sub>2</sub> Me	2	93	51
2	Ēt	2.5	53	52
3	Ph	3	_a	53

Cuadro 3.9: Irradiación de iminocarbeno 10 en presencia de alquinos

<sup>a</sup> Detectado por CG/EM. Productos mayoritarios: benzofenona y producto de oxidación del carbeno.

irradiaciones del etoxi-iminocarbeno **10**, se obtienen ciclos de cinco sin inserción de CO.<sup>63</sup>

Estos resultados tienen enorme importancia desde el punto de vista mecanístico. Es evidente que los iminocarbenos se comportan fotoquímicamente de forma muy distinta a los alcoxi y aminocarbenos: no insertan CO. Cuando están presentes los dos tipos de sustituyentes, es el grupo imino el que orienta la reactividad. Esto sugiere que el grupo imino inhibe la formación del complejo metal-cetena propuesto como intermedio en las reacciones con inserción, con lo que al irradiar se debe de producir la pérdida de CO (Esquema 3.28).

Como se ha comentado en la revisión bibliográfica<sup>67</sup> se han descrito reacciones térmicas de fenil aminocarbenos con alquinos que transcurren sin inserción de CO. Según la propuesta de Wulff, al tener el grupo amino mayor capacidad dadora que el alcoxi, se estabiliza el intermedio de inserción del alquino (Figura 3.17, 1) y aumenta la densidad electrónica en el Cr. Esto permite mayor retrodonación a los ligandos carbonilo, fortaleciendo así los enlaces Cr–CO y dificultando la inserción. Se podría plantear una explicación similar para las reacciones de iminocarbenos con alquinos, ya que tras la pérdida de CO e inserción del alquino se forma el intermedio **3** de la Figura 3.17. Con el mismo razonamiento de Wulff, en dicho intermedio la inserción sería más difícil. Sin embargo, si se hace la comparación con las reacciones fotoquímicas, para llegar

<sup>67)</sup> Ver página 33.



Figura 3.17: Intermedios en reacciones con alquinos

al intermedio **3** se ha tenido que producir la pérdida de CO en lugar de su inserción antes que la coordinación del alquino. Además, no se explica la diferencia de reactividad fotoquímica en presencia de alquenos. Por tanto, este argumento no justifica la ausencia de inserción de CO y descoordinación total del mismo.

Una opción es que lo que realmente influya sea la mayor contribución de la segunda forma resonante (B) del Esquema 3.29. Cuando tiene una participación importante, como es el caso de los iminocarbenos,<sup>68</sup> puede que la inserción esté desfavorecida. Además, si se produjera, se formaría el intermedio *a* del Esquema 3.29 que puede revertir fácilmente al complejo carbeno. Esta reversibilidad, también posible en alcoxi carbenos, estaría mucho más favorecida en iminocarbenos debido a la mayor capacidad dadora del nitrógeno.

<sup>&</sup>lt;sup>68)</sup> Ver el apartado de rayos X, página 71.



Esquema 3.29: Formación desfavorecida de intermedio ceténico

Un problema a la hora de buscar una explicación es que realmente no se conoce el mecanismo de inserción de CO en los casos en que se produce. Asumiendo que ese es el primer paso de la reacción, se pueden dar dos tipos de mecanismos: migración de CO o migración del ligando carbeno al CO (Figura 3.18).<sup>69</sup> Incluso hay ejemplos de compuestos que presentan uno u otro mecanismo dependiendo de las condiciones de reacción.<sup>70,71</sup>



Figura 3.18: Mecanismos de inserción de CO

<sup>&</sup>lt;sup>69)</sup> F. P. Pruchnik, Organometallic Chemistry of Transition Elements. Ed. por J. P. Fackler Jr. Plenum Press: New York, 1990, página 58.

<sup>&</sup>lt;sup>70)</sup> T. C. Flood, K. D. Campbell, H. H. Downs, S. Nakanishi, *Organometallics* **1983**, *2*, 1590-1595.

<sup>&</sup>lt;sup>71)</sup> T. C. Flood, K. D. Campbell, J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 2853-2860.

### Mecanismo tipo migración de ligando

En casos de inserción por medio de un mecanismo de migración de alquilo al CO, se ha descrito que el aumento de la electrofilia del metal y la disminución de la retrodonación al carbonilo favorecen el proceso de inserción. Se atribuye a una mayor densidad de carga positiva en el carbono del CO, con lo que se facilita el ataque nucleófilo del otro grupo al carbono electrónicamente deficiente.<sup>72</sup> En el caso de los iminocarbenos, comparados con los alcoxicarbenos, la forma resonante B del Esquema 3.29 aumenta la densidad de carga negativa en el metal (en lugar de positiva).<sup>73</sup> Ese aumento permite mayor retrodonación a los ligandos carbonilo, haciendo menor la carga parcial positiva del carbono carbonílico. Por tanto, el CO sería menos reactivo frente al proceso inserción. Sin embargo, para que el ataque se produjese por parte del ligando al CO, el carbono carbénico tendría que tener cierto carácter nucleófilo y no es así (Figura 3.19).

<sup>&</sup>lt;sup>72)</sup> R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*. 2.<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons: New York, 1994, página 163.

<sup>&</sup>lt;sup>73)</sup> Experimentalmente, de la estructura de rayos X, la distancia Cr-C<sub>carb</sub> es de 2.113 Åen el iminocarbeno 11 y de 2.053 Åen el alcoxicarbeno 4, lo que implica una mayor densidad de carga negativa en el Cr.



Figura 3.19: Mecanismo tipo migración de ligando

#### Mecanismo tipo migración de CO

Si la formación del intermedio ceténico se produce por migración de CO, que parece más razonable, estará favorecida por una mayor densidad de carga positiva en el carbono carbénico (Figura 3.20). Según los cálculos teóricos (DFT) comparando alcoxicarbeno **4** e iminocarbeno **11**, esa densidad de carga es mayor en el alcoxicarbeno, lo que favorecería el ataque de CO en el alcoxicarbeno.

Por otra parte, se han realizado cálculos de **4** y **11** intentando buscar los intermedios ceténicos, asumiendo que el paso fotoquímico es la inserción o el salto del CO y que el resto del mecanismo transcurre en estado



Figura 3.20: Mecanismo tipo migración de CO

	Alcoxicarbeno 4	Iminocarbeno 11
$\delta^-$ en Cr	-0.24	-0.26
$\delta^+$ en C <sub>carb</sub>	+0.25	+0.16
d Cr-C <sub>carb</sub> (Å)	2.010	2.131

Cuadro 3.10: Cálculos teóricos

fundamental. Para el alcoxicarbeno sí se ha encontrado un mínimo,<sup>74</sup> mientras que no ha sido posible para el caso del iminocarbeno.

En un trabajo de Hegedus y *col*. de reactividad fotoquímica de alcoxicarbenos con alquenos aparece un ejemplo en el que se obtiene mezcla de ciclopropano y ciclobutanona (Esquema 3.30). En este caso, el carbeno presenta una señal de <sup>53</sup>Cr-RMN a  $\delta$ = 123 ppm, menor de lo habitual (170-300 ppm). Se atribuye a un mayor apatallamiento de metal por un solapamiento  $\pi$  eficiente del par de electrones solitario del oxígeno con el carbono carbénico sp<sup>2</sup>. Según proponen, el resultado es un aumento de la estabilidad del carbeno que puede hacer más difícil la inserción de CO.<sup>75</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>74)</sup> Este resultado concuerda con otros cálculos publicados: I. Fernández, M. A. Sierra, M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, F. P. Cossío, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5988-5996.

<sup>&</sup>lt;sup>75)</sup> Ver la ref. 18 de la página 63.



Esquema 3.30

#### Regioquímica en la formación de 2H-pirroles

La vía mecanística de la reacción fotoquímica de iminocarbenos de Fischer con alquenos parece ser clara, pues se ha encontrado que las *N*-ciclopropiliminas son intermedios de la reacción y su irradiación da lugar a las 1-pirrolinas correspondientes mediante la transposición *N*ciclopropilimina-1-pirrolina. Sin embargo, en la irradiación con alquinos no se han encontrado intermedios que puedan orientar hacia un mecanismo. Ante la posibilidad de varias alternativas, fundamentándose en los resultados experimentales se realizaron en nuestro grupo estudios mediante cálculos teóricos. Puesto que hasta entonces los productos principales obtenidos fueron los 2*H*-pirroles (Esquema 3.31), se llevaron a cabo los cálculos de los posibles caminos que pudieran conducir a la formación de éstos, con especial atención a la regioquímica de los productos finales.<sup>76</sup>



Esquema 3.31

Como conclusión se propuso el mecanismo explicado en el apartado de *Antecedentes bibliográficos* (Esquema 2.32, página 49). Cuando se

<sup>&</sup>lt;sup>76)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, J. Org. Chem. **2003**, 68, 4674-4683.

emplean alquinos terminales, de los dos posibles regioisómeros sólo se obtiene uno. Según este mecanismo, la regioselectividad viene marcada por la inserción del alquino al complejo carbeno, que a su vez depende de factores estéricos y electrónicos. De esta forma, si se disminuyera el impedimento estérico en esa etapa, por ejemplo con sustituyentes menos voluminosos en el ligando carbeno, sería posible también la obtención del otro regioisómero. Para ello, se plantea la irradiación del carbeno **17**, con un H en lugar de Ph en el carbono imínico (Figura 3.21).

$$(CO)_5Cr \xrightarrow{N=} H$$

Figura 3.21: Iminocarbeno 17

Como se ha comentado anteriormente, la propuesta mecanística para la formación de 2*H*-pirroles implica la formación de un intermedio de inserción parcial del alquino como etapa que controla la regioselectividad. Si en lugar de usar el carbeno **12** con dos fenilos en el carbono carbénico, que forma un único regioisómero, se emplea el carbeno **17**, con un fenilo y un hidrógeno, se disminuirá el impedimento estérico en la inserción con la aproximación del sustituyente voluminoso por el lado del ligando carbeno (Figura 3.22). De esta forma, sería previsible la formación de los dos regioisómeros.



Figura 3.22: Inserción del alquino al carbeno por la cara más impedida

Efectivamente, al llevar a cabo la reacción del carbeno **17** con etil etinil éter y fenilacetileno, en ambos casos se obtienen los dos regioisómeros (Esquema 3.32).



Esquema 3.32

La obtención de los pirroles 54 y 55 como mezcla de regioisómeros apoya la hipótesis sobre la etapa que controla la regioselectividad de esta reacción. Cuando el carbono imínico está sustituido por dos grupos fenilo, el requerimiento estérico de éstos y los factores electrónicos favorecen la inserción del alquino asimétrico con el sustituvente más voluminoso cerca del metal, como se ha explicado anteriormente en los Antecedentes bibliográficos (apartado 2.4.1, Figura 2.6 en la página 50). No obstante, si uno de los sustituyentes del carbono imínico es hidrógeno, las repulsiones en la inserción del alquino con el grupo voluminoso por el lado del ligando carbeno disminuyen y se forma cierta proporción del otro regioisómero. Cuando el alquino es etil etinil éter, no se pudo aislar ninguno de los dos regioisómeros y la proximidad de las señales de RMN hace difícil su asignación, incluso comparando con los datos de la bibliografía de compuestos similares.<sup>77,78</sup> Cabría esperar que se forme menos porcentaje del regioisómero **b** (Esquema 3.32) que en el caso de la irradiación con fenilacetileno, ya que los factores electrónicos que favorecen la coordinación que conduce al regioisómero a son más importantes con etil etinil éter que con fenilacetileno. En el caso de R= Ph, sí se pudo separar el regioisómero a y asignar perfectamente las señales de RMN. Se obtiene **55a** en mayor proporción que **55b**, en relación 1.8:1.

<sup>&</sup>lt;sup>77)</sup> H. Berner, G. Schulz, H. Reinshagen, *Monatsh. Chem.* **1978**, *109*, 137-145.

<sup>&</sup>lt;sup>78)</sup> V. Dragisich, W. D. Wulff, K. Hoogsteen, Organometallics **1990**, *9*, 2867-2870.

#### 2H-pirroles, indenos y azadendralenos

Como se ha explicado en el apartado de *Antecedentes bibliográficos*, un estudio más amplio de la irradiación de distintos iminocarbenos en presencia de alquinos no sólo produce 2*H*-pirroles. Dependiendo de los sustituyentes del carbeno y del alquino, se distinguen tres caminos de reacción (Esquema 3.33). Uno conduce a la formación de 2*H*-pirroles (A), otro a derivados de indeno (B) y, en casos puntuales, se forman 3vinil-2-azadienos (azadendralenos, C). Éstos también se obtienen a veces en pequeña proporción como subproductos.



Esquema 3.33

El primer paso de la propuesta mecanística consiste en la formación de un intermedio común por disociación fotoquímica de un ligando CO e inserción parcial del alquino (Esquema 3.34).



Esquema 3.34



Esquema 3.35

En la formación de los vinilazadienos, cabe esperar que el siguiente paso sea la abstracción de un protón  $\beta$ , de R<sup>1</sup>, seguida de una eliminación reductora (Esquema 3.34, ruta C). Por tanto, estos compuestos sólo podrían formarse si existen hidrógenos  $\beta$ . Así, cuando R<sup>1</sup> es arilo, esta vía queda descartada y podrían formarse 2*H*-pirroles (Esquema 3.34, ruta A) o indenos (Esquema 3.34, ruta B) dependiendo de los sustituyentes. De cualquier forma, para que la reacción avance por la ruta B es imprescindible que R<sup>1</sup> sea un arilo, ya que es éste el anillo que formará parte del esqueleto de indeno.

En el caso de  $R^1$  = alquilo y R= Ph, si se irradia con un alquino con sustituyentes alquílicos, no se obtiene el 2*H*-pirrol, sino el vinilazadieno (Esquema 3.35).

Para evitar la  $\beta$ -eliminación se utiliza el carbeno **12**, sin H<sub> $\beta$ </sub>. Una vez bloqueada, se espera obtener el 2*H*-pirrol, ya que anteriormente sólo se había observado la formación de derivados de indeno para iminocarbenos con un grupo metoxi en el carbono imínico. Además, cuando **12** se irradió con tolano, a pesar de ser también posible la formación del indeno, sólo se obtuvo el 2*H*-pirrol (Esquema 3.36).

Sin embargo, tras irradiar el carbeno **12** en presencia de 4-octino se obtienen tanto el 2*H*-pirrol **56** como el derivado de indeno **57** (ver el Esquema 3.37). El hecho de que no se obtenga el vinilazadieno avala el mecanismo de  $\beta$ -eliminación propuesto para su formación.

Modificando la sustitución en el carbono carbénico con un grupo sin  $H_{\beta}$  y distinto de arilo, se puede dirigir la reactividad a la formación de



Esquema 3.38

2*H*-pirroles, ya que las vías de formación de azadendralenos y derivados de indeno quedan bloqueadas. Es lo que sucede con el complejo **10**, aunque se emplee un alquino con sustituyentes alquílicos (Esquema 3.38).

Los resultados experimentales muestran variaciones en el tipo de reactividad al modificar los sustituyentes. Con el fin de intentar explicar



# **Figura 3.23:** Modelos para cálculos teóricos de los caminos de reacción del Esquema 3.34

las diferencias que éstos suponen en los productos formados, se continua en el grupo con el estudio del mecanismo mediante cálculos teóricos.<sup>79</sup> A partir de los intermedios de inserción de alquino, se calculan los distintos caminos de reacción. Los modelos empleados y las principales conclusiones pueden verse en la Figura 3.23.<sup>80</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>79)</sup> D. Sampedro, M. Caro, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, J. Org. Chem. **2005**, 70, 6705-6713.

<sup>&</sup>lt;sup>80)</sup> Esta memoria no incluye el estudio computacional. Sin embargo, se ha considerado relevante comentar los resultados por la relación directa que guardan ambos estudios. Los detalles de cálculo pueden consultarse en las referencias 76 y 79.

Los resultados teóricos concuerdan con los experimentales. Las diferencias energéticas entre los distintos caminos de reacción a partir del metalaciclo justifican la obtención de unos productos frente a otros. Pequeñas modificaciones en cualquier posición del metalaciclo puede alterar el equilibrio y dirigir la reactividad en un sentido u otro. Sin embargo, pueden establecerse unas pautas generales:

- La formación de azadendralenos requiere un sustituyente CHR<sub>2</sub> en el carbono carbénico. Con esta condición, es el camino preferente para alquinos alquílicos, y para alquinos en general cuando el complejo presenta OMe en el carbono imínico.
- Con CHR<sub>2</sub> en el carbono carbénico (sin grupo metoxi en carbono imínico) la ruta preferida con alquinos no alquílicos (ej. sustituyentes Ph, OEt) es la de 2*H*-pirroles.
- Cuando el sustituyente del carbono carbénico no tiene  $H_{\beta}$  y no es un anillo aromático se forman 2*H*-pirroles.
- Si hay un arilo en el carbono carbénico pueden formarse 2*H*-pirroles o indenos en función del alquino y de los sustituyentes en los carbonos carbénico e imínico.

El Esquema 3.39 recoge el resumen de la reactividad de iminocarbenos de Fischer en presencia de alquinos.



Esquema 3.39: Resumen de fotorreactividad con alquinos

#### Alquenil iminocarbeno

En algunas ocasiones, como se acaba de ver, la irradiación de alquinos con iminocarbenos de Fischer que presentan grupo arilo en el carbono carbénico transcurre con ampliación de ciclo a través del anillo aromático en lugar de a través del imino. Con la idea de estudiar la regioselectividad de C=C vs C=N en el carbono carbénico, se prepara el complejo de la Figura 3.24, cuya síntesis está descrita en la bibliografía (Esquema 3.10 en página 62).<sup>81</sup> Este compuesto tiene un doble enlace en el carbono carbénico que podría incorporarse al ciclo. En principio, el grupo imino condicionaría el primer paso de la reacción favoreciendo la salida de CO frente a su inserción, pero no se sabe cómo evolucionará después al tener un grupo alquenilo.



Figura 3.24: Alquenil iminocarbeno 20

En primer lugar se lleva a cabo la reacción de **20** con un alquino, en concreto el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD). Como se muestra en el Esquema 3.40, se obtienen 2-(dimetilamino)butenodioato de dimetilo (**58**); 1,2-dimetoxiestilbeno (**59**); benzoato de metilo (**60**) y 3-dimetilaminoacrilonitrilo (**19**). También se detectan productos de polimerización del alquino.

Estos resultados se pueden explicar a partir de la reacción de desinserción del nitrilo **19** que genera el alcoxicarbeno **5** (Esquema 3.41). Éste, por reacción de metátesis consigo mismo produce dimetoxiestilbeno (**59**) y por oxidación da lugar al benzoato de metilo (**60**). La formación del dicarboxilato **58** puede venir de la adición formal de dimetilamina al DMAD. La hidroaminación de alquinos puede realizarse catalizada por metales. Sin embargo, las aminas pueden dar adición nucleófila direc-

<sup>&</sup>lt;sup>81)</sup> Ver la ref. 15 de la página 62.



ta a triples enlaces si el sistem<br/>a $\pi$ está activado con grupos que retiren densidad electrónica, por ejempl<br/>o $\rm CO_2 Me.^{82}$ 

<sup>82)</sup> T.E. Müller, M. Beller, Chem. Rev. **1998**, 98, 675-704.



Esquema 3.42

A continuación se irradia el complejo **20** con metil vinil cetona, como ejemplo de olefina. Nuevamente, se obtienen productos derivados de la desinserción del nitrilo (Esquema 3.42).

Debido a la descomposición del alquenil iminocarbeno **20** en las condiciones de irradiación, este compuesto no permite estudiar el efecto del sustituyente alquenilo en el carbono carbénico, lo que condicionó que no se realizasen más ensayos con este carbeno.

## 3.2.3 Irradiación de iminocarbenos frente a otras sustancias insaturadas

La mayor parte de los estudios llevados a cabo en nuestro grupo acerca de la fotorreactividad de iminocarbenos de Fischer corresponden a su comportamiento en presencia de alquenos o de alquinos. Además, como se ha comentado en el capítulo de *Antecedentes bibliográficos* (Esquema 2.30 en página 48), hay algunos ejemplos de irradiación con cetonas y azobenceno.<sup>83</sup>

Con el fin de ampliar las posibilidades de reactividad, se llevan a cabo irradiaciones con otros derivados insaturados, como ciclopropanos, ciclopropenona y 1,1-dimetilaleno. Se emplean compuestos comerciales, excepto el 2-fenilciclopropanocarboxilato de etilo, que se obtiene por ciclopropanación de estireno<sup>84</sup> con diazoacetato de etilo preparado *in si* $tu^{85}$  y Cu(acac)<sub>2</sub> como catalizador<sup>86</sup> (Esquema 3.43).



Esquema 3.43

El Esquema 3.44 recoge dichas irradiaciones. En las pruebas con crisantemato de etilo, 2-fenilciclopropanocarboxilato de etilo y ciclopropanocarboxilato de etilo sólo se pueden identificar los ciclopropanos de partida y los productos de isomerización de anillo para los dos primeros ejemplos. En el caso del 1,1-dimetilaleno se produce polimerización de éste y en el de la ciclopropenona se forma tolano. Se comprueba por irradiación de ciclopropenona que ésta es foquímicamente inestable y descompone perdiendo CO y formando tolano.

<sup>&</sup>lt;sup>83)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 73-75.

<sup>&</sup>lt;sup>84)</sup> Adaptado de: C. Kaiser, J. Weinstock, M. P. Olmstead, Org. Synth. **1970**, 50, 94-96. (CV 6, p. 913-915).

<sup>&</sup>lt;sup>85)</sup> N. E. Searle, Org. Synth. 1963, 36, 25-27. (CV 4, p. 424-426).

<sup>&</sup>lt;sup>86)</sup> A. Soldevilla Armas. "La transposición *N*-ciclopropilimina-1-pirrolina". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2004.





Esquema 3.45

A continuación, se escogen los aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados como especies insaturadas. Por un lado, se sabe que el iminocarbeno **11** con acetona da lugar a pentanulación incorporando el oxígeno al ciclo. También se conoce que la reacción de diversos carbenos con metil vinil cetona, el ejemplo más sencillo de cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada, es regioselectiva hacia la formación de la 1-pirrolina, sin incluir el oxígeno en el ciclo (Esquema 3.45). Sin embargo, no se ha estudiado el caso de los aldehídos.

Como primer ejemplo se emplea el *trans*-cinamaldehído con el iminocarbeno **11**. Sin embargo, el cinamaldehído actúa de filtro y el efecto de la luz es la isomería *cis/trans* del alqueno (Esquema 3.46). Para evitar este problema, se busca un aldehído  $\alpha$ , $\beta$ -insaturado sin sustituyentes


Esquema 3.46

aromáticos, como es el 3-metil-2-butenal. Cuando se irradian 10 equivalentes de éste con el complejo **11** se obtiene mezcla de la 1-pirrolina **61**, la oxazolina **62** y, además, el producto **63** de metátesis del carbeno (Esquema 3.46). El producto mayoritario es la 1-pirrolina **61**, aunque todos se obtienen en bajo rendimiento. Es decir, se observa la misma regioselectividad de C=C *vs* C=O que se había observado con la metil vinil cetona. Puede que el bajo rendimiento se deba a que se emplea un vinil aldehído doblemente sustituido en  $\beta$ .<sup>87</sup>

Esta reacción tiene interés desde el punto de vista mecanístico por dos motivos:

• La formación de la 1-pirrolina **61** es el primer ejemplo de la fototransposición *N*-ciclopropilimina-1-pirrolina *con el C<sub>3</sub> doblemente sustituido*. Como se ha comentado anteriormente las 1-pirrolinas se forman por ciclopropanación del alqueno con el carbeno seguida de la fototransposición. El compuesto **61** se formará a partir del intermedio **64** del Esquema 3.47, en contraste con lo observado con otras *N*-ciclopropiliminas, como la *trans*-**65** del mismo esquema.<sup>87</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>87)</sup> A. Soldevilla, D. Sampedro, P. J. Campos, M. A. Rodríguez, J. Org. Chem. 2005, 70, 6976-6979..



 La formación de la oxazolina 62 supone el primer ejemplo de reacción *no regioespecífica* en la formación de ciclos de 5 a partir de la irradiación de iminocarbenos de Fischer con dobles enlaces. Hasta ahora, con cetonas y ésteres α, β-insaturados, se había observado regioespecificidad de C=C frente a C=O, como en la irradiación con metil vinil cetona del Esquema 3.45.

La etapa en la que influye la regioselectividad de C=C frente a C=O es la de ciclopropanación. Una vez formado el ciclo de 3 correspondiente, bien sobre el C=C (intermedio **64**, Esquema 3.47) o sobre el C=O, la fototransposición es regioespecífica con incorporación del C=N al anillo de 5 (ver compuestos **61** y **62** del Esquema 3.46). Cuando se ha estudiado la regioquímica de la fototransposición de forma independiente se ha observado la misma tendencia, como en las ciclopropiliminas del Esquema 3.48.<sup>87</sup>



### Iminas y azocompuestos: metátesis

En la revisión bibliográfica se ha descrito la reacción de metátesis de iminocarbenos de Fischer con iminas en presencia de luz, que da lugar a 2-aza-1,3-dienos. Además, el iminocarbeno **11** con azobenceno forma el diazadieno correspondiente a metátesis, y la triazolina de pentanulación (Esquema 3.49).<sup>88</sup>



Esquema 3.49

Por otra parte, en nuestro grupo se han preparado isoquinolinas a través de fotociclación de 1-metoxi-2-aza-1,3-butadienos en medio neutro. Dependiendo del tipo de sustituyentes, el anillo que interviene en la ciclación es el de la posición 1, con posterior oxidación, o el de la posición 4, con pérdida de metanol. El Esquema 3.50 muestra los ejemplos con mejores rendimientos. Conviene destacar que con los 2-azadienos empleados que no tienen grupo metoxi se obtienen productos de hidrólisis o polímero.<sup>89</sup>

Con estos antecedentes en mente, la idea es realizar la reacción de metátesis con iminas y azocompuestos generando 2-aza-1,3-dienos y 1,3diaza-1,3-dienos, respectivamente, con sustituyentes alcoxi. Éstos pueden ciclar para dar las isoquinolinas y las quinazolinas correspondientes, bien en una reacción directa o previa separación y purificación del azadieno.

<sup>&</sup>lt;sup>88)</sup> (a) Ver la ref. 2 de la página 56. (b) Ver la ref. 83 de la página 113.

<sup>&</sup>lt;sup>89)</sup> P. J. Campos, M. Caro, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3575-3577.



Figura 3.25: Reactivos empleados para metátesis

El estudio se comienza irradiando imina de la benzofenona y azobenceno con los carbenos de la Figura 3.25 (**18**, **10** y **20**), todos ellos con sustituyentes alcoxi en su estructura. El complejo **20** presenta el mismo problema que en irradiaciones frente a alquenos y alquinos (ver Esquema 3.41 en página 111): en las condiciones de irradiación la desinserción es mucho más rápida que cualquier otro tipo de reacción, incluida la metátesis. Por tanto, no se realizan más pruebas con este iminocarbeno. Los otros dos sí se hacen reaccionar con las demás iminas y los azocompuestos de la Figura 3.25.

A pesar de modificar condiciones como la proporción imina/carbeno, la potencia de la lámpara (125 ó 400 W) o los tiempos de irradiación, sólo se consiguen aislar los productos de metátesis en las irradiaciones con azobenceno.



Esquema 3.51

El Esquema 3.51 muestra la formación del diazadieno **72** a partir del iminocarbeno **18** y azobenceno. En el bruto se detectan dos isómeros en relación 8.5:1, por integración de las señales de <sup>1</sup>H-RMN, pero sólo se consigue aislar el isómero *Z* (con los Ph en posiciones relativas *trans*), que es el mayoritario. Parece que lo que más afecta al rendimiento no es la proporción de azobenceno empleada, sino el paso de purificación. Cuando la cromatografía de columna se realiza de forma demasiado lenta o no se consigue separar bien y hay que hacer una segunda cromatografía se produce un descenso considerable del rendimiento.

Curiosamente, la estructura obtenida por difracción de rayos X presenta el confórmero en disposición adecuada para la ciclación (Figura 3.26), por lo que también se ensayará la fotociclación en fase sólida.

La fotólisis del iminocarbeno **10** con azobenceno tiene especial interés porque permite la obtención de un 1,3-diaza-1,3-dieno con un grupo alcoxi en la posición 2 (Esquema 3.52). La fotorreactividad de diazadienos con este tipo de sustitución no se ha estudiado hasta el momento.

Con el fin de conseguir más compuestos de metátesis, se prueban otros reactivos imínicos con modificaciones en sus propiedades electrónicas con respecto a las iminas empleadas hasta el momento: imina *N*-sustituida, hidrazona, oxima, fosfimina y diazoacetato de etilo (Figura 3.27). Como ensayos preliminares, se irradian con el carbeno **11** para poder comparar los resultados con los del Esquema 3.49 de la página 117. Desafortunademente, no se obtienen las mejoras esperadas.



Figura 3.26: Rayos X de 1-metoxi-diazadieno 72



Figura 3.27: Modificación del compuesto imínico

## Fotociclación de productos de metátesis

Los diazadienos **71**, **72** y **73** obtenidos por metátesis de carbenos con azobenceno se irradian con el fin de obtener derivados cíclicos. A la vista de los espectros de UV-visible lo más adecuado es emplear filtro Vycor.<sup>90</sup> En la Figura 3.28 se muestra el ejemplo de **71**. Los datos de los otros dos compuestos pueden consultarse en la parte experimental. La sustitución no afecta demasiado a la forma de los espectros de absorción<sup>91</sup> y son similares a los de azadienos. Presentan una banda muy intensa a 200-210 nm y otra de menor intensidad a 230-250 nm. En disoluciones concentradas puede observarse una tercera banda en torno a 300 nm pero, en general, con el resto del espectro saturado. Aunque también hay algún ejemplo, como el azadieno del Esquema 3.50 en la página 118 con R=Ph, en que sí se ve claramente la banda en el espectro normal.<sup>92</sup>



Figura 3.28: Espectro UV-vis de 71 en CH3CN

<sup>&</sup>lt;sup>90)</sup> S. L. Murov, I. Carmichael, G. L. Hug, *Handbook of Photochemistry*. 2.<sup>a</sup> ed. Marcel Dekker, INC.: New York, 1993.

<sup>&</sup>lt;sup>91)</sup> Ver la ref. 89 de la página 117.

<sup>&</sup>lt;sup>92)</sup> Ver la ref. 33 de la página 68.



Esquema 3.53

En primer lugar se irradia el derivado 71 en tubo de RMN en acetonitrilo deuterado (Esquema 3.53). Tras 32 horas con filtro Vycor el producto mayoritario sigue siendo el diazadieno de partida. Finalmente, después de 24 horas de irradiación a través de cuarzo se consume todo el reactivo formando polímero. Además, en CG-EM se detecta una pequeña proporción de producto de M+2, que podría ser resultado de la reducción de uno de los grupos imino.<sup>93</sup>

La fotólisis de **72**, que tiene un grupo metoxi en posición 1, genera la 2,4-difenilquinazolina (**74**) (Esquema 3.53). El mecanismo propuesto consiste en un cierre electrocíclico con participación de 6 electrones  $\pi$ , seguida de una pérdida de metanol. Es análogo al de la formación de isoquinolinas a partir de azadienos.<sup>94</sup> De los dos anillos que pueden participar en el cierre, dibujados en verde y en azul en el Esquema 3.54, es la ciclación a través del fenilo en 4 la que da lugar a la quinazolina **74**. Este camino estaría favorecido por la pérdida de metanol que permite al sistema aromatizar, mientras que en la otra ruta no es posible. El mismo producto se ha obtenido con un 16% a partir del diazadieno con pirrolidina en lugar de metoxi, en otra línea de investigación de nuestro grupo.<sup>95</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>93)</sup> M. Ortega, M. A. Rodríguez, P. J. Campos, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 11686-11691.

<sup>&</sup>lt;sup>94)</sup> Ver Esquema 3.50 y ref. 89 de la página 117.

<sup>&</sup>lt;sup>95)</sup> R. Ruiz Hereña."Comportamiento fotoquímico de 1,3-diaza-1,3-butadienos". DEA. Universidad de La Rioja, 2006.



Esquema 3.54

El rayos X de **72** muestra la disposición del sistema adecuada para la ciclación (Figura 3.26, página 120). Su irradiación en ausencia de disolvente da lugar a **74** en una reacción más limpia, pero también mucho más lenta; después de 170 horas de irradiación con una lámpara de 450 W se obtiene una mezcla aproximadamente 1:1 de diazadieno **72** y 2,4difenilquinazolina. El polímero que aparece de subproducto se separa fácilmente por su insolubilidad.

Por último, el 2-etoxi-1,3-diazadieno **73** descompone al ser irradiado sin generar productos de ciclación. Puede deberse a que en este caso no habría posibilidad de aromatización tras el cierre electrocíclico.

# 3.2.4 Resumen de fotorreactividad de iminocarbenos de Fischer

La irradiación de iminocarbenos frente a diversas sustancias insaturadas, a diferencia de lo que sucede con alcoxi y aminocarbenos, transcurre siempre sin inserción de CO. Dependiendo de los sustituyentes del complejo y de la especie insaturada se pueden formar diversos productos: azadienos, azadendralenos, diazadienos, triazolinas, oxazolinas, 1-pirrolinas, pirroles, 2H-pirroles e indenos. Además, se pueden obtener isoquinolinas y quinazolinas por fotociclación de azadienos y diazadienos, respectivamente. El abanico de reactividades se resume en el Esquema 3.55.



Esquema 3.55: Resumen de fotorreactividad de iminocarbenos de Fischer

# 3.3 Modificaciones en la estructura del carbeno

El planteamiento inicial de este apartado consiste en variaciones en el complejo carbeno que suponen una modificación de la estructura general que se ha venido estudiando hasta el momento: en el grupo imino, por un lado alejándolo del carbono carbénico y, por otro, sustituyéndolo por una aziridina, y en el fragmento metálico, mediante reacciones de transmetalación.



Figura 3.29: Modificaciones estructurales

## Aziridinilcarbeno

Se ha comentado varias veces la diferencia de fotorreactividad que presentan los iminocarbenos de Fischer respecto a sus equivalentes amino o alcoxicarbenos. Una clase particular de aminocarbenos son aquellos en que el grupo amino es una aziridina. Puesto que en ocasiones los ciclopropanos tienen un comportamiento parecido a alquenos, se plantea la posibilidad de comparar iminocarbenos y aziridinilcarbenos (Figura 3.30).



Figura 3.30: Comparación de imino y aziridinilcarbenos

Hay algunos ejemplos de reactividad térmica con alquenos y alquinos, como se ha visto en la página 37 del apartado 2.3.1 de los antecedentes. Sin embargo, no se encuentran estudios fotoquímicos.

Por otra parte, en la mayoría de los estudios emplean 2-metilaziridina, que ya no es comercial. Para la obtención de aziridinas se sigue la metodología del Esquema 3.56 descrita en la bibliografía.<sup>96</sup> A partir del alqueno correspondiente y ácido *meta*-cloroperbenzóico (MCPBA) se forma el epóxido. Su apertura por ataque nucleófilo con azida de sodio da lugar a un azidoalcohol. Éste se trata con trifenilfosfina y forma la aziridina, con desprendimiento de nitrógeno y eliminación de óxido de trifenilfosfina. Así se preparan 2-fenilaziridina y *trans*-2,3-difenilaziridina.



#### Esquema 3.56

La síntesis general de aziridinilcarbenos se realiza por aminólisis de los alcoxicarbenos con aziridinas.<sup>97</sup> Se prueba la reacción partiendo de los metoxicarbenos **4** y **5**, con Me y Ph en el carbono carbénico respectivamente, y las aziridinas **75** y **76** (Esquema 3.57).

En todos los casos se encuentran grandes problemas de inestabilidad de los nuevos compuestos, tanto con el aire como con la temperatura, y descomponen al intentar purificarlos dejando residuos verdes. Cuando todos los sustituyentes son fenilos, se consigue un sólido amarillo tras cromatografía de columna. Es una mezcla del carbeno 77 y el compuesto de coordinación aziridina-pentacarbonilcromo **78** (Esquema 3.58), de la que se consiguió extraer un monocristal que confirma la estructura de

<sup>&</sup>lt;sup>96)</sup> Y. Ittah, Y. Sasson, I. Shahak, S. Tsaroom, J. Blum, J. Org. Chem. 1978, 43, 4271-4273.
<sup>97)</sup> Ver, por ejemplo: (a) H. Rudler, A. Parlier, R. Yefsah, B. Denise, J. C. Daran, J. Vaissermann, C. Knobler, J. Organomet. Chem. 1988, 358, 245-272. (b) S. Lafollée-Bezzeninea, A. Parlier, H. Rudler, J. Vaissermann, J.-C. Daran, J. Organomet. Chem. 1998, 567, 83-100. (c) Paul D. Woodgate, Hamish S. Sutherland, Clifton E. F. Rickard, J. Organomet. Chem. 2001, 626, 199-220.



**78** por difracción de rayos X (Figura 3.31). Su mecanismo de formación no está claro. Podría formarse directamente a partir del alcoxicarbeno **5** y la 2,3-difenilaziridina, o por descomposición del carbeno **77**.

A la vista de los problemas encontrados, se decide hacer una exploración de la reactividad fotoquímica empleando la mezcla de **77** y **78**. La primera prueba se lleva a cabo con DMAD (Esquema 3.59), irradiando a baja temperatura<sup>98</sup> para intentar minimizar la descomposición del carbeno. En estas condiciones, los derivados **77** y **78** descomponen liberando aziridina, que reacciona vía térmica con el DMAD. Se comprueba que el compuesto **79** se forma térmicamente haciendo reaccionar aziridina libre y DMAD en ausencia de luz.

También se irradia la mezcla **77/78** con metil vinil cetona. De manera análoga a la irradiación anterior, la luz induce la descoordinación de la aziridina que, en este caso, es el producto mayoritario. Además, se detecta un compuesto de masa correspondiente a la suma de aziridina y metil vinil cetona, pero en una proporción muy pequeña. Cuando se hace reaccionar térmicamente la aziridina con metil vinil cetona en hexano el resultado es similar.

 $<sup>^{98)}</sup>$  Se conecta el refrigerante de la lámpara a un baño recirculante de MeOH/H $_2O$  60:40 a -30°C.



Figura 3.31: Rayos X del complejo 78



Esquema 3.59

Como resumen, estos ensayos preliminares ponen de manifiesto la inestabilidad de los aziridinilcarbenos empleados. Su descomposición se ve acelerada por la luz liberando aziridina, que puede reaccionar térmicamente con otras sustancias insaturadas. Por lo tanto, se puede concluir que, a pesar de que cabría esperar una cierta analogía entre la reactividad de iminocarbenos y aziridinilcarbenos, estos no son útiles para la formación de los productos de ciclación con alquenos y alquinos.

## Metoxicarbeno e hidrazona de la benzofenona

Con el fin de preparar un carbeno de Fischer con el grupo imino más alejado del carbono carbénico se hace reaccionar el alcoxicarbeno 4 con hidrazona de la benzofenona (Esquema 3.60), tras lo cual se obtiene un nuevo sólido amarillo. Curiosamente la hidrazona reacciona con el carbeno incluso en estado sólido. El sólido, cuya masa corresponde al compuesto de coordinación  $[(Cr(HN=CPh_2)(CO)_5], podría formarse por pérdida de acetonitrilo a partir del aminocarbeno intermedio del Esquema 3.60. Se comprueba por resonancia magnética nuclear de protón que se genera acetonitrilo en la reacción. Una reacción análoga con oxima de la benzofenona fue descrita por Fischer (Esquema 3.61).<sup>99</sup>$ 



Este inconveniente nos indujo a abandonar el objetivo de preparar estructuras con un espaciador heteroatómico entre el carbono carbénico y la imina.

<sup>&</sup>lt;sup>99)</sup> Ver la ref. 10 de la página 59.



#### Esquema 3.61

## Transmetalación

En la bibliografía se pueden encontrar ejemplos de reacciones de transmetalación de diversos tipos de carbenos, como se ha comentado en los antecedentes en la página 32. En ocasiones, como el ejemplo que se muestra en el Esquema 3.62, se aísla el nuevo carbeno y se hace reaccionar con otras sustancias de forma estequiométrica. En otros casos, la reacción se produce a través del carbeno de transmetalación generado en cantidades catalíticas.<sup>100,101,102</sup> Sin embargo, no se encuentran estudios con iminocarbenos.





Para obtener el iminocarbeno análogo al del Esquema 3.62 mediante transmetalación, se lleva a cabo la reacción de  $[(C_{10}H_8)Rh(cod)][SbF_6]$  con el iminocarbeno **11** en condiciones similares a las del alcoxicarbeno.<sup>100a</sup> El precursor de rodio se prepara a partir de cloro(1,5-ciclo-

<sup>&</sup>lt;sup>100)</sup> Ver por ej. carbenos de rodio en: (a) J. Barluenga, R. Vicente, L.A. López, E. Rubio, M.Tomás, C. Álvarez Rúa, J. Am. Chem. Soc. **2004**, 126, 470-471. (b) J. Barluenga, R. Vicente, L. A. López, M. Tomás, *Tetrahedron* **2005**, 61, 11327-11332.

<sup>&</sup>lt;sup>101)</sup> Ver por ej. carbenos de níquel en: (a) J. Barluenga, P. Barrio, L. A. López, M. Tomás, S. García-Granda, C. Álvarez Rúa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 3008-3011.
(b) J. Barluenga, P. Barrio, L. Riesgo, L. A. López, M. Tomás, *Tetrahedron* 2006, 62, 7547-7551.

<sup>&</sup>lt;sup>102)</sup> Ver por ej. carbenos de paladio en: M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, J. Am. Chem. Soc. **2001**, 123, 851-861.



Esquema 3.63

octadieno)rodio(I) dímero,  $AgSbF_6$  y naftaleno en acetona según el procedimiento de la bibliografía.<sup>103</sup> Después de dos días en diclorometano a temperatura ambiente se ha consumido todo el iminocarbeno, pero no se consigue aislar ningún complejo nuevo (Esquema 3.63).

Teniendo en cuenta el tiempo de desaparición del iminocarbeno se considera la posibilidad de que realmente sí se esté formando una nueva especie inestable en el medio de reacción. Si sucede esto y hay otro compuesto en el medio, por ejemplo un alquino, el nuevo complejo podría reaccionar antes de descomponerse. En una revisión de Sierra y *col*. pueden verse distintos ejemplos de transmetalación catalítica de alcoxicarbenos de Fischer de metales del grupo 6. Como catalizadores se emplean, entre otros, Pd(OAc)<sub>2</sub>, PdCl<sub>2</sub>R<sub>2</sub>, [(cod)RhCl]<sub>2</sub>, [(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)Rh(cod)][SbF<sub>6</sub>] y Ni(cod)<sub>2</sub>, a 20-25°C en la mayoría de los casos.<sup>104</sup>

Así, se realizan varios ensayos térmicos con iminocarbenos de cromo en presencia de cantidades catalíticas de  $[(C_{10}H_8)Rh(cod)][SbF_6]$ , PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub> y Ni(cod)<sub>2</sub> que están resumidos en el Cuadro 3.11. Sin embargo, se recuperan los carbenos de partida, lo que parece indicar que no tiene lugar la transmetalación en estas condiciones. Ni siquiera se observan productos de dimerización de los carbenos, que es una de las reacciones catalizadas en alcoxicarbenos.

La reacción de la primera entrada del Cuadro 3.11 también se lleva a cabo fotoquímicamente, tanto en cantidades catalíticas como estequiométricas de complejo de rodio. Se obtienen derivados bencénicos como resultado de la ciclotrimerización del alquino, en lugar de ciclopenteno-

<sup>&</sup>lt;sup>103)</sup> P. A. Wender, T. J. Williams, Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, 41, 4550-4553.

<sup>&</sup>lt;sup>104)</sup> M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, M. A. Sierra, Acc. Chem. Res. **2005**, 38, 44-53.

(CC	$N \neq Ph$ $N \neq Ph$ + R +	sustancia + catalizador insaturada	Disolven	te → N.R.
R	Sust. Instat.	cat (% mol)	Dvte.	t (h) - T(°C)
CH <sub>3</sub>	$HC \equiv C - CO_2 Me$	<b>82</b> (10)	CH <sub>3</sub> CN	96 - t.a.
$CH_3$	Ph-N=N-Ph	$PdCl_2(PhCN)_2$ (10)	$CH_2Cl_2$	15 - t.a
OEt	Ph-N=N-Ph	$PdCl_{2}(PhCN)_{2}(10)$	$CH_2Cl_2$	15 - t.a.
OEt	Ph-N=N-Ph	$N\bar{i}(cod)_{2}(10)$	$CH_3CN$	2.5 - t.a.
OEt	Ph-N=N-Ph	$Ni(cod)_{2}^{2}$ (20)	CH <sub>3</sub> CN	20 - 82°C
OEt	Ph-N=N-Ph	$Ni(cod)_{2}$ (10)	THF	2.5 - t.a.
OEt	Ph-N=N-Ph	$\operatorname{Ni}(\operatorname{cod})_{2}^{2}$ (20)	THF	20 - 82°C

Cuadro 3.11: Pruebas térmicas de transmetalación catalítica

nas como en los estudios de Barluenga y *col.*,<sup>100a</sup> u otros compuestos con participación del ligando carbeno. A raíz de estos resultados se realizan diversas irradiaciones y algunas pruebas térmicas modificando los compuestos de metales del grupo 6 empleados (distintos carbenos y hexacarbonilos metálicos), los de rodio, las cantidades y las condiciones de irradiación o temperatura de las pruebas térmicas. Éstas ponen de manifiesto que se trata de ciclotrimerización catalizada por el metal, bien inducida por la luz o por calentamiento, y que la presencia del complejo carbeno no es necesaria.

Sin embargo, en la bibliografía ya se encuentran numerosos trabajos de reacciones de este tipo catalizadas por diversos compuestos metálicos.<sup>105</sup> Se pueden encontrar ejemplos de ciclotrimerizaciones catalizadas por hexacarbonilos de metales del grupo 6, alcanzando incluso rendimientos del 100 %<sup>106</sup> (mientras que en las pruebas realizadas en ningún caso se supera el 50 %), por compuestos de metales del grupo 9 (Co,<sup>107</sup> Rh,<sup>108</sup> Ir<sup>108c</sup>), en su mayoría térmicas, aunque también hay ejemplos fo-

<sup>&</sup>lt;sup>105)</sup> L. S. Hegedus, Coord. Chem. Rev. 2000, 204, 199-307.

<sup>&</sup>lt;sup>106)</sup> G. A. Ardizzoia, S. Brenna, G. LaMonica, A. Maspero, N. Masciocchi, J. Organomet. Chem. **2002**, 649, 173-180.

<sup>&</sup>lt;sup>107)</sup> M. S. Sigman, A. W. Fatland, B. E. Eaton, J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 5130-5131.

 <sup>&</sup>lt;sup>108)</sup> (a) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, Organometallics 2000, 19, 4289-4294. (b) H. Kinoshita, H. Shinokubo, K. Oshima, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125,

toquímicos.<sup>109</sup> Por tanto, a la vista de los resultados preliminares y tras la revisión bibliográfica, se decidió no seguir con esta línea de investigación.

La principal conclusión que se puede extraer de estos ensayos es que la transmetalación en iminocarbenos de Fischer, en caso de producirse, es más difícil que en alcoxicarbenos, si bien no se puede afirmar que no pueda tener lugar, ya que no se ha hecho un estudio exhaustivo. Puede deberse a la mayor estabilidad de los iminocarbenos respecto a los alcoxicarbenos que dificulte la transferencia del ligando carbeno del complejo a otro fragmento metálico.

<sup>7784-7785. (</sup>c) C. Bianchini, K. G. Caulton, C. Chardon, O. Eisenstein, K. Folting, T. J. Johnson, A. Meli, M. Peruzzini, D. J. Rauscher, W. E. et Streib, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5127-5129.

<sup>&</sup>lt;sup>109)</sup> B. Heller, B. Sundermann, H. Buschmann, H.-J. Drexler, J. You, U. Holzgrabe, E. Heller, G. Oehme, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4414-4422.

# **3.4 Adición radicalaria a complejos carbeno:** pruebas preliminares

La irradiación de *O*-aciloximas genera radicales iminilo que, entre otros procesos, participan en secuencias de adición intermolecular a alquinos y ciclación intramolecular, como se muestra en el Esquema 3.64.<sup>110</sup>



Esquema 3.64

Con la intención de estudiar este tipo de reacciones en alquinil carbenos de Fischer se prepara el complejo **9** (Figura 3.32).<sup>111</sup> Para el estudio preliminar se selecciona la *O*-acetiloxima de la benzofenona (Figura 3.32). Las condiciones ideales de irradiación serían aquellas en las que el acetato de oxima absorbiese la luz de forma selectiva para que se formara el radical iminilo sin problemas de reacciones laterales del carbeno al ser irradiado. La *O*-acetiloxima de la benzofenona presenta dos bandas de UV-vis a 205 ( $\varepsilon \approx 27600$ ) y 252 ( $\varepsilon \approx 13300$ ) nm en metanol.<sup>112</sup> Sin embargo, aunque el alquinil carbeno no presenta un máximo de banda a 252 nm, su valor de  $\varepsilon$  a 252 nm es mayor que el de la aciloxima ( $\varepsilon \approx 31150$ ). Ante la imposibilidad de realizar una irradiación selectiva del acetato de oxima se decide, al menos, irradiar en su máxi-

<sup>&</sup>lt;sup>110)</sup> R. Alonso, P. J. Campos, B. García, M. A. Rodríguez, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3521-3523. <sup>111)</sup> Ver síntesis en página 57.

<sup>&</sup>lt;sup>112)</sup> M. C. Malo Cerezo. "Barnices de curado ultravioleta: desarrollo de métodos de cuantificación y síntesis de nuevos fotoiniciadores". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2002.



Figura 3.32: Alquinil metoxicarbeno y O-aciloxima seleccionados

mo de absorción. Esto puede conseguirse con lámparas de mercurio de baja presión, que presentan un máximo de emisión a 254 nm. Por otra parte, otras reacciones de *O*-aciloximas con alquinos se llevan a cabo en condiciones de exceso de alquino, para favorecer la reacción intermolecular una vez generado el radical. Sin embargo, no se considera que sea adecuado en estos experimentos ya que el carbeno podría actuar de filtro y dificultar la generación fotoquímica del radical.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se lleva a cabo la fotólisis del alquinil carbeno **9** y la *O*-acetiloxima de la benzofenona, **83**, en relación molar 1:1 y en tubos de cuarzo con lámparas de Hg de baja presión. Finalmente se consigue un nuevo complejo carbeno, que podría corresponder a una de las dos estructuras del Esquema 3.65 de los dos regioisómeros posibles. El mecanismo propuesto se presenta en el Esquema 3.66.





Esquema 3.66

Hay que destacar el doble interés de esta reacción: *sintético*, ya que permite la preparación de un nuevo carbeno con estructura de isoquinolina, y *mecanístico*, ya que es el primer ejemplo de adiciones radicalarias inducidas por la luz a carbenos de Fischer. Además, en la bibliografía se han encontrado muy pocos ejemplos de adiciones intermoleculares radicalarias a complejos carbeno. El primero fue descrito por Merlic y *col.* Generan radicales alquílicos por reacción de cloro titanoceno dímero ( $[Cp_2TiCl]_2$ ) y epóxidos. Estos radicales se adicionan tanto a alquenil como alquinil metoxicarbenos.<sup>113,114</sup> Esta metodología ha sido también empleada por Dötz en carbenos derivados de monosacáridos.<sup>115</sup> El grupo de Sierra ha publicado la adición 1,4 de etilo a vinil y alquinil alcoxicarbenos, cuya propuesta consiste en la generación de radical etilo a partir de BF<sub>3</sub> y O<sub>2</sub> como iniciador de radicales.<sup>116</sup> En todos los ejemplos las adiciones se producen sobre el C<sub> $\beta$ </sub> del carbeno  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado. En todos estos trabajos los radicales son carbonados y hasta ahora no se había descrito ningún caso de adición de radicales nitrogenados. Éste es un buen punto de partida para un estudio más amplio.

<sup>&</sup>lt;sup>113)</sup> C. A. Merlic, D. Xu, J. Am. Chem. Soc. **1991**, 113, 9855-9856.

<sup>&</sup>lt;sup>114)</sup> C. A. Merlic, D. Xu, C. Nguyen, V. Truong, Tetrahedron Lett. **1993**, 34, 227-230.

<sup>&</sup>lt;sup>115)</sup> K. H. Dötz, A. W. Koch, B. Weyershausen, H. Hupfer, M. Nieger, *Tetrahedron* **2000**, 56, 4925-4934.

<sup>&</sup>lt;sup>116)</sup> M. J. Mancheño, P. Ramírez-López, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, Organometallics 2002, 21, 989-992.

Mira la luz y considera su belleza; parpadea y vuelve a mirar: lo que ahora ves antes no estaba, y lo que había antes ya no existe.

Leonardo da Vinci (1452-1519)



# Propiedades fotofísicas de carbenos de Fischer

# 4.1 Introducción

Los espectros de absorción y emisión electrónicos de una molécula proporcionan información importante acerca de la estructura, energética y dinámica de los estados electrónicos excitados. Esta información ayuda a comprender e interpretar la reactividad fotoquímica y las propiedades fotofísicas (como color o fenómenos de luminiscencia) de los compuestos.

Los caminos que puede seguir una molécula en estado excitado se pueden agrupar en dos tipos de procesos: fotoquímicos y fotofísicos.<sup>1</sup>

*Procesos fotoquímicos*: pueden definirse como transformaciones desde un estado electrónico excitado para dar lugar a estructuras de diferente constitución o configuración que el estado fundamental inicial.

*Procesos fotofísicos*: son transiciones en las que se producen interconversiones entre estados excitados o entre estados excitados con el estado

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books: Sausalito, California, 1991.

fundamental. Son los que se van a estudiar en este capítulo para el caso de carbenos de Fischer. Se clasifican en procesos radiantes y no radiantes. Los procesos radiantes comunes son:

- Absorción, caracterizada por un coeficiente de extinción  $\varepsilon$ , bien sea permitida (singlete-singlete,  $S_0 + hv \rightarrow S_1$ ) o prohibida (singlete-triplete,  $S_0 + hv \rightarrow T_1$ ) por la regla del espín.
- Fluorescencia, emisión permitida por la regla del espín (singletesinglete, S<sub>1</sub> → S<sub>0</sub> + hv), caracterizada por una constante de velocidad k<sub>F</sub>.
- Fosforescencia, emisión prohibida por la regla del espín ( $T_1 \rightarrow S_0 + hv$ ), caracterizada por una constante de velocidad  $k_p$ .

La fluorescencia y la fosforescencia se engloban bajo el término general de luminiscencia.

Los procesos no radiantes comunes son:

- Conversión interna (*internal conversion, IC*), transiciones no radiantes permitidas entre estados de la misma multiplicidad (por ejemplo:  $S_1 \rightarrow S_0$ ), caracterizadas por una constante de velocidad  $k_{IC}$ .
- Cruce intersistemas (*intersystem crossing, ISC*), transiciones no radiantes prohibidas entre estados de distinta multiplicidad (por ejemplo,  $S_1 \rightarrow T_1, T_1 \rightarrow S_0$ ), caracterizadas por una constante de velocidad  $k_{ISC}$ . En moléculas con un acoplamiento espín-órbita grande el cruce intersistemas es mucho más importante que en aquellas que sólo presentan un acoplamiento espín-órbita pequeño. Este tipo de transición no radiante puede dar lugar a posterior fosforescencia.
- Relajación vibracional (vibrational relaxation), VR, transmisión del exceso de energía de un nivel vibracional excitado a un nivel vibracional de menor energía. Se dice que es una relajación longitudinal. En disolución el exceso de energía se puede transferir a estados cinéticos de la misma molécula o de moléculas adyacentes.



Figura 4.1: Diagrama de Jablonski modificado

Proceso fotofísico	Tiempo (s)	
Absorción	$10^{-15}$	
Relajación vibracional	$10^{-12} - 10^{-10}$	
Tiempo de vida del estado excitado $S_1$	$10^{-10} - 10^{-7}$	
Cruce intersistemas	$10^{-10} - 10^{-8}$	
Conversión interna	$10^{-11} - 10^{-9}$	
Tiempo de vida del estado excitado $T_1$	$10^{-6} - 1s$	

Cuadro 4.1: Tiempos característicos

Todos estos procesos se representan en el diagrama de Jablonski modificado<sup>2</sup> de la Figura 4.1 (adaptada de Cosa).<sup>3</sup> Las flechas discontinuas representan los procesos fotoquímicos y las continuas los fotofísicos (rectas para radiantes y haciendo ondas para no radiantes). En el Cuadro 4.1 se encuentran los tiempos característicos de los procesos descritos.<sup>4</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> Originalmente, es un diagrama que muestra la relación entre los estados fluorescente y fosforescente. En la actualidad, se utilizan con frecuencia diagramas de Jablonski modificados que son realmente diagramas de estado. J. L. Bourdelande, S. Nonell, A. U. Acuña, R. Sastre, *Glosario de términos usados en fotoquímica*. 2.ª ed. Servei de Publicacions, Universitat Autònoma de Barcelona: Bellaterra, Barcelona, 1999.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> G. Cosa, J. C. Scaiano, *Photochem. Photobiol.* **2004**, *80*, 159-174.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> B. Valeur, *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*. Ed. por Wiley-VCH. Wiley-VCH: Weinheim, 2002.

Además del carácter singlete o triplete de los estados excitados, en los complejos organometálicos se distinguen varios tipos de estados excitados dependiendo del tipo de transición que los origina desde el punto de vista de la teoría de orbitales moleculares. Se pueden resumir en (ver Cuadro 4.2):<sup>5,6</sup>

- Estados excitados de campo ligando (CL o *LF*), también llamados centrados en el metal (CM o *MC*): generados a partir de transiciones  $d \rightarrow d$  en el metal. Normalmente se observan en las regiones ultravioleta y visible. Debido al alto grado de covalencia en el enlace metal-ligando en complejos organometálicos, estas transiciones tienen una contribución del ligando importante. Como resultado se observan absortividades molares relativamente altas,  $10^3$ - $10^4$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, comparadas con las de compuestos de coordinación clásicos, a pesar de que las transiciones  $d \rightarrow d$  están prohibidas por la regla de Laporte. *La excitación a estados de campo ligando conduce con frecuencia a disociación de ligando*.
- Estados excitados de transferencia de carga de metal a ligando (TCML o *MLCT*): suponen excitaciones desde un orbital centrado en el metal a otro localizado en el ligando, *d*(*M*) → π<sup>\*</sup>(*L*). Formalmente supone una oxidación del metal y una reducción del ligando. Generalmente son transiciones intensas (ε ≈ 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>). La energía de estas transiciones depende tanto del metal como de los ligandos. También presentan solvatocromismo, es decir, dependencia del disolvente.
- Estados excitados de transferencia de carga de ligando a metal (TCLM o *LMCT*): implican transferencias electrónicas desde un orbital centrado en el ligando a uno centrado en el metal, π(L) → d(M). Son muy energéticas y generalmente sólo se observan en metales del principio de la serie de transición en altos estados de oxidación.
- Estados excitados de transferencia de carga de metal a metal (TCMM o *MMCT*): corresponden a transiciones electrónicas entre orbitales

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup> A. J. Lees, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 711-743.

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup> R. C. Evans, P. Douglas, C. J. Winscom, Coord. Chem. Rev. **2006**, 250, 2093-2126.

Estado	Transición	Región	$\varepsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Observaciones
CL	d→d(M)	UV-vis	10 <sup>3</sup> -10 <sup>4</sup>	Resultado frecuente: disociación de L
TCML TCLM	M→L L→M	<b>UV</b> -vis-IR cercano	10 <sup>4</sup> -10 <sup>5</sup>	Depende de disol- vente y sustituyentes
TCMM	М→М	UV cercano- azul		En general, indepen- diente de disolvente. Resultado frecuente: ruptura M-M de di- nucleares
TCMD TCDM	M→Disolv Disolv→M	Según facilidad transición		Pocos estados carac- terizados
IL	Orbitales L			

Cuadro 4.2: Tipos de estados excitados en complejos organometálicos

centrados en dos o más metales. Normalmente no dependen del disolvente.

- Estados excitados de transferencia de carga de metal a disolvente (TCMD o *MSCT*) o de disolvente a metal (TCDM o *SMCT*): se originan por transiciones electrónicas entre orbitales centrados en el metal y orbitales localizados en el disolvente. Formalmente resultan en oxidación del metal y reducción del disolvente (TCMD) o viceversa (TCDM) y la energía de la transición depende de la facilidad de dicho proceso.
- Estados excitados centrados en el ligando (IL): se originan por promoción de un electrón entre orbitales localizados principalmente en el ligando, π(L) → π\*(L) o n(L) → π\*(L).

El orden relativo de estos estados puede ser alterado por modificación del centro metálico, de los ligandos o sus sustituyentes, o de la geometría.<sup>6</sup>

# 4.2 Espectros de absorción

144

Cuando una especie absorbe radiación electromagnética se excita. La energía de la radiación en la región ultravioleta-visible es capaz de producir transiciones entre niveles electrónicos dando lugar a estados electrónicos excitados (ver Figura 4.1), que es el tipo de transiciones que se trata en este capítulo. En los espectros de absorción se representa la intensidad de absorción en función de la energía aplicada, generalmente expresada como longitud de onda. Las bandas del espectro indican transiciones entre el nivel fundamental y los distintos estados excitados y dan el valor de la energía del salto. Se obtienen bandas en lugar de líneas debido a los niveles vibracionales de cada estado electrónico. Se llama *cromóforo* al átomo o grupo de átomos en que se localiza, aproximadamente, la transición electrónica responsable de una determinada banda espectral.

Los carbenos de Fischer presentan espectros de ultravioleta-visible característicos. En la bibliografía se encuentra la siguiente asignación de tipos de bandas:<sup>7,8</sup>

- Una o varias bandas muy intensas ( $\varepsilon \approx 10^4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) a longitudes de onda entre 200 y 250 nm debidas a transferencias de carga del metal a los ligando carbonilo, TCML  $M \rightarrow CO(\pi^*)$ . La modificación en los sustituyentes del ligando carbeno no afecta casi a estas bandas ya que apenas produce variación en el enlace M–CO.
- Una banda algo menos intensa que las anteriores en la zona 240-300 nm ( $\varepsilon \approx 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) de la transferencia de carga permitida del metal al ligando carbeno, TCML  $M \rightarrow carbeno(\pi^*)$ ,  $d \rightarrow p$ .
- Se ha descrito que muy cerca aparece una banda débil de transferencia de campo ligando, enmascarada por la banda de TCML permitida.<sup>9,8</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup> H. C. Foley, L. M. Strubinger, T. S. Targos, G. L. Geoffroy, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3064-3073.

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup> L. S. Hegedus, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105-4128.

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup> L. K. Fong, N. J. Cooper, J. Am. Chem. Soc. **1984**, 106, 2595-2599.



Figura 4.2: Espectros UV-vis de 12 y 17 en hexano

• Una banda más débil entre 300 y 430 nm ( $\varepsilon \approx 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) correspondiente a la transferencia de carga prohibida del metal al ligando carbeno, TCML  $M \rightarrow carbeno(\pi^*)$ ,  $d \rightarrow p$ .

Los iminocarbenos **12** y **17**, sólidos rojo y amarillo anaranjado respectivamente, presentan espectros de UV-visible de acuerdo con esta descripción (Figura 4.2).

Los carbenos de Fischer presentan coloraciones desde amarillos a rojos, llegando incluso a rojos oscuros casi negros en algunos alcoxicarbenos. Algunos ejemplos se muestran en la Figura 4.3.

Se ha observado que cambian de color con la temperatura. Esta propiedad se conoce como *termocromismo*. Cuando se enfrían a 77 K, los colores de los carbenos se transforman de rojos a naranjas, de naranjas a amarillos y de amarillos a amarillos-verdosos. Puede observarse en las fotografías de la Figura 4.4.



Figura 4.3: Ejemplos de colores de complejos carbeno



Figura 4.4: Ejemplos de termocromismo en carbenos de Fischer



**Figura 4.5:** Colores complementarios (opuestos en la estrella) y relación entre colores de compuestos y luz absorbida

Aunque la percepción del color es una sensación subjetiva, el color está relacionado con la longitud de onda de la luz, que se puede medir. Cuando un cuerpo se ilumina, absorbe parte de la radiación y refleja las ondas electromagnéticas restantes, que son interpretadas por el ojo. En el modelo más simple, el color observado es el complementario del color absorbido que, como primera aproximación, puede obtenerse de la estrella de seis puntas de la Figura 4.5.<sup>10</sup>

Las bandas observadas en la zona visible de los espectros de absorción de los compuestos pueden relacionarse con los colores de sus disoluciones correspondientes.<sup>11</sup> Hay que destacar que los colores de los compuestos sólidos pueden modificarse en disolución.

Generalmente, los colores de los complejos se atribuyen a absorciones de CL,  $d \rightarrow d$ . No obstante, en otros casos las bandas se asignan a otro tipo de transiciones,<sup>10</sup> como sucede en los carbenos de Fischer. En estos, la banda del espectro de absorción a mayor longitud de onda que alcanza la zona del visible, es considerada como una TCML prohibida,  $M \rightarrow car beno.^7$ 

En el Cuadro 4.3 se recogen los datos de espectroscopía UV-visible de algunos carbenos de Fischer en hexano.

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup> J. Ribas Gispert, *Química de coordinación*. Edicions de la Universitat de Barcelona, Ediciones Omega, S.A.: Barcelona, 2000.

<sup>&</sup>lt;sup>11)</sup> La definición de absorbancia supone que toda la luz incidente es transmitida o absorbida, de modo que la reflejada y la difundida son despreciables.

$\lambda_{max}, \operatorname{nm}(\varepsilon, \operatorname{M}^{-1} \operatorname{cm}^{-1})$	Ale (CO) <sub>5</sub> Cr (Dh (CO) <sub>5</sub> Cr (Ph (CO)_5)))))))))))))))))))))))))))))))))))	5111217100) $205 (56700)$ $198 (15700)$ $206 (47900)$ $226 (58750)$ $192 (96250)$ 0) $240 (77600)$ $245 (12850)$ $244 (53400)$ $248 (82150)$ $224, h (42400)$ 1) $413 (16400)$ $300 (5700)$ $303 (17050)$ $290 (23650)$ $307, h (14550)$ 1) $480 (2980)$ $375 (1430)$ $393 (4840)$ $354 (13050)$ $346, h (10800)$ $470 (3350)$ $303 (17050)$ $354 (13050)$ $346, h (10800)$	$s (cO)_{5}W \rightarrow OMe (CO)_{5}W \rightarrow Ph Ph Ph (CO)_{5}W \rightarrow Ph $	0) 210 (89200) 205 (84200) 0) 230 (43250) 223 (48450) 0) 250,h (23650) 283 (7650) 1) 401 (3500) -
	(CO) <sub>5</sub> Cr=(Me	4 207 (51650) 2 230 (55500) 2 379 (5500) 4 410 (1370) 4	(CO) <sub>5</sub> W≓OMe Me (0	218 (79500) 2 233 (72600) 2 280 (30850) 25 371 (6470) 4

Cuadro 4.3: UV-vis de carbenos de Fischer en hexano

h= hombro

Hasta ahora, la asignación de las bandas en iminocarbenos se ha realizado tomando como base la asignación en alcoxicarbenos, asumiendo que el orden relativo de la energía de las transiciones electrónicas es el mismo. Para comprobar los tipos de transiciones en iminocarbenos y compararlos con los de alcoxicarbenos, se realiza un análisis computacional con los compuestos de cromo **4** y **11**.

En estudios anteriores de cicloadiciones de iminocarbenos de Fischer a alquenos y alquinos se comprobó la participación de especies excitadas en la reacción. Mediante un análisis de Stern-Volmer realizado para la reacción del iminocarbeno **11** con metil vinil cetona, se puso de manifiesto que había contribución tanto de singlete como de triplete del carbeno (Figura 4.6).<sup>12,13</sup> Sin embargo, con el método que se emplea para el cálculo, DFT dependiente del tiempo (TD-DFT), no se van a poder estudiar las transiciones que impliquen los estados triplete, ya que no considera los acoplamientos espín-órbita. Por tanto, los cálculos corresponden a absorciones permitidas por el espín singlete-singlete.



Figura 4.6: Análisis de Stern-Volmer de 11 y metil vinil cetona

<sup>&</sup>lt;sup>12)</sup> D. Sampedro Ruiz. "Reactividad fotoquímica de iminocarbenos de Fischer. Aplicaciones sintéticas, estudio mecanístico y cálculos teóricos". Tesis doct. Universidad de La Rioja, 2001.

<sup>&</sup>lt;sup>13)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, M. A. Rodríguez, Organometallics 2002, 21, 4076-4083.

## Cálculos teóricos

Se realiza un análisis de energía y orbitales implicados en las excitaciones singlete. En primer lugar se calculan los orbitales moleculares de la estructura optimizada en el estado fundamental y, a continuación, las posibles excitaciones.

Los cálculos de las excitaciones se realizan mediante TD-DFT, donde los funcionales de densidad tienen una dependencia temporal, empleando la teoría de perturbación dependiente del tiempo. Una de las formulaciones más comunes de la TD-DFT es en el régimen de respuesta lineal, donde se estudia la reacción de un sistema a un campo externo tiempo dependiente de baja intensidad. Las ecuaciones de TD-DFT se plantean de tal forma que los valores propios son las energías de excitación del sistema.<sup>14</sup>

Se comienza con el compuesto **11**, ya que el objetivo de este análisis es el estudio de un modelo de iminocarbeno. La Figura 4.7 representa los orbitales calculados, ocupados y virtuales, implicados en transiciones. En el Cuadro 4.4 se recogen las excitaciones calculadas cuya fuerza del oscilador, f, es mayor que 0.01. El valor de la fuerza del oscilador, f, es un número entre 0 y 1 relacionado con la probabilidad de la transición a la que hace referencia y, por tanto, con la intensidad. Es decir, guarda correspondencia con el coeficiente de absorción molar,  $\varepsilon$ , del espectro ultravioleta-visible. Las representaciones de los orbitales implicados en las transiciones con contribuciones mayores del 2 % se encuentran en las figuras posteriores (Figuras 4.8 a 4.11). Aunque este método no es capaz de reproducir bien las energías de las transiciones, sí es útil cualitativamente, de modo que ayuda a analizar la forma del espectro UV-visible y el tipo de transiciones.

La excitación de más baja energía,  $HOMO \rightarrow LUMO$  (Figura 4.8), está centrada en los átomos  $C_{carb} - N - C_{im}$  del ligando carbeno, pero tiene un valor de f demasiado pequeño, lo que indica el carácter prohibido de la transición.

Los siguientes orbitales dibujados corresponden a la excitación E del Cuadro 4.4, 341 nm. En la Figura 4.9 puede verse cómo la mayoría de

<sup>&</sup>lt;sup>14)</sup> Theoretical and Computational Chemistry 16: Computational Photochemistry. Ed. por M. Olivucci. Elsevier: Amsterdam, 2005.


Figura 4.7: Diagrama de orbitales en el estado fundamental de 11

las contribuciones parten de orbitales d del metal (94, 95 y 96), para llegar a orbitales  $\pi^*$  del carbeno y de los CO, incluso con cierto carácter d en el orbital 99. Además hay una contribución desde el HOMO, centrado en la parte C–N–C, al orbital 102  $\pi^*$ (arom) y  $\pi^*$ (CO), y al orbital 104  $\pi^*$ (CO). Sin embargo, atendiendo a la participación de cada uno, se puede considerar que la transición es mayoritariamente de tipo TCML,  $M(d) \rightarrow L, \pi^*(CO, carbeno, arom)$ , con un pequeño carácter CL  $d \rightarrow d$ .

Las excitaciones B y C, 351 y 349 respectivamente, no se han dibujado porque los orbitales implicados están incluidos en la Figura 4.9 y se parecen a la E, pero sin transiciones desde el HOMO. En el caso de B, es una TCML<sub>carbeno</sub> con menor porcentaje de carácter TCML<sub>CO</sub> y sin carácter  $d \rightarrow d$ .

La siguiente transición importante según el cálculo, I a 310 nm, es mayoritariamente de tipo IL  $\pi(arom) \rightarrow \pi^*(C - N - C)$  con algo de TCML  $d \rightarrow \pi^*(arom)$  (Figura 4.10).

Cuadro 4.4: Cálculos TD-DFT de las excitaciones singlete de 11

			Ph					
			$(CO)_5 Cr = Ph$					
Me								
Exc	$\lambda_{cal}$ (nm)	f (s) <sup>a</sup>	Contribuciones <sup>b</sup>					
А	593.7	0.0112	97(HOMO)⇒98(LUMO)(47.6)					
В	351.0	0.0702	94⇒98(17.4); 96⇒98(11.7); 96⇒101(11.9)					
С	349.2	0.1268	$94 \Rightarrow 98(13.6); 96 \Rightarrow 99(1.4); 96 \Rightarrow 101(23.7);$					
			97⇒102(5.3)					
D	343.1	0.0434						
E	341.2	0.1477	94⇒98(4.3); 95⇒99(8.8); 96⇒99(13.1);					
			$96 \Rightarrow 101(1.3); 96 \Rightarrow 102(8.2); 97 \Rightarrow 102(3.7);$					
			97⇒104(4.5)					
F	337.0	0.0280						
G	333.6	0.0391						
Η	326.7	0.0210						
Ι	310.5	0.0611	$91 \Rightarrow 98(34.9); 92 \Rightarrow 98(2.8); 94 \Rightarrow 100(8.7);$					
			94⇒101(1.5)					
J	278.7	0.0103						
Κ	270.6	0.0180						
L	267.4	0.0349						
Μ	266.0	0.1463	$90 \Rightarrow 98(1.6); 91 \Rightarrow 98(3.4); 93 \Rightarrow 100(1.2);$					
			94⇒100(12.2); 94⇒101(10.3); 94⇒102(5.6);					
			94⇒103(5.3); 94⇒104(2.5)					
Ν	258.8	0.0241						
0	256.1	0.0209						
Р	250.7	0.0286						
Q	248.6	0.0217						

<sup>a</sup> f= fuerza del oscilador. <sup>b</sup> Indicadas para f>0.05 (excepto HOMO⇒LUMO).  $Valor = (coeficiente)^2 \times 100$ 



Figura 4.8: Iminocarbeno 11. Contribuciones a excitación A (593.7 nm): HOMO-LUMO

Por último, la Figura 4.11 muestra la excitación M, predominantemente de tipo TCML<sub>CO</sub>, aunque con cierta participación IL,  $\pi(arom) \rightarrow \pi^*(C - N - C)$  y TCML<sub>carb</sub>,  $d \rightarrow \pi^*(arom)$ .



Figura 4.9: Iminocarbeno 11. Contribuciones a excitación E (341.2 nm)



Figura 4.10: Iminocarbeno 11. Contribuciones a excitación I (310.5 nm)



Figura 4.11: Iminocarbeno 11. Contribuciones a excitación M (266.0 nm)



Figura 4.12: UV experimental y teórico normalizados de iminocarbeno 11

Una vez analizadas las transiciones se comparan con el espectro experimental (Figura 4.12). Aunque el modelo, debido al método de cálculo, no es capaz de dar buenos valores de las energías, sí se puede extraer información cualitativa. Una interpretación razonable es asignar las bandas experimentales de la siguiente forma (de menor a mayor energía):

- 300 nm con la transición calculada C (349 nm), tipo  $\mathrm{TCML}_{\mathrm{carb}}$  +  $\mathrm{TCML}_{\mathrm{CO}}.$
- 245 nm con la de 341 nm teórica (E) que, como se ha comentado, es fundamentalmente una TCML,  $M(d) \rightarrow L, \pi * (CO, carbeno, arom)$ , con un pequeño carácter CL  $d \rightarrow d$ .
- La banda centrada en el ligando, I, que está situada entre las transiciones E y M, podría quedar experimentalmente enmascarada por las bandas de éstas.
- 198 nm con M (266 nm), mayoritariamente de tipo TCML<sub>CO</sub>.

Siguiendo la misma metodología se estudia el alcoxicarbeno 4. El diagrama de orbitales moleculares se encuentra en la Figura 4.13, las excitaciones calculadas se encuentran en el Cuadro 4.5 y las representaciones de orbitales en las Figuras 4.14 a 4.17.



Figura 4.13: Diagrama de orbitales en el estado fundamental de 85

Cuadro 4.5: Cálculos TD-DFT de las excitaciones singlete de 4

			(CO)₅Cr=Me	
Exc	$\lambda_{cal}$ (nm)	f (s) <sup>a</sup>	Contribuciones <sup>b</sup>	
А	457.8	0.0972	56⇒59(7.4); 56⇒63(1.6); 58⇒61(1.7)	
В	352.4	0.0117		
С	334.1	0.0100		
D	300.5	0.0248		
E	296.9	0.0152		
F	277.1	0.1511	$55 \Rightarrow 60(7.6); 55 \Rightarrow 62(4.0); 56 \Rightarrow 65(4.9);$	
			$56 \Rightarrow 66(4.5); 56 \Rightarrow 68(1.4); 56 \Rightarrow 71(4.6);$	
			$57 \Rightarrow 61(1.1); 57 \Rightarrow 62(2.8); 57 \Rightarrow 67(3.0);$	
			$57 \Rightarrow 68(1.1); 58 \Rightarrow 62(1.2)$	
G	274.2	0.0414		
Η	271.1	0.0229		
Ι	270.0	0.0644	$55 \Rightarrow 60(9.8); 55 \Rightarrow 61(5.8); 55 \Rightarrow 62(6.6);$	
			$56 \Rightarrow 66(2.0); 56 \Rightarrow 71(15.5)$	
J	268.0	0.1562	$55 \Rightarrow 61(14.0); 55 \Rightarrow 62(2.9); 55 \Rightarrow 63(2.2);$	
			$57 \Rightarrow 63(3.6); 57 \Rightarrow 65(1.3); 57 \Rightarrow 70(2.8);$	
			$57 \Rightarrow 71(2.5); 58 \Rightarrow 66(1.3); 58 \Rightarrow 68(1.0);$	
Κ	263.3	0.0620	$55 \Rightarrow 60(1.3); 55 \Rightarrow 62(28.6); 56 \Rightarrow 71(1.5);$	
			58⇒72(6.5)	
L	260.3	0.0311		
Μ	251.4	0.0377		
Ν	247.9	0.1107	$55 \Rightarrow 60(1.1); 55 \Rightarrow 62(1.6); 55 \Rightarrow 63(7.8);$	
			$56 \Rightarrow 67(1.1); 56 \Rightarrow 69(1.3); 56 \Rightarrow 70(7.6);$	
			$56 \Rightarrow 72(1.3); 57 \Rightarrow 71(1.3); 58 \Rightarrow 65(1.4);$	
			$58 \Rightarrow 68(1.7); 58 \Rightarrow 69(1.7); 58 \Rightarrow 74(7.9)$	
0	246.8	0.0310		
Р	244.4	0.0142		
Q	242.6	0.0287		

ОМе

<sup>a</sup> f= fuerza del oscilador. <sup>b</sup> Indicadas para f>0.05.  $Valor = (coeficiente)^2 \times 100$ 



Figura 4.14: Alcoxicarbeno 4. Contribuciones a excitación A (457.8 nm)

Observando la forma de los orbitales y el valor de las contribuciones de la misma forma que se ha hecho para el iminocarbeno **11**, el espectro teórico puede describirse cualitativamente como un espectro de cuatro bandas que, ordenadas de menor a mayor energía, corresponden a los siguientes tipos de transiciones:

- Salto desde un orbital π enlazante metal carbeno a π<sup>\*</sup> antienlazante metal – carbeno, con mayor participación del carbeno, por lo que se podría decir que tiene cierto carácter de TCML<sub>carb</sub> (A, Figura 4.14).
- Transferencia desde metal carbeno, σ y π enlazantes, a CO, π<sup>\*</sup> antienlazante, con contribución d, y cierto carácter CL, d → d (F, Figura 4.15).
- Transición desde el orbital 55, *metal car beno σ* con mayor contribución de carbeno, a un orbital *d*. Además hay contribución relevante de TCML<sub>CO</sub> (J, Figura 4.16).
- Excitación desde metal carbeno,  $\sigma$  y  $\pi$  enlazantes, a CO (N, Figura 4.17).

El tipo de transiciones es bastante parecido a la asignación tradicional para carbenos de Fischer (página 144), aunque las calculadas aquí no son transiciones puras como las descritas en la bibliografía.



Figura 4.15: Alcoxicarbeno 4. Contribuciones a excitación F (277.1 nm)



Figura 4.16: Alcoxicarbeno 4. Contribuciones a excitación J (268.0 nm)



Figura 4.17: Alcoxicarbeno 4. Contribuciones a excitación N (247.9 nm)

### 4.3 Estudio de luminiscencia

Se define *luminiscencia* como emisión espontánea de radiación desde una especie excitada electrónica o vibracionalmente y que no está en equilibrio térmico con su entorno. Dependiendo de su origen se distinguen varios tipos: bioluminiscencia, fotoluminiscencia, quimioluminiscencia, quimioluminiscencia electrodegenerada (también conocida como electroluminiscencia o electroquimioluminiscencia), radioluminiscencia, sonoluminiscencia, termoluminiscencia y triboluminiscencia. En este capítulo estudiamos la *fotoluminiscencia*, que procede de la fotoexcitación, es decir, generación de un estado excitado por la absorción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja.

El término luminiscencia incluye tanto fluorescencia como fosforescencia. Desde el punto de vista del fenómeno observado, el término fosforescencia se ha empleado para describir la luminiscencia de larga duración. Sin embargo, como hemos visto antes, en fotoquímica mecanística, el término designa a la luminiscencia relacionada con un cambio en la multiplicidad de espín, habitualmente de triplete a singlete o viceversa. También es fosforescencia la luminiscencia desde un estado cuartete a un estado doblete.

Se denomina *lumíforo (luminóforo)* a la parte de la entidad molecular (o átomo o grupo de átomos) en la cual se localiza, aproximadamente, la excitación electrónica asociada con una banda de emisión determinada. Es el análogo a cromóforo en el espectro de absorción.<sup>15</sup>

En la bibliografía se pueden encontrar numerosos trabajos sobre propiedades luminiscentes de compuestos organometálicos. Pocos de ellos son anteriores a los setenta y en los últimos años este campo ha experimentado un crecimiento enorme.<sup>16,17</sup>

Evans y *col.* publicaron una revisión de complejos de coordinación que presentan fosforescencia a temperatura ambiente.<sup>18</sup> En compuestos de metales de la primera serie de transición es poco común por el débil acoplamiento espín-órbita en esta serie. Se han encontrado casos aislados de emisión a baja temperatura de compuestos de Mn(I) y Mn(II)

<sup>&</sup>lt;sup>15)</sup> Ver la cita de la ref. 2 de la página 141.

<sup>&</sup>lt;sup>16)</sup> Ver la ref. 5 de la página 142.

<sup>&</sup>lt;sup>17)</sup> M. D. Ward, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem. **2006**, 102, 584-614.

<sup>&</sup>lt;sup>18)</sup> Ver la ref. 6 de la página 142.



Figura 4.18: Ejemplos de compuestos fosforescentes

y fosforescencia débil en algunos complejos de Ni(0) en disolución. Sin embargo, a temperatura ambiente la mayoría de los casos de fosforescencia de la serie se encuentran para Cr(III) y Cu(I). Para la segunda y tercera serie de transición la fosforescencia a temperatura ambiente es mucho más frecuente, tanto en estado sólido como en disolución. Se debe al efecto del átomo pesado, que induce un fuerte acoplamiento espín-órbita dando lugar a un cruce intersistemas singlete-triplete eficaz. Además, la mezcla de estados singlete y triplete a través del acoplamiento espín-órbita disminuye el carácter de transición prohibida por el espín  $T_1 \rightarrow S_0 + hv$ , por lo que el rendimiento cuántico de fosforescencia aumenta. Son frecuentes los compuestos luminiscentes de metales con configuraciones electrónicas  $d^6$  (Re(I), Ru(II) y Os(II), Rh(III) e Ir(III)),  $d^8$  (Pd(II)y Pt(II)) y  $d^{10}$  (Ag(I) y Au(I); Zn(II), Cd(II) y Hg(II)). En la Figura 4.18 pueden verse algunos ejemplos de compuestos fosforescentes.

Se va a comentar con un poco más de detalle el caso particular de carbeno complejos y compuestos de metales del grupo 6 (Cr, Mo y W).

El primer ejemplo de un complejo carbeno luminiscente es relativamente reciente.<sup>19</sup> Se trata de un macrociclo de platino (II) hexanuclear con dicarbenos quelato cíclicos y ligandos cianuro puente, de fórmula  $[Pt(CN)(C_{10}H_{21}N_4)]_6$  (Figura 4.19). En estado cristalino presenta una banda de emisión centrada a 514 nm que a 77 K se desplaza hacia el azul, a 507 nm. También es luminiscente en diclorometano a 301 K, con la banda centrada a 519 nm. Se asigna a un estado excitado de transferencia de carga  $M \rightarrow \pi^*(carbeno)$ . Después de ese compuesto se ha descrito la emisión de otros diaminocarbenos ciclometalados de Pt(II), que también se desplaza al azul al enfriar.<sup>20,21</sup>

Otro ejemplo de diaminocarbeno luminiscente es  $[Au(C(NHMe)_2)_2]$ -(PF<sub>6</sub>)·0.5(Acetona), tanto en estado sólido a temperatura ambiente como en disoluciones congeladas a 77 K. La emisión varía con la concentración, el disolvente y el anión. En este caso la propuesta considera que

<sup>&</sup>lt;sup>19)</sup> S.-W. Lai, K.-K. Cheung, M. C.-W. Chan, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 182-184.

<sup>&</sup>lt;sup>20)</sup> S.-W. Lai, M. C.-W. Chan, K.-K. Cheung, C.-M. Che, *Organometallics* **1999**, *18*, 3327-3336.

<sup>&</sup>lt;sup>21)</sup> S.-W. Lai, M. C. W. Chan, Y. Wang, H.-W. Lam, S.-M. Peng, C.-M. Che, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 133-140.



**Figura 4.19:** Estructura de rayos X de  $[Pt(CN)(C_{10}H_{21}N_4)]_6$ 

las interacciones aurofílicas Au(I)···Au(I), que se dan en estado sólido y en muestras congeladas, son las responsables de la emisión.<sup>22</sup>

Además, se han publicado complejos carbeno NHC con propiedades luminiscentes, por ejemplo de Re(I),<sup>23</sup> de Ir(III),<sup>24</sup> de Ni(II),<sup>25</sup> Pd(II) y Pt(II),<sup>25,26</sup> de Ag(I),<sup>27,28</sup> Au(I),<sup>28,29</sup> y Au(I)-Ag(I),<sup>28,30</sup> y complejos

- <sup>24)</sup> T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R.J. Holmes, S. R. Forrest, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 7992-8003.
- <sup>25)</sup> Q.-X. Liu, F.-B. Xu, Q.-S. Li, H.-B. Song, Z.-Z. Zhang, Organometallics **2004**, 23, 610-614.
- <sup>26)</sup> Q.-X. Liu, H.-B. Song, F.-B. Xu, Q.-S. Li, X.-S. Zeng, X.-B. Leng, Z.-Z. Zhang, *Polyhedron* 2003, 22, 1515-1521.
- <sup>27)</sup> (a) K. M. Lee, H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 2852-2856.
  (b) Q.-X. Liu, F.-Bo. Xu, Q.-S. Li, X.-S. Zeng, X.-B. Leng, Y. L. Chou, Z.-Z. Zhang, Organometallics 2003, 22, 309-314.
  (c) V. J. Catalano, M. A. Malwitz, Inorg. Chem. 2003, 42, 5483-5485.
- <sup>28)</sup> V. J. Catalano, A. L. Moore, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6558-6566.

<sup>&</sup>lt;sup>22)</sup> R. L. White-Morris, M. M. Olmstead, F. Jiang, D. S. Tinti, A. L. Balch, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 2327-2336.

<sup>&</sup>lt;sup>23)</sup> W.-M. Xue, M. C.-W. Chan, Z.-M. Su, K.-K. Cheung, S.-T. Liu, C.-M. Che, Organometallics **1998**, *17*, 1622-1630.

 <sup>&</sup>lt;sup>29)</sup> (a) H. M. J. Wang, Organometallics 1999, 18, 1216-1223. (b) M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton, A. H. White, J. Organomet. Chem. 2005, 690, 5625-5635. (c) H. M. J. Wang, C. S. Vasam, T. Y. R. Tsai, S.-H Chen, A. H. H. Chang, I. J. B. Lin, Organometallics 2005, 24, 486-493.

<sup>&</sup>lt;sup>30)</sup> V. J. Catalano, A. O. Etogo, J. Organomet. Chem. **2005**, 690, 6041-6050.

carbeno y carbino de Ru(II),<sup>31</sup> así como carbinos de Re (V) y (VI)<sup>21</sup>, y aril carbinos de molibdeno<sup>32</sup> y wolframio.<sup>32,33</sup> Los tipos de estados excitados que se asignan a las emisiones son variados: TCML (bien al ligando carbeno o carbino o a otros ligandos), IL, CL, TCMM.

Sin embargo, no se han encontrado en la bibliografía estudios de las propiedades luminiscentes de carbenos del grupo 6. De este grupo, se han descrito compuestos luminiscentes de Cr(III).<sup>34</sup> También se han estudiado los hexacarbonilos  $M(CO)_6$  (M= Cr, Mo, W), en los que se ha detectado fluorescencia a 350 nm en matrices congeladas de argón o metano a 12 K. No se ha conseguido reproducir a mayores temperaturas y se atribuye a una rápida relajación no radiante y disociación de ligando. En compuestos de tipo M(CO)<sub>5</sub>L sí se ha observado luminiscencia a mayores temperaturas, casi todos los ejemplos con M=W y alguno con M=Mo. Dependiendo de L, el estado excitado de más baja energía se asigna a una transición de tipo CL o a una  $\text{TCML}_{\text{carb}}$ .<sup>35</sup> La serie  $W(\text{CO})_5 \text{L}$  con L= amina, piridina, éter o cetona,<sup>36</sup> presenta bandas de luminiscencia en estado sólido o vidrios congelados a 77 K, centradas en la zona 510-545 nm e independientes del ligando. Los tiempos de vida media están entre 0.6 y 26  $\mu$ s, típicos de emisiones prohibidas por el espín (fosforescencia) en compuestos de metales de transición pesados.<sup>37</sup> La diferencia de tiempos se interpreta como una variación en la constante de velocidad de la desactivación no radiante al modificar L. Los compuestos equivalentes de cromo y wolframio no son emisivos. También hay compuestos luminiscentes en disolución a temperatura ambiente, por ejemplo cuando L es un derivado de piridina con sustituyentes que retiran densidad electrónica.

<sup>&</sup>lt;sup>31)</sup> C.-Y. Wong, M. C. W. Chan, N. Zhu, C.-M. Che, Organometallics **2004**, 23, 2263-2272.

<sup>&</sup>lt;sup>32)</sup> T. K. Schoch, A. D. Main, R. D. Burton, L. A. Lucia, E. A. Robinson, K. S. Schanze, L. McElwee-White, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7769-7775.

<sup>&</sup>lt;sup>33)</sup> A. B. Bocarsly, G. A. McDermott, C. R. Wolff, A. Mayr, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3976-3978.

<sup>&</sup>lt;sup>34)</sup> Ver por ejemplo: (a) A. D. Kirk, Gerald B. Porter, J. Phys. Chem. **1980**, 84, 887-891.
(b) F. DeRosa, X. Bu, K. Pohaku, P. C. Ford, Inorg. Chem. **2005**, 44, 4166-4174.

<sup>&</sup>lt;sup>35)</sup> Ver la ref. 5 de la página 142.

<sup>&</sup>lt;sup>36)</sup> M. Wrighton, G. S. Hammond, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. **1971**, 93, 4336-4337.

<sup>&</sup>lt;sup>37)</sup> R. J. Watts, G. A. Crosby, J. Am. Chem. Soc. **1972**, 94, 2606-2614.

De los estudios de estos complejos se han hecho las siguientes consideraciones para  $M(CO)_5 L$ :<sup>35</sup>

- Complejos que tienen un estado TCML como el estado excitado de más baja energía siguen una desactivación radiante relativamente lenta.
- Complejos que emiten en disolución a temperatura ambiente dan reacciones de fotosustitución de ligando con menor efectividad.
- En condiciones fluidas no se observa luminiscencia de  $M(CO)_5L$ en los que el estado excitado de más baja energía es de CL, y la sustitución de L es más eficaz.

Sin embargo, un estudio teórico sobre la fotodisociación en Cr(CO)<sub>6</sub> hace reconsiderar el papel de los estados de CL en este complejo, por lo que habría que ser prudentes con otro tipo de carbonilos metálicos.<sup>38</sup> De hecho, en los cálculos que se han presentado en el apartado anterior, aunque sólo se muestran excitaciones a estados singlete, se observa que los estados de CL aparecen mezclados con TCML. Independientemente del tipo de estado excitado, cuando se observa luminiscencia en disolución a temperatura ambiente, la fotosustitución de ligando es más difícil. Por el contrario, si no hay emisión a temperatura ambiente, hay mayor efectividad de fotorreacción, es decir, que es un camino de desactivación en lugar del proceso radiante.<sup>35</sup> Hecha esta revisión, se aborda el estudio de las propiedades luminiscentes de los carbenos de Fischer. Se recogen tanto los espectros de excitación como los de emisión. En un espectro de excitación, se hace un barrido de la longitud de onda de excitación, recogiendo la emisión a una  $\lambda$  fija. De esta forma, donde se observe un máximo significará que a esa energía se consigue la máxima excitación para la  $\lambda_{em}$  seleccionada. En un espectro de emisión, se fija la longitud de onda de excitación, y se recoge la emisión a distintos valores de  $\lambda$ . En este caso, las bandas marcarán las energías de emisión para la  $\lambda_{exc}$ empleada.

En primer lugar se miden los complejos de cromo de la Figura 4.20 en estado sólido, tanto a temperatura ambiente como a 77 K. En ningún caso se observa emisión.

<sup>&</sup>lt;sup>38)</sup> C. Pollak, A. Rosa, E. J. Baerends, J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 7324-7329.



Figura 4.20: Carbenos de Fischer de cromo para estudio de luminiscencia



**Figura 4.21:** Espectros de luminiscencia normalizados de **11** en vidrio congelado (hexano 0.01M) a 77K

Además, se mide el iminocarbeno **11** en disolución 0.01 M en hexano. A temperatura ambiente no se detecta luminiscencia, pero sí en matriz congelada a 77 K, aunque de intensidad débil. La excitación a 365, 435 y 450 nm da lugar a espectros de emisión análogos, con máximo de banda a 540 nm, excepto por un hombro (h) a 575-585 nm, que no llega a separarse al variar la longitud de onda de excitación. Como ejemplo se muestra el espectro correspondiente a la excitación a 435 nm (Figura 4.21), que es en el que mejor se aprecia el hombro. En la Figura 4.22 se observa cómo disminuye la intensidad de la señal al registrar el espectro a distintos tiempos.



**Figura 4.22:** Espectros de emisión a distintos tiempos de **11** en vidrio congelado (hexano 0.01M) a 77K

El tiempo de vida se puede obtener de las gráficas de decaimiento de la señal de emisión (Figura 4.23). Estas gráficas se ajustan a un decaimiento monoexponencial,<sup>39</sup> que proporciona un valor de  $\tau = 11 \mu s$ , tanto si se mide la emisión en el máximo de la banda, 545 nm, como la emisión a la longitud de onda del hombro, 580 nm. El tiempo de vida está en el mismo rango que los de W(CO)<sub>5</sub>L comentados anteriormente. Así, se puede asignar a una emisión fosforescente, desde estado triplete a singlete. No se han realizado cálculos TD-DFT para este apartado porque no contemplan el acoplamiento espín-órbita y no dan el valor de la fuerza del oscilador en las transiciones, por lo que no permiten estimar las probabilidades de las transiciones triplete-singlete.

<sup>&</sup>lt;sup>39)</sup> Se comprueba también el ajuste al decaimiento biexponencial.



**Figura 4.23:** Decaimiento exponencial de la emisión de **11** en vidrio congelado (hexano 0.01M) a 77K

Tras las medidas de carbenos de cromo, se decide estudiar los carbenos de wolframio 7 y 13, en los que podría aumentar la emisión debido al mayor acoplamiento espín-órbita con respecto al cromo. Las medidas se resumen en el Cuadro 4.6.

	(CO)₅Cr=	$(CO)_5W \stackrel{OMe}{\prec} (CO)_5W \stackrel{N \stackrel{Ph}{\prec}}{\underset{Me}{\overset{Me}{\longrightarrow}}} Ph$	
	11	7 13	
	Medio	$\lambda_{em},\mathrm{nm}\;(\lambda_{exc},\mathrm{nm}\;)$	au (µs)
11	Sólido, t.a.	n.l.	
	Sólido, 77K	n.l.	
	Hexano $10^{-2}$ M, 77K	545,578-585(h)	11
		(365,435,450)	
7	Sólido, t.a.	540,580-585(h)	9
		(300,330,350,370,430,450)	
	Sólido, 77K	505,530-540(h),585(h)	11
		(350,370,390)	
	Hexano $10^{-2}$ M, 77K	505,530-535(h),575-585(h)	9
		(300,350,360,370,430)	
13	Sólido, t.a.	n.l. <sup>a</sup>	
	Sólido, 77K	540-545 <sup>b</sup>	—
		(260,350,370,400)	

Cuadro 4.6: Luminiscencia y tiempos de vida de carbenos de Fischer

<sup>a</sup>n.l.= No luminiscente. <sup>b</sup> Emisión muy débil.

El alcoxicarbeno de wolframio sólido emite a temperatura ambiente y a 77 K y, además, en disolución congelada de hexano, con tiempos de vida medios del orden del iminocarbeno de cromo anterior. Por el contrario, el iminocarbeno **13** sólido no emite a temperatura ambiente, y su emisión a 77 K es muy débil. Cuando se observa luminiscencia es muy débil y la forma de la banda no parece depender de los sustituyentes del carbeno, sino de las condiciones de medida.

## 4.4 Fotólisis de destello láser

Cuando un químico se enfrenta al estudio mecanístico de un proceso, uno de sus recursos para proponer o avalar un mecanismo es detectar o atrapar intermedios de reacción. Cuando dicho proceso implica especies transitorias generadas por acción de la radiación, las técnicas espectroscópicas resueltas en el tiempo son de especial utilidad para detectarlas, bien por su emisión (luminiscencia resuelta en el tiempo) o por su absorción en las regiones UV-vis-IR (fotólisis de destello láser, LFP).<sup>40</sup>

En el estudio de la luminiscencia de carbenos de Fischer del apartado anterior se ha detectado emisión en algunos compuestos. Sin embargo, en otros no ha sido posible y en ningún caso se ha detectado emisión en disolución a temperatura ambiente, que son las condiciones en que se llevan a cabo las irradiaciones de esta memoria. Por tanto, se considera oportuno recurrir a la fotólisis de destello láser, en concreto la de UV-vis, que es de la que se hablará en adelante.

Básicamente la técnica consiste en la generación de especies excitadas mediante un *haz excitador* de corta duración y la medida de la absorción de éstas mediante un *haz analizador* en la región UV-vis con resolución temporal. El empleo del láseres de nanosegundo como pulso de excitación permite generar una concentración relativamente alta de transitorios, gracias a la elevada intensidad del láser, y en un tiempo muy corto, lo que reduce el tiempo de interferencia con el sistema de detección óptica. En la Figura 4.24 se muestra el dispositivo experimental empleado, que consta de los siguientes componentes:

- Haz excitador: un láser, en este caso de excímero XeF (351 nm).
- Haz analizador: lámpara de Xe.
- Sistema de detección: formado por un monocromador, que separa las longitudes de onda, y un fotomultiplicador que detecta la señal a la longitud de onda seleccionada, preparado para una respuesta rápida. Así, el sistema es capaz de detectar la señal en función del tiempo y de la longitud de onda seleccionada.

<sup>&</sup>lt;sup>40)</sup> Ver la ref. 3 de la página 141.



Figura 4.24: Esquema de un equipo de fotólisis de destello láser

• Sistema de análisis de la señal: un osciloscopio permite representar gráficamente la señal de voltaje que llega del fotomultiplicador en función del tiempo. Está conectado a un ordenador para tratamiento y almacenamiento de los datos. Aunque el sistema de fotólisis es un espectrofotómetro de un solo haz, se comporta como si fuera de doble haz, pero con el de referencia y el de muestra separados en el tiempo en lugar del espacio. La referencia es la medida de la absorción antes del pulso láser y la muestra es la medida inmediatamente después de la irradiación con láser. Es decir, se mide el cambio de absorción, abreviado como  $\Delta$ (DO).<sup>41</sup> Generalmente se acumulan varios ciclos para mejorar la relación señal/ruido.

(cambio de absorción) =  $\Delta(DO)$  =  $-\log(I_0/I_t)$ 

La medida de  $\Delta$ (DO) en función del tiempo proporciona una traza que suele seguir un decaimiento exponencial. En el caso más sencillo, cuando se trata de una única especie transitoria con procesos de desactivación simples (colisiones con disolvente o desactivación no radiante), la traza se ajusta a una monoexponencial, según la ecuación:

#### $\Delta(DO) = A \exp(-k_D t)$

donde  $\Delta$ (DO) es el cambio de absorbancia de la muestra, A es el factor preexponencial, t es el tiempo y k<sub>D</sub> la constante de desaparición del transitorio, que también se puede expresar como k<sub>D</sub>=1/ $\tau$ , donde  $\tau$  es el tiempo de vida del transitorio.

Se puede construir el espectro UV-vis de la especie transitoria analizando las trazas resueltas en el tiempo a distintos valores de  $\lambda$ . De cada traza se extrae el valor de  $\Delta$ (DO) a un mismo tiempo y se representa frente a  $\lambda$ .<sup>42</sup>

Nuevamente, como primer modelo representativo de iminocarbenos de Fischer se elige el compuesto **11** (Figura 4.25). Se prepara una muestra en hexano desoxigenado con nitrógeno tal que la absorbancia a 351 nm sea 0.4. El espectro de transitorios de la Figura 4.26 muestra un máximo a unos 430-440 nm (25mJ, 2 disparos por punto).

La Figura 4.27 recoge la traza correspondiente a 430 nm. Como puede observarse, no recupera la línea base, lo que indica que los fotoproductos de la reacción absorben luz y no se vuelve al nivel de preexcitación.<sup>43</sup> Por otra parte la intensidad del máximo es muy pequeña.

<sup>&</sup>lt;sup>41)</sup> La abreviatura procede de «densidad óptica», aunque el término preferido según la IUPAC es «absorción».

<sup>&</sup>lt;sup>42)</sup> J. C. Scaiano, *Reactive Intermediate Chemistry*. Ed. por R. A. Moss, M. S. Platz, M. Jones Jr. Wiley-Interscience: New jersey, 2004, Cap. 8

<sup>&</sup>lt;sup>43)</sup> S. E. J. Bell, K. C. Gordon, J. J. McGarvey, J. Am. Chem. Soc. **1988**, 110, 3107-3112.



Figura 4.25: Compuestos 11 (Cr) y 13 (W)

Se aumenta la potencia a 40 mJ y, además de no conseguir mejora, finalmente la disolución es incolora y ya no se observa el máximo en el espectro. El espectro de  $\Delta$ (DO) después de varios experimentos de fotólisis se muestra en la Figura 4.28 y parece que hay un nuevo máximo a 320 nm.

La medida del mismo compuesto en acetonitrilo tiene un aspecto diferente (Figura 4.29). Y después de medir el espectro la disolución es más anaranjada. Esto es similar a lo que se ha descrito para el alcoxicarbeno de wolframio (CO)<sub>5</sub>W=(OMe)Ph (**8**), para el que se ha propuesto que en CH<sub>3</sub>CN la fotosustitución de un CO es muy rápida y en su estudio de LPF se observa junto con las especies transitorias. En otros disolventes (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, hexano, benceno) sólo se observa el transitorio que, según la propuesta, es el resultado de una transposición rápida, dentro del tiempo de duración del láser, del fragmento de disociación de CO primario, (CO)<sub>4</sub>W=(OMe)Ph, formado a partir de la excitación.<sup>43</sup>

También se realizan medidas del iminocarbeno análogo de wolframio, **13**, en hexano. En los primeros experimentos de fotólisis, con una potencia de láser de 25 mJ recogiendo la señal entre 400 y 600 nm no se observa señal. Después de varios experimentos, se aumenta la potencia de láser a 40 mJ, cuyo efecto es la desaparición del color de la disolución sin conseguir ningún máximo en los espectros de transitorios. Sin embargo, sí se recoge una traza monitorizando la señal a 520 nm. Podría deberse al triplete de benzofenona que procedería de la descomposición del iminocarbeno. Además, también se comprueba que el espectro UVvisible de la muestra ha variado después de los experimentos.

Una opción para evitar los problemas de descomposición de la muestra estudiada es el empleo de celdas de flujo. Ya que no se dispone de ellas en nuestro laboratorio, una precaución recomendable para futuras medidas es el cambio frecuente de la disolución analizada.



**Figura 4.26:** Espectro de transitorios de **11** en hexano por irradiación a 351 nm



Figura 4.27: Decaimiento de la señal de LFP de 11 recogida a 430 nm (25mJ)



**Figura 4.28:** Espectro de transitorios de **11** en hexano después de varias medidas (25-40 mJ)



Figura 4.29: Espectro de transitorios de 11 en CH<sub>3</sub>CN (25mJ)

### Desactivación de xantona por iminocarbeno

Considerando los inconvenientes surgidos en las medidas directas, se decide estudiar el efecto de un iminocarbeno en una señal de LFP bien conocida, como es el triplete de la xantona.



Esquema 4.1

Se conoce de un estudio anterior<sup>44</sup> que la reacción del iminocarbeno 11 con metil vinil cetona se puede sensibilizar con acetona y acetofenona, que tienen energías de triplete,  $E_T$ , de 79 y 74 Kcal/mol, respectivamente. La xantona, un patrón típico en LFP, presenta una energía de triplete de 74 Kcal/mol, de manera que también cabe esperar una transferencia de energía efectiva del triplete de la xantona al carbeno (Esquema 4.1). La xantona actúa como sensibilizador del carbeno pero, desde el otro punto de vista, el carbeno es un desactivador del triplete de la xantona.

El triplete de la xantona presenta un máximo a 620 nm en el espectro de transitorios. Si se analizan las trazas correspondientes a esa  $\lambda$  para concentraciones crecientes de desactivador, la constante de velocidad de

<sup>44)</sup> Ver página 149, referencias 12 y 13.

desaparición del transitorio,  $k_D$ , vendrá dada por la siguiente ecuación, si se sigue una cinética de primer orden:

$$\mathbf{k}_{\mathrm{D}} = \mathbf{k}_{\mathrm{0}} + \mathbf{k}_{\mathrm{d}} \, [\mathrm{D}]$$

donde  $k_0$  es la constante de velocidad para el decaimiento del triplete en ausencia de desactivador, [D] es la concentración de desactivador y  $k_d$  es la constante de desactivación del triplete. De este modo, representando  $k_D$  frente a [D] y ajustando los datos a una recta, se puede obtener  $k_d$  del valor de la pendiente.

Se prepara una disolución de xantona en acetonitrilo tal que la absorbancia a la longitud de onda de excitación del láser (351 nm) es 0.4 ([xantona]=  $4.03 \cdot 10^{-4}$  M) y se van añadiendo cantidades sucesivas de disolución de carbeno  $5.09 \cdot 10^{-2}$  M.<sup>45</sup> Las muestras preparadas con los valores de k<sub>D</sub> calculados, se recogen en el Cuadro 4.7 y las gráficas de decaimiento correspondientes en la Figura 4.30. En el *Apéndice C* se encuentran los ajustes de las trazas.

En la Figura 4.31 se representan los valores de  $k_D$  *vs* concentración de carbeno. Se ve claramente que a medida que aumenta la concentración de carbeno los puntos se desvían de la recta, a pesar de la pequeña concentración de carbeno. Cuando se mide el espectro UV-visible de la última muestra se observa que el carbeno presenta una gran absorbancia, de modo que está filtrando parte de la radiación que le llega a la xantona. Por tanto, no se puede obtener un buen valor de la constante de desactivación con ese ajuste.

<sup>&</sup>lt;sup>45)</sup> Inicialmente se diseñó el experimento con una concentración de carbeno mayor pero en la tercera muestra la señal de xantona casi había desaparecido.

Muestra	V <sub>carb</sub> <sup>a</sup> (µl)	[ <b>carbeno</b> ] (10 <sup>-5</sup> M)	xant:carb	$k_{\rm D} = 1/\tau$ (s <sup>-1</sup> )
M1	0	0	1:0	832
M2	1	1.70	1:0.04	1033
M3	2	3.39	1:0.08	1204
M4	3	5.09	1:0.13	1400
M5	4	6.79	1:0.17	1595
M6	5	8.48	1:0.21	1725
M7	6	10.2	1:0.25	1993
M8	7	11.9	1:0.29	2206
M9	8	13.6	1:0.34	2460
M10	9	15.3	1:0.38	2714
M11	10	17.0	1:0.42	3086
M12	15	25.4	1:0.63	4847

Cuadro 4.7: Muestras para desactivación de xantona con 11 en CH<sub>3</sub>CN

<sup>a</sup> Alícuotas de disolución de carbeno 0.0509 M en acetonitrilo extrapuro.



**Figura 4.30:** Desactivación del triplete de la xantona por **11**, medido a 620 nm en  $CH_3CN$ 



Figura 4.31: Ajuste de las constantes de desaparición k<sub>D</sub> vs [carbeno]

Como conclusión de este apartado, se confirma la presencia de especie excitada triplete procedente del carbeno, tanto por detección directa de un transitorio (Figuras 4.26 y 4.27) como por desactivación del triplete de la xantona, aunque la constante de desactivación no se ha podido determinar debido a la absorción del carbeno a muy bajas concentraciones.

Estos resultados, junto con la emisión detectada en el apartado anterior de  $\tau$  típico de fosforescencia, son complementarios de un análisis de Stern-Volmer previo<sup>46</sup> en el que se determinó un mecanismo con contribución singlete y triplete para la reacción del iminocarbeno **11** con metil vinil cetona.

<sup>&</sup>lt;sup>46)</sup> Ver las ref. 12 y 13 de la página 149.

By three methods we may learn wisdom: first, by reflection, which is the noblest; Second, by imitation, which is the easiest; and third by experience, which is the bitterest.

KUNG-FU-TSE (CONFUCIUS) (551-479 b.C.)

# CHAPTER 5

# **Experimental section**

# 5.1 General comments

- **Solvents**: All solvents for reactions were purified by standard procedures and freshly distilled under dry Ar prior to use. Et<sub>2</sub>O, THF and hexane were dried over sodium-benzophonone. Toluene was also refluxed with sodium, and dichloromethane and acetonitrile were dried over NaH.
- **Reagents**: Reagents were of commercial grades, except in the synthesis of ligand **31**, where all reagents were purified by distillation.
- **Chromatography**: Thin layer chromatography (TLC) was performed using Polygram Sil G/UV254  $F_{254}$  plates (0.2 mm silica gel layer with fluorescente indicator on pre-coated plastic sheets). Column chromatography was carried out with silica gel (230-240 mesh) as stationary phase. Neutral alumina (100-125 mesh) was employed occasionally. Usual eluents were mixtures of hexane/ether and hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.
- **Photolysis lamps**: Medium-pressure mercury arc lamps were employed for irradiations in immersion reactors (Pyrex or quartz) and quartz

tubes: Photochemical Reactors Ltd.(UK) 125 and 400 W, and Hanovia (USA) 450 W. A Luzchem LZC-4 photoreactor with 8-14 8W-low-pressure mercury lamps (LZC-UVC) was used in the specified irradiations.

- **Luminescence**: Emission and excitation spectra were obtained on a Jobin-Yvon Horiba Fluorolog 3-11 Tau-3 spectrofluorimeter, with lifetimes measured operating in the phosphorimeter mode.
- Laser Flash Photolysis: LFP experiments were performed using a miniaturized system Luzchem LFP-111, which includes a ceramic Xe light source (monitoring beam); 125 mm monochromator; Tektronix digitizer TDS-3000 series with 300 MHz bandwidth; compact photomultiplier and power supply, computer, cell holder (1x1 cm) and fiber optic connectors, temperature monitor (but not temperature control), fiber optic sensor for laser-sensing pre-trigger signal, computer interfaces and the LabVIEW 3.1 software.

An excimer laser XeF (351 nm) was employed as the pump beam source. The laser used was a Lambda Physik model COMPEX-201 capable of 400 mJ pulse energy (at low repetition rate, 5 Hz), 20 ns of pulse duration (nominal) and a maximum repetition rate of 10 Hz.

The samples were prepared such that the absorbances were between 0.3 and 0.4 at the excitation wavelength, 351 nm. The samples were placed in 1 cm quartz cuvettes with septum and  $N_2$ purged for 15-20 min. Solvents were of HPLC grade.

**Polarimetry**: Optical rotations were measured on a Perkin-Elmer 341 polarimeter in an 1 dm cell of 1 ml capacity, using the sodium D line as analysis light.

### **Characterization Techniques**

**UV-vis**: Absorption molecular spectra were recorded on a HP-8453A UV-VIS-NIR diode array spectrophotometer (190-1100 nm) or a HP 8451A diode array spectrophotometer (190-820 nm), using a quartz UV cell of 1 cm optical path length. Solutions were in the range  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  M.
- Nuclear Magnetic Resonance: <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C spectra were recorded on a Bruker ARX-300 and/or a Bruker Avance 400 spectrometers. The usual solvent was  $CDCl_3$  with TMS as internal standard. Chemical shifts are given in ppm and coupling constants in hertz. Multiplicity of the signals are abbreviated as follows: (s)= singlet, (bs)= broad singlet, (d)= doublet, (t)= triplet, (q)= quatriplet, (dd)= doublet of doublets, (dt) doublet of triplets, (m)= multiplet.
- **Chromatography-Mass Spectrometry**: Gas chromatography analysis were recorded on an HP G1800A apparatus with capillary columns (TRB-5MS, HP-5 and HP-50) and a mass spectrometry detector.
- **Electrospray-Mass Spectrometry**: Electrospray mass spectra were obtained on an HP 5989B apparatus with an HP 59987A interface in either negative-ion mode (ES-) or positive-ion mode (ES+).
- **Elemental analyses:** These analyses were performed using a Model 1110 CE instrument.
- **Crystallography:** The crystals were mounted in inert oil on glass fibbers and transferred to a Nonius Kappa CCD diffractometer equipped with an Oxford Instruments low-temperature attachment. Data were collected by monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$ Å). Scan type  $\omega$ w and  $\phi$ . Absorption corrections: numerical (based on multiple scans). The structures were solved by Sir98 and refined on *F*2 using the program SHELXL-97.<sup>1</sup> All non-hydrogen atoms were anisotropically refined and hydrogen atoms were included using a mixed model.
- **Infrared spectra**: IR were obtained on a Nicolet Nexus FT-IR spectrophotometer with CsI beam splitter, covering the range 4000-225 cm<sup>-1</sup>.
- **Melting Point**: Values were obtained on a Büchi B-545 apparatus, with capillar tubes, and are uncorrected.

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> G.M. Seldrick. SHELXL-97. University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

## 5.2 Preparation of substrates for irradiation

#### 5.2.1 Preparation of carbene complexes

Carbene complexes were prepared according to literature procedures and have been reported previously, except the chiral complex **33**.

Methoxycarbenes 4, 5, 7, 8 and 9 were synthesized following the usual method described by Fischer in 1964 for the first time<sup>2</sup> (Schemes 3.1 on page 56 and 3.2 on page 57). Alkoxycarbene complex  $21^3$  was prepared with a similar strategy and it was used as a precursor for the synthesis of (–)-menthoxycarbene complex  $22^4$  (Scheme 3.12, page 65).

Ethoxy imine carbene complex 10 was prepared by nucleophilic attack of sodium imidide to chromium hexacarbonyl as described before (Scheme 3.3 on page 58)<sup>5,6</sup>

Imine carbene complexes **11**, **12**<sup>6</sup> and **13** were synthesized by method I of Chapter 3 (Scheme 3.4 on page 58).<sup>7</sup> Imine carbene **17** was formed according to method II (Scheme 3.8 on page 61),<sup>8</sup> and **18**<sup>9</sup> and **20**<sup>10</sup> following method III (Schemes 3.9 and 3.10 on page 62).

#### Synthesis of ligand (1R,2R)-31

(1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Bis[bis(2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)-ethoxy)-phosphinoxy]cyclopentane was synthesized from commercial (1*R*,2*R*)-

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> E. O. Fischer and A. Maasböl, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **1964**, *3*, 580–581.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> E. O. Fischer and A. Maasböl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2445–2456.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> B. C. Soderberg, L. S. Hegedus, and M. A. Sierra, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4364–4374.

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup> F. Seitz, H. Fischer, and J. Riede, J. Organomet. Chem. **1985**, 287, 87–101.

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup> X-Ray structure is available in *Appendix D*.

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, and M. A. Rodríguez, *Organometallics* **2000**, *19*, 3082–3084.

<sup>&</sup>lt;sup>8)</sup> R. Aumann, S. Althaus, C. Kruger, and P. Betz, Chem. Ber. **1989**, 122, 357–364.

<sup>&</sup>lt;sup>9)</sup> W. D. Wulff, V. Dragisich, J. C. Huffman, R. W. Kaesler, and D. C. Yang, *Organometallics* **1989**, *8*, 2196–2207.

<sup>&</sup>lt;sup>10)</sup> A. Wienand, H.-U. Reissig, H. Fischer, and J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1589–1592.

*trans*-1,2-cyclopentanediol according to literature methods (Scheme 3.16, page 69).<sup>11</sup>

#### Synthesis of imine carbene complex (+)-33

Under an inert-gas atmosphere, a well-dried Schlenk flask was charged with the chromium imine carbene complex **11** (2.47 mmol). Ligand (1*R*,2*R*)-**31** (2.5 mmol) in freshly distilled toluene (25 ml) was added, and the resulting solution was heated at 100 °C for 3.5 d (<sup>31</sup>P-NMR). Toluene was removed under reduced pressure, and the remaining oily residue was chromatographed (flash column, SiO<sub>2</sub>, eluent: gradation from hexane/Et<sub>2</sub>O 9:1 to 5:1) to give complex *mer*-(*+*)-**33**.

#### *mer*-(1*R*,2*R*)-*trans*-1,2-Bis[bis(2,2,2-trifluoro-1-(trifluoromethyl)ethoxy)phosphinoxy]cyclopentanetricarbonyl-[((diphenylmethylene)amino)methylmethylene]chromium(0) (*mer*-(+)-33)

Molecular weight: 1173.5CO<br/>PhEmpiric formula:  $C_{35}H_{25}CrF_{24}NO_9P_2$ PhYield: 1.48 g, 51%OC

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 2.30-2.07 (m, 4H), 1.85-1.63 (m, 2H), 2.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.60-4.48 (m, 1H), 4.66-5.29 (m, 5H), 7.41-7.58 (m, 10H, arom).

<sup>31</sup>**P-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 185.5 (d,  $J_{p-p}$ = 23.2 Hz), 195.5 (d,  $J_{p-p}$ = 23.2 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 20.6 (CH<sub>2</sub>), 35.6 (bs, CH<sub>3</sub>), 67.8-71.7 (m, CH), 82.8 (CH-OP), 84.1 (CH-OP), 118.6-119.3 (m, CF<sub>3</sub>), 122.4-123.1 (m, CF<sub>3</sub>), 125.0, 128.2 (d, *J*= 3.8 Hz), 128.8 (d, *J*= 3.8 Hz), 129.5 (d, *J*= 6.8 Hz), 129.9, 130.4, 130.8-131.1 (m), 131.2, 132.3, 137.7, 215.5-215.8 (m, C=N), 217.1-217.8 (m, CO), 219.5-220.2 (m, CO), 223.4-223.9 (m, CO).

**ES-MS(-)**: *m*/*z* 1172.5 (M-1), 1053.4, 843.3, 679.2, 397.0

<sup>&</sup>lt;sup>11)</sup> E. P. Kündig, C. Dupré, B. Bourdin, A. Cunningham, and D. Pons Jr. *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 421–428.

**UV-VIS** (hexane):  $\lambda$  (nm) 197 (71400 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 228 (43700 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 244(44800 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 301 (25450 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 357 (sh, 5950 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 437 (1320 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

```
α = + 107.5-107.7 °(31.1 °C)
Melting point (°C): 106-107
Anal. calc.: C, 35.82; H, 2.15; N, 1.19.
Found:C, 35.78; H, 2.32; N, 1.13.
Observations: Orange-red solid. Synthesis on page 70. X-Ray structure in Appendix D, page 265.
```

#### Product from side reaction in the synthesis of 12

#### Methyl N-(diphenylmethyl)benzencarboxyimidate (14)

Molecular weight: 301.38 Empiric formula: C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>NO Yield: 180 mg, 12%



It was obtained as by-product in the synthesis of imine carbene 12.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3.97 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.52 (s, 1H, CH), 7.57-7.24 (m, 15H, arom)

<sup>13</sup>**C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 53.4 (OCH<sub>3</sub>), 66.8 (CH), 126.7, 127.3, 127.9,128.5, 129, 129.7, 130.5, 145.7 (C-C=N), 161 (C=N).

**GC-MS**: *m*/*z* 138, 123, 109, 95, 81, 55, 41, 27, 15.

**Observations**: Colorless solid. It crystallizes in hexane. Synthesis on page 59. X-Ray structure in *Appendix D*, page 261.

#### 5.2.2 Synthesis of acrylates

(+)-Menthyl and (–)-8-phenyl menthyl acrylates were prepared by a procedure similar to the one described in the literature.<sup>12</sup> The synthesis

<sup>&</sup>lt;sup>12)</sup> W. Oppolzer, M. Kurth, D. Reichlin, C. Chapuis, M. Mohnhaupt, and F. Moffat, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2802–2807.

of (+)-menthyl acrylate and its characterization data are presented as example.<sup>13</sup>

#### Example: (+)-menthyl acrylate (37)

150 mmol of NEt<sub>3</sub> (21 ml) were added to a solution of (+)-menthol (50 mmol, 7.8 g) in 50 ml of freshly distilled dry THF at 0°C under Ar atmosphere. After 20 min stirring at 0°C, a solution of 65 mmol (5.3 ml) of acryloyl chloride in 20 ml dry THF was added dropwise with an addition funnel. A white solid was formed during the reaction. It was stirred for 5 h and let reach room temperature. Solvent was removed in a rotatory evaporator. After several extractions in ether/water organic layers were collected and dried over anhydrous sodium sulphate. Filtration and solvent evaporation *in vacuo* afforded (+)-menthyl acrylate as a pale yellow oil.

#### (+)-Menthyl acrylate (37)

Molecular weight: 210.31 Empiric formula:  $C_{13}H_{22}O_2$ Yield: 7.9 g, 75%



<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 0.77 (d, J= 6.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.15-0.87 (m, 9H), 1.37-1.58 (m, 2H), 1.64-1.74 (m, 2H), 1.88 (m, 1H), 1.99-2.07 (m, 1H), 4.77 (dt, J= 10.8, J= 4.4 Hz, 1H, COOCH), 5.78 (dd, J= 10.3, J= 1.5 Hz, 1H, H<sub>3a</sub>), 6.06-6.14 (dd, J= 17.3, J= 10.3 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 6.38 (dd, J= 17.3, J= 1.5 Hz, 1H, Hz, 1H, H<sub>3b</sub>).

<sup>13</sup>**C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 16.5, 20.8, 22.1, 23.6, 31.5, 34.3, 40.9, 47.2 (C alkyl), 74.3 (C–O), 129.1, 130.2 (C=C), 165.8 (C=O).

**GC-MS**: *m*/*z* 138, 123, 109, 95, 81, 55, 41, 27, 15

 $\alpha = + 91.2-91.3$  °(31.9-32 °C)

**Observations**: Pale yellow oil. Synthesis on page 81.

<sup>&</sup>lt;sup>13)</sup> (–)-8-Phenyl menthyl acrylate was prepared with the same methodology, but starting with 4 mmol of (–)-8-phenylmenthol.

### 5.3 Photolysis of carbene complexes

#### General procedure for irradiation:

The carbene complex (0.25 mmol) was dissolved in 50 ml of deoxygenated hexane in a photochemical immersion reactor. The unsaturated compound was added (2.5 mmol of alkene or alkyne or 0.25 mmol of azobenzene), and the mixture was irradiated at room temperature under an Ar atmosphere, through Pyrex glass with a 125 W or a 400 W medium-pressure mercury lamp, until the carbene was consumed (TLC, hexane/Et<sub>2</sub>O 5:1). The crude solution was filtered through Celite to separate chromium residues and the solvent was removed using a rotatory evaporator. The product was purified by column chromatography (silica gel, hexane/Et<sub>2</sub>O or hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

#### 5.3.1 Irradiation with chiral compounds

#### 5,5-Diphenyl-4-(+)-menthoxycarbonyl-2-methyl-1-pyrroline(38)

Molecular weight: 417.58 Empiric formula:  $C_{28}H_{35}NO_2$ Yield: 15.5 mg, <15% (de= 40%)



It was prepared from carbene complex **11** and (+)-menthyl acrylate after 3.5 h irradiation with a 400-W lamp. Column chromatography (silica gel, hexane/Et<sub>2</sub>O 5:1) afforded the mixture of diastereomers. Yield corresponds to both isomers and it is approximated because complete purification was not possible. Thus, NMR signals correspond to the mixture of products after column chromatography and identification was realized through analysis of the significant signals.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0.57 (d, J= 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>, minor isomer), 0.67 (d, J= 6.9 Hz, CH<sub>3</sub>, major isomer), 0.71-2.04 (m), 2.19 (s, CH<sub>3</sub>-C=N, minor isomer), 2.23 (s, CH<sub>3</sub>-C=N, major isomer), 2.89-2.79 (m, H<sub>3b</sub>), 3.21 (dd, J= 17.5 Hz, J= 6.9 Hz, H<sub>3a</sub>, minor isomer), 3.30 (dd, J= 17.7 Hz, J= 6.1 Hz, H<sub>3a</sub>, major isomer), 7.00 (dm, J= 8.20, arom), 7.09-7.21 (m, arom), 7.26-7.31 (m, arom), 7.36, (m, arom), 7.72-7.80 (m, arom).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 15.9-47, 53.4 (CO-*CH*), 54.1 (CO-*CH*), 87.4 (CPh<sub>2</sub>), 87.6 (CPh<sub>2</sub>), 126.8, 126.9, 127.5, 127.7, 127.75, 127.8, 127.8, 128.1, 128.1, 143.3, 146.3, 171.6, 171.8, 172.3, 172.4 (4 last signals: CO and C=N of both isomers).

**GC-MS**: *m*/*z* 417 (M, 10), 280(9), 207 (100), 166 (49), 55 (13).

Observations: Yellow solid. Synthesis on page 82.

#### 4-Acetyl-2-methyl-5,5-diphenyl-1-pyrroline(42)

Molecular weight: 277.36 Empiric formula: C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO Yield: 35 mg, 50%



It was obtained after 2 h irradiation of (+)-*mer*-33 and methyl vinyl ketone with a 125-W lamp. It was purified by column chromatography in silica gel (hexane/Et<sub>2</sub>O 5:1). This product was also formed from irradiation of the equivalent imine carbene pentacarbonyl complexes of chromium (11, 76%), molybdenum (54%) and tungsten (13, 50%).<sup>14</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 1.56 (s, 3H), 2.22 (s, 3H), 2.72 (dd, J= 8.4, 17.4 Hz, 1H), 3.08 (dd, J= 4.2, 17.4 Hz, 1H), 4.13 (dd, J= 4.2, 8.4 Hz, 1H), 7.00-7.60 (m, 10H, arom).

<sup>13</sup>**C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 19.6 (N=C-*CH*<sub>3</sub>), 29.9 (CO-*CH*<sub>3</sub>), 42.6 (CH<sub>2</sub>), 59.4 (CO-*CH*), 87.0 (CPh<sub>2</sub>), 127.1, 127.1, 127.4, 127.7, 128.0, 128.3, 143.2, 145.4, 173.5 (N=C), 208.4 (CO).

**GC-MS**: *m*/*z* 277 (M,3), 234 (16), 207 (18), 182 (19), 165 (100), 139 (15), 115 (23), 96 (19), 77 (31), 51 (35).

**ES-MS(+)**: *m*/*z* 278 (M+1) **Melting point** (°C): 94-96

**Anal. calc.**: C, 82.28; H, 6.90; N, 5.05; O, 5.77. **Found**: C, 82.32; H, 6.88; N, 5.15.

**Observations**: Yellow solid. Synthesis on page 85.

<sup>&</sup>lt;sup>14)</sup> P. J. Campos, D. Sampedro, and M. A. Rodríguez, Organometallics 2000, 19, 3082–3084.

#### 5.3.2 Irradiation in the presence of alkenes and alkynes

Ethoxy imine carbene complex **10** was irradiated with alkenes and alkynes using a 125 W lamp and gave compounds **49**, **50**, **51** and **52**.



Molecular weight: 307.39 Empirical formula: C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> Yield: 46 mg, 60%



It was prepared from 2h irradiation with methyl vinyl ketone and purification by column chromatography (silica gel, hexane/ $Et_2O$  5:1).

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 1.3 (t, *J*=7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 2.60 (dd, *J*=16.7 Hz, *J*=8.6 Hz, 1H, H<sub>3a</sub>), 2.91 (dd, *J*=16.7 Hz, *J*=3.9 Hz, 1H, H<sub>3b</sub>), 4.07 (dd, *J*=8.6 Hz, *J*=3.9 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 4.26-4.42 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.06-7.20 (m, 6H, arom), 7.28 (t, *J*=7.9 Hz, 2H, arom), 7.55 (d, *J*=7.5 Hz, 2H, arom).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 14.6 (CH<sub>3</sub>), 29.6 (CH<sub>3</sub>), 35.0 (N=C-CH<sub>2</sub>), 60.1 (CHCO), 64.8 (OCH<sub>2</sub>), 81.2 (CPh<sub>2</sub>), 127.0, 127.1, 127.3, 127.7, 128.1, 128.3, 144.1, 146.6, 170.9 (C=N), 208.2 (C=O).

**GC-MS**: *m*/*z* 307 (M, 10), 278 (M-Et, 31), 264 (8), 208 (52), 182 (100), 165 (42), 126 (83), 98 (42), 77 (50), 43 (25).

**IR** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): v 1651 (s), 1708 (s) cm<sup>-1</sup>.

Anal. cal.: C, 78.15; H, 6.89; N, 4.56.

**Found**: C, 78.05; H, 6.80; N, 4.44.

Observations: Yellow oil. Synthesis on page 93.

#### 2-Ethoxy-4-ethoxycarbonyl-5,5-diphenyl-1-pyrroline (50)

Molecular weight: 337.41 Empiric formula: C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub> Yield: 45 mg, 53%



It was formed after 1.5 h irradiation with methyl acrylate. It was purified by column chromatography (silica gel, hexane/ $Et_2O$  5:1).

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0.90 (t, J=7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (t, J=7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.73 (dd, J=16.8 Hz, J=9.5 Hz, 1H, H<sub>3a</sub>), 3.23 (dd, J=16.8 Hz, J=6.2 Hz, 1H, H<sub>3b</sub>), 3.54 (m, 1H, COCH<sub>2</sub>), 3.69 (m, 1H, COCH<sub>2</sub>), 4.06 (dd, J=9.5 Hz, J=6.2 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 4.35-4.50 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.09-7.20 (m, 5H, arom), 7.27 (m, 1H, arom), 7.37 (m, 2H, arom), 7.79 (d, J= 7.6 Hz, 2H, arom).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 13.8 (CH<sub>3</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 35.3 (N=C-CH<sub>2</sub>), 53.7 (CHCO), 60.9 (OCH<sub>2</sub>), 64.8 (OCH<sub>2</sub>), 82.0 (CPh<sub>2</sub>), 126.9, 127.5, 127.6, 127.8, 128.2, 128.4, 130.2, 132.5, 144.2, 144.2, 170.2 (C=N), 172.2 (CO<sub>2</sub>).

**GC-MS**: *m/z* 337 (M, 12), 308 (M-Et, 48), 260 (10), 208 (100), 206 (65), 165 (48), 104 (27), 77 (69), 51 (23), 29 (21).

**IR**(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): v 1659 (s), 1731 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Anal. cal.**: C, 74.75; H, 6.87; N, 4.15.

Found: C, 74.63; H, 6.80; N, 4.29.

**Observations**: Yellow oil. Synthesis on page 93.

2-Ethoxy-3,4-di(methoxycarbonyl)-5,5-diphenyl-2*H*-pyrrol (51)

Molecular weight: 379.41 Empiric formula:  $C_{22}H_{21}NO_5$ Yield: 88.5 mg, 93%



It was formed after 2 h photolysis with DMAD. Column chromatography was not necessary. Excess of DMAD was removed in vacuo at 50°C. It can be recrystallized in ether.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 1.40 (t, *J*=7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.69 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.45 (q, *J*=7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.28 (bs, 10H, arom).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 14.4 (CH<sub>3</sub>), 52.5 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 53.6 (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 65.6 (OCH<sub>2</sub>), 84.5(CPh<sub>2</sub>), 127.9, 128.0, 128.2, 128.3, 132.5, 139.5, 160.6 (C=O), 162.5 (C=O), 165.6 (C=N).

**GC-MS**: *m*/*z* 379 (M, 73), 350 (M-Et, 37), 319 (100), 306 (19), 275 (8), 260 (12), 232 (56), 204 (29), 132 (56), 118 (81), 105 (25), 77 (52), 59 (42), 29 (23), 15 (12).

 $IR(CH_2Cl_2): v 1588 (m), 1644 (m), 1731 (s) cm^{-1}.$ 

Melting point (°C): 95-97

Anal. cal.: C, 69.64; H, 5.58; N, 3.69.

**Found:** C, 69.51; H, 5.69; N, 3.60.

Observations: Pale yellow solid. Synthesis on page 94.

#### 2-Ethoxy-3,4-diethyl-5,5-diphenyl-2*H*-pyrrol (52)

Eto N Ph

Molecular weight: 319.44 Empiric formula: C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO Yield: 42 mg, 53%

It was obtained after 2.5 h photolysis with 3-hexyne and purification by column chromatography (silica gel, gradation from hexane to hexane/ $Et_2O$  3:1).

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 0.51 (t, *J*=7.6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.14 (t, *J*=7.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (t, *J*=7.1 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.31 (q, *J*=7.5 Hz, 2H, C=C-CH<sub>2</sub>), 2.40 (q, *J*=7.6 Hz, 2H, C=C-CH<sub>2</sub>), 4.37 (q, *J*=7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 7.20 (m, 10H, arom).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 113.6 (CH<sub>3</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>), 14.7 (CH<sub>3</sub>), 17.7 (CH<sub>2</sub>), 21.2 (CH<sub>2</sub>), 63.7 (OCH<sub>2</sub>), 83.9 (CPh<sub>2</sub>), 126.9, 128.1, 128.2, 132.3, 142.5, 165.9.6, 172.4 (C=N).

**GC-MS**: *m/z* 319 (M, 17), 290 (M-Et, 100), 262 (6), 180(6), 165 (8), 129 (6), 105 (7), 77 (19), 29 (4).

 $IR(CH_2Cl_2): v 1588 \text{ (m)}, 1644 \text{ (m)}, 1731 \text{ (s) cm}^{-1}.$ 

Anal. cal.: C, 82.72; H, 7.89; N, 4.38.

**Found**: C, 82.61; H, 7.79; N, 4.27.

Observations: Colorless oil. Synthesis on page 94.

Imine carbene complex **17** was irradiated with ethyl ethynyl ether and phenylacetylene with a 125 W lamp and afforded products **54a**, **54b**, **55a** and **55a**.

#### 2-Methyl-3-ethoxy-5-phenylpyrrol (54a) 5-Methyl-3-ethoxy-2-phenylpyrrol (54b)



They were formed by 2 h irradiation of carbene **17** and ethyl ethynyl ether. The regioisomers could not be separated, thus NMR signals correspond to the mixture. They are obtained in ratio 1.96:1. Assignment is realized according to literature.<sup>15,16</sup>

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 1.28/1.35 (t, 3H, OCH<sub>2</sub>*CH*<sub>3</sub>), 2.05/2.18 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.80/4.01 (c, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.06/6.07 (s, 1H, CH), 7.26-7.39 (m, 6H, arom, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 14.3/15.5 (*CH*<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 29.7/ 29.8 (C=*CH*<sub>3</sub>), 64.3/67.6 (OCH<sub>2</sub>), 84.4/ 99.3 (CH=), 114.8, 115.1, 122.5, 123.2, 126.2, 127.1, 128.1, 133.7, 136.5, 142.9.

**GC-MS**: *m*/*z* 201 (M, 45), 172 (M-Et, 100), 103 (15), 77 (18), 42 (16). **Observations**: Orange oil. Synthesis on page 102.

#### 2,4-Diphenyl-5-methylpyrrol (55a)

Molecular weight: 233.31 Empiric formula: C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N Yield: 15.1 mg, 26%



It was prepared by 3.5 h irradiation of carbene **17** and phenyl acetylene and separated of its regioisomer by column chromatography (silica

<sup>&</sup>lt;sup>15)</sup> H. Berner, G. Schulz, and H. Reinshagen, *Monatsh. Chem.* **1978**, *109*, 137–145.

<sup>&</sup>lt;sup>16)</sup> V. Dragisich, W. D. Wulff, and K. Hoogsteen, *Organometallics* **1990**, *9*, 2867–2870. See supporting information.

gel, hexane/ $CH_2Cl_2$ ). Yield was calculated from the global yield of both regiosomers and relative integration in GC-MS.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.62 (d, *J*=2.89 Hz, 1H, CH), 7.19-7.50 (m, 10H, arom), 8.19 (sa, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 12.8, 106.2, 122.8, 123.4, 125.3, 125.9, 127.5, 128.4, 128.8, 130.1, 132.5, 136.5.

**GC-MS**: *m*/*z* 233 (M, 100), 218 (M-CH3, 72), 189 (35), 156 (21), 128 (25), 109 (58), 77 (28).

**Anal. cal.**: C, 87.52; H, 6.48; N, 6.00. **Found**: C, 87.47; H, 6.55; N, 5.94.

Observations: Orange solid. Synthesis on page 102.

2,3-Diphenyl-5-methylpyrrol (55b)

Molecular weight: 233.31 Empiric formula: C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N Yield: 8.2 mg, 14% Me N Ph

It was obtained in the same reaction as **55a**. This isomer could not be isolated from its regioisomer **55a** and signals were assigned by comparison with **55a** spectrum and according to literature.<sup>17,16</sup> Yield was calculated from the global yield of both regiosomers and relative integration in GC-MS.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.09 (d, J= 2.15 Hz, 1H, CH), 7.19-7.50 (m, 10H, arom), 7.93 (sa, 1H, NH).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 13, 109, 122.2, 126.36, 126.8, 127.2, 128.1, 128.2, 128.3, 128.6, 133.5, 136.8.

**GC-MS**: *m/z* 233 (M, 100), 218 (M-CH<sub>3</sub>, 4), 189 (8), 156 (9), 128 (10), 104 (22), 77 (17).

Observations: Yellow solid. Synthesis on page 102.

<sup>&</sup>lt;sup>17)</sup> P. Martigny and H. Lund, Acta Chem. Scand. **1979**, B 33, 575–579.

Imine carbene complex **12** was irradiated in the presence of 4-octyne to give products **56** and **57**.

#### 2,5,5-Triphenyl-3,4-dipropyl-2H-pyrrol (56)

Molecular weight: 379.54 Empiric formula: C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>N Yield: 8.5 mg, 9%



It was formed after 2.5 h irradiation (400 W) of **12** with 4-octyne and column chromatography (silica gel, hexane/AcOEt 9.5:0.5).

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0.81 (t, J= 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.92 (t, J= 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.81 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.09 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.21 (t, J= 7.0, 2H, CH<sub>2</sub>CCPh<sub>2</sub>), 7.21 (m, 1H, arom), 7.23-7.29 (m, 3H, arom), 7.31-7.37 (m, 2H, arom), 7.39-7.47 (m, 3H, arom), 7.59 (m, 2H, arom), 7.64 (m, 2H, arom), 8.22 (m, 2H, arom).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8.5, 13.6, 21.0, 22, 33.6, 79.6, 87.5, 89.4, 11.2, 126.6, 126.9, 127.5, 127.6, 128, 128.1, 128.5, 129.1, 131.1, 131.2, 144.5, 145.0, 166.7 (C=N).

**GC-MS**: *m/z* 364 (M-CH<sub>3</sub>, 4), 316 (9), 290 (45), 269 (19), 233 (57), 165 (100), 105 (42), 77 (28).

Observations: Yellow solid. Synthesis on page 106.

#### 1-Diphenylmethylenamine-2,3-dipropyl-indene (57)

Molecular weight: 379.54 Empiric formula: C<sub>28</sub>H<sub>29</sub>N Yield: 3 mg, 3%



It was obtained in the same reaction as **56**.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0.64 (t, J= 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85 (t, J= 7.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.35-1.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.67-1.8 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.45 (m, 1H, CH), 7.15-7.35 (m, 9H, arom), 7.42 (m, 2H, arom), 7.45 (m, 1H, arom), 7.81 (m, 2H, arom).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 14.41, 14.43 (CH<sub>3</sub>), 17.6 (CH<sub>2</sub>), 21.9 (CH<sub>2</sub>), 28.4 (CH<sub>2</sub>), 32.3 (CH<sub>2</sub>), 47.8, 118.2, 122.4, 124.0, 126.2, 127.3, 127.9, 128.0, 128.2, 128.6, 129.4, 130.6, 137.4, 139.4, 143.8, 145.7, 146.3 (*C*-C=N), 169.8 (C=N).

**GC-MS**: *m*/*z* 379 (M, 41), 350 (M- Et, 76), 336 (M- Pr, 98), 308 (20), 230 (14), 203 (27), 165 (100), 152 (16), 115 (16), 91 (16), 77 (8).

**Observations**: Yellow solid. Synthesis on page 106.

#### **Products from side reactions**

The photolysis of complex **20** with DMAD resulted in desinsertion of nitrile **19** and formation of by-products from thermal reactions. The resulting carbene after desinsertion gave 1,2-dimethoxyestilbene (**59**) by formal metathesis, and methyl benzoate (**60**) by oxidation. All these products and alkyne polymers were detected by <sup>1</sup>H-NMR and GC-MS in the crude reaction. Moreover, a product from addition of NMe<sub>2</sub> (from decomposition of nitrile) to DMAD was isolated (**58**).

A compound similar to **58** was obtained after irradiation of aziridinyl chromium compounds in the presence of DMDA. It was formed by dissociation of aziridine and thermal addition to the alkyne.

#### Dimethyl 2-(dimethylamine)butenedioate (58)

Molecular weight: 187.19H $NMe_2$ Empiric formula:  $C_8H_{13}NO_4$ H $MeO_2C$  $CO_2Me$ Yield: 6 mg, 13%MeO\_2C $CO_2Me$ 

It was a by-product of the irradiation of carbene **20** and DMAD. It was the result of carbene decomposition and thermal reaction of dimethylamine (generated from the desinserted 3-dimethylamineacrylonitrile) and DMAD.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 2.88 (6H, NMe<sub>2</sub>), 3.64 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me), 3.94 (s, 3H, CO<sub>2</sub>Me), 4.59 (s, 1H, CH=C).

<sup>13</sup>**C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 39.74 (NMe<sub>2</sub>), 50.72 (OCH<sub>3</sub>), 52.87 (OCH<sub>3</sub>), 84.75, 155.19, 166.06 ( $CO_2$ Me), 168.05 ( $CO_2$ Me).

**GC-MS**: *m/z* 187 (M, 57), 172 (12), 156 (39), 128 (100), 114 (12), 82 (24), 72 (39).

Observations: Yellow oil. Synthesis on page 111.

#### Dimethyl 2-(2,3-diphenylaziridinyl)butenedioate (79)



It was formed thermally as by-product in the irradiation of the (diphenylazyridinyl)chromium complexes and DMAD. It was also formed by thermal reaction of 2,3-dipheylaziridine and DMAD.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 3.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.71-3.74 (m, 5H, OCH<sub>3</sub>, 2CH–N), 4.91 (s, 1H, CH=C), 7.40-7.27 (m, 10H, arom).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 48.7 (2CH–N), 50.5 (OCH<sub>3</sub>), 50.82 (OCH<sub>3</sub>), 109.2, 127.2, 128.5, 134.1, 151, 165.8 (CO<sub>2</sub>Me), 166.2 (CO<sub>2</sub>Me) (from indirect detection in 2D experiments).

**GC-MS**: *m*/*z* 337 (M, 42), 278 (M-CO<sub>2</sub>Me, 42), 218 (48), 175 (100), 143 (100), 115 (54), 90 (87), 59 (40), 15 (17).

Observations: Yellow oil. Synthesis on page 129.

#### 5.3.3 Irradiation with other unsaturated compounds

4-Formyl-2,3,3-trimethyl-5,5-diphenyl-1-pyrroline (61)

Molecular weight: 291.39 Empiric formula:  $C_{20}H_{21}NO$ Yield: 30.5 mg, 14% Me N Ph Me O H

It was obtained from irradiation of **11** (0.75 mmol) and 3-methyl-2butenal (7.5 mmol) in 200 ml hexane for 9.5 h (125 W lamp and Pyrex filter) and purified by column chromatography (firstly in hexane and then hexane/Et<sub>2</sub>O 5:1). Compounds **62** and **63** are also formed in this reaction.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 1.15 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N), 3.40 (d, J= 6.01 Hz, 1H, CH–CO), 7.13-7.36 (m, 8H, arom), 7.58 (d, J= 7.28 Hz, 2H, arom), 9.18 (d, J= 6.01 Hz, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 15.0 (CH<sub>3</sub>), 20.2 (CH<sub>3</sub>), 26.2 (CH<sub>3</sub>-C=N), 54.8 (CMe<sub>2</sub>), 66.1 (CH), 82.6 (CPh<sub>2</sub>), 126.7, 128.9, 142.8, 147.1, 178.3 (C=N), 204.3 (CHO) (from indirect detection in 2D experiments).

**GC-MS**: *m*/*z* 291 (M, 2), 263 (M-CO, 61), 207 (87), 166 (100), 128 (10), 91 (10), 77 (10).

**ES-MS(+)**: *m*/*z* 292 (M+1).

Observations: Yellow oil. Synthesis on page 115.

#### 5-Methyl-4-(2-methyl-1-propenyl)-2,2-diphenyl-1,3-oxazoline (62)

Molecular weight: 291.39 Empiric formula: C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO Yield: 6.5 mg, 3%



It was obtained in the same reaction as 61.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 1.78 (dd, J= 3.8, 1.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-C=C), 2.03 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C=N), 5.08 (dm, J= 9.4 Hz, 1H, CH-C=C), 5.42 (d, J= 9.4 Hz, 1H, CH-O), 7.20-7.47 (m, 10H, arom).

<sup>13</sup>**C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 15.4 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>3</sub>), 85.0, 111.3, 121.3, 126.08, 126.1, 127.38, 127.41, 128.00, 128.02, 138.9, 144.3, 144.8, 170.2 (C=N).

**GC-MS**: *m*/*z* 291 (M, 4), 250 (55), 207 (38), 165 (100), 145 (28), 105 (50), 77 (26).

**ES-MS(+)**: m/z 292 (M+1)

Anal. calc.: C, 82.44; H, 7.26; N, 4.81.

Anal. calc.: C, 82.39; H, 7.19; N, 4.86.

Observations: Yellow solid. Synthesis on page 115.

#### 5.3.4 Metathesis reaction

A 400 W lamp was employed for these reactions.

#### Z-1-Methoxy-1,3-4-triphenyl-2,4-diaza-1,3-butadiene (72)

OMe Ph N Ph

Molecular weight: 314.38 Empiric formula:  $C_{21}H_{18}N_2O$ Yield: 30 mg, 38%

It was formed after 2.5 h irradiation of **11** and azobenzene. Purification was carried out by column chromatography starting with hexane/dichloromethane (10:1 to 5:1) as eluent until separation of unreacted azobenzene. Then, eluent was changed to hexane/ $\text{Et}_2O$  (6:1 to 3:1). Column in alumina did not improve the yield and too slow purification (or two consecutive columns) resulted in a lower yield.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 3.88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.56 (d, J= 7.5 Hz, 2H, arom), 6.89 (t, J= 7.4, 1H, arom), 7.09 (t, J= 7.7 Hz, 2H, arom), 7.20 (t, J= 7.6, 2H, arom), 7.26 (m, 2H, arom), 7.35 (t, J= 7.2 Hz, 1H, arom), 7.51-7.42 (m, 3H, arom), 8.08 (d, J = 6.6 Hz, 2H, arom).

<sup>13</sup>**C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 54.6 (OCH<sub>3</sub>), 121.4, 122.4, 127.8, 127.9, 128.1, 128.2, 128.4, 130.7, 131.0, 136.3, 149.6, 158.1 (C=N), 158.20 (C=N).

**GC-MS**: *m/z* 313 (M-1, 26), 222 (8), 180 (100), 141, 105 (11), 77 (69), 51 (12).

**ES-MS(+)**: *m/z* 315 (M+1)

**UV-VIS** (hexane):  $\lambda$  (nm) 200 (79840 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 233 (30360 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 308 (3200 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

Melting point (°C): 79.5-81.5

Anal. calc.: C, 80.23; H, 5.77; N, 8.91.

Found: C, 80.23; H, 5.77; N, 8.91.

**Observations**: Yellow solid. Synthesis on page 119. X-Ray structure in *Appendix D*, page 272.

#### 2-Ethoxy-1,4,4-triphenyl-1,3-diaza-1,3-butadiene (73)

Molecular weight: 328.41 Empiric formula:  $C_{22}H_{20}N_2O$ Yield: 33 mg, 40%

Irradiation of **10** with azobenzene for 2 h and column chromatography in silica gel (hexane/ $CH_2Cl_2$  10:1 to 5:1) afforded this product. Column in alumina did not improve the yield and too slow purification resulted in a lower yield.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 1.35 (t, J= 7.1 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.28 (q, J= 7.1 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>), 6.67-6.48 (m, 2H, arom), 6.80 (m, 1H, arom), 6.93-7.23 (m, 4H), 7.48-7.65 (m, 4H, arom), 7.32 (t, J= 7.1 Hz, 2H, arom), 7.40-7.48 (m, 2H, arom).

<sup>13</sup>**C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 14.3 (CH<sub>3</sub>), 62.7 (OCH<sub>2</sub>), 122.2, 122.9, 128.0, 128.2, 128.3, 129.7, 129.8, 130.0, 132.4, 146.9, 156.9, 171.5.

**GC-MS**: *m/z* 327 (M-1, 47), 299 (M-Et, 19), 283 (M-OEt, 24), 251 (15), 208 (61), 120 (55),104 (40), 77 (100), 51 (22).

**ES-MS(+)**: *m*/*z* 329 (M+1)

**UV-VIS** (hexane):  $\lambda$  (nm) 201 (38200 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 248 (15360 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>).

Observations: Yellow solid. Synthesis on page 120.

## 5.4 Irradiation of diazadienes

#### General procedure

0.15 mmol of diazadiene were dissolved in 50 ml of deoxygenated acetonitrile in a photochemical immersion reactor. It was irradiated at room temperature under an Ar atmosphere, through Vycor with a 450 W medium-pressure mercury lamp, until the starting compound was consumed (GC-MS). Solvent was removed using a rotatory evaporator and the crude product was chromatographed.

Diazadienes **72** and **73** were irradiated by this method, and compound **71** was irradiated in a NMR-tube in  $CD_3CN$ . Only photolysis of **72** was successful.

#### 2,4-Diphenylquinazoline (74)

Molecular weight: 282.34 Empiric formula: C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> Yield: 9 mg, 22%



It was obtained after irradiation of **72** for 19 h in the immersion reactor and column chromatography in hexane/ $Et_2O$  (from 19:1 to 5:1). Irradiation on a Petri dish without solvent afforded the product in a cleaner but much slower reaction ((170 h for a mixture 1:1 of diazadiene and quinazoline). In this case, only insoluble polymer was observed as byproduct, which could be easily separated.

<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.50-7.62 (m, 7 H), 7.87-7.93 (m, 3 H), 8.15 (t, J= 8.1 Hz, 2H, arom), 8.71-8.87 (m, 2 H).

<sup>13</sup>**C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 121.7, 127.0, 128.5, 128.7, 128.9, 129.2, 130.2, 130.5, 133.5, 138.0, 138.2, 151.9, 160.2, 168.1.

**GC-MS**: 282(M+1, 77), 281 (100), 205 (M-Ph, 8), 178(20), 141(16), 77(Ph, 24) *m/z* 

Melting point (°C): 119-120 (Lit.)<sup>18</sup>

Anal. calc.: C, 85.08; H, 5.00; N, 9.

Found: C, 85.08; H, 5.00; N, 9.

**Observations**: Yellow pale solid. Synthesis on page 122.

<sup>&</sup>lt;sup>18)</sup> A. R. Katritzky, G. Zhang, J. Jiang, and P. J. Steel, J. Org. Chem. **1995**, 60, 7625–7630.

## 5.5 Radical addition to alkynyl alkoxycarbene

0.2 mmol of alkynyl tungsten methoxycarbene complex **9** and 0.2 mmol of benzophenone *O*-acetyl oxime (**83**) were dissolved in 10 ml of dry acetonitrile and transferred to a quartz tube. The solution was purged with argon for 20-30 min and irradiated for 5 h until the starting carbene was consumed (TLC). Irradiation was carried out in a merry-goround system provided with 14 units of 8 W low-pressure mercury lamps (Luzchem reactor). Purification by column chromatography in silica gel (hexane/ Et<sub>2</sub>O as eluent) afforded a red solid.

Pentacarbonyl[4-1,3-diphenylisoquinolyl(methoxymethylene)]tungsten (0)(84a)

or

Pentacarbonyl[3-1,4-diphenylisoquinolyl(methoxymethylene)]tungsten (0) (84b)



<sup>1</sup>**H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 4.34 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.12 (s, 1H, arom), 7.36-7.42 (m, 12H, arom), 7.57 (m, 1H, arom).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 68.9, 124.5, 126.6, 127.6, 127.65, 127.7, 127.8, 127.98, 128.3, 128.3, 128.4, 128.6, 128.6, 128.7, 128.7, 129.0, 129.3, 130.7, 137.8, 150.2, 164.8, 198.1 (CO-*cis*), 203.9 (CO-*trans*), 298.5 (C=W).

**ES-MS(-)**: *m*/*z* 618 (M-1-CO), 590 (M-1-2CO), 571, 562 (M-1-3CO), 305. **Observations**: Red solid. Synthesis on page 136.

# 5.6 Summary of irradiations

.0	Experimental section						
Раде	84,192		84	115,203	115,204	115	
Yield (%)	<15		<15	14	ς	7	
duct	Ph Ph N H4 0 N H4 0 N H4 0 R H3a		Ph Ph O N N N N N N N N N N N N N N N N N N	Me Ph Me Ph Me H	Me Ph Me Ph	Ph N Me Ph Me	
Proc	38		41	61	62	63	
t (h)	, m	9	2.5	9.5			
Solvent <sup>a</sup>	hexane	hexane	hexane	hexane <sup>b</sup>			
Pot./Filt.	400W/Pyrex	125W/Pyrex	125W/Pyrex	125W/Pyrex			
Unsat.Comp.				MeCHO			
Carbene	11 (co) <sub>5</sub> cr Aeh						





2	1	2	

		1		
102,198	102,199	106,200	106,201	111,202
26	14	6	ς	13 <sup>c</sup>
55a Me N Ph	55b Me N Ph	56 Ph Ph Ph Ph Ph Ph Pr	57	58 H NMe2 MeO2C CO2Me
3.5				1
hexane		hexane		hexane
125W/Pyrex		400W/Pyrex		400W/Pyrex
H−C≡C−Ph		Pr−C≡C−Pr		DMAD
17 (co) <sub>5</sub> cr H H		<b>12</b> $(CO)_5 Cr \neq Ph Ph Ph$		20 (CO)5Cr N= OMe
	17 $_{(CO)_5Cr} \xrightarrow{Ph}_{Me}$ H-C=C-Ph 125W/Pyrex hexane 3.5 55a $\stackrel{Me}{Ph}_{Ph} \xrightarrow{H}_{Ph}$ 26 102,198	17 $_{(CO)_5Cr \xrightarrow{H}}{}^{Ph}$ H-C=C-Ph 125W/Pyrex hexane 3.5 $53a \stackrel{Me \xrightarrow{H}}{}^{Ph} + 26$ 102,198 55b $\stackrel{Me \xrightarrow{H}}{}^{Ph} + 102,199$	17 $(co)_{5Cr} = \stackrel{N-P_{H}}{\longrightarrow}$ H-C=C-Ph 125W/Pyrex hexane 3.5 $53a \stackrel{Me}{\rightarrow} \stackrel{N}{\rightarrow} \stackrel{P_{H}}{\rightarrow}$ 26 102,198 55b $\stackrel{Me}{\rightarrow} \stackrel{N}{\rightarrow} \stackrel{P_{H}}{\rightarrow}$ 14 102,199 12 $(co)_{5Cr} = \stackrel{N-P_{H}}{\rightarrow}$ Pr-C=C-Pr 400W/Pyrex hexane 7 56 $\stackrel{P_{H}}{\rightarrow} \stackrel{N}{\rightarrow} \stackrel{P_{H}}{\rightarrow}$ 9 106,200	17 $(\cos_{5}c_{7} = \frac{N}{h}^{-h}$ H-C=C-Ph 125W/Pyrex hexane 3.5 $5sa = \frac{Me}{p_{1}} + \frac{N}{h}^{-p_{1}}$ 26 102,198 12 $(\cos_{5}c_{7} = \frac{N}{h}^{-h})^{-h}$ Pr-C=C-Pr 40W/Pyrex hexane 7 $5s = \frac{Ne}{p_{1}} + \frac{N}{h}^{-h}$ 9 106,200 57 $\begin{pmatrix} f \\ f \\ h \end{pmatrix}^{-h}$ 3 106,201





# Conclusiones

- 1. Se ha estudiado la estereoselectividad de la formación de 1-pirrolinas a partir de la irradiación de iminocarbenos de Fischer y alquenos. Cuando hay un auxiliar quiral que se conserva en todo el proceso se puede conseguir cierta diastereoselectividad, que está limitada por los procesos de racemización e isomerización fotoquímicos de las *N*-ciclopropiliminas intermedias.
- 2. El grupo imino tiene un efecto orientador en la fotorreactividad de carbenos de Fischer, lo que sugiere que inhibe la formación del intermedio ceténico, propuesto para los alcoxi y aminocarbenos. En su lugar se produce la pérdida de CO, creando una vacante para la coordinación del alqueno o del alquino. Los resultados de cálculos teóricos (DFT) concuerdan con esta propuesta, ya que no se ha conseguido encontrar un intermedio ceténico teórico para iminocarbenos, que sí se localiza para alcoxicarbenos.
- 3. Los resultados de las modificaciones de los sustituyentes en las irradiaciones de iminocarbenos con alquinos avalan el mecanismo propuesto para los tres tipos de productos encontrados: 2*H*-pirroles, indenos y azadendralenos.
  - Se puede explicar la regioquímica de la formación de 2*H*pirroles por factores estéricos y electrónicos en el proceso de inserción del alquino.
  - Se refuerza la propuesta de formación de azadendralenos vía β-eliminación.

- Se presenta un nuevo ejemplo de formación de derivado de indeno cuando hay presente un anillo aromático en el carbono carbénico del iminocarbeno, que puede participar en una ampliación de ciclo.
- 4. Se ha explorado la fotorreacción de metátesis de iminocarbenos de Fischer con iminas y azocompuestos y se ha estudiado la reactividad fotoquímica de 1,3-diaza-1,3-dienos. Aparentemente, se puede obtener el producto de fotociclación correspondiente cuando el producto es capaz de evolucionar con aromatización.
- 5. Se ha descrito el primer ejemplo de adición de un radical nitrogenado a un alquinil carbeno de Fischer.
- 6. El estudio de las propiedades fotofísicas de iminocarbenos de Fischer permite:
  - hacer una correlación cualitativa entre el espectro UV-vis y los tipos de absorciones teóricas,
  - confirmar la presencia de triplete cuando se irradia el iminocarbeno, tanto por emisión fosforescente como por fotólisis de destello láser.
  - registrar el espectro de absorción (LFP) de la especie excitada procedente de iminocarbeno y medir el tiempo de vida, resultando alrededor de 10  $\mu$ s (luminiscencia, 77K).

# Conclusions

- 1. The stereoselectivity of 1-pyrrolines formation from Fischer imine carbene complexes and alkenes has been studied. Certain grade of diastereoselectivity can be achieved when the chiral auxiliar is conserved along the process. This selectivity is limited by photochemical racemization and isomerization of the intermediate *N*-cyclopropilimines.
- 2. The imine group determines the photoreactivity of Fischer carbene complexes. These results suggest that it the formation of transient metal-ketene complexes, proposed in alkoxy and amine carbenes. On the contrary, the CO loss occurs, creating a vacancy for alkene or alkyne coordination. Theoretical calculations (DFT) are in agreement with this proposal, as theoretical intermediate ketene could be localized for alkoxycarbene but not for imine carbene complex.
- 3. The results obtained by modification of the substituents in irradiations of imine carbene complexes with alkynes support the mechanistic proposal for the three types of products formed in the reactions: 2*H*-pyrroles, indenes and azadendralenes.
  - Regiochemistry of 2*H*-pyrroles formation can be explained in terms of steric and electronic factors during the alkyne insertion.
  - Proposal of azadendralenes formation through β-elimination is experimentally supported.

- A new example of indene formation is presented. It occurs from an imine carbene complex bearing an aromatic ring in the carbenic carbon, which can take part in ring expansion.
- 4. The metathesis photoreaction of Fischer imine carbene complexes with imines and azocompounds has been explored, and photochemical reactivity of the resulting 1,3-diaza-1,3-dienes has been studied. Apparently, the corresponding photocyclization product can be obtained when aromatization is possible.
- 5. The first example of a nitrogen radical addition to a Fischer alkynyl carbene complex has been reported.
- 6. The study of photophysical properties of Fischer imine carbene complexes allows:
  - To make a qualitative correlation between the UV-vis spectrum and the types of theoretical absorptions.
  - To confirm the presence of the triplet when the imine carbene complex is irradiated, both by phosphorescent emission and by laser flash photolysis.
  - To register the absorption spectrum (LFP) of excited species generated from the imine carbene complex and measure its lifetime, which is around 10  $\mu$ s (luminescence, 77K).

# Appendices

...And what is the use of a book, thought Alice, without pictures or conversation?

LEWIS CARROL (1844-1900) Alice's Adventures in Wonderland.



# **Selected Spectra**

Nuclear magnetic resonance and UV-vis spectra of representative prepared compounds:

- Imine carbene complex **33** (NMR and UV-vis).
- Acrylate **37** (NMR).
- 1-Pyrrolines **38**, **49** and **50** (NMR).
- 2*H*-Pyrroles **51**, **52** and **56** (NMR).
- Indene **86** (NMR).
- Butenedioate **58** (NMR).
- Oxazoline **62** (NMR and UV-vis).
- Diazadienes 72 and 73 (NMR and UV-vis).
- Alkoxy carbene complex **84** (NMR).



260 250 240 230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 ppm (t1)


240 230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 ppm (t1)













190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 ppm (1)





210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 ppm (t1)





200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 ppm (t1)





DIAZADIENE **72** (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, UV-VIS)

170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 ppm (t1)





190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 ppm (t1)





A scientific truth does not triumph by convincing its opponents and making them see the light, but rather because its opponents eventually die and a new generation grows up that is familiar with it.

Max Planck (1858-1947)

### APPENDIX B

#### Luminescence graphics

This appendix includes the representative luminescence graphics of tungsten alkoxycarbene complex 7 and imine carbene complex 13. Some graphics of emission and excitation spectra are normalized.



Figure B.1: Emission spectra of 7 solid at r.t.



Figure B.2: Emission spectra of 7 solid, r.t. at different times



Figure B.3: Lifetime measurement of 7, solid at r.t.



Figure B.4: Lifetime measurement of 7, solid at r.t.



Figure B.5: Excitation and emission spectra of 7 solid at 77 K



Figure B.6: Emission spectra of 7 in frozen hexane at 77 K



Figure B.7: Excitation and emission spectra of 13 solid at 77 K

The most beautiful experience we can have is the mysterious. It is the fundamental emotion that stands at the cradle of true art and true science.

Albert Einstein (1879-1955)

## APPENDIX

#### **Laser Flash Photolysis**

#### **Quenching of xanthone**

This appendix contains the monoexponential fit graphics of the xanthone quenching experiments with imine carbene complex **11** as quencher, corresponding to Chapter 4. They provide the lifetime values to calculate  $k_D$  for the samples of Table 4.7 (Cuadro 4.7) on page 182.



**Figure C.1:** Measurement of lifetime of the xanthone triplet,  $4.034 \times 10^{-4}$  (M1)



Figure C.2: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M2



Figure C.3: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M3



Figure C.4: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M4



Figure C.5: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M5



Figure C.6: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M6



Figure C.7: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M8



Figure C.8: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M9



Figure C.9: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M10



Figure C.10: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M11



Figure C.11: Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M12

It is good to express a thing twice right at the outset and so to give it a right foot and also a left one. Truth can surely stand on one leg, but with two it will be able to walk and get around.

FRIEDRICH NIETZSCHE (1844-1900). The Wanderer and his Shadow.

# APPENDIX

### **X-Ray Structures**

This appendix contains the X-Ray structures of the following compounds:

- Imine carbene complex **10**.
- Imine carbene complex **12**.
- Imidate 14.
- Imine carbene complex **33**.
- Diazadiene 72.
- Aziridinyl complex **78**.



Crystal data and structure refinement for  ${\bf 10}$ 

Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> CrNO <sub>6</sub>
Formula weight	429.34
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P1
Unit cell dimensions	a = 9.9978(4) Å
	b = 11.1334(4) Å
	c = 11.3764(5) Å
	$\alpha = 63.4600(10)^{\circ}$
	$\beta = 67.5330(10)^{\circ}$
	$\gamma=70.920(2)$ $^{\circ}$
Volume	1028.04(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.387 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.592 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	440
Crystal size	0.25 x 0.35 x 0.41 mm
$\theta$ range for data collection	2.08 to 27.53 $^\circ$
Limiting indices	-12<=h<=12
	-14<=k<=13
	-14<=l<=14

Reflections collected / unique	6903 / 4633 [R(int) = 0.0404]
Completeness to $\theta = 27.53$	97.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4633 / 0 / 262
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0612, $wR2 = 0.1360$
R indices (all data)	R1 = 0.1647, wR2 = 0.2204
Largest diff. peak and hole	0.521 and -0.715 e.A <sup>-3</sup>

**Table D.1:** Atomic coordinates (  $x \ 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \ x \ 10^3$ ) for carbene complex **10** 

atom	x	У	Z	U(eq)
Cr(1)	2522(1)	152(1)	7711(1)	43(1)
O(6)	5591(3)	661(3)	6678(3)	45(1)
O(3)	2233(4)	1966(4)	4853(4)	66(1)
O(5)	4572(4)	-2047(4)	6632(4)	73(1)
O(1)	2939(5)	-1539(5)	10554(4)	82(1)
O(2)	139(4)	2289(4)	8715(4)	75(1)
N(1)	4051(4)	1976(4)	7853(4)	45(1)
O(4)	110(5)	-1215(5)	8188(5)	97(2)
C(16)	3167(5)	3604(5)	8924(5)	45(1)
C(9)	3391(5)	3211(5)	7778(5)	44(1)
C(7)	6764(5)	1293(5)	6494(6)	58(1)
C(11)	3614(6)	4177(5)	5260(6)	53(1)
C(10)	2834(5)	4174(5)	6575(5)	47(1)
C(3)	2368(5)	1289(5)	5923(6)	47(1)
C(1)	2778(5)	-919(5)	9496(6)	54(1)
C(17)	3143(6)	2626(5)	10211(6)	60(1)
C(6)	4215(5)	1078(4)	7332(5)	38(1)
C(4)	1024(6)	-705(6)	8032(5)	60(1)
C(12)	3063(8)	5043(6)	4152(6)	72(2)
C(5)	3860(6)	-1204(5)	7036(5)	50(1)
C(13)	1705(8)	5870(6)	4362(8)	84(2)
C(15)	1471(6)	5052(5)	6767(6)	64(2)

C(14)	918(7)	5867(6)	5653(8)	79(2)
C(8)	8161(5)	679(6)	5740(7)	75(2)
C(21)	3022(7)	4961(6)	8734(6)	68(2)
C(2)	1053(6)	1488(5)	8352(5)	52(1)
C(18)	2944(7)	2978(7)	11284(6)	77(2)
C(20)	2831(8)	5299(7)	9823(8)	90(2)
C(19)	2779(8)	4323(8)	11082(7)	85(2)

 Table D.2:
 Bond lengths (Å) and angles (°) for carbene complex 10

Cr(1)-C(4)	1.869(6)	C(12)-C(13)	1.371(9)
Cr(1)-C(3)	1.891(6)	C(13)-C(14)	1.374(10)
Cr(1)-C(5)	1.895(6)	C(15)-C(14)	1.383(9)
Cr(1)-C(2)	1.903(6)	C(21)-C(20)	1.378(9)
Cr(1)-C(1)	1.909(6)	C(18)-C(19)	1.371(9)
Cr(1)-C(6)	2.073(4)	C(20)-C(19)	1.351(9)
O(6)-C(6)	1.330(5)		
O(6)-C(7)	1.460(5)	C(4)-Cr(1)-C(3)	91.2(2)
O(3)-C(3)	1.143(6)	C(4)-Cr(1)-C(5)	87.0(2)
O(5)-C(5)	1.139(6)	C(3)-Cr(1)-C(5)	89.7(2)
O(1)-C(1)	1.133(6)	C(4)-Cr(1)-C(2)	88.6(2)
O(2)-C(2)	1.144(6)	C(3)-Cr(1)-C(2)	88.4(2)
N(1)-C(9)	1.296(6)	C(5)-Cr(1)-C(2)	175.1(2)
N(1)-C(6)	1.314(6)	C(4)-Cr(1)-C(1)	93.0(2)
O(4)-C(4)	1.146(6)	C(3)-Cr(1)-C(1)	175.8(2)
C(16)-C(17)	1.377(7)	C(5)-Cr(1)-C(1)	91.0(2)
C(16)-C(21)	1.393(7)	C(2)-Cr(1)-C(1)	91.3(2)
C(16)-C(9)	1.471(7)	C(4)-Cr(1)-C(6)	178.8(2)
C(9)-C(10)	1.488(7)	C(3)-Cr(1)-C(6)	88.56(19)
C(7)-C(8)	1.462(7)	C(5)-Cr(1)-C(6)	91.85(19)
C(11)-C(12)	1.385(7)	C(2)-Cr(1)-C(6)	92.57(19)
C(11)-C(10)	1.397(7)	C(1)-Cr(1)-C(6)	87.26(19)
C(10)-C(15)	1.398(7)	C(6)-O(6)-C(7)	119.2(3)
C(17)-C(18)	1.370(8)	C(9)-N(1)-C(6)	141.2(4)
		C(17)-C(16)-C(21)	118.1(5)

C(17)-C(16)-C(9)	120.5(4)	N(1)-C(6)-Cr(1)	123.0(3)
C(21)-C(16)-C(9)	121.3(5)	O(6)-C(6)-Cr(1)	120.9(3)
N(1)-C(9)-C(16)	118.4(4)	O(4)-C(4)-Cr(1)	178.0(5)
N(1)-C(9)-C(10)	119.8(5)	C(13)-C(12)-C(11)	119.2(6)
C(16)-C(9)-C(10)	121.8(4)	O(5)-C(5)-Cr(1)	174.7(5)
O(6)-C(7)-C(8)	109.0(4)	C(12)-C(13)-C(14)	120.3(6)
C(12)-C(11)-C(10)	121.1(5)	C(14)-C(15)-C(10)	118.8(6)
C(11)-C(10)-C(15)	119.0(5)	C(13)-C(14)-C(15)	121.5(6)
C(11)-C(10)-C(9)	121.4(4)	C(20)-C(21)-C(16)	120.1(6)
C(15)-C(10)-C(9)	119.6(5)	O(2)-C(2)-Cr(1)	177.6(5)
O(3)-C(3)-Cr(1)	177.9(4)	C(17)-C(18)-C(19)	120.0(6)
O(1)-C(1)-Cr(1)	178.9(5)	C(19)-C(20)-C(21)	120.6(6)
C(18)-C(17)-C(16)	121.0(5)	C(20)-C(19)-C(18)	120.1(6)
N(1)-C(6)-O(6)	115.6(4)		



Crystal data and structure refinement for 12

Empirical formula	C <sub>25</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>5</sub> Cr
Formula weight	461.39
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C2/c
Unit cell dimensions	a = 26.5880(4) Å
	b = 11.8791(2) Å
	c = 17.2262(3) Å
	$lpha=$ 90 $^{\circ}$
	$\beta = 123.5734(7)$ °
	$\gamma=90~^\circ$
Volume	4533.11(13) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	9, 1.521 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$0.607 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	664
Crystal size	0.7 x 0.3 x 0.3 mm
heta range for data collection	0.998 to 27.485 $^\circ$
Limiting indices	-34<=h<=34
	-14<=k<=15
	-22<=l<=22

Reflections collected / unique	9192 / 5156 [R(int) = 0.0273]
Completeness to $\theta$ = 27.485	99.9 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5156 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	Only coordinates of H atoms
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0449, $wR2 = 0.1352$
R indices (all data)	R1 = 0.0666, wR2 = 0.1633
Largest diff. peak and hole	-0.0646 y 0.453 e.A <sup>-3</sup>

**Table D.3:** Atomic coordinates (  $x \ 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \ x \ 10^3$ ) for carbene complex **12** (U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor)

atom	x	У	Z	U(eq)
Cr1	0.454194 (14)	0.70967 (3)	0.98542 (2)	0.04213 (15)
N2	0.36040 (8)	0.69027 (16)	1.02555 (12)	0.0462 (4)
C3	0.40001 (8)	0.75818 (18)	1.03424 (13)	0.0380 (4)
C5	0.40797 (10)	0.5767 (2)	0.93059 (16)	0.0530 (5)
06	0.38114 (9)	0.49690 (16)	0.89664 (17)	0.0798 (6)
C7	0.40554 (8)	0.86512 (17)	1.08381 (13)	0.0392 (4)
C8	0.50382 (11)	0.6354 (2)	1.10217 (19)	0.0572 (6)
010	0.54107 (7)	0.90624 (16)	1.06822 (12)	0.0667 (5)
C14	0.41099 (10)	0.96648 (19)	1.04945 (16)	0.0491 (5)
C26	0.24976 (11)	0.7744 (2)	0.86802 (19)	0.0609 (6)
C13	0.39935 (11)	0.79285 (19)	0.87725 (16)	0.0503 (5)
C18	0.31312 (8)	0.62782 (17)	0.98393 (14)	0.0411 (4)
C23	0.26450 (9)	0.66195 (19)	0.88715 (15)	0.0439 (5)
C19	0.30968 (9)	0.52882 (17)	1.03189 (15)	0.0424 (5)
011	0.36569 (10)	0.84399 (19)	0.81261 (12)	0.0783 (6)
C15	0.41578 (11)	1.0669 (2)	1.09443 (19)	0.0611 (6)
C21	0.25457 (10)	0.47969 (19)	1.00305 (17)	0.0522 (5)
C20	0.36185 (11)	0.4848 (2)	1.10979 (17)	0.0596 (6)
09	0.53269 (10)	0.5955 (2)	1.17353 (15)	0.0919 (7)
C24	0.23723 (10)	0.5835 (2)	0.81587 (16)	0.0552 (6)
C12	0.50658 (9)	0.8346 (2)	1.03798 (15)	0.0479 (5)

C16	0.41672 (11)	1.0657 (2)	1.17492 (19)	0.0655 (7)
C17	0.40481 (10)	0.8656 (2)	1.16392 (14)	0.0524 (5)
C27	0.20709 (14)	0.8093 (3)	0.7775 (2)	0.0800 (9)
C25	0.19504 (12)	0.6203 (3)	0.72482 (18)	0.0718 (8)
C22	0.25174 (12)	0.3896 (2)	1.05079 (19)	0.0688 (7)
O29	0.52837 (11)	0.6494 (2)	0.90881 (19)	0.1004 (8)
C30	0.41112 (12)	0.9655 (3)	1.20928 (17)	0.0652 (7)
C28	0.50070 (12)	0.6699 (2)	0.93881 (19)	0.0625 (6)
C31	0.35839 (13)	0.3946 (3)	1.1567 (2)	0.0778 (8)
C33	0.18086 (13)	0.7326 (3)	0.7069 (2)	0.0834 (10)
C32	0.30332 (14)	0.3474 (3)	1.1277 (2)	0.0818 (9)

 Table D.4:
 Bond lengths (Å) and angles (°) for iminecarbene 12

Cr1-C28	1.869 (3)	C23-C24	1.384 (3)
Cr1-C5	1.901 (2)	C19-C21	1.389 (3)
Cr1-C13	1.889 (2)	C19-C20	1.393 (3)
Cr1-C8	1.905 (3)	C15-C16	1.373 (4)
Cr1-C12	1.888 (2)	C21-C22	1.377 (3)
Cr1-C3	2.111 (2)	C20-C31	1.376 (4)
N2-C3	1.268 (3)	C24-C25	1.401 (3)
N2-C18	1.283 (3)	C16-C30	1.374 (4)
C3-C7	1.492 (3)	C17-C30	1.380 (4)
C5-O6	1.134 (3)	C27-C33	1.362 (5)
C7-C14	1.384 (3)	C25-C33	1.374 (5)
C7-C17	1.391 (3)	C22-C32	1.370 (4)
C8-09	1.132 (3)	O29-C28	1.135 (3)
O10-C12	1.144 (3)	C31-C32	1.378 (4)
C14-C15	1.390 (3)	C14-H14	0.9599
C26-C23	1.380 (3)	C26-H26	0.9601
C26-C27	1.391 (4)	C15-H15	0.9600
C13-O11	1.143 (3)	C21-H21	0.9600
C18-C19	1.469 (3)	C20-H20	0.9601
C18-C23	1.494 (3)	C24-H24	0.9600
C16-H16	0.9601	N2-C18-C19	119.66 (19)
-------------	-------------	-------------	-------------
C17-H17	0.9599	N2-C18-C23	116.26 (19)
C27-H27	0.9600	C19-C18-C23	124.08 (17)
C25-H25	0.9600	C24-C23-C26	120.0 (2)
C22-H22	0.9598	C24-C23-C18	120.8 (2)
C30-H30	0.9599	C26-C23-C18	119.0 (2)
C31-H31	0.9599	C21-C19-C20	118.6 (2)
C33-H33	0.9600	C21-C19-C18	121.12 (19)
C32-H32	0.9600	C20-C19-C18	120.26 (19)
		C16-C15-C14	119.9 (2)
C28-Cr1-C5	88.63 (11)	C22-C21-C19	120.5 (2)
C28-Cr1-C13	92.38 (11)	C19-C20-C31	120.3 (2)
C5-Cr1-C13	90.59 (10)	C23-C24-C25	119.0 (2)
C28-Cr1-C8	95.74 (12)	O10-C12-Cr1	174.8 (2)
C5-Cr1-C8	91.13 (10)	C30-C16-C15	119.9 (2)
C13-Cr1-C8	171.74 (10)	C7-C17-C30	120.1 (2)
C28-Cr1-C12	85.23 (11)	C33-C27-C26	120.0 (3)
C5-Cr1-C12	173.61 (10)	C33-C25-C24	120.3 (3)
C13-Cr1-C12	91.40 (10)	C21-C22-C32	120.4 (2)
C8-Cr1-C12	87.77 (10)	C16-C30-C17	120.6 (2)
C28-Cr1-C3	178.10 (10)	O29-C28-Cr1	177.5 (3)
C5-Cr1-C3	91.64 (9)	C32-C31-C20	120.4 (2)
C13-Cr1-C3	85.73 (9)	C27-C33-C25	120.5 (3)
C8-Cr1-C3	86.14 (9)	C31-C32-C22	119.8 (3)
C12-Cr1-C3	94.56 (9)	C7-C14-H14	119.6
C3-N2-C18	157.9 (2)	C15-C14-H14	119.9
N2-C3-C7	114.95 (18)	C23-C26-H26	119.6
N2-C3-Cr1	118.99 (16)	C27-C26-H26	120.1
C7-C3-Cr1	125.98 (13)	C16-C15-H15	120.3
06-C5-Cr1	178.2 (2)	C14-C15-H15	119.8
C14-C7-C17	118.9 (2)	C22-C21-H21	119.8
C14-C7-C3	119.76 (18)	C19-C21-H21	119.6
C17-C7-C3	121.35 (19)	C19-C20-H20	119.9
O9-C8-Cr1	176.6 (2)	C31-C20-H20	119.8
C7-C14-C15	120.5 (2)	C23-C24-H24	119.4
C23-C26-C27	120.2 (3)	C25-C24-H24	121.6
O11-C13-Cr1	178.7 (2)		

C30-C16-H16	119.8	C16-C30-H30	120.1
C15-C16-H16	120.3	C17-C30-H30	119.2
C7-C17-H17	119.3	C32-C31-H31	119.8
C30-C17-H17	120.6	C20-C31-H31	119.8
C33-C27-H27	120.6	C27-C33-H33	119.7
C26-C27-H27	119.4	C25-C33-H33	119.8
C33-C25-H25	120.7	C31-C32-H32	120.2
C24-C25-H25	119.0	C22-C32-H32	120.0
C21-C22-H22	119.9		
C32-C22-H22	119.8		



Crystal data and structure refinement for 14

Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> NO
Formula weight	301.38
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P1 21/c1
Unit cell dimensions	a = 10.2800(2) Å
	b = 18.3590(5) Å
	c = 10.4490(2) Å
	$lpha=$ 90 $^{\circ}$
	$\beta = 119.0320(13)$ °
	$\gamma=90~^\circ$
Volume	1724.25(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.161 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.688 mm <sup>-1</sup>
F(000)	640
Crystal size	0.7 x 0.4 x 0.4 mm
heta range for data collection	2.27 to 27.49 $^\circ$
Limiting indices	-13<=h<=13
	-22<=k<=23
	-13<=l<=13
Reflections collected / unique	6600 / 3923 [R(int) = 0.0192]
Completeness to $\theta = 27.49$	98.8 %

None
Full-matrix least-squares on $F^2$
3923 / 0 / 208
1.382
R1 = 0.0530, wR2 = 0.1666
R1 = 0.0750, wR2 = 0.1914
0.258 and -0.416 $e.A^{-3}$

**Table D.5:** Atomic coordinates (  $x \ 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x  $10^3$ ) for **14** 

atom	x	У	Z	U(eq)
N(1)	3954(1)	1320(1)	611(1)	43(1)
C(2)	1808(1)	1229(1)	969(1)	38(1)
C(3)	1479(1)	1549(1)	-1502(1)	40(1)
C(4)	2480(1)	1625(1)	148(1)	38(1)
C(5)	5201(1)	2529(1)	1284(2)	45(1)
C(6)	1948(2)	481(1)	1159(2)	48(1)
O(7)	6466(1)	1418(1)	1682(1)	64(1)
C(8)	-16(2)	1738(1)	-2134(2)	51(1)
C(9)	5089(1)	1723(1)	1139(2)	45(1)
C(10)	4442(2)	2968(1)	66(2)	58(1)
C(11)	2013(2)	1300(1)	-2410(2)	55(1)
C(12)	1314(2)	120(1)	1892(2)	57(1)
C(13)	1021(2)	1608(1)	1515(2)	51(1)
C(14)	530(2)	501(1)	2423(2)	63(1)
C(15)	-955(2)	1672(1)	-3624(2)	65(1)
C(16)	6049(2)	2852(1)	2637(2)	59(1)
C(17)	368(2)	1241(1)	2227(2)	66(1)
C(18)	6514(2)	637(1)	1684(3)	88(1)
C(19)	5336(2)	4032(1)	1537(3)	78(1)
C(20)	4516(2)	3718(1)	204(2)	73(1)
C(21)	-397(2)	1424(1)	-4510(2)	71(1)
C(22)	1068(2)	1240(1)	-3907(2)	72(1)
C(23)	6114(2)	3600(1)	2769(2)	75(1)

N(1)-C(9)	1.2600(17)	C(18)-H(18A)	0.9600
N(1)-C(4)	1.4603(16)	C(18)-H(18B)	0.9600
C(2)-C(6)	1.3849(19)	C(18)-H(18C)	0.9601
C(2)-C(13)	1.3821(19)	C(19)-C(20)	1.357(3)
C(2)-C(4)	1.5226(18)	C(19)-C(23)	1.387(3)
C(3)-C(8)	1.3910(19)	C(19)-H(19)	0.9599
C(3)-C(11)	1.385(2)	C(20)-H(20)	0.9600
C(3)-C(4)	1.5261(18)	C(21)-C(22)	1.363(3)
C(4)-H(4)	0.9601	C(21)-H(21)	0.9600
C(5)-C(10)	1.382(2)	C(22)-H(22)	0.9601
C(5)-C(16)	1.384(2)	C(23)-H(23)	0.9600
C(5)-C(9)	1.487(2)		
C(6)-C(12)	1.391(2)	C(9)-N(1)-C(4)	120.80(12)
C(6)-H(6)	0.9599	C(6)-C(2)-C(13)	118.78(13)
O(7)-C(9)	1.3635(16)	C(6)-C(2)-C(4)	120.67(12)
O(7)-C(18)	1.436(2)	C(13)-C(2)-C(4)	120.54(12)
C(8)-C(15)	1.383(2)	C(8)-C(3)-C(11)	118.13(13)
C(8)-H(8)	0.9600	C(8)-C(3)-C(4)	119.80(12)
C(10)-C(20)	1.384(2)	C(11)-C(3)-C(4)	122.07(12)
C(10)-H(10)	0.9600	N(1)-C(4)-C(3)	111.15(10)
C(11)-C(22)	1.388(2)	N(1)-C(4)-C(2)	108.17(10)
C(11)-H(11)	0.9599	C(3)-C(4)-C(2)	110.55(10)
C(12)-C(14)	1.371(2)	N(1)-C(4)-H(4)	109.5
C(12)-H(12)	0.9600	C(3)-C(4)-H(4)	108.2
C(13)-C(17)	1.394(2)	C(2)-C(4)-H(4)	109.3
C(13)-H(13)	0.9601	C(10)-C(5)-C(16)	119.06(16)
C(14)-C(17)	1.372(2)	C(10)-C(5)-C(9)	120.31(13)
C(14)-H(14)	0.9601	C(16)-C(5)-C(9)	120.62(14)
C(15)-C(21)	1.382(3)	C(2)-C(6)-C(12)	120.46(13)
C(15)-H(15)	0.9601	C(2)-C(6)-H(6)	119.7
C(16)-C(23)	1.378(3)	C(12)-C(6)-H(6)	119.8
C(16)-H(16)	0.9600	C(9)-O(7)-C(18)	115.99(11)
C(17)-H(17)	0.9600	C(15)-C(8)-C(3)	121.28(14)

Table D.6: Bond lengths (Å) and angles (°) for  ${\bf 14}$ 

118.5	C(14)-C(17)-C(13)	120.26(15)
120.2	C(14)-C(17)-H(17)	119.0
119.72(14)	C(13)-C(17)-H(17)	120.8
129.64(12)	O(7)-C(18)-H(18A)	109.6
110.64(11)	O(7)-C(18)-H(18B)	110.2
120.38(16)	H(18A)-C(18)-H(18B)	109.5
119.1	O(7)-C(18)-H(18C)	108.6
120.5	H(18A)-C(18)-H(18C)	109.5
120.33(15)	H(18B)-C(18)-H(18C)	109.5
119.9	C(20)-C(19)-C(23)	120.06(19)
119.7	C(20)-C(19)-H(19)	120.0
120.29(15)	C(23)-C(19)-H(19)	119.9
119.9	C(10)-C(20)-C(19)	120.30(18)
119.8	C(10)-C(20)-H(20)	119.8
120.40(15)	C(19)-C(20)-H(20)	119.9
119.7	C(22)-C(21)-C(15)	119.76(15)
119.9	C(22)-C(21)-H(21)	120.4
119.79(14)	C(15)-C(21)-H(21)	119.8
119.6	C(21)-C(22)-C(11)	120.91(16)
120.6	C(21)-C(22)-H(22)	118.6
119.58(15)	C(11)-C(22)-H(22)	120.5
120.1	C(16)-C(23)-C(19)	119.91(17)
120.3	C(16)-C(23)-H(23)	120.5
120.28(16)	C(19)-C(23)-H(23)	119.6
119.6		
120.1		
	118.5 120.2 119.72(14) 129.64(12) 110.64(11) 120.38(16) 119.1 120.5 120.33(15) 119.9 119.7 120.29(15) 119.9 119.7 120.40(15) 119.7 119.7 119.9 119.7 119.9 119.7 119.5 120.40(15) 119.7 119.9 119.7 119.9 119.7 119.9 119.79(14) 119.6 120.1	118.5C(14)-C(17)-C(13)120.2C(14)-C(17)-H(17)119.72(14)C(13)-C(17)-H(17)129.64(12)O(7)-C(18)-H(18A)110.64(11)O(7)-C(18)-H(18B)120.38(16)H(18A)-C(18)-H(18B)119.1O(7)-C(18)-H(18C)120.5H(18A)-C(18)-H(18C)120.33(15)H(18B)-C(18)-H(18C)119.9C(20)-C(19)-H(18C)119.7C(20)-C(19)-H(19)120.29(15)C(23)-C(19)-H(19)119.8C(10)-C(20)-H(20)119.7C(22)-C(21)-H(21)119.7C(22)-C(21)-H(21)119.7C(22)-C(21)-H(21)119.7C(21)-C(22)-H(22)119.6C(21)-C(22)-H(22)119.58(15)C(11)-C(22)-H(22)120.1C(16)-C(23)-H(23)120.28(16)C(19)-C(23)-H(23)119.6C(19)-C(23)-H(23)119.6C(10)-C(23)-H(23)120.28(16)C(19)-C(23)-H(23)119.6L20.1



#### Crystal data and structure refinement for 33

Empirical formula	$C_{35}H_{25}CrF_{24}NO_9P_2$
Formula weight	1173.50
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21
Unit cell dimensions	a = 11.3439(3) Å
	b = 10.2128(3) Å
	c = 20.8837(6) Å
	$lpha=$ 90 $^{\circ}$
	$eta=104.5380(10)$ $^\circ$
	$\gamma=90~^\circ$
Volume	2341.97(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.664 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.458 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1168
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.05 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	$1.88$ to $27.57^{\circ}$
Limiting indices	-14<=h<=14
	-12<=k<=13
	-27<=l<=27

Reflections collected	8900
Independent reflections	8900 [R(int) = $0.0000$ ]
Completeness to $\theta = 27.57^{\circ}$	98.1%
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data / restraints / parameters	8900 / 1 / 650
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.991
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1= 0.0557, wR2= 0.1329
R indices (all data)	R1= 0.1169, wR2= 0.1601
Absolute structure parameter	0.00(3)
Largest diff. peak and hole	0.339 and -0.278 e.Å <sup>-3</sup>

**Table D.7:** Atomic coordinates (  $x \ 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for carbene complex **33** 

atom	x	У	Z	U(eq)
O(7)	6394(3)	7254(4)	1806(2)	63(1)
O(4)	1662(3)	7395(4)	1173(2)	68(1)
O(6)	3513(3)	8215(4)	1014(2)	72(1)
O(5)	2606(3)	9127(4)	1888(2)	70(1)
C(7)	6140(5)	6302(6)	4882(2)	64(1)
C(26)	5571(5)	7359(6)	1132(2)	65(2)
C(25)	4763(5)	8547(7)	1070(3)	77(2)
C(12)	7136(5)	6699(9)	4671(3)	95(2)
C(6)	4936(5)	6017(5)	4416(2)	60(1)
C(13)	3819(5)	6255(7)	4602(2)	71(2)
C(14)	2891(6)	5342(11)	4447(3)	110(3)
O(9)	6881(4)	7590(4)	2986(2)	72(1)
0(1)	3972(4)	4247(5)	1465(2)	84(1)
0(8)	6622(3)	5315(4)	2562(2)	69(1)
C(1)	3967(5)	5081(6)	1846(2)	61(1)
F(11)	1738(6)	12206(5)	1137(3)	170(2)
F(10)	2936(6)	11791(5)	2054(3)	172(3)
F(12)	3353(7)	11137(6)	1204(4)	174(3)
C(24)	2464(8)	11308(8)	1483(4)	105(2)
O(2)	1594(5)	5530(9)	2643(3)	158(3)

C(22)	1780(6)	10041(6)	1516(2)	72(2)
C(33)	7425(10)	8785(10)	2906(4)	127(4)
C(30)	7783(6)	4974(6)	2475(3)	76(2)
C(2)	2474(6)	5924(8)	2563(3)	87(2)
F(6)	974(6)	4998(6)	-90(3)	166(2)
F(4)	1147(6)	7065(6)	-158(2)	146(2)
C(9)	7400(8)	6293(8)	5994(3)	104(2)
C(27)	6338(6)	7532(8)	637(3)	89(2)
F(5)	2677(5)	5906(5)	268(2)	123(2)
C(8)	6265(5)	6113(6)	5559(2)	77(2)
C(10)	8365(8)	6684(11)	5780(5)	128(3)
C(19)	1272(5)	6170(7)	890(3)	86(2)
C(21)	1487(8)	6048(9)	225(3)	103(2)
C(29)	4838(8)	9188(9)	414(4)	113(3)
C(28)	5515(10)	8252(11)	84(4)	140(4)
F(13)	6989(5)	4547(5)	1361(2)	138(2)
F(14)	6909(6)	2972(5)	2010(3)	149(2)
F(16)	8625(5)	5324(7)	3610(3)	139(2)
F(18)	9633(5)	4171(8)	3103(3)	177(3)
F(3)	-324(4)	6318(7)	1431(3)	140(2)
F(2)	-548(6)	4954(8)	642(4)	190(3)
O(3)	3967(7)	8617(6)	3416(2)	138(2)
F(17)	8051(6)	3404(6)	3324(3)	154(2)
F(15)	8583(7)	3550(7)	1816(3)	172(2)
F(1)	-702(4)	7033(8)	455(3)	163(2)
C(3)	3985(7)	7811(7)	3043(3)	85(2)
C(31)	7585(8)	3989(9)	1918(4)	105(2)
C(20)	-95(7)	6134(11)	857(4)	114(3)
C(32)	8519(8)	4465(11)	3140(5)	115(3)
F(8)	-93(5)	11048(6)	1507(2)	151(2)
C(18)	3661(6)	7414(9)	4923(3)	93(2)
F(9)	1059(5)	10583(7)	2435(2)	149(2)
C(16)	1715(9)	6810(17)	4970(6)	150(5)
C(17)	2637(11)	7726(13)	5096(5)	136(3)
F(7)	146(5)	9077(7)	1844(4)	157(2)
C(11)	8244(7)	6873(12)	5098(4)	134(4)
C(23)	774(8)	10215(10)	1840(3)	101(2)

F(23)	8914(5)	8449(9)	3905(3)	194(4)
F(19)	6597(8)	9677(8)	3756(4)	191(3)
F(22)	9265(9)	9836(10)	3182(5)	284(6)
F(24)	9256(7)	7728(11)	3016(5)	199(4)
F(20)	5571(9)	9972(6)	2746(4)	204(3)
F(21)	7223(10)	11033(8)	3189(6)	276(5)
C(35)	8776(16)	8669(18)	3261(6)	180(8)
C(34)	6743(16)	9900(11)	3146(8)	176(6)
C(15)	1781(9)	5683(19)	4632(5)	169(6)
Cr(1)	3980(1)	6431(1)	2445(1)	55(1)
P(1)	3023(1)	7742(1)	1636(1)	58(1)
P(2)	5931(1)	6715(1)	2421(1)	56(1)
C(4)	4606(5)	5171(5)	3244(2)	58(1)
N(1)	4925(4)	5555(5)	3842(2)	68(1)
C(5)	4613(6)	3699(6)	3189(3)	78(2)

Table D.8: Bond lengths (Å) and angles (°) for carbene complex  ${\bf 33}$ 

O(7)-C(26)	1.484(6)	C(6)-C(13)	1.435(8)
O(7)-P(2)	1.602(3)	C(13)-C(14)	1.383(11)
O(4)-C(19)	1.407(8)	C(13)-C(18)	1.394(10)
O(4)-P(1)	1.641(4)	C(14)-C(15)	1.450(15)
O(6)-C(25)	1.433(7)	O(9)-C(33)	1.398(9)
O(6)-P(1)	1.610(4)	O(9)-P(2)	1.648(4)
O(5)-C(22)	1.409(6)	O(1)-C(1)	1.167(6)
O(5)-P(1)	1.622(4)	O(8)-C(30)	1.418(7)
C(7)-C(12)	1.373(8)	O(8)-P(2)	1.622(4)
C(7)-C(8)	1.397(7)	C(1)-Cr(1)	1.859(6)
C(7)-C(6)	1.493(7)	F(11)-C(24)	1.319(9)
C(26)-C(25)	1.506(9)	F(10)-C(24)	1.277(9)
C(26)-C(27)	1.519(8)	F(12)-C(24)	1.297(10)
C(25)-C(29)	1.540(8)	C(24)-C(22)	1.519(11)
C(12)-C(11)	1.358(9)	O(2)-C(2)	1.128(7)
C(6)-N(1)	1.286(6)	C(22)-C(23)	1.476(10)

C(33)-C(35)	1.530(19)	F(21)-C(34)	1.272(12)
C(33)-C(34)	1.531(18)	Cr(1)-C(4)	2.086(5)
C(30)-C(31)	1.512(11)	Cr(1)-P(1)	2.2136(15)
C(30)-C(32)	1.521(11)	Cr(1)-P(2)	2.2444(15)
C(2)-Cr(1)	1.860(7)	C(4)-N(1)	1.272(6)
F(6)-C(21)	1.315(9)	C(4)-C(5)	1.508(8)
F(4)-C(21)	1.308(10)		
C(9)-C(10)	1.343(11)	C(26)-O(7)-P(2)	121.9(3)
C(9)-C(8)	1.390(9)	C(19)-O(4)-P(1)	126.1(4)
C(27)-C(28)	1.484(11)	C(25)-O(6)-P(1)	122.7(3)
F(5)-C(21)	1.338(9)	C(22)-O(5)-P(1)	127.3(3)
C(10)-C(11)	1.410(12)	C(12)-C(7)-C(8)	118.8(5)
C(19)-C(21)	1.475(10)	C(12)-C(7)-C(6)	122.7(5)
C(19)-C(20)	1.535(10)	C(8)-C(7)-C(6)	118.4(5)
C(29)-C(28)	1.498(13)	O(7)-C(26)-C(25)	111.4(5)
F(13)-C(31)	1.319(9)	O(7)-C(26)-C(27)	108.7(4)
F(14)-C(31)	1.333(10)	C(25)-C(26)-C(27)	106.7(5)
F(16)-C(32)	1.300(11)	O(6)-C(25)-C(26)	112.6(5)
F(18)-C(32)	1.320(9)	O(6)-C(25)-C(29)	107.6(5)
F(3)-C(20)	1.302(9)	C(26)-C(25)-C(29)	104.5(6)
F(2)-C(20)	1.343(11)	C(11)-C(12)-C(7)	121.9(6)
O(3)-C(3)	1.137(8)	N(1)-C(6)-C(13)	120.8(5)
F(17)-C(32)	1.306(11)	N(1)-C(6)-C(7)	118.2(5)
F(15)-C(31)	1.284(9)	C(13)-C(6)-C(7)	121.0(4)
F(1)-C(20)	1.317(11)	C(14)-C(13)-C(18)	120.2(7)
C(3)-Cr(1)	1.882(7)	C(14)-C(13)-C(6)	119.6(7)
F(8)-C(23)	1.353(9)	C(18)-C(13)-C(6)	120.2(6)
C(18)-C(17)	1.339(12)	C(13)-C(14)-C(15)	115.9(10)
F(9)-C(23)	1.261(8)	C(33)-O(9)-P(2)	128.0(4)
C(16)-C(15)	1.363(18)	C(30)-O(8)-P(2)	128.0(4)
C(16)-C(17)	1.378(17)	O(1)-C(1)-Cr(1)	178.7(5)
F(7)-C(23)	1.364(10)	F(10)-C(24)-F(12)	106.3(7)
F(23)-C(35)	1.332(13)	F(10)-C(24)-F(11)	107.5(7)
F(19)-C(34)	1.344(15)	F(12)-C(24)-F(11)	107.3(8)
F(22)-C(35)	1.342(16)	F(10)-C(24)-C(22)	112.6(7)
F(24)-C(35)	1.273(19)	F(12)-C(24)-C(22)	111.7(7)
F(20)-C(34)	1.384(16)		

F(11)-C(24)-C(22)	111.2(6)	F(1)-C(20)-C(19)	111.8(8)
O(5)-C(22)-C(23)	108.1(5)	F(2)-C(20)-C(19)	109.5(8)
O(5)-C(22)-C(24)	108.3(5)	F(16)-C(32)-F(17)	107.8(9)
C(23)-C(22)-C(24)	112.4(7)	F(16)-C(32)-F(18)	106.8(9)
O(9)-C(33)-C(35)	107.0(9)	F(17)-C(32)-F(18)	107.2(8)
O(9)-C(33)-C(34)	109.5(8)	F(16)-C(32)-C(30)	112.6(7)
C(35)-C(33)-C(34)	115.2(10)	F(17)-C(32)-C(30)	112.5(8)
O(8)-C(30)-C(31)	107.4(6)	F(18)-C(32)-C(30)	109.7(8)
O(8)-C(30)-C(32)	106.3(5)	C(17)-C(18)-C(13)	123.9(9)
C(31)-C(30)-C(32)	114.6(7)	C(15)-C(16)-C(17)	122.3(10)
O(2)-C(2)-Cr(1)	175.1(8)	C(18)-C(17)-C(16)	117.1(11)
C(10)-C(9)-C(8)	121.3(6)	C(12)-C(11)-C(10)	118.9(7)
C(28)-C(27)-C(26)	103.4(6)	F(9)-C(23)-F(8)	106.9(7)
C(9)-C(8)-C(7)	119.1(6)	F(9)-C(23)-F(7)	104.6(8)
C(9)-C(10)-C(11)	119.8(6)	F(8)-C(23)-F(7)	103.0(7)
O(4)-C(19)-C(21)	111.3(6)	F(9)-C(23)-C(22)	116.8(7)
O(4)-C(19)-C(20)	104.4(6)	F(8)-C(23)-C(22)	112.8(6)
C(21)-C(19)-C(20)	111.1(6)	F(7)-C(23)-C(22)	111.4(7)
F(4)-C(21)-F(6)	108.5(5)	F(24)-C(35)-F(23)	108.9(17)
F(4)-C(21)-F(5)	105.4(8)	F(24)-C(35)-F(22)	112.9(14)
F(6)-C(21)-F(5)	104.9(7)	F(23)-C(35)-F(22)	109.0(10)
F(4)-C(21)-C(19)	114.5(7)	F(24)-C(35)-C(33)	109.9(10)
F(6)-C(21)-C(19)	112.5(8)	F(23)-C(35)-C(33)	110.6(11)
F(5)-C(21)-C(19)	110.4(5)	F(22)-C(35)-C(33)	105.4(15)
C(28)-C(29)-C(25)	106.7(7)	F(21)-C(34)-F(19)	103.9(13)
C(27)-C(28)-C(29)	104.6(7)	F(21)-C(34)-F(20)	108.9(12)
O(3)-C(3)-Cr(1)	177.6(7)	F(19)-C(34)-F(20)	104.7(14)
F(15)-C(31)-F(13)	106.4(7)	F(21)-C(34)-C(33)	117.2(15)
F(15)-C(31)-F(14)	108.4(8)	F(19)-C(34)-C(33)	112.2(9)
F(13)-C(31)-F(14)	106.1(8)	F(20)-C(34)-C(33)	109.2(11)
F(15)-C(31)-C(30)	113.1(8)	C(16)-C(15)-C(14)	120.4(11)
F(13)-C(31)-C(30)	109.6(6)	C(2)-Cr(1)-C(1)	91.7(3)
F(14)-C(31)-C(30)	112.8(7)	C(2)-Cr(1)-C(3)	88.3(3)
F(3)-C(20)-F(1)	107.0(9)	C(1)-Cr(1)-C(3)	179.4(3)
F(3)-C(20)-F(2)	106.9(9)	C(2)-Cr(1)-C(4)	82.0(2)
F(1)-C(20)-F(2)	108.5(7)	C(1)-Cr(1)-C(4)	91.4(2)
F(3)-C(20)-C(19)	112.8(6)		

C(3)-Cr(1)-C(4)	89.3(2)	O(5)-P(1)-Cr(1)	114.01(14)
C(2)-Cr(1)-P(1)	88.8(2)	O(4)-P(1)-Cr(1)	121.82(16)
C(1)-Cr(1)-P(1)	90.92(16)	O(7)-P(2)-O(8)	102.0(2)
C(3)-Cr(1)-P(1)	88.44(18)	O(7)-P(2)-O(9)	95.81(18)
C(4)-Cr(1)-P(1)	170.58(16)	O(8)-P(2)-O(9)	98.5(2)
C(2)-Cr(1)-P(2)	169.2(2)	O(7)-P(2)-Cr(1)	125.87(13)
C(1)-Cr(1)-P(2)	85.55(18)	O(8)-P(2)-Cr(1)	108.47(14)
C(3)-Cr(1)-P(2)	94.6(2)	O(9)-P(2)-Cr(1)	121.66(16)
C(4)-Cr(1)-P(2)	87.62(15)	N(1)-C(4)-C(5)	112.1(5)
P(1)-Cr(1)-P(2)	101.67(6)	N(1)-C(4)-Cr(1)	123.5(4)
O(6)-P(1)-O(5)	100.8(2)	C(5)-C(4)-Cr(1)	124.2(4)
O(6)-P(1)-O(4)	93.13(19)	C(4)-N(1)-C(6)	164.2(5)
O(5)-P(1)-O(4)	94.1(2)		
O(6)-P(1)-Cr(1)	126.48(16)		



Crystal data and structure refinement for 72

Empirical formula	$C_{21}H_{18}N_2O$
Formula weight	314.37
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c
Unit cell dimensions	a = 10.5850(2)  Å
	b = 7.9630(2) Å
	c = 23.3940(6) Å
	$lpha=$ 90 $^{\circ}$
	$eta=116.6580(10)$ $^\circ$
	$\gamma = 90~^\circ$
Volume	1762.24(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.185 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.074 mm <sup>-1</sup>
F(000)	664
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.1 mm
$\theta$ range for data collection	1.95 to 27.04 $^\circ$
Limiting indices	-13<=h<=13
	-10<=k<=9
	-29<=l<=29
Reflections collected / unique	6601 / 3841 [R(int) = 0.0273]
Completeness to $\theta = 27.04$	99.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>

Data / restraints / parameters	3841 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.069
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0540, wR2 = 0.1352
R indices (all data)	R1 = 0.0883, wR2 = 0.1614
Largest diff. peak and hole	0.301 and -0.374 e.A <sup>-3</sup>

**Table D.9:** Atomic coordinates (  $x \ 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters (A<sup>2</sup> x  $10^3$ ) for diazadiene **72** 

atom	x	У	Z	U(eq)
N(1)	2155(1)	340(2)	5021(1)	48(1)
N(2)	1603(1)	2946(2)	5356(1)	50(1)
C(15)	4654(2)	818(2)	5779(1)	50(1)
C(8)	1217(2)	2659(2)	4274(1)	45(1)
C(9)	351(2)	4066(2)	4064(1)	52(1)
C(7)	1713(2)	2012(2)	4937(1)	45(1)
C(14)	3376(2)	-181(2)	5404(1)	46(1)
0(1)	3608(1)	-1834(2)	5511(1)	65(1)
C(1)	2080(2)	2359(2)	5994(1)	50(1)
C(11)	357(2)	3892(3)	3043(1)	60(1)
C(10)	-78(2)	4669(3)	3451(1)	61(1)
C(12)	1220(2)	2497(3)	3245(1)	60(1)
C(6)	3171(2)	3214(3)	6483(1)	61(1)
C(13)	1637(2)	1870(2)	3855(1)	56(1)
C(20)	5518(2)	341(3)	6407(1)	66(1)
C(16)	4963(2)	2250(3)	5536(1)	66(1)
C(5)	3670(2)	2688(3)	7107(1)	76(1)
C(2)	1456(2)	1025(3)	6146(1)	66(1)
C(19)	6656(2)	1301(4)	6792(1)	86(1)
C(18)	6965(2)	2705(4)	6555(2)	95(1)
C(21)	2374(3)	-2903(3)	5208(2)	91(1)
C(4)	3065(3)	1337(4)	7254(1)	82(1)
C(17)	6145(3)	3207(4)	5932(2)	90(1)
C(3)	1950(3)	522(4)	6778(1)	82(1)

ľ	N(1)-C(14)	1.267(2)	C(19)-H(4)	1.03(3)
I	N(1)-C(7)	1.396(2)	C(18)-C(17)	1.379(4)
l	N(2)-C(7)	1.277(2)	C(18)-H(3)	0.93(3)
l	N(2)-C(1)	1.422(2)	C(21)-H(17)	0.92(3)
(	C(15)-C(16)	1.376(3)	C(21)-H(16)	1.05(4)
(	C(15)-C(20)	1.391(3)	C(21)-H(18)	1.02(4)
(	C(15)-C(14)	1.472(2)	C(4)-C(3)	1.369(4)
(	C(8)-C(9)	1.391(2)	C(4)-H(13)	1.00(3)
(	C(8)-C(13)	1.395(2)	C(17)-H(2)	0.93(3)
(	C(8)-C(7)	1.490(2)	C(3)-H(14)	0.97(3)
(	C(9)-C(10)	1.382(3)		
(	С(9)-Н(5)	0.97(2)	C(14)-N(1)-C(7)	125.65(14)
(	C(14)-0(1)	1.342(2)	C(7)-N(2)-C(1)	120.17(14)
(	D(1)-C(21)	1.450(3)	C(16)-C(15)-C(20)	119.75(18)
(	C(1)-C(2)	1.378(3)	C(16)-C(15)-C(14)	121.80(16)
(	C(1)-C(6)	1.386(3)	C(20)-C(15)-C(14)	118.34(17)
(	C(11)-C(10)	1.379(3)	C(9)-C(8)-C(13)	118.84(16)
(	C(11)-C(12)	1.380(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.98(15)
(	C(11)-H(8)	0.97(2)	C(13)-C(8)-C(7)	120.18(15)
(	C(10)-H(7)	1.02(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.28(17)
(	C(12)-C(13)	1.384(3)	C(10)-C(9)-H(5)	119.2(11)
(	C(12)-H(9)	0.99(2)	C(8)-C(9)-H(5)	120.5(11)
(	C(6)-C(5)	1.377(3)	N(2)-C(7)-N(1)	126.04(15)
(	C(6)-H(11)	0.97(3)	N(2)-C(7)-C(8)	119.20(15)
(	C(13)-H(10)	0.99(2)	N(1)-C(7)-C(8)	114.53(14)
(	C(20)-C(19)	1.368(3)	N(1)-C(14)-O(1)	119.75(15)
(	C(20)-H(5)	1.04(3)	N(1)-C(14)-C(15)	128.11(15)
(	C(16)-C(17)	1.402(3)	0(1)-C(14)-C(15)	112.13(14)
(	C(16)-H(1)	0.92(2)	C(14)-0(1)-C(21)	115.80(17)
(	C(5)-C(4)	1.373(4)	C(2)-C(1)-C(6)	119.00(18)
(	C(5)-H(12)	1.00(2)	C(2)-C(1)-N(2)	122.53(16)
(	C(2)-C(3)	1.388(3)	C(6)-C(1)-N(2)	118.40(17)
(	C(2)-H(15)	0.97(2)	C(10)-C(11)-C(12)	119.95(18)
(	C(19)-C(18)	1.351(4)	C(10)-C(11)-H(8)	121.9(14)

Table D.10: Bond lengths (Å) and angles (°) for diazadiene  $\bf 72$ 

C(12)-C(11)-H(8)	118.2(14)	C(3)-C(2)-H(15)	120.0(14)
C(11)-C(10)-C(9)	120.42(18)	C(18)-C(19)-C(20)	119.8(3)
C(11)-C(10)-H(7)	120.1(11)	C(18)-C(19)-H(4)	120.5(17)
C(9)-C(10)-H(7)	119.5(11)	C(20)-C(19)-H(4)	119.3(17)
C(11)-C(12)-C(13)	120.02(18)	C(19)-C(18)-C(17)	121.3(2)
C(11)-C(12)-H(9)	122.4(12)	C(19)-C(18)-H(3)	119.2(16)
C(13)-C(12)-H(9)	117.5(12)	C(17)-C(18)-H(3)	119.1(17)
C(5)-C(6)-C(1)	120.4(2)	0(1)-C(21)-H(17)	103(2)
C(5)-C(6)-H(11)	119.1(13)	0(1)-C(21)-H(16)	104.2(18)
C(1)-C(6)-H(11)	120.4(13)	H(17)-C(21)-H(16)	130(3)
C(12)-C(13)-C(8)	120.49(17)	0(1)-C(21)-H(18)	101.5(18)
C(12)-C(13)-H(10)	120.1(12)	H(17)-C(21)-H(18)	107(3)
C(8)-C(13)-H(10)	119.4(12)	H(16)-C(21)-H(18)	108(3)
C(19)-C(20)-C(15)	120.6(2)	C(3)-C(4)-C(5)	119.7(2)
C(19)-C(20)-H(5)	117.9(14)	C(3)-C(4)-H(13)	122.7(15)
C(15)-C(20)-H(5)	121.5(14)	C(5)-C(4)-H(13)	117.5(15)
C(15)-C(16)-C(17)	119.0(2)	C(18)-C(17)-C(16)	119.5(3)
C(15)-C(16)-H(1)	120.4(12)	C(18)-C(17)-H(2)	128.6(17)
C(17)-C(16)-H(1)	120.6(12)	C(16)-C(17)-H(2)	111.8(17)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(2)	C(4)-C(3)-C(2)	120.4(2)
C(4)-C(5)-H(12)	120.7(14)	C(4)-C(3)-H(14)	120.3(17)
C(6)-C(5)-H(12)	119.0(14)	C(2)-C(3)-H(14)	119.0(17)
C(1)-C(2)-C(3)	120.1(2)		
C(1)-C(2)-H(15)	119.9(14)		



Crystal data and structure refinement for  $\mathbf{78}$ 

Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>12</sub> CrNO <sub>5</sub>
Formula weight	386.30
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 1 21/c 1
Unit cell dimensions	a =14.2000(5) Å
	b = 10.9130(5) Å
	c = 12.3540(4)  Å
	$lpha=$ 90 $^{\circ}$
	$eta=106.641(2)~^\circ$
	$\gamma=90~^\circ$
Volume	1834.25(12) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.399 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.652 mm <sup>-1</sup>
F(000)	788
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.10 mm
heta range for data collection	1.50 to 27.47 $^\circ$
Limiting indices	-18<=h<=18
	-14<=k<=13
	-15<=l<=16
Reflections collected / unique	7279 / 4166 [R(int) = 0.0186]

<b>Completeness to</b> $\theta$ <b>= 27.47</b>	99.4 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4166 / 0 / 279
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.124
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0441, $wR2 = 0.1317$
R indices (all data)	R1 = 0.0742, wR2 = 0.1760
Largest diff. peak and hole	0.614 and -1.028 e.A <sup>-3</sup>

**Table D.11:** Atomic coordinates (  $x \ 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $A^2 \ x \ 10^3$ ) for complex **78** 

atom	x	У	Z	U(eq)
Cr(1)	1907(1)	1899(1)	1235(1)	43(1)
N(2)	2287(1)	556(2)	143(2)	44(1)
O(3)	184(2)	286(2)	1326(2)	76(1)
O(4)	1296(2)	3809(2)	2630(2)	71(1)
C(01)	828(2)	871(3)	1279(2)	52(1)
O(6)	573(2)	3199(2)	-818(2)	82(1)
O(7)	3522(2)	3782(2)	1398(3)	88(1)
C(8)	1517(2)	3041(3)	2094(2)	51(1)
C(9)	3229(2)	218(3)	-114(2)	48(1)
C(10)	2218(2)	-1779(2)	-85(2)	46(1)
O(11)	3101(2)	688(3)	3414(2)	93(1)
C(12)	2116(2)	-2756(3)	586(3)	59(1)
C(13)	2955(2)	3021(3)	1278(3)	57(1)
C(14)	2751(2)	-669(2)	460(2)	48(1)
C(15)	4127(2)	942(3)	433(2)	51(1)
C(16)	1088(2)	2690(3)	-80(2)	54(1)
C(17)	1785(2)	-1862(2)	-1241(2)	56(1)
C(18)	2673(2)	1128(3)	2582(2)	59(1)
C(19)	4682(2)	769(3)	1546(3)	61(1)
C(20)	1159(2)	-3853(3)	-1037(3)	68(1)
C(21)	5224(3)	2558(4)	262(4)	75(1)
C(22)	4418(3)	1821(3)	-202(3)	65(1)
C(23)	1587(3)	-3794(3)	113(3)	74(1)

C(24)	1260(2)	-2896(3)	-1700(3)	64(1)
C(25)	5753(2)	2406(4)	1373(4)	78(1)
C(26)	5493(2)	1513(4)	2006(3)	73(1)

 Table D.12:
 Bond lengths (Å) and angles (°) for complex 78

Cr(1)-C(8)	1.823(3)	C(20)-C(23)	1.377(5)
Cr(1)-C(18)	1.903(3)	C(20)-H(5)	1.02(4)
Cr(1)-C(01)	1.913(3)	C(21)-C(25)	1.373(6)
Cr(1)-C(16)	1.912(3)	C(21)-C(22)	1.383(5)
Cr(1)-C(13)	1.917(3)	C(21)-H(8)	0.92(4)
Cr(1)-N(2)	2.163(2)	C(22)-H(7)	0.81(4)
N(2)-C(14)	1.492(3)	C(23)-H(4)	0.97(5)
N(2)-C(9)	1.506(3)	C(24)-H(6)	0.90(4)
O(3)-C(01)	1.130(3)	C(25)-C(26)	1.365(6)
O(4)-C(8)	1.165(3)	C(25)-H(9)	0.86(4)
O(6)-C(16)	1.137(4)	C(26)-H(10)	0.83(4)
O(7)-C(13)	1.136(4)		
C(9)-C(14)	1.475(4)	C(8)-Cr(1)-C(18)	89.21(12)
C(9)-C(15)	1.488(4)	C(8)-Cr(1)-C(01)	90.30(12)
C(9)-H(2)	0.88(3)	C(18)-Cr(1)-C(01)	88.75(12)
C(10)-C(12)	1.384(4)	C(8)-Cr(1)-C(16)	88.50(12)
C(10)-C(17)	1.387(4)	C(18)-Cr(1)-C(16)	177.11(12)
C(10)-C(14)	1.484(4)	C(01)-Cr(1)-C(16)	89.51(12)
O(11)-C(18)	1.139(4)	C(8)-Cr(1)-C(13)	84.84(12)
C(12)-C(23)	1.392(5)	C(18)-Cr(1)-C(13)	90.77(13)
C(12)-H(3)	0.87(3)	C(01)-Cr(1)-C(13)	175.12(11)
C(14)-H(1)	0.88(3)	C(16)-Cr(1)-C(13)	90.77(13)
C(15)-C(22)	1.376(4)	C(8)-Cr(1)-N(2)	176.66(10)
C(15)-C(19)	1.387(4)	C(18)-Cr(1)-N(2)	93.65(10)
C(17)-C(24)	1.381(4)	C(01)-Cr(1)-N(2)	88.04(10)
C(17)-H(17)	0.9300	C(16)-Cr(1)-N(2)	88.59(10)
C(19)-C(26)	1.390(5)	C(13)-Cr(1)-N(2)	96.84(10)
C(19)-H(11)	0.93(3)	C(14)-N(2)-C(9)	58.93(17)
C(20)-C(24)	1.360(5)	C(14)-N(2)-Cr(1)	127.81(16)

C(9)-N(2)-Cr(1)	133.84(15)	C(10)-C(17)-H(17)	119.8
O(3)-C(01)-Cr(1)	178.1(3)	O(11)-C(18)-Cr(1)	176.7(3)
O(4)-C(8)-Cr(1)	176.9(2)	C(15)-C(19)-C(26)	119.7(3)
C(14)-C(9)-C(15)	125.6(2)	C(15)-C(19)-H(11)	121(2)
C(14)-C(9)-N(2)	60.05(16)	C(26)-C(19)-H(11)	119(2)
C(15)-C(9)-N(2)	118.1(2)	C(24)-C(20)-C(23)	119.7(3)
C(14)-C(9)-H(2)	116(2)	C(24)-C(20)-H(5)	127(2)
C(15)-C(9)-H(2)	112.9(19)	C(23)-C(20)-H(5)	113(3)
N(2)-C(9)-H(2)	113.1(19)	C(25)-C(21)-C(22)	119.7(4)
C(12)-C(10)-C(17)	118.3(3)	C(25)-C(21)-H(8)	119(3)
C(12)-C(10)-C(14)	119.0(2)	C(22)-C(21)-H(8)	122(3)
C(17)-C(10)-C(14)	122.7(2)	C(21)-C(22)-C(15)	121.1(4)
C(10)-C(12)-C(23)	120.8(3)	C(21)-C(22)-H(7)	118(3)
C(10)-C(12)-H(3)	121(2)	C(15)-C(22)-H(7)	120(3)
C(23)-C(12)-H(3)	118(2)	C(20)-C(23)-C(12)	119.7(3)
O(7)-C(13)-Cr(1)	170.4(3)	C(20)-C(23)-H(4)	120(3)
C(9)-C(14)-C(10)	124.2(2)	C(12)-C(23)-H(4)	120(3)
C(9)-C(14)-N(2)	61.01(16)	C(20)-C(24)-C(17)	121.1(3)
C(10)-C(14)-N(2)	118.8(2)	C(20)-C(24)-H(6)	121(2)
C(9)-C(14)-H(1)	116.6(18)	C(17)-C(24)-H(6)	117(2)
C(10)-C(14)-H(1)	111.3(19)	C(26)-C(25)-C(21)	119.9(3)
N(2)-C(14)-H(1)	116.4(19)	C(26)-C(25)-H(9)	117(3)
C(22)-C(15)-C(19)	118.8(3)	C(21)-C(25)-H(9)	123(3)
C(22)-C(15)-C(9)	118.0(3)	C(25)-C(26)-C(19)	120.7(4)
C(19)-C(15)-C(9)	123.2(3)	C(25)-C(26)-H(10)	121(3)
O(6)-C(16)-Cr(1)	175.6(3)	C(19)-C(26)-H(10)	117(3)
C(24)-C(17)-C(10)	120.3(3)		
C(24)-C(17)-H(17)	119.8		

Anything one can imagine, other men can make real.

JULES VERNE (1828-1905)

# APPENDIX

### Calculations

#### **Computational details:**

All calculations were carried out using the Gaussian 98 program package. Ground-state molecular geometries were optimized within the nonlocal density approximation (NLDA), including Becke's<sup>1</sup> nonlocal exchange corrections as well as Perdew's<sup>2</sup> inhomogeneous gradient corrections for correlation. The standard split-valence 6-31G<sup>\*</sup> basis set<sup>3</sup> was employed for C, O, N and H. The Hay-Wadt effective core potential<sup>4</sup> with the minimal basis set split to [341/2111/41] was used for the chromium atom. Geometry was fully optimized without any symmetry constraint for all model compounds. Optimized structures were characterized as minima by frequency calculations, which also allowed the obtaining of ZPE and thermal corrections. The excitation energies were obtained at the density functional level using the time-dependent perturbation the-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 –3100.

<sup>&</sup>lt;sup>2)</sup> J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824.

<sup>&</sup>lt;sup>3)</sup> P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.

<sup>&</sup>lt;sup>4)</sup> P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **1985**, 82, 299–310.

ory approach (TD-DFT),<sup>5,6</sup> which is a density functional theory generalization of the Hartree-Fock linear response (HF-LR) or random phase approximation (RPA) method.<sup>7</sup>

Atom	Х	Y	Z
Cr	-0.587918	0.203410	-0.153999
С	1.083496	-0.886015	0.526930
С	-2.178538	1.396263	-0.937667
С	0.852763	0.920076	-1.633096
С	-1.129938	-1.583469	-1.216605
С	0.296326	1.818872	1.088072
С	-1.678075	-0.672911	1.458639
0	2.251651	-0.044479	0.573688
С	1.308200	-2.174914	1.288520
Ο	-3.008131	2.020384	-1.335366
0	-1.258585	-2.572627	-1.707884
0	0.778948	2.536498	1.784146
0	1.649391	1.186858	-2.360658
0	-2.102176	-1.183638	2.350747
С	3.466784	-0.592363	0.181971
Н	0.383634	-2.746293	1.349414
Η	1.642649	-2.001074	2.316189
Н	2.043761	-2.845466	0.837940
Н	3.385613	-1.103690	-0.777076
Н	3.857800	-1.300295	0.908275
Н	4.181675	0.217770	0.083255

**Table E.1:** Atomic coordinates of optimized geometry of alcoxycarbene

<sup>&</sup>lt;sup>5)</sup> (a) R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464. (b) R. Bauernschmitt and R. Ahlrichs, *Chem. Phys.* **1996**, *104*, 9047–9052. (c) R. Bauernschmitt, M. Häser, O. Treutler, and R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 573–578.

<sup>&</sup>lt;sup>6)</sup> M. E. Casida, *Recent Advances in Density Functional Methods*. Ed. by D. R. Yarkony. Vol. 1. World Scientific: Singapore, 1995.

<sup>&</sup>lt;sup>7)</sup> J. Olsen and P. Jorgensen, *Modern Electronic Structure Theory*. Ed. by D. R. Yarkony. Vol. 2. World Scientific: Singapore, 1995.

Atom	Х	Y	Z
Cr	-2.309579	-0.044221	-0.185441
С	-0.757514	-0.016159	1.274081
С	-3.696215	-0.058504	-1.436999
С	-2.231257	-1.928018	-0.098774
С	-3.645279	-0.035983	1.153806
С	-1.081963	-0.045793	-1.623570
С	-2.244439	1.847426	-0.128194
Ν	0.465439	-0.038214	0.937189
С	-1.039200	0.045361	2.771169
0	-4.564802	-0.070091	-2.223121
0	-4.519291	-0.031533	1.932139
0	-0.355580	-0.047003	-2.540865
0	-2.160384	-3.095054	-0.028800
0	-2.197289	3.014402	-0.073222
С	1.666174	-0.000528	0.473518
С	2.397322	-1.278125	0.244912
С	2.280812	1.328640	0.191986
С	1.685730	-2.458002	-0.070304
С	2.366330	-3.667043	-0.253156
С	3.763777	-3.720885	-0.111784
С	4.477374	-2.556400	0.213774
С	3.802429	-1.340401	0.388875
С	1.917223	2.459507	0.957275
С	2.455597	3.717967	0.664942
С	3.360002	3.868210	-0.400045
С	3.720533	2.752128	-1.171898
С	3.189407	1.488460	-0.879323
Н	-1.635562	-0.838230	3.056799
Н	-1.664874	0.929245	2.982753
Н	-0.122560	0.081649	3.386810
Н	0.597640	-2.420357	-0.180100
Н	1.802739	-4.570807	-0.508475
Н	4.294149	-4.668991	-0.252861
Н	5.565250	-2.593382	0.337221

**Table E.2:** Atomic coordinates of optimized geometry of imine carbene **11**

Η	4.361317	-0.438492	0.657626
Н	1.215861	2.342107	1.790299
Н	2.169396	4.584323	1.270892
Н	3.779164	4.853882	-0.629548
Н	4.412432	2.864983	-2.013544
Н	3.454574	0.625939	-1.498396

## Índice de figuras

1.1	Ejemplos de heterociclos en la estructura de productos natu-	
	rales	3
1.2	Ejemplos de heterociclos con aplicaciones en medicina	3
1.1	Examples of heterocyles in natural products structure	9
1.2	Examples of heterocycles with applications in medicine	9
2.1	1,3-di-1-adamantilimidazol-2-ilideno	14
2.2	Ejemplos típicos de carbenos de Fischer y de Schrock	15
2.3	Interacción electrónica entre metal y carbeno	16
2.4	Modelos de enlace para los complejos metal-carbeno	16
2.5	Centros reactivos en carbenos de Fischer	29
2.6	Aproximación del alquino al ligando carbeno	50
3.1	Estructura de rayos X de 14	60
3.2	Isómeros <i>mer</i> y <i>fac</i> del iminocarbeno <b>33</b>	71
3.3	Iminocarbenos caracterizados por difracción de rayos X	71
3.4	Estructura de rayos X del iminocarbeno <b>12</b>	73
3.5	Formas resonantes del iminocarbeno <b>12</b>	73
3.6	Formas resonantes del iminocarbeno <b>10</b>	74
3.7	Estructura de rayos X del iminocarbeno <b>10</b>	75
3.8	Estructura de rayos X del iminocarbeno <b>33</b>	77
3.9	Alquenos con sustituyentes quirales	81
3.10	Iminocarbenos con sustituyentes quirales	81
3.11	<sup>1</sup> H-RMN de la mezcla de los diastereómeros <b>38</b>	83
3.12	Acrilato (+)- <b>40</b>	84
3.13	Reactivos de desplazamiento quirales	85

3.14 Espectros de <sup>1</sup> H-RMN de <b>42</b> 0.03M en CDCl3 <sub>3</sub> con Eu(hfc) <sub>3</sub> .	87
3.15 <i>trans</i> -2-fenil- <i>N</i> -(difenilmetilen)ciclopropilamina, <b>46</b>	89
3.16 Etoxi-iminocarbeno <b>10</b>	93
3.17 Intermedios en reacciones con alquinos	95
3.18 Mecanismos de inserción de CO	96
3.19 Mecanismo tipo migración de ligando	98
3.20 Mecanismo tipo migración de CO	99
3.21 Iminocarbeno <b>17</b>	101
3.22 Inserción del alquino al carbeno por la cara más impedida	101
3.23 Modelos para cálculos teóricos de los caminos de reacción del	
Esquema 3.34	107
3.24 Alquenil iminocarbeno <b>20</b>	110
3.25 Reactivos empleados para metátesis	118
3.26 Rayos X de 1-metoxi-diazadieno <b>72</b>	120
3.27 Modificación del compuesto imínico	120
3.28 Espectro UV-vis de 71 en $CH_3CN$	121
3.29 Modificaciones estructurales	126
3.30 Comparación de imino y aziridinilcarbenos	126
3.31 Rayos X del complejo <b>78</b>	129
3.32 Alquinil metoxicarbeno y O-aciloxima seleccionados	136
4.1 Diagrama de Jablonski modificado	141
4.2 Espectros UV-vis de <b>12</b> y <b>17</b> en hexano	145
4.3 Ejemplos de colores de complejos carbeno	146
4.4 Ejemplos de termocromismo en carbenos de Fischer	146
4.5 Colores complementarios (opuestos en la estrella) y relación	
entre colores de compuestos y luz absorbida	147
4.6 Análisis de Stern-Volmer de <b>11</b> y metil vinil cetona	149
4.7 Diagrama de orbitales en el estado fundamental de <b>11</b>	151
4.8 Iminocarbeno <b>11</b> . Contribuciones a excitación A (593.7 nm):	
HOMO-LUMO	153
4.9 Iminocarbeno 11. Contribuciones a excitación E (341.2 nm)	154
4.10 Iminocarbeno 11. Contribuciones a excitación I (310.5 nm)	155
4.11 Iminocarbeno 11. Contribuciones a excitación M (266.0 nm)	156
4.12 UV experimental y teórico normalizados de iminocarbeno 11	157
4.13 Diagrama de orbitales en el estado fundamental de <b>85</b>	158
4.14 Alcoxicarbeno 4. Contribuciones a excitación A (457.8 nm) .	160

4.15	Alcoxicarbeno 4. Contribuciones a excitación F (277.1 nm) .	161
4.16	Alcoxicarbeno 4. Contribuciones a excitación J (268.0 nm) .	162
4.17	Alcoxicarbeno 4. Contribuciones a excitación N (247.9 nm) .	163
4.18	Ejemplos de compuestos fosforescentes	165
4.19	Estructura de rayos X de $(Pt(CN)(C_{10}H_{21}N_4))_6$	167
4.20	Carbenos de Fischer de cromo para estudio de luminiscencia	170
4.21	Espectros de luminiscencia normalizados de 11 en vidrio con-	
	gelado (hexano 0.01M) a 77K	170
4.22	Espectros de emisión a distintos tiempos de 11 en vidrio con-	
	gelado (hexano 0.01M) a 77K	171
4.23	Decaimiento exponencial de la emisión de 11 en vidrio con-	
	gelado (hexano 0.01M) a 77K	172
4.24	Esquema de un equipo de fotólisis de destello láser	175
4.25	Compuestos <b>11</b> (Cr) y <b>13</b> (W)	177
4.26	Espectro de transitorios de 11 en hexano por irradiación a	
	351 nm	178
4.27	Decaimiento de la señal de LFP de 11 recogida a 430 nm	
	(25mJ)	178
4.28	Espectro de transitorios de 11 en hexano después de varias	
	medidas (25-40 mJ)	179
4.29	Espectro de transitorios de <b>11</b> en acetonitrilo	179
4.30	Desactivación del triplete de la xantona por <b>11</b> , medido a 620	
	nm en acetonitrilo	182
4.31	Ajuste de las constantes de desaparición $k_D vs$ [carbeno]	183
B.1	Emission spectra of 7 solid at r.t.	240
B.2	Emission spectra of 7 solid, r.t. at different times	240
B.3	Lifetime measurement of 7, solid at r.t.	241
B.4	Lifetime measurement of 7, solid at r.t.	241
B.5	Excitation and emission spectra of <b>7</b> solid at 77 K	242
B.6	Emission spectra of 7 in frozen hexane at 77 K	242
B.7	Excitation and emission spectra of <b>13</b> solid at 77 K	243
C.1	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, 4.034x10 <sup>-4</sup>	
	(M1)	246
C.2	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M2	246
C.3	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M3	246

C.4	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M4	•		•	•	247
C.5	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M5	•		•	•	247
C.6	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M6	•			•	247
C.7	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M8	•		•	•	248
C.8	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M9	•		•	•	248
C.9	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M10			•	•	248
C.10	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M11			•	•	249
C.11	Measurement of lifetime of the xanthone triplet, M12		•••		•	249

## Índice de cuadros

2.1	Métodos de síntesis de carbenos de Fischer	19
3.1	Condiciones de reacción	66
3.2	Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de <b>12</b>	
	y 11	73
3.3	Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los	
	carbenos 10, 34, 11 y 35	75
3.4	Comparación de distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de los	
	carbenos <b>33</b> , <b>32</b> , <b>11</b> y <b>27</b>	76
3.5	Comparación de distancias (A) y ángulos (°) de enlace calcu-	
	lados con la estructura de rayos X del iminocarbeno <b>11</b>	79
3.6	Irradiación de iminocarbeno <b>11</b> con acrilatos quirales	84
3.7	Muestras de <b>42</b> y Eu(hfc) <sub>3</sub> en CDCl <sub>3</sub> para <sup>1</sup> RMN	86
3.8	Irradiación de iminocarbeno <b>10</b> en presencia de alquenos	93
3.9	Irradiación de iminocarbeno <b>10</b> en presencia de alquinos	94
3.10	Cálculos teóricos	99
3.11	Pruebas térmicas de transmetalación catalítica	133
4.1	Tiempos característicos	141
4.2	Tipos de estados excitados en complejos organometálicos	143
4.3	UV-vis de carbenos de Fischer en hexano	148
4.4	Cálculos TD-DFT de las excitaciones singlete de <b>11</b>	152
4.5	Cálculos TD-DFT de las excitaciones singlete de 4	159
4.6	Luminiscencia y tiempos de vida de carbenos de Fischer	173
4.7	Muestras para desactivación de xantona con 11 en acetonitrilo	182
5.1	Summary of irradiations	210

D 1	Atomic coordinates ( $x 10^4$ ) and equivalent isotropic displace-	
2.1	ment parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for carbene complex 10	253
D 2	Bond lengths (Å) and angles (°) for carbone complex <b>10</b>	254
D.3	Atomic coordinates ( $x \cdot 10^4$ ) and equivalent isotropic displace-	201
2.0	ment parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for carbone complex <b>12</b> (U(eq)	
	is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uii	
	tensor)	257
D 4	Bond lengths $(Å)$ and angles $(\circ)$ for iminecarbene <b>12</b>	258
D.5	Atomic coordinates ( $y \cdot 10^4$ ) and equivalent isotronic displace.	250
D.5	mont peremeters $(\Lambda^2 \times 10^3)$ for 14	າເາ
ЪĆ	$\begin{array}{c} \text{Inent parameters (A \times 10 \text{ ) for } 14 \dots $	202
D.0	Bond lengths (A) and angles () for $14 \dots 14$	263
D.7	Atomic coordinates ( $x 10^{-}$ ) and equivalent isotropic displace-	
	ment parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for carbene complex <b>33</b>	266
D.8	Bond lengths (Å) and angles (°) for carbene complex <b>33</b>	268
D.9	Atomic coordinates ( $x 10^4$ ) and equivalent isotropic displace-	
	ment parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for diazadiene <b>72</b>	273
D.10	Bond lengths (Å) and angles (°) for diazadiene <b>72</b>	273
D.11	Atomic coordinates ( $x 10^4$ ) and equivalent isotropic displace-	
	ment parameters ( $A^2 \times 10^3$ ) for complex 78	277
D.12	Bond lengths (Å) and angles (°) for complex <b>78</b>	278
E.1	Atomic coordinates of optimized geometry of alcoxycarbene <b>4</b>	282

E.1 Atomic coordinates of optimized geometry of alcoxycarbene 4 282E.2 Atomic coordinates of optimized geometry of imine carbene 11283

I've seen things you people wouldn't believe. Attack ships on fire off the shoulder of Orion. I watched C-beams glitter in the dark near the Tannhäuser Gate. All those moments will be lost in time like tears in the rain. ROY BATTY, *in Blade Runner* (Ridley Scott, 1982)