

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Orgánica**



**Adiciones y cicloadiciones a carbenos de Fischer conjugados  
del grupo 6 y reacciones secuenciales sobre metalaciclos de Ir  
(III)**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**Elena Alonso Giner**

**Directores**

**Miguel Ángel Sierra Rodríguez**

**Mar Gómez Gallego**

**Madrid, 2019**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Orgánica I



**ADICIONES Y CICLOADICIONES A CARBENOS DE FISCHER  
CONJUGADOS DEL GRUPO 6 Y REACCIONES SECUENCIALES  
SOBRE METALACICLOS DE Ir(III).**

**TESIS DOCTORAL**

**Elena Alonso Giner**

**Madrid, 2018**





**ADICIONES Y CICLOADICIONES A CARBENOS DE FISCHER  
CONJUGADOS DEL GRUPO 6 Y REACCIONES SECUENCIALES  
SOBRE METALACICLOS DE Ir(III).**

Memoria para optar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Presentada por

**ELENA ALONSO GINER**

Directores

Miguel Ángel Sierra Rodríguez

Mar Gómez Gallego

**Madrid, 2018**



**D. Miguel Ángel Sierra Rodríguez**, Catedrático de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid y **Dña. Mar Gómez Gallego**, Catedrática de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid,

**CERTIFICAN:**

Que la presente Memoria titulada **ADICIONES Y CICLOADICIONES A CARBENOS DE FISCHER CONJUGADOS DEL GRUPO 6 Y REACCIONES SECUENCIALES SOBRE METALACICLOS DE Ir(III)**, se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, por la Licenciada en Ciencias Químicas **Elena Alonso Giner**, y autorizan su presentación para ser calificada como Tesis Doctoral.

Madrid, Febrero 2018

Fdo. Mar Gómez Gallego

Fdo. Miguel Ángel Sierra Rodríguez



El trabajo recogido en esta Memoria se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. La financiación que ha permitido llevarlo a cabo procede del Ministerio de Ciencia e Innovación (CTQ2013-46459-C2-01-P), MEC-Consolider-ORFEO (CTQ2014-51912-REDC) y de la Comunidad Autónoma de Madrid (CAM S2009/PPQ-1634).



*A mis padres*



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quería agradecer al profesor Miguel Ángel Sierra Rodríguez por darme la oportunidad de realizar la tesis en su grupo. También quiero agradecer a la profesora Mar Gómez Gallego por todo su apoyo durante estos años, de la que he aprendido no sólo química sino a tener ideas propias y a llevarlas a cabo, te agradezco que hayas sabido sacar todo mi potencial, sin tí esta tesis no se hubiera leído nunca.

También agradezco al profesor Luis Casarrubios y la Dra. M<sup>a</sup> Carmen de la Torre por su colaboración en todo momento. A la profesora Carmen Ramírez de Arellano por la resolución de las estructuras de rayos X. Al profesor Mike Whittlesey y su equipo (Universidad de Bath), por su colaboración en la preparación de precursores de NHCs.

A Santiago Romano por estar siempre dispuesto a ayudar. A Araceli González por enseñarme a hacer electroquímica y por todo tu apoyo. A Israel Fernández por tener siempre el consultorio abierto, por tus consejos... en fin, gracias por ser como eres.

También tengo que agradecer a los miembros de CAI de RMN, Lola, Elena y Ángel por su paciencia con el grupo 14, por vuestra inestimable ayuda para la realización de experimentos de RMN. A los técnicos del almacén (Javis y Laura) por estar siempre dispuestos a ayudar.

Gracias a toda la gente que ha pasado por el laboratorio: en primer lugar a Bea Baeza por enseñarme a trabajar en el laboratorio, a Alicia por enseñarme a trabajar con NHCs, a Jaime, Carol, María Frutos, Marta, Gong, Alba, María Frutos, Alberto Núñez, Marta Valencia, Mamen, Sergio, Diego, Guille, Ángel y demás alumnos que han pasado por allí, gracias a todos por toda vuestra ayuda y por hacer tan divertido ir a trabajar.

Gracias también a los componentes del grupo “L de Pozuelo Pride” que han hecho que los días se hagan cortos, gracias por todos los cafés, por todas las meriendas, por todas esas tardes en el Paraninfo,... Gracias a Yago por estar siempre dispuesto a escucharme, por todos los conciertos, vídeos de gatos, etc. ; a Sergio, por su apoyo y por todas las risas que hemos compartido viendo vídeos de APM; a Sara por venir todas las mañanas a darme los buenos días; a Mayka, porque aunque eres la última incorporación te has convertido en miembro indispensable; a Paula por ser un apoyo fundamental para

mí, quién nos iba a decir que acabaríamos siendo tan amigas?!; a Sandra, por todos esos momentos en el labo, por esas clases de spinning y, en general, por estar ahí siempre que te necesito.

Agradezco también a toda la gente del departamento de Química Orgánica I por todas esas cenas que se acaban liando, por hacer que ir a trabajar sea tan genial, por todas las cervezas, por todas las noches en la Barco (aunque algún día podríamos ir al ocho y medio). A Alberto, Jorge, Andrew y Ali por aguantarme y animarme en los malos momentos; a Dani por escucharme, darme consejos y sobre todo por sacarme siempre una sonrisa.

También quiero agradecer a mis amigos de la carrera Ani, Ana, Acacio y Marta por todo vuestro apoyo en todos estos años, por estar a mi lado incluso en la distancia y por todos los momentos que hemos pasado juntos: por las zarzuelas en los autobuses, conciertos, festivales, cafés, en definitiva por estar ahí en los peores momentos y hacer que sean un poco mejores.

A mis amigos de Torrijos José Manuel, Fran, Ángela, Inés, Sory, Robertos, Mada, etc por compartir conmigo toda una vida, gracias por vuestra amistad durante estos 32 años, me habéis enseñado a ser mejor persona, a ser fuerte... en fin tantas cosas que no puedo enumerarlas todas porque necesitaría otra tesis. ¡¡¡¡¡Os quiero mucho!!!!

A Gabi, por ser mi apoyo durante estos años por todos los momentos que hemos compartido, por hacer que los días malos no sean tan malos y que los buenos sean aún mejores. Gracias por estar ahí siempre.

A mi familia por apoyarme en todos los momentos de mi vida y hacerme sentir que pase lo que pase no estoy sola. A mis cuñados por sus chistes malos (pero malos, malos) que siempre me sacan una carcajada. A mi madre por todo su apoyo, consejos, por enseñarme a no darme por vencida y ser fuerte (si consigo ser la mitad que tú me daré por satisfecha). A mis hermanas por estar ahí para mí siempre, aún en la distancia siempre que os necesito estáis, sin vosotras tres no habría conseguido llegar hasta aquí. ¡¡¡Os quiero mucho a todas!!! Y por último, a mi padre, porque aunque te fuiste pronto me enseñaste a ser mejor persona y siempre te llevaré en mi corazón. ¡¡¡¡¡Gracias a todos!!!!

## PUBLICACIONES

Los resultados aquí presentados se encuentran recogidos en las siguientes publicaciones:

### **“Mono- and Bimetallic Zwitterionic Chromium(0) and Tungsten(0) Allenyls”**

Elena A. Giner, Alicia Santiago, Mar Gómez-Gallego, Carmen Ramírez de Arellano, Rebecca C. Poulten, Michael K. Whittlesey y Miguel A. Sierra *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5450–5461.

### **“An Entry to Mixed NHC-Fischer Carbene Complexes and Zwitterionic Group 6 Metal Alkenyls”**

Miguel A. Sierra, Alba D. Merinero, Elena A. Giner, Mar Gómez-Gallego, y Carmen Ramírez de Arellano *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13521–13531.

### **“Effect of a $\kappa^1$ -Bonded-M-1,2,3-triazole (M = Co, Ru) on the Structure and Reactivity of Group 6 Alkoxy (Fischer) Carbenes”**

Elena A. Giner, Mar Gómez-Gallego, Luis Casarrubios, María C. de la Torre, Carmen Ramírez de Arellano y Miguel A. Sierra *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2801–2811.

### **“Sequential Reactions of Alkynes on an Ir(III) Single Site”**

Elena A. Giner, Mar Gómez-Gallego, Alba D. Merinero, Luis Casarrubios, Carmen Ramírez de Arellano, y Miguel A. Sierra *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8941 – 8948.



## Abreviaturas y acrónimos

<b>NHC</b>	Carbeno <i>N</i> -Heterocíclico
<b>IAd</b>	1,3-diadamantil-imidazol-2-ilideno
<b>IMe<sub>2</sub></b>	1,3-dimetilimidazol-2-ilideno
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano
<b>MeCN</b>	Acetonitrilo
<b>IMes</b>	1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno
<b>DFT</b>	Teoría del Funcional de la Densidad
<b>SIMes</b>	1,3 bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilideno
<b>KHDMS</b>	Hexametildisilazano de Potasio
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>UV-vis</b>	Ultravioleta Visible
<b>HOMO</b>	Orbital Ocupado de Mayor Energía
<b>LUMO</b>	Orbital no Ocupado de Menor Energía
<b>MLCT</b>	Transferencia de carga Metal- Ligando
<b>LF</b>	Campo de ligando
<b>CuAAc</b>	Cicloadición 1,3-dipolar catalizada por Cu(I)
<b>Cp</b>	Ciclopentadienilo
<b>Cp*</b>	Pentametilciclopentadienilo
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>IR</b>	Infrarrojo
<b>NICS</b>	Nuclear independent chemical shift
<b>TS</b>	Estado de transición



# Índice

Resumen .....	1
Summary .....	9
Introducción .....	17
I.1. Carbenos <i>N</i> -Heterocíclicos .....	20
I.1.1 Reactividad de los NHC.....	24
I.1.2 NHCs con metales del grupo 6: Reactividad con carbenos de Fischer.....	25
I.2. Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar en la síntesis de complejos organometálicos.....	32
I.2.1 Reactividad de azidas metálicas en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar .....	33
I.2.2 Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y carbenos de Fischer .....	35
I.3. Metalaciclos .....	39
I.3.1 Metalaciclos <i>Half-sandwich</i> .....	40
I.3.2 Reacciones de Inserción en el enlace M-C.....	43
I.3.3 Metalaciclos <i>half-sandwich</i> en biomoléculas .....	47
Objetivos .....	55
Capítulo I: .....	63
I.1. Mono- and Bimetallic Zwitterionic Chromium(0) and Tungsten(0) Allenyls....	65
I.2. An Entry to Mixed NHC-Fischer Carbene Complexes and Zwitterionic Group 6 Metal Alkenyls.....	101
Capítulo II .....	129
Effect of a $\kappa^1$ -Bonded-M-1,2,3-triazole (M = Co, Ru) on the Structure and Reactivity of Group 6 Alkoxy (Fischer) Carbenes .....	131
Capítulo III .....	159
Sequential Reactions of Alkynes on an Ir(III) Single Site .....	161
Discusión de Resultados.....	185
Conclusiones.....	229

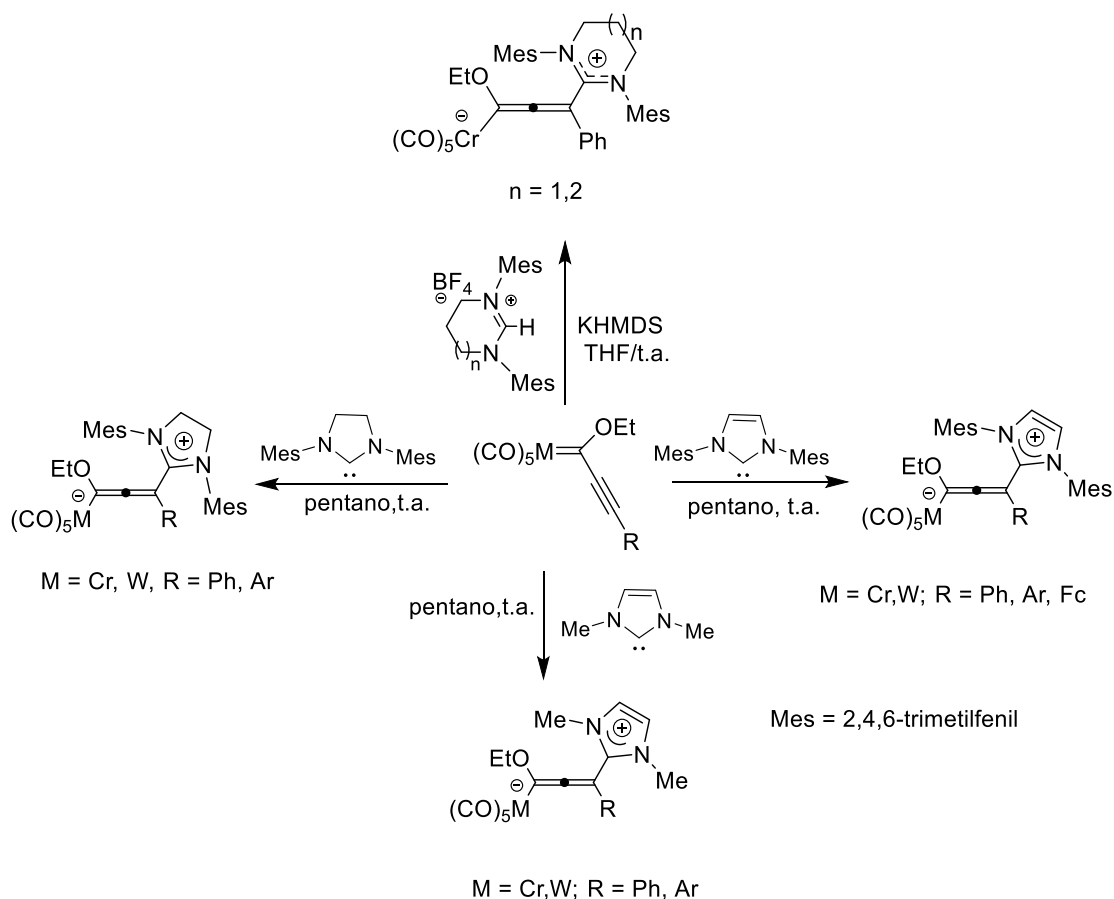


**Resumen**



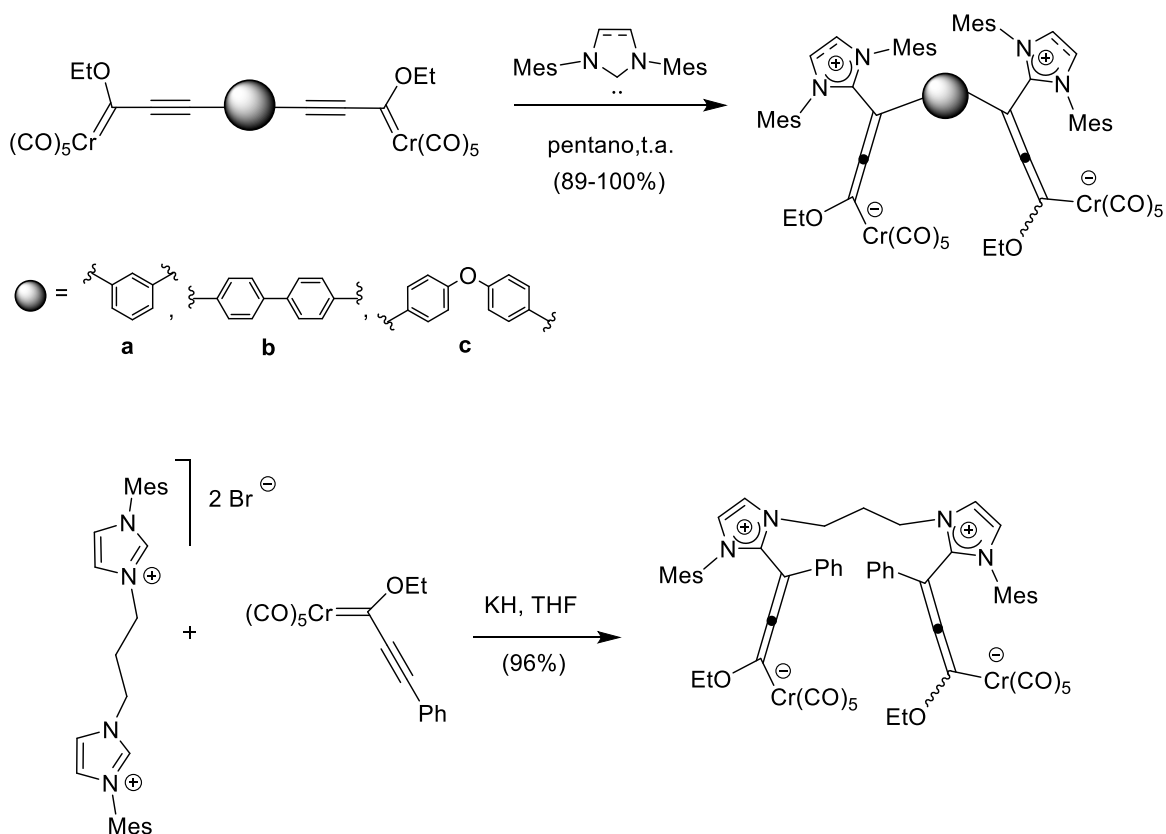
Esta tesis Doctoral está dividida en dos partes bien diferenciadas. La primera se dedica al estudio de nuevas formas de reactividad en carbenos de Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados del grupo 6, un tipo de compuestos que han sido bien estudiados pero que todavía son capaces de dar una reactividad interesante e inesperada.

La primera parte se divide en dos capítulos. El **Capítulo I** estudia la reactividad de complejos alquil y alquenil metal carbeno de Fischer con carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs). La adición de NHCs a alquil carbenos de Cr(0) y W(0) conduce a la formación de complejos metal-alenilo  $M(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OEt})=\text{C}=\text{CR}(\text{NHC})]$  ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ ) con rendimientos cuantitativos. Estos complejos zwitteriónicos resultan de la adición conjugada del NHC sobre el carbeno  $\alpha,\beta$ -insaturado (Esquema 1).



Esquema 1

La reacción se ha estudiado con diferentes tipos de NHCs: insaturados como el 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-ilideno (IMes) y 1,3-bis-(dimetil)imidazol-2-ilideno) y saturados como el 1,3-bis-(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilideno y sus análogos estructurales con 6 y 7 eslabones (Esquema 1). También se ha extendido el estudio a la preparación de complejos bimetálicos, tanto a partir de biscarbenos con diferentes espaciadores como de bis-NHCs como reactivos (Esquema 2).

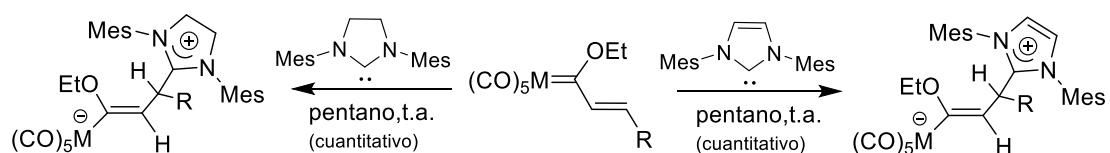


Esquema 2

Un estudio sistemático experimental-computacional (DFT) sobre las propiedades electrónicas de estos complejos metal-alenilo ha puesto de manifiesto que sus espectros UV-vis están influenciados tanto por la estructura del fragmento derivado del NHC de partida (tamaño del anillo, carácter saturado o insaturado, volumen de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno) como por la naturaleza del fragmento metálico (Cr/W). Por

otra parte, se ha estudiado la reactividad de los complejos metal alenilo preparados en reacciones de transferencia electrónica. En presencia de buenos aceptores de electrones como  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$  o  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  dan lugar a un nuevo tipo de complejos catiónicos  $\alpha,\beta$ -insaturados que incorporan un fragmento NHC en su estructura.

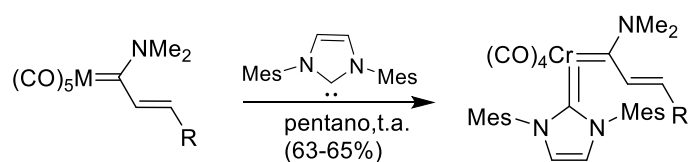
La reactividad de NHCs con alquenil carbenos de Fischer también se describe en el **Capítulo I**. Nuestros resultados indican que la adición de NHCs a este tipo de complejos  $\alpha,\beta$ -insaturados depende fundamentalmente de la electrofilia del carbono carbénico. De este modo, los alcoxycarbenos reaccionan con NHCs en un proceso de adición conjugada para formar complejos metal-alquenilo zwitteriónicos de Cr(0) y W(0) con total regio- y *E*-estereoselectividad (Esquema 3). Sin embargo, los aminocarbenos, mucho menos electrófilos, reaccionan con NHCs en un proceso de desplazamiento de ligando CO para formar biscarbenos *mixtos* NHC/Fischer, en una reacción sin precedentes en la química de complejos metal carbeneo del grupo 6. De hecho, los compuestos obtenidos constituyen uno de los escasos ejemplos que existen en la bibliografía de complejos biscarbeneo *mixtos* NHC/Fischer.



M = Cr, W; R = Ph

M = Cr,W; R = Ph, Ar, Fc

Mes = 2,4,6-trimetilfenil

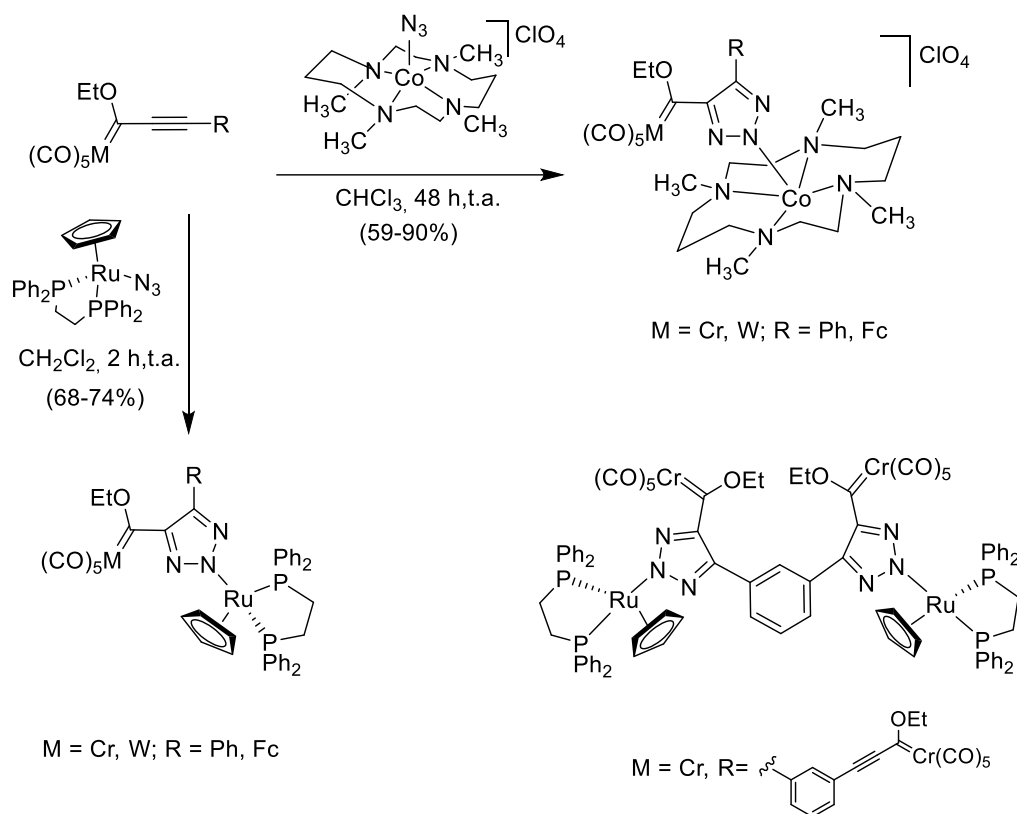


M = Cr, W; R = Ph, Ar

R = Ph, Ar

**Esquema 3**

Los estudios electroquímicos realizados muestran que los complejos metal alquenoil zwitterionicos de Cr(0) y W(0) preparados tienen un fuerte carácter reductor. En presencia de  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$  dan lugar a la formación de un nuevo tipo de mono- y biscarbenos de Fischer catiónicos, lo que constituye un ejemplo del uso de reacciones de transferencia electrónica como metodología sintética en el área de los carbenos de Fischer.



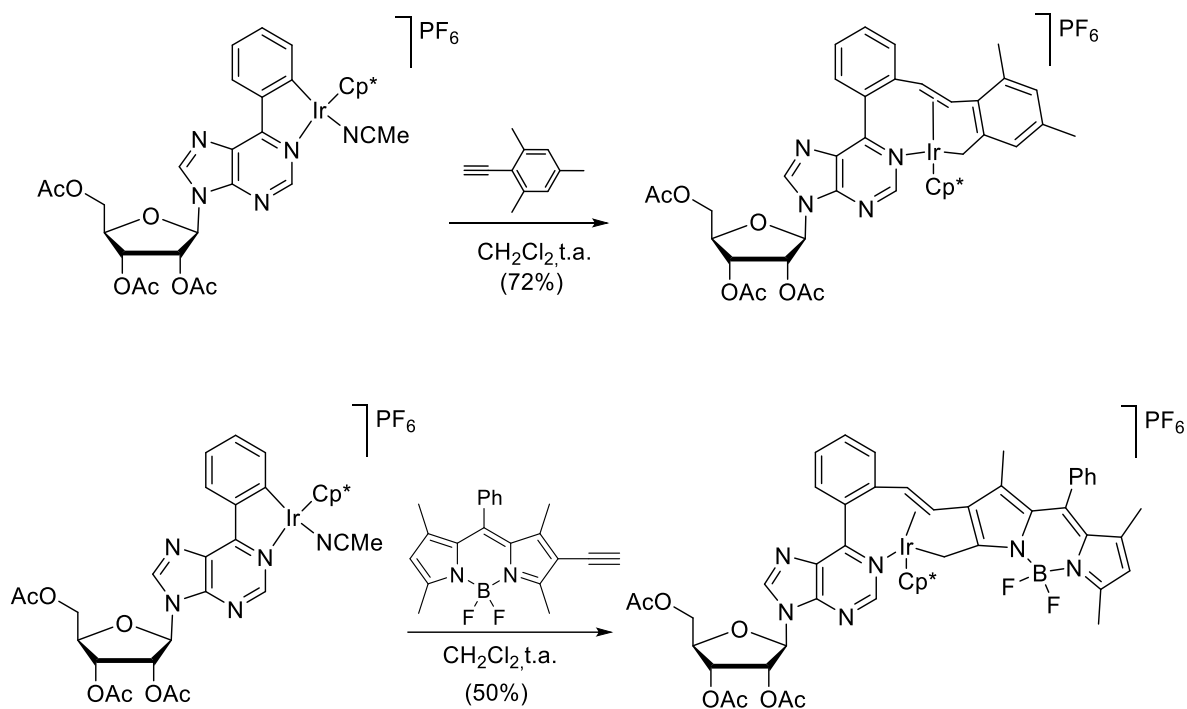
Esquema 4

El **Capítulo II** estudia la reactividad de complejos alquinoil carbeno de Fischer del grupo 6 con azidas metálicas. Así, la reacción de cicloadición [3+2] de una serie de estos complejos con dos azidas metálicas muy diferentes  $[(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$  y  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_3)$ , ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), nos ha permitido desarrollar un nuevo método para preparar complejos polimetálicos (Esquema 4). La reacción se ha

extendido también a biscalbenos, que generan, tras reacción con la correspondiente azida metálica, complejos tetrametálicos.

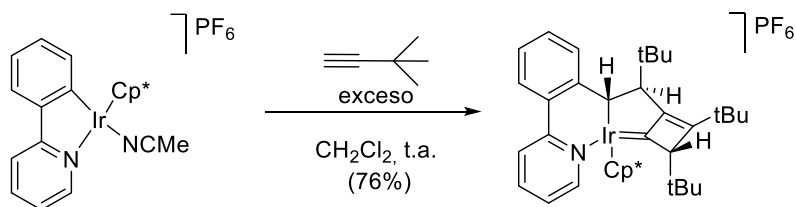
La presencia del anillo de triazol unido  $\kappa^1$ -al fragmento metálico tiene una gran influencia sobre las propiedades electrónicas, la estructura y la reactividad de este tipo de complejos. En el caso de los derivados de Ru(II) la reactividad química está influida por la interacción entre el fragmento  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Ru}^{\text{II}}$ -triazol y el orbital  $p$  vacío del carbeno. Esto se traduce en una clara disminución de la electrofilia del carbono carbénico (carbono  $\text{M}=\text{C}$ ), como se pone de manifiesto por el desapantallamiento observado en los desplazamientos químicos de los espectros de  $^{13}\text{C}$ -NMR. La menor electrofilia se pone también de manifiesto en la falta de reactividad de estos complejos en reacciones clásicas de alcoxycarbenos de Fischer (transmetalación, aminólisis, etc). Por su parte, en los derivados de Co(II), la incorporación del fragmento  $[(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{Co}^{\text{II}}]$  disminuye notablemente la aromaticidad del anillo de triazol y además genera un profundo efecto en la energía y distribución del orbital LUSO, principalmente localizado en el metal. La casi despreciable participación del carbono del carbeno en el orbital LUSO hace que esta posición sea inerte frente a nucleófilos.

La segunda parte de esta Tesis Doctoral se centra en un área bien distinta de la química organometálica: El estudio de nuevas reacciones en metalaciclos derivados de estructuras complejas. En este caso el **Capítulo III** se ha dedicado al estudio de reacciones tandem en complejos catiónicos ciclometalados de Ir(III). A partir de reacciones de inserción de alquinos se estudian secuencias en cascada en las que tiene lugar la formación de enlaces C-C, seguidas de activación de enlaces  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ . Este tipo de procesos, sin apenas precedentes en la bibliografía, nos ha permitido observar nuevas reacciones multicomponente que dan lugar polimetálicos (Esquema 5). Las reacciones tandem estudiadas se han aplicado a moléculas complejas, nucleósidos modificados y derivados de BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno).



Esquema 5

La estructura del alquino de partida es decisiva a la hora de determinar el curso del proceso. Así, la reacción del complejo catiónico de Ir(III) derivado de 2-fenilpiridina con *tert*-butilacetileno, conduce a la formación de una molécula compleja, un [6,5,4]-policiclo que incorpora un iridaciclobutenilideno en su estructura. La secuencia es una reacción multicomponente en la que el metal no sólo promueve las diferentes etapas sino que además determina su estereoselectividad (Esquema 6).



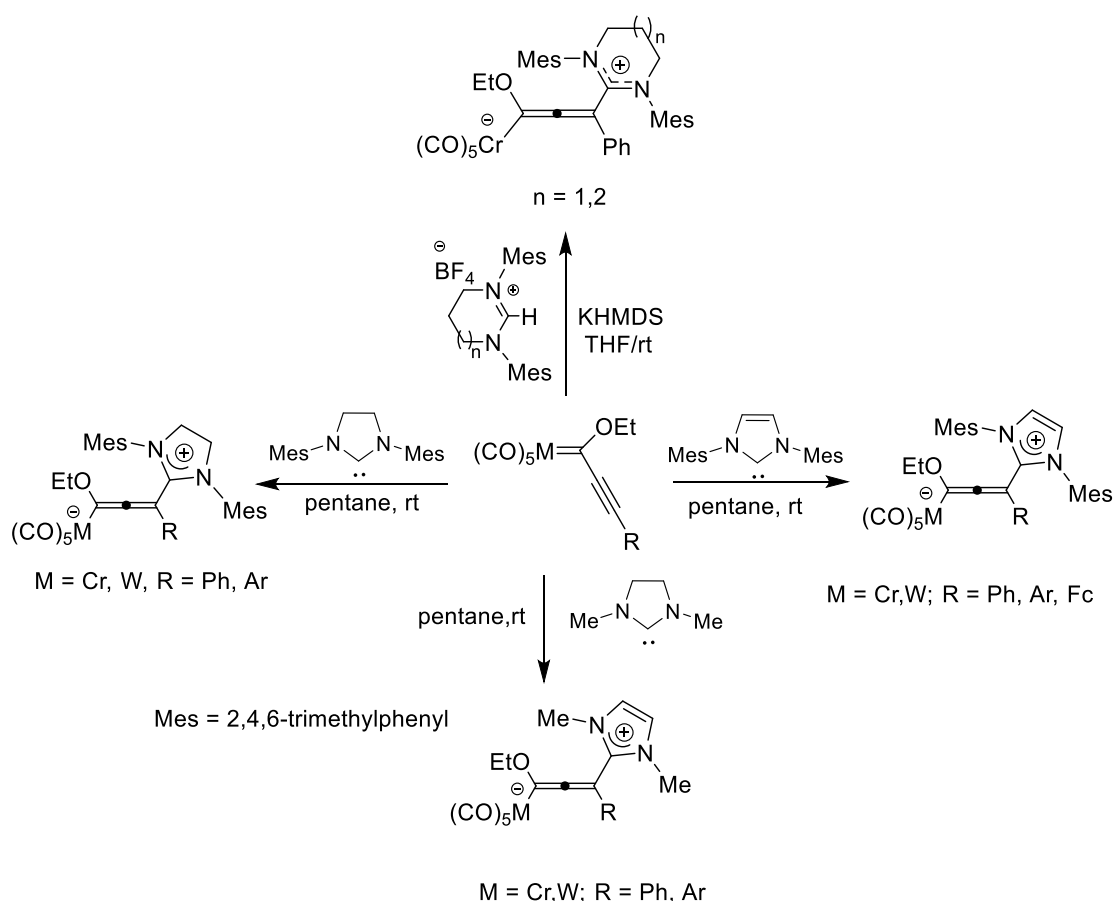
Esquema 6

## Summary



The manuscript of this Doctoral Thesis has two different parts. The first one studies new forms of reactivity of group 6  $\alpha,\beta$ -unsaturated Fischer carbene complexes, a class of compounds that, although have been extensively studied, still offer an interesting unexpected reactivity.

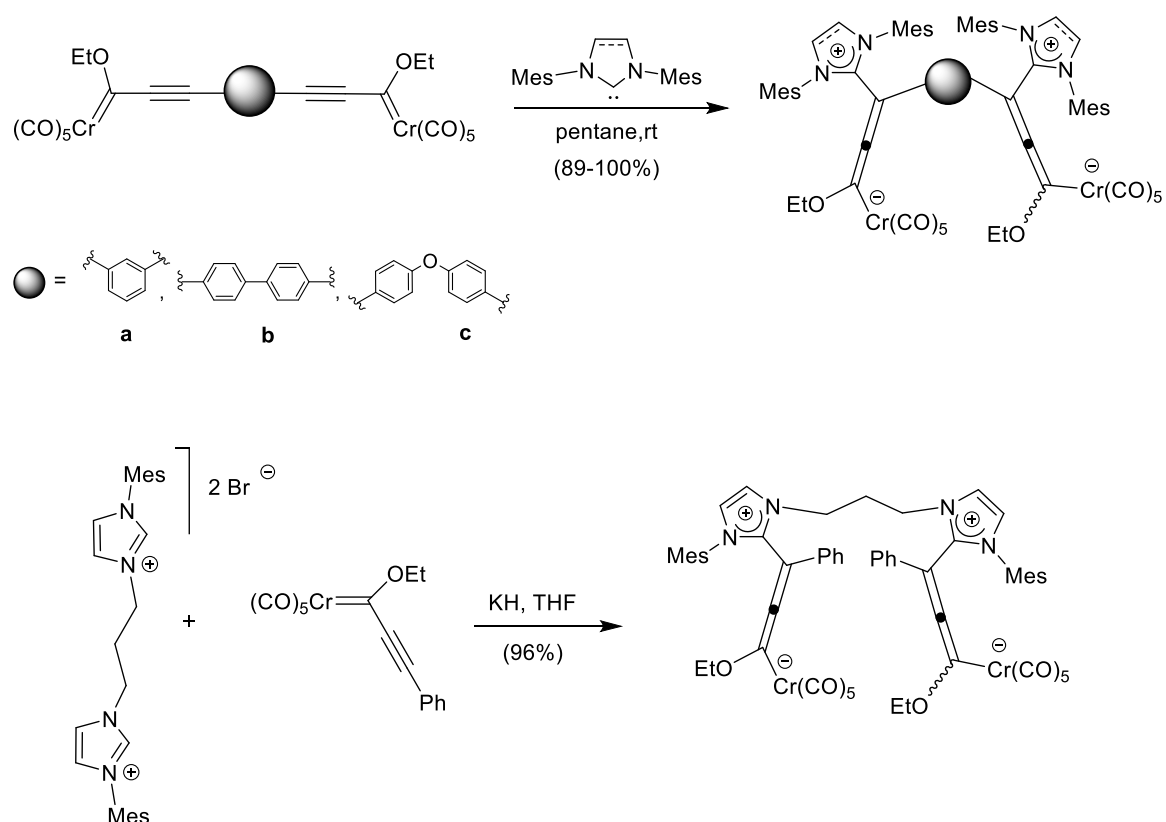
This first part has been divided in two chapters. **Chapter I** studies the reactivity of alkynyl and alkenyl Fischer metal carbenes with *N*-heterocyclic carbenes (NHCs). In this regard, the addition of NHCs to Cr(0) and W(0) alkynyl Fischer carbene complexes leads to a series of stable chiral(racemic), formally neutral, zwitterionic  $M(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OEt})=\text{C}=\text{CR}(\text{NHC})]$  ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ )  $\sigma$ -metal-allenyls in quantitative yields (Scheme 1).



Scheme 1

## Summary

Different classes of NHCs, (i.e. 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene (IMes), 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-ylidene and their six and seven-membered analogs, and also 1,3-bis-(dimethyl)imidazol-2-ylidene) were employed as nucleophiles in these C-C bond forming reactions (Scheme 1). The reactivity has been also extended to the preparation of bimetallic systems, either starting with biscarbenes having different tethers or by using bis-NHCs as reagents (Scheme 2).

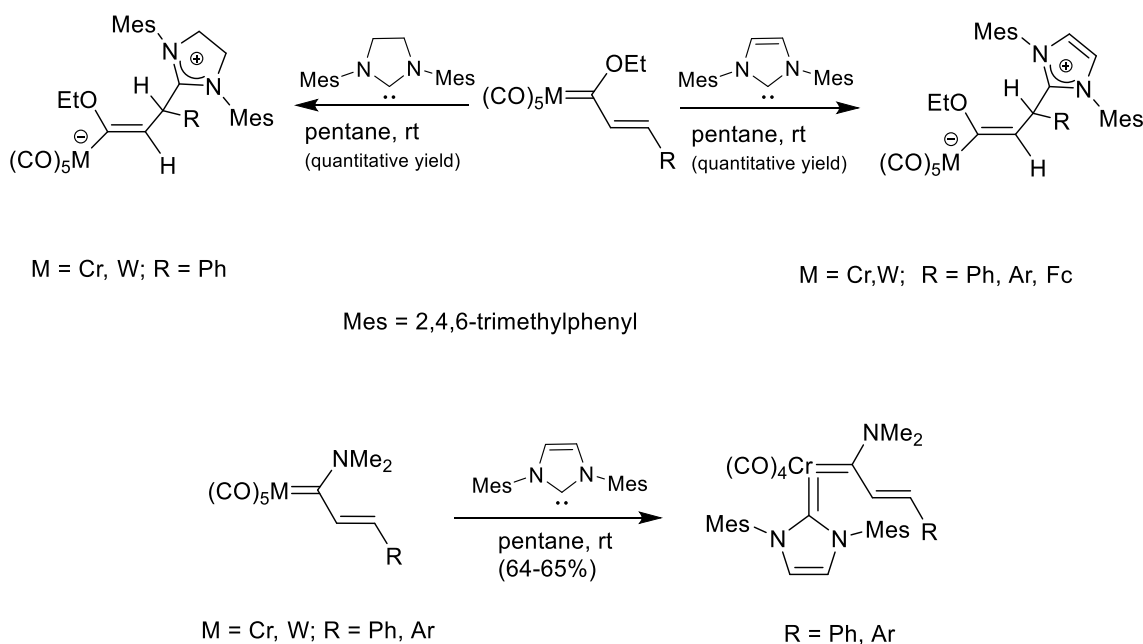


Scheme 2

A systematic experimental and computational (DFT) study of the electronic properties of the Cr- and W-allenyls prepared shows that their UV-vis spectra are directly influenced by the structure of the heterocyclic moiety derived from the NHC (ring size, substituents on the *N*-atoms) and by the nature of the metal fragment (Cr/W). The electron releasing nature of these metal allenyl complexes allows them to participate in electron transfer reactions in the ground state. Thus, reactions with excellent electron

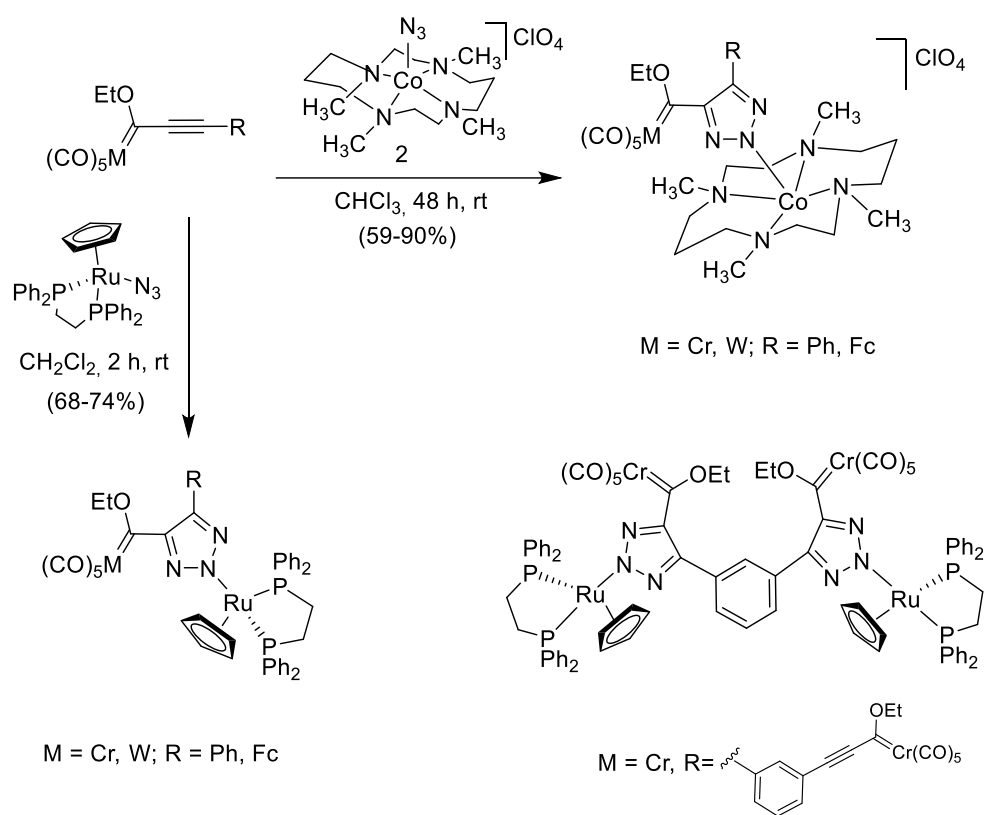
acceptors like  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$  and  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  led to charged  $\alpha,\beta$ -unsaturated Fischer carbenes that incorporate a NHC fragment in their structure.

The reactivity of NHCs with alkenyl Fischer carbene complexes has also been addressed in **Chapter I**. Our results show that the addition of NHCs to these unsaturated complexes strongly depends on the electrophilicity of the carbene carbon (Scheme 3). Electrophilic alkoxy-carbene complexes quantitatively react with NHCs yielding stable zwitterionic (*racemic*) Cr(0) and W(0)-alkenyls with total regio- and *E*-stereoselectivity. Less electrophilic aminocarbenes react with NHCs promoting the displacement of a CO ligand to yield “mixed” NHC/Fischer biscarbenes, in a process that is unprecedented in group 6 metal-carbene chemistry. In fact, the compounds prepared, are some of the scarce examples of Fischer bisylidenes reported in the literature.



Scheme 3

The electrochemical studies (cyclic voltammetry) of the zwitterionic Cr(0) and W(0)-alkenyl complexes prepared show that these compounds have a strong reductor character, which is demonstrated in their reactions towards  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$  and  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$ . The oxidation processes lead to a new type of cationic Fischer mono- and biscarbene complexes, having a charged NHC fragment in their structures, in a new example of the use of electron transfer reactions as a method to prepare novel group 6 (Fischer) carbene complexes.



Scheme 4

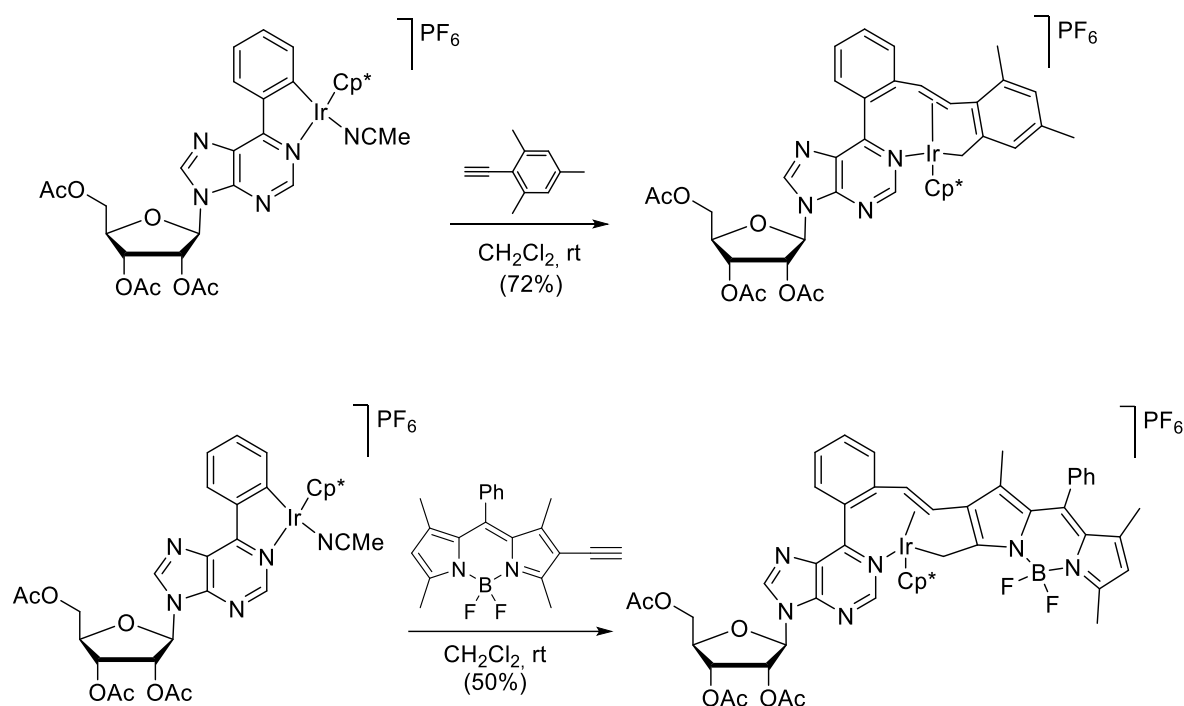
**Chapter II** is devoted to the study of the reactivity of group 6 alkynyl Fischer carbene complexes with metal azides. Thus, the [3+2] cycloaddition of a series of these complexes with two different metal-bound azides,  $[(\text{Me}_4\text{cycclam})\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$  and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_3)$ , ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) with Cr(0) and W(0) (ethoxy)(alkynyl) Fischer carbenes has been efficiently used for the preparation of polymetallic metal-

carbene complexes (). The reaction has been also tested with alkynyl Fischer biscarbenes, which by reaction with the corresponding metal azide generate tetrametallic complexes. These reactions have not been reported in the literature.

The presence of the  $\kappa^1$ -bonded metal triazole causes a deep influence on the electronic properties, structure and reactivity of these new class of Fischer alkoxy-carbenes. For the Ru(II) derivatives, their chemical behavior is deeply influenced by the interaction of the  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Ru}^{\text{II}}$ -triazole moiety with the empty p-carbene orbital, which provokes a noticeable decrease on the electrophilicity of the M=C carbon (manifested by the deshielding of the  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shifts). The low electrophilicity of these complexes justifies the lack of reactivity observed in classical reactions of alkoxy-carbenes such as transmetallation to Pd or aminolysis.

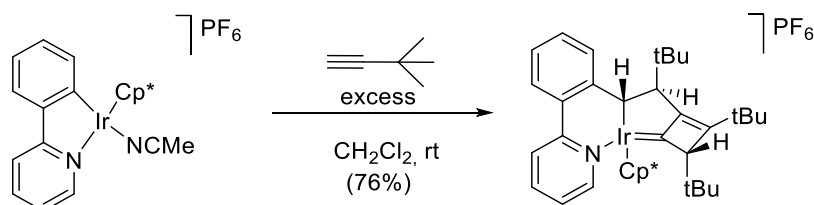
In turn, in the Co(II) derivatives, the incorporation of the  $(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{Co}^{\text{II}}$  moiety diminishes the aromaticity of the triazole ring and also has a deep effect on the energy and distribution of the LUSO orbital, now mostly resident on the Co(II) fragment. The almost negligible participation of the carbene moiety in the LUSO makes this position unable to react with nucleophiles.

The second part of this work focuses on a totally different area of the organometallic chemistry: the study of new reactions in metallacycles derived from complex structures. In this chapter (**Chapter III**), the work has been devoted to the study of tandem reactions on Ir(III) metallacycles. Thus, sequential insertion of terminal alkynes on cationic Ir(III) cyclometallated complexes allow the formation of novel metallapolycycles in controlled and efficient manner. The use of *ortho*-methylarylethynyl derivatives as alkynes in these insertion reactions lead to an unprecedented cascade combination of three fundamental processes (C–C bond formation,  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  activation and reductive coupling) on a single Ir(III) center. The reaction is compatible with functionalized biomolecules (using metallacycles derived from modified nucleosides) and with photoactive substrates (using alquiny-BODIPY derivatives as reagents) (Scheme 5).



Scheme 5

The structure of the starting alkyne has a relevant role in the process. Thus, the reaction of cationic Ir(III) cyclometallated complex derived from 2-phenylpyridine with *tert*-butylacetylene led to a [6,5,4]-polycycle that incorporates an iridacyclobutenylidene in its structure. The sequence is a multicomponent reaction in which the metal not just promotes the different steps but also determines their stereoselectivity (Scheme 6).



Scheme 6

## **Introducción**



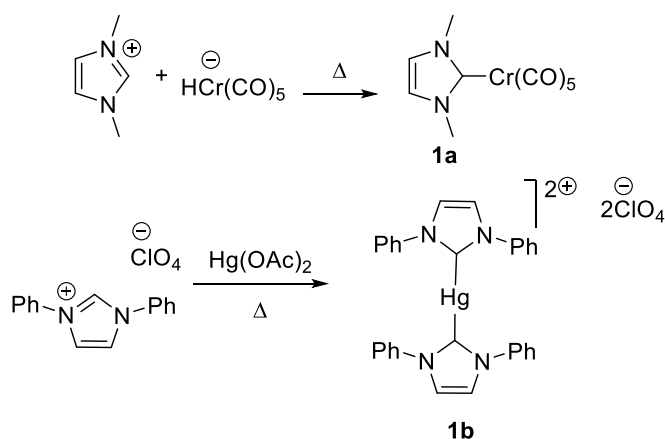
Este trabajo se divide en dos partes claramente diferenciadas. La primera está dedicada al estudio de nuevas formas de reactividad en complejos metal-carbeno de Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados del grupo 6, un tipo de compuestos bien estudiados pero que todavía son capaces de dar una reactividad interesante e inesperada. Esta primera parte se ha estructurado en dos capítulos. El primero se dedica al estudio de la reactividad de alquínil y alquénil metal-carbenos de Fischer del grupo 6 con carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs) demostrando que, en contra de los precedentes bibliográficos, ambos tipos de compuestos no sólo son compatibles, sino que dan lugar a una interesante reactividad que es modulable en función de la naturaleza del complejo de partida (alcoxi o aminocarbeno).

El segundo capítulo se centra en el estudio de las reacciones de complejos alquínil carbeno de Fischer del grupo 6 con azidas metálicas. Estos procesos permiten obtener sistemas bi- y polimetálicos en los que la influencia del metal sobre la estructura electrónica del complejo metal carbeno formado resulta ser determinante de su reactividad.

La segunda parte de este trabajo se desarrolla en un área bien distinta de la química organometálica: El estudio de nuevas reacciones en metalaciclos derivados de estructuras complejas. En este caso el trabajo se ha dedicado al estudio de reacciones tandem en metalaciclos de Ir(III). A partir de reacciones de inserción de alquinos se estudian secuencias en cascada en las que tiene lugar la formación de enlaces C-C, seguidas de activación de enlaces  $C(sp^3)$ -H. Este tipo de procesos, sin apenas precedentes en la bibliografía, nos ha permitido observar nuevas reacciones multicomponente que dan lugar polimetalaciclos. Las reacciones tándem estudiadas se han aplicado a moléculas complejas, nucleósidos modificados y derivados de BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno).

### I.1. Carbenos *N*-Heterocíclicos

Los carbenos *N*-Heterocíclicos (NHCs) son especies neutras que contienen un carbono carbénico y al menos un átomo de nitrógeno adyacente en una estructura cíclica. Además del átomo de nitrógeno, los NHCs pueden contener otros heteroátomos (azufre y oxígeno).<sup>1</sup>



**Esquema 1.** Primeros ejemplos de complejos M-NHC, aislados por Wanzlick y Öfele.

Basándose en los resultados preliminares de Wanzlick<sup>2</sup> y Öfele<sup>3</sup> en reacciones de metalación de sales de imidazolio (Esquema 1), Arduengo aisló el primer NHC libre en el año 1991.<sup>4</sup> Este compuesto, el 1,3-diamantilo-imidazol-2-ilideno (IAd) (Figura 1) resultó ser estable a temperatura ambiente, en atmósfera inerte, y fue posible resolver su estructura cristalina. Inicialmente la estabilidad de este carbene se justificó por la presencia de los dos voluminosos grupos adamantilo flanqueando al carbono carbénico. Sin embargo, la demanda estérica de los sustituyentes sólo es responsable de la estabilidad cinética de estas especies, ya que dificulta su dimerización. En trabajos

---

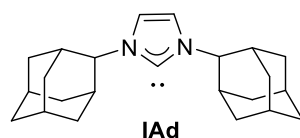
<sup>1</sup> Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.

<sup>2</sup> Wanzlick, H. W.; Schönherr, H. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 141.

<sup>3</sup> Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42.

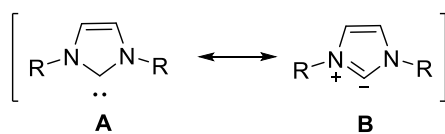
<sup>4</sup> Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.

posteriores en los que los grupos adamantilo fueron sustituidos por sustituyentes menos impedidos, se demostró que no sólo los factores estéricos juegan un papel en la estabilización de estos compuestos, sino también los factores electrónicos.<sup>5</sup> Desde que se describió el NHC **IAd** se han aislado un buen número de carbenos *N*-Heterocíclicos.<sup>1</sup>



**Figura 1.** carbeno de Arduengo.

La estructura de los NHCs y los factores determinantes de su estabilidad han sido objeto de debate en los últimos años. La posible estabilización de los NHCs por deslocalización  $p(\pi)$ - $p(\pi)$  extensiva de los pares de electrones sin compartir de los átomos de nitrógeno adyacente al orbital  $p$  vacío del carbeno (estructuras resonantes **A** y **B** en la Figura 2) resultaba muy atractiva. Sin embargo, diversos estudios *ab initio*<sup>6</sup> demostraron que las estructuras resonantes **B** no tienen una contribución dominante y confirmaron que los NHCs poseen realmente un fuerte carácter carbénico.



**Figura 2**

<sup>5</sup> Heinemann, C.; Thiel, W. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11.

<sup>6</sup> Dixon, D.A; Arduengo III, A.J *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180.

Hoy se asume que, aunque no exista una extensiva deslocalización, el factor dominante responsable de la estabilización de los NHCs es la donación de los pares de electrones sin compartir por parte de los átomos de nitrógeno adyacentes al orbital  $p(\pi)$ , formalmente vacío, del átomo de carbono carbénico (Figura 3).<sup>7</sup> La protección estérica adicional de los sustituyentes de los átomos de nitrógeno podría compensar la menor estabilización electrónica, mejorando la estabilidad de los NHCs, aunque no es un factor decisivo. De hecho, sustituyentes con menor demanda estérica también conducen a NHCs aislables.<sup>8</sup>

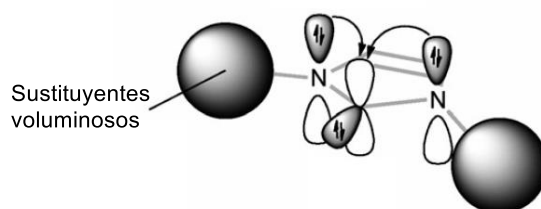


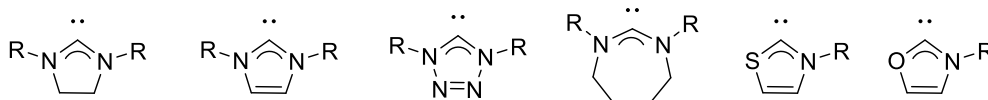
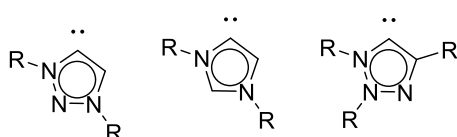
Figura 3

Desde la síntesis de los primeros NHCs derivados de imidazolilideno se han descrito muy diversas estructuras que se pueden clasificar en tres grandes grupos: i) *carbenos clásicos*, en los que el carbono carbénico se encuentra flanqueado por dos heteroátomos; ii) *carbenos remotos*, sin ningún heteroátomo adyacente; y iii) *carbenos anormales ó mesoiónicos*, en los que sólo una de las posiciones en  $\alpha$  al carbono carbénico se encuentra ocupada por un heteroátomo (Figura 4).

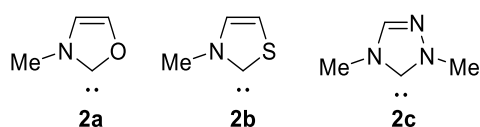
---

<sup>7</sup> a) C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023; b) C. Boehme, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2039.

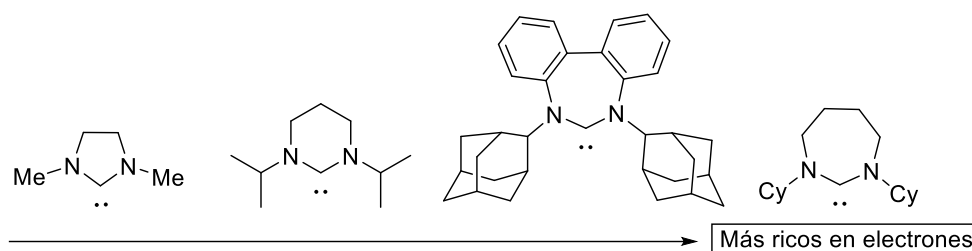
<sup>8</sup> Arduengo III, A.J.; Dias, H.V.R.; Harlow, R.L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530.

**NHC clásico:****NHC remoto:****NHC anormal o mesoiónico:****Figura 4.** Clasificación de los NHCs

Al ser los NHCs especies ricas en electrones se han realizado diversos estudios para establecer la relación entre las propiedades electrónicas y su estructura. La naturaleza del heterociclo, la posición y la elección de los heteroátomos y el tamaño del anillo son determinantes a la hora de establecer las propiedades electrónicas de estos compuestos. Por ejemplo, el oxazolilideno **2a**, el tiazolilideno **2b** y el triazolilideno **2c** (Figura 5) se encuentran entre los NHCs menos ricos en electrones. Por otra parte, el incremento del tamaño del anillo del NHC de cinco a seis o siete miembros provoca un aumento notable de la densidad electrónica en el carbono carbénico (Figura 6).<sup>9</sup>

**Figura 5**

<sup>9</sup> Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940.



**Figura 6.** Comparación de NHCs de cinco, seis y siete miembros.

### I.1.1 Reactividad de los NHC

Los NHCs son carbenos nucleófilos cuya estructura y propiedades les convierten en compuestos muy versátiles, desde ligandos de complejos organometálicos a organocatalizadores.<sup>10</sup> Poseen un fuerte carácter  $\sigma$ -dador sin ser fuertes aceptores  $\pi$ , lo que hace de ellos excelentes ligandos para metales de transición. La naturaleza del enlace NHC-Metal viene determinada por tres contribuciones de orbitales diferentes:<sup>11</sup>

- Enlace  $\sigma$  entre el par de electrones libre del carbono carbénico y el orbital d del metal.
- Enlace  $\pi$  dativo, desde los orbitales p del carbeno a los orbitales d del metal.
- Retrodonación  $\pi$  del metal al sistema  $\pi$  del NHC.

La extraordinaria afinidad de los NHCs por los metales de transición<sup>12</sup> les ha convertido en sustitutos de las fosfinas en muchos catalizadores metálicos, ya que poseen una menor tendencia a la disociación del metal y mayor estabilidad térmica.<sup>13</sup> Todas estas propiedades han favorecido la presencia de NHCs no sólo en los

---

<sup>10</sup> Marion, N.; Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988.

<sup>11</sup> Jacobsen, H.; Correa, A.; Poater, A.; Costabile, C.; Cavallo, L. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 687.

<sup>12</sup> a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; b) Herrmann, W. A.; Weskamp, T.; Böhm, V. P. W. *Adv. Organomet. Chem.* **2001**, *48*, 1; c) Crudden, C. M.; Allen, D. P. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 2247; d) de Frémont, P.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 862.

<sup>13</sup> Colacino, E.; Martínez, J.; Lamaty, F. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726.

catalizadores de metátesis, sino también en un buen número de sistemas catalíticos, homogéneos<sup>14</sup> y heterogéneos.<sup>15</sup> Adicionalmente, se han utilizado como ligandos en otros complejos organometálicos, tanto con metales de transición<sup>16</sup> como con metales del bloque f.<sup>17</sup>

Por otra parte, el carácter básico de los NHCs y su nucleofilia les convierte también en buenos catalizadores en reacciones orgánicas. Por su basicidad se les ha empleado como catalizadores en algunas reacciones de Michael y aldólicas y por su nucleofilia se les ha utilizado como organocatalizadores en un buen número de procesos (transesterificaciones, Baylis Hillman, transposiciones de Claisen...), muchos de ellos reacciones en cascada.<sup>18</sup>

### I.1.2 NHCs con metales del grupo 6: Reactividad con carbenos de Fischer

Aunque, como se ha comentado en el apartado anterior, los NHCs tienen una gran afinidad por la mayoría de los metales, los del grupo 6 (Cr, Mo, W) han jugado un papel clave en el desarrollo de la química de esta clase de carbenos.<sup>19</sup> Antes incluso del aislamiento del primer NHC libre por Arduengo<sup>4</sup> se describieron un gran número de complejos NHC-Metal del grupo 6 con estado de oxidación formal cero. La mayoría de estos compuestos son complejos metal-carbonilo y los estudios realizados se centran sobre todo en la ruta sintética para su preparación y en su caracterización estructural.

---

<sup>14</sup> Ver por ejemplo: a) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Rev.* **2011**, *44*, 91; b) Lazreg, F.; Nahra, F.; Cazin, C. S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 48; c) Wang, F.; Liu, L. J.; Wang, W.; Li, S.; Shi, M. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 804.

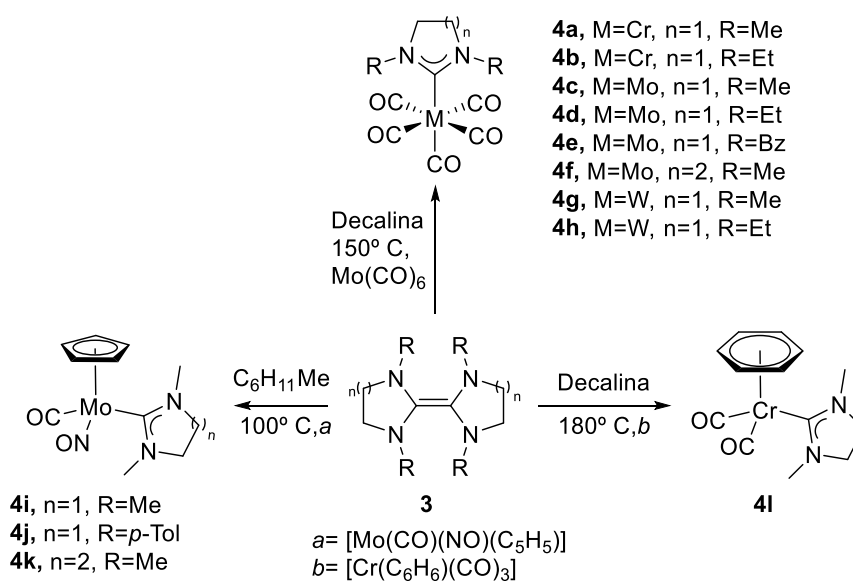
<sup>15</sup> Ranganath, K. V. S.; Onitsuka, S.; Kumar, A. K.; Inanaga, J. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 2161.

<sup>16</sup> Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612.

<sup>17</sup> Arnold, P. L.; Casely, I. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3599.

<sup>18</sup> Grossmann, A; Ender, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 314.

<sup>19</sup> Wang, Z.; Jiang, L.; Khairunnisa, D.; Mohamed, B.; Zhao, J.; Hor, T.S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 292.



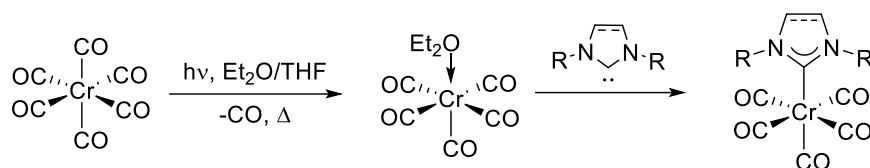
**Esquema 2.** Síntesis de Lappert de los complejos **4**.

En 1977, Lappert sintetizó los primeros complejos NHC-M(0) (M = Cr, Mo, W) **4** por ruptura de los dímeros **3**, con complejos metal-carbonilo del grupo 6 en condiciones térmicas (Esquema 2).<sup>20</sup> Öfele y col. describieron la síntesis de distintos complejos NHC-M(0) a partir de una serie de complejos metal-carbonilo con 1,3-dimetilimidazol-2-ilideno (IME).<sup>21</sup> Herrmann y col. describieron la preparación de distintos complejos  $\text{M}(\text{CO})_5\text{-NHC}$  por reacción entre varios ligandos NHC libres (saturados e insaturados) con diferentes tamaños de anillo y complejos  $(\text{éter})\text{Cr}(\text{CO})_5$ , (éter= THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ ) generados fotoquímicamente a partir de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (Esquema 3).<sup>22</sup>

<sup>20</sup> a) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2160; b) Lappert, M. F.; Pye, P. L.; McLaughlin, G. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1272; c) Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1283.

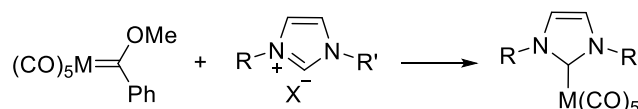
<sup>21</sup> a) Öfele, K.; Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Priermeier, T.; Kiprof, P. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 1; b) Öfele, K.; Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Mink, J. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 177.

<sup>22</sup> Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Preysing, D.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *684*, 235.



Esquema 3

Esta metodología se modificó posteriormente mediante reacción directa del complejo metal-carbonilo con el NHC libre, aislado *in situ* por tratamiento de la sal correspondiente con NaH o KO<sup>t</sup>Bu. Esta ruta es la más utilizada para la síntesis de NHC-M(O).<sup>19</sup>

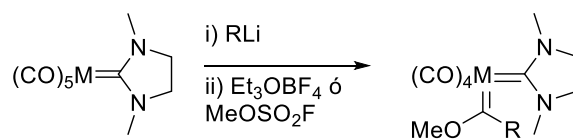


Esquema 4

Alternativamente, Chung y col. utilizaron carbenos de Fischer de Cr(0) como fuente del fragmento metal-carbonilo, mediante el desplazamiento del ligando carbeno por parte del NHC. La reacción requiere calefacción (reflujo en THF) y transcurre con rendimientos moderados (Esquema 4).<sup>23</sup> También se ha descrito la versión quiral de los complejos NHC-M(O) utilizando imidazol-2-ilidenos asimétricos, pero sus aplicaciones en catálisis se han investigado escasamente.<sup>24</sup>

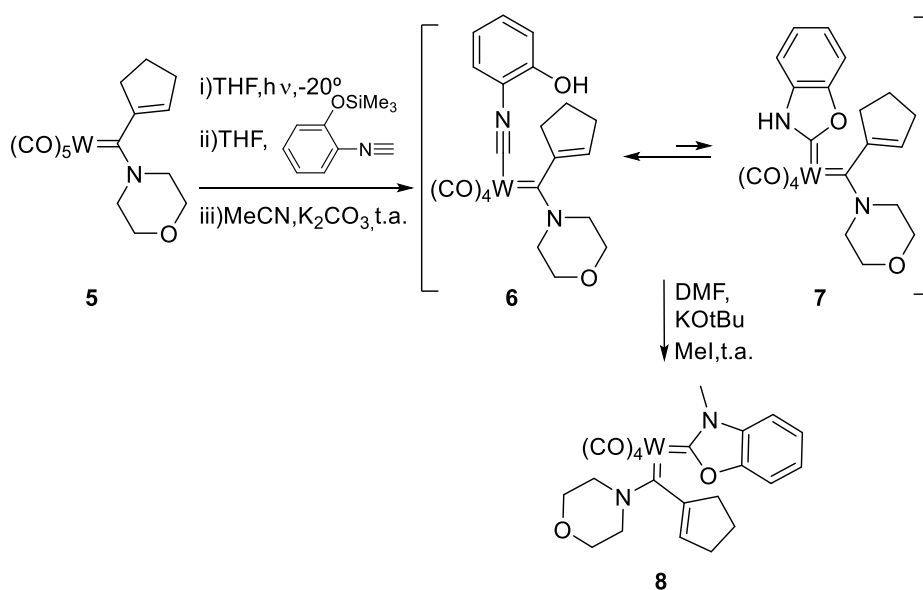
<sup>23</sup> Kim, S.; Choi, S. Y.; Lee, Y. T.; Park, K. H.; Sitzmann, H.; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5390.

<sup>24</sup> a) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Köcher, C.; Artus, G. R. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2805; b) Herrmann, W. A.; Goossen, L. J.; Artus, G. R. J.; Köcher, C. *Organometallics* **1997**, 16, 2472; c) Bolm, C.; Kesselgruber, M.; Raabe, G. *Organometallics* **2002**, 21, 707.



Esquema 5

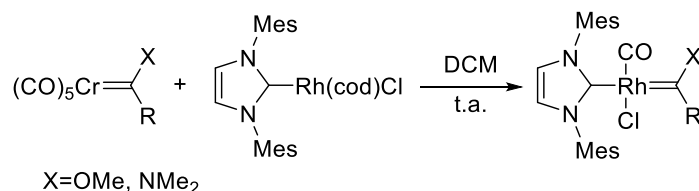
Los complejos NHC-M(0) del grupo 6 forman complejos bisilideno, por tratamiento con un alquilo litio y posterior captura del complejo *ate* formado con un agente alquilante fuerte ( $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  ó  $\text{MeOSO}_2\text{F}$ ), siguiendo la metodología estándar para la preparación de alcoxycarbenos de Fischer (Esquema 5).<sup>20</sup> Esta síntesis está limitada debido al fuerte carácter electrófilo del carbono carbénico, que compite desfavorablemente en el proceso de litiación con el ligando CO. Los complejos bisilideno son *biscarbenos mixtos* (Fischer y Arduengo) para los que existen escasos ejemplos descritos en la bibliografía.



Esquema 6

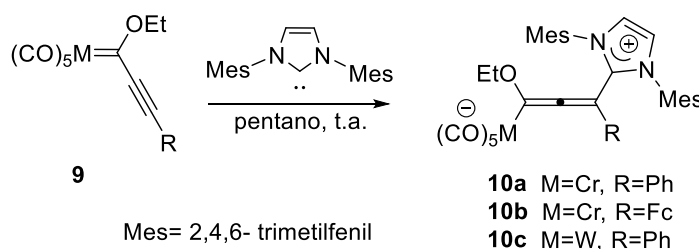
Barluenga y col.<sup>27</sup> describieron el intercambio de un ligando CO por isocianato de 2-(trimetilsililoxi)fenilo en el complejo **5** para formar el intermedio **6**. La posterior desprotonación del fenol con carbonato potásico, da lugar al compuesto con estructura de bisilideno, **7**. La estabilización de este intermedio se logra por desprotonación del átomo de nitrógeno y su posterior metilación con IMe, para formar el bisilideno **8** con un rendimiento del 34% (Esquema 6).

Estos autores describieron la síntesis de un *biscarbena mixto* (Fischer y Arduengo) derivado de Rh(I), por transmetalación de un NHC-carbena de Rh(I) a un complejo metal carbena de Fischer de Cr(0) (Esquema 7).<sup>28</sup>



Esquema 7

Los datos comentados en este apartado indican que la síntesis de complejos metal carbena conteniendo un ligando tipo Fischer y un ligando tipo Arduengo no es sencilla.

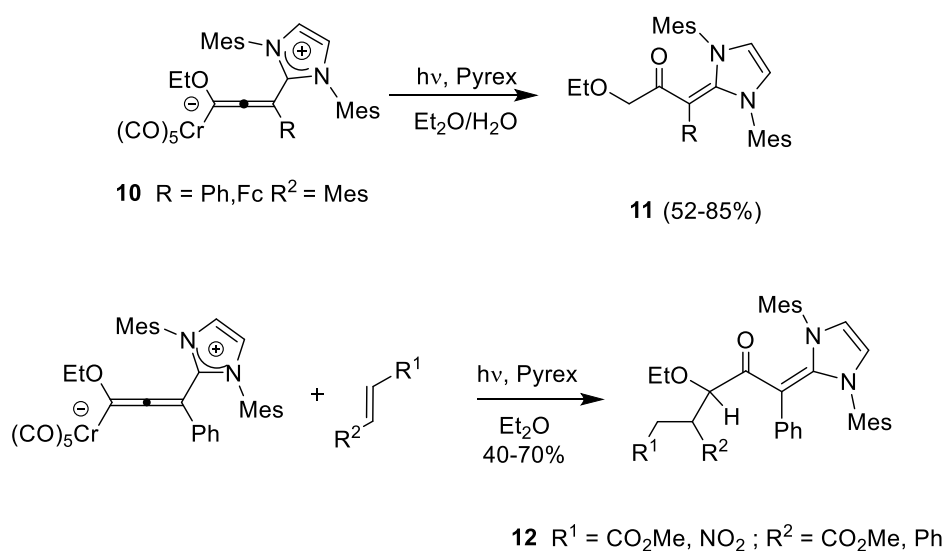


Esquema 8

<sup>27</sup> Barluenga, J.; Aznar, F.; Weyershausen, B.; García-Granda, S.; Martín, E. *Chem. Commun.* **1996**, 2455.

<sup>28</sup> Barluenga, J.; Vicente, R.; López, L. A.; Tomás, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5642.

En este sentido, nuestro grupo de investigación describió la reactividad de alquini-carbenos de Fischer con 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno (IMes). La reacción condujo a la formación de un nuevo tipo de complejos  $\eta^1$ -metal-alenilo zwitteriónicos **10**, a temperatura ambiente y con rendimientos cuantitativos (Esquema 8).<sup>29</sup> Los productos de reacción son estables y resultan de la adición conjugada del NHC sobre el complejo metal carbeno de partida. La reacción demuestra que es posible utilizar los NHCs como nucleófilos en la formación de enlaces C-C en complejos metal carbeno de Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados. Los alenilos metálicos zwitteriónicos **10** son similares a los complejos zwitteriónicos descritos por Aumann en la reacción de alquini-carbenos de Fischer con fosfinas terciarias (trimetil y trifenilfosfinas).<sup>30</sup>



### Esquema 9

Estudios preliminares sobre la reactividad de los alenilos metálicos zwitteriónicos **10** indicaron que, en el estado fundamental, son inertes frente a nucleófilos y se descomponen en presencia de ácidos. Sin embargo, resultaron ser reactivos en el estado

<sup>29</sup> Santiago, A.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; Sierra, M. A. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1112.

<sup>30</sup> Aumann, R.; Jasper, B.; Läge, M.; Krebs, B. *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2475.

excitado (irradiación con lámpara de mercurio, 450W, a través de filtro Pyrex). De este modo, la irradiación de los complejos metal-alenilo de cromo **10** en Et<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O dió lugar a la formación de las cetonas **11** con rendimientos de moderados a buenos (Esquema 9). La reacción resulta de la adición de agua al carbono β (C2) del complejo metal-alenilo de partida, seguida de extrusión del fragmento metálico y protonación. La adición de un nucleófilo en β (C2) en un aleno no se produce en el estado fundamental.

La naturaleza del metal es decisiva a la hora de determinar la reactividad de estos complejos ya que los análogos metal-alenilo de wolframio son totalmente inertes en las mismas condiciones de reacción. Un estudio mediante cálculos DFT ha puesto de manifiesto que la diferencia de reactividad observada tiene su origen en la estructura de ambos complejos en el estado excitado triplete. Así, mientras el complejo metal-alenilo de Cr(0) muestra una estructura de aleno, aunque algo distorsionado, el complejo de W(0) se parece más a un alquino coordinado al metal (Figura 7).

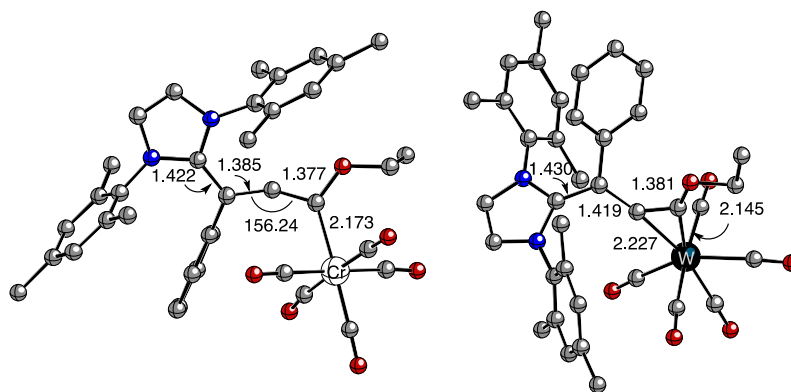
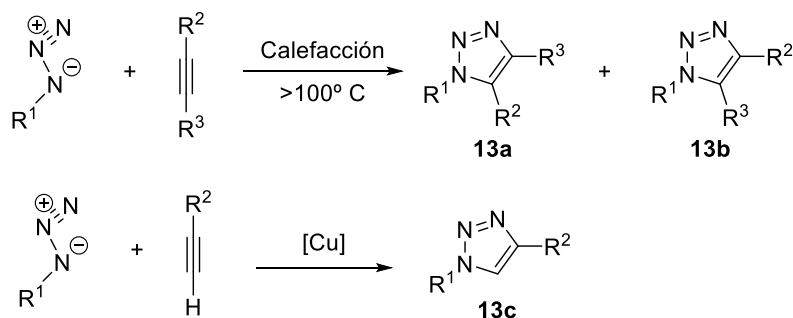


Figura 7

La irradiación de los complejos metal-alenilo **10** se ha estudiado también en presencia de otros electrófilos como fumarato de metilo o nitroestireno, dando lugar a la formación de los productos de captura **12** con rendimientos moderados (Esquema 9).

## I.2. Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar en la síntesis de complejos organometálicos

La reacción de cicloadición 1,3 dipolar entre azidas y alquinos catalizada por Cu se ha convertido en una herramienta fundamental para la unión de dos fragmentos moleculares a través de un anillo de 1,2,3-triazol (Esquema 10). El empleo de un catalizador de Cu(I) soluciona los problemas de regioselectividad asociados a la reacción térmica no catalizada y, al mismo tiempo, permite emplear condiciones suaves,<sup>31</sup> en contraste con las elevadas temperaturas que requiere la cicloadición no catalizada descrita por Huisgen.<sup>32</sup> La versatilidad de la reacción le ha convertido en el ejemplo más característico de la llamada *Química Click*.<sup>33,34</sup>



**Esquema 10.** Reacción entre una azida y un alquino térmica (Huisgen) y catalizada por Cu(I).

<sup>31</sup> a) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 3057; b) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2708; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2596.

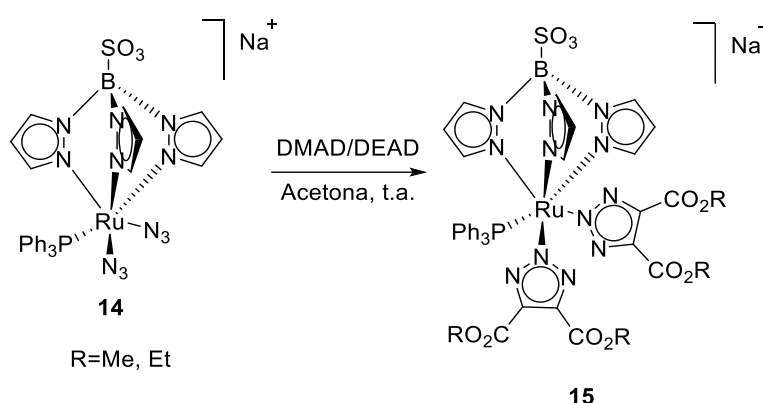
<sup>32</sup> Huisgen, R.; Szeimies, G.; Moebius, L. *Chem. Ber.* **1967**, 100, 2494.

<sup>33</sup> Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004.

<sup>34</sup> a) Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2952; b) Bock, V. D.; Hiemstra, H.; van Maarseveen, J. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 51; c) Xing, Y.; Wang, N. X. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 938; d) Becer, C. R.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4998; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4900; e) Gil, M. V.; Arevalo, M. J.; López, O. *Synthesis* **2007**, 1589.

### I.2.1 Reactividad de azidas metálicas en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar

A diferencia de las azidas orgánicas, las azidas organometálicas (un complejo conteniendo un ligando azida unido directamente al metal) experimentan reacciones de cicloadición 1,3-dipolar, tanto frente a enlaces múltiples carbono-carbono como carbono-heteroátomo, en ausencia de catalizadores.<sup>35</sup> Este tipo de reacciones fue estudiado en profundidad por el grupo de Beck, entre otros, durante los años sesenta y principios de los setenta del siglo pasado.<sup>36</sup> Normalmente, el ligando azida se comporta como un dipolo convencional dando lugar, con diversos tipos de alquinos, a los productos de cicloadición 1,3-dipolar.<sup>35</sup> La incorporación del fragmento metálico en el anillo de triazol se produce, en general, a través del átomo de nitrógeno N(2) del anillo de triazol, para formar el producto termodinámicamente más estable.<sup>37</sup>



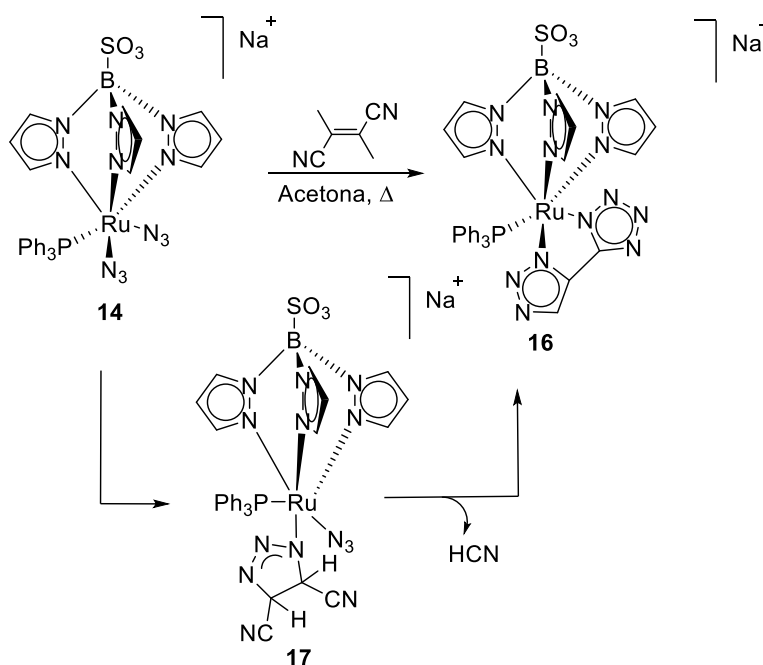
Esquema 11

<sup>35</sup> Casarrubios, L.; de la Torre, M. C.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3534.

<sup>36</sup> Ver por ejemplo: a) Dori, Z.; Ziolo, R. F. *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 247; b) Frühauf, H. W. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 523.

<sup>37</sup> Las azidas metálicas con alquinos pueden dar lugar también a reactividad no convencional. Ver por ejemplo: a) Lo, Y.-H.; Wang, T.-H.; Lee, Ch.-Y.; Feng, Y. H. *Organometallics* **2012**, *31*, 6887; b) Singh, K. S.; Svitlyk, V.; Mozharivskiy, Y. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1020; c) Nongbri, S. L.; Therrien, B.; Mohan Rao, K. *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *376*, 428; d) Pachhunga, K.; Therrien, B.; Mohan Rao, K. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3294. e) Singh, K. S.; Thoene, C.; Mohan Rao, K. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 4222. f) Singh, K. S.; Kreisel, K. A.; Yap, G. P. A.; Mohan Rao, K. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3509. g) Chen, C.-K.; Tong, H.-C.; Chen Hsu, C.-Y.; Lee, C.-Y.; Fong, Y. H.; Chuang, Y.-S.; Lo, Y.-H.; Lin, Y.-C.; Wang, Y. *Organometallics* **2009**, *28*, 3358. h) Chang, C.-W.; Lee, G.-H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3107.

Recientemente se ha explorado la reactividad de complejos mono y bis-azido-Ru(II) neutros y catiónicos con alquinos y nitrilos para obtener compuestos con fragmentos triazol y tetrazol en su estructura.<sup>38</sup> Así, la reacción de la bis-azida de Ru(II) **14** con exceso de acetilendicarboxilato de metilo (DMAD) o acetilendicarboxilato de etilo (DEAD), en acetona, a temperatura ambiente, da lugar a los complejos bis-triazol derivados **15**, que cuentan en su estructura con dos fragmentos triazol unidos al centro metálico a través del N(2). Estos complejos se generan mediante una cicloadición 1,3-dipolar entre los dos grupos azida y dos moléculas de alquino (Esquema 11).<sup>38</sup>



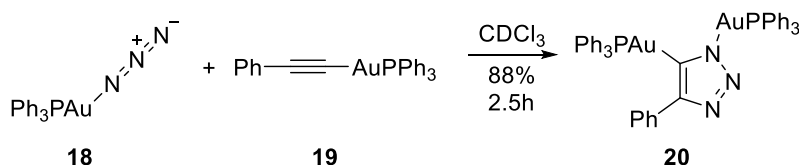
Esquema 12

La reacción de la diazida **14** con fumaronitrilo a reflujo de acetona, da lugar al complejo **16**, que contiene un ligando bidentado 5-(1,2,3-triazol-4-il)-1,2,3,4-tetrazolato coordinado al centro metálico a través del N(1), en el caso del tetrazol y al N(3), en el

<sup>38</sup> a) García-Fernández, A.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 917. b) Miguel-Fernández, S.; Martínez de Salinas, S.; Díez, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 4293.

caso del triazol (Esquema 12).<sup>38</sup> La reacción de cicloadición del fumaronitrilo con azidas puede tener lugar tanto a través del doble enlace C=C como a través del triple enlace C≡N. El compuesto **16** es el resultado de dos reacciones de cicloadición consecutivas. En primer lugar, uno de los grupos azida reacciona con el doble enlace C=C mediante una cicloadición [3+2], dando lugar al complejo triazolinato **17**. La eliminación de una molécula de HCN seguida de cicloadición [3+2] intramolecular entre el segundo grupo azida y uno de los grupos CN, genera el complejo **16** (Esquema 12).<sup>38</sup>

La reactividad de azidas metálicas con complejos metal-alquino está poco estudiada.<sup>35</sup> Un ejemplo es la cicloadición 1,3-dipolar entre la azida de oro (**18**) y el alquino (**19**) también coordinado a un átomo de oro. La reacción se lleva a cabo en ausencia de catalizadores de cobre y da lugar al correspondiente 1,2,3-triazolato **20** (Esquema 13).<sup>39</sup>



Esquema 13

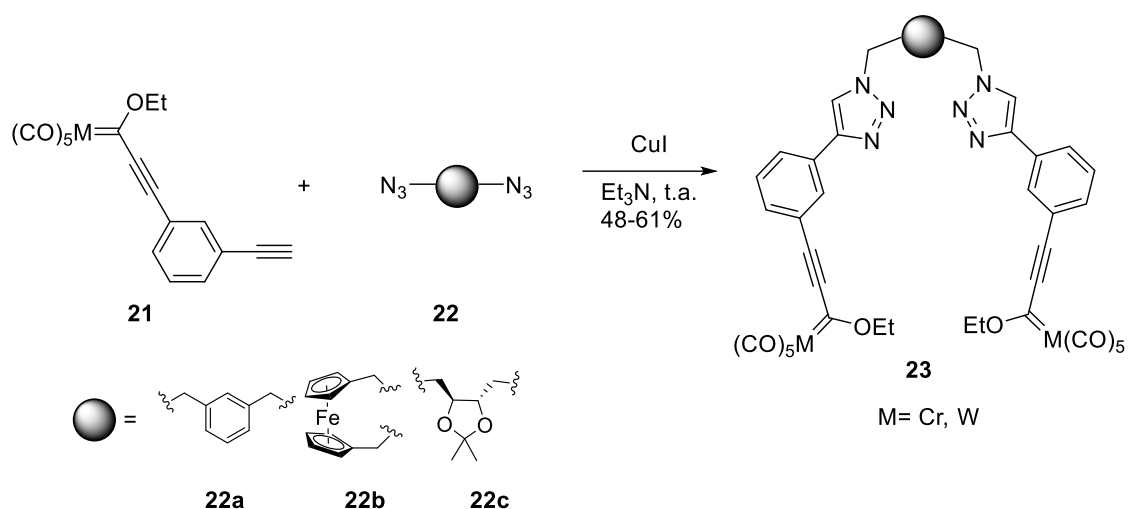
### I.2.2 Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre azidas y carbenos de Fischer

Nuestro grupo de investigación ha descrito la reacción de cicloadición 1,3-dipolar catalizada por Cu(I) (CuAAC), en la síntesis de estructuras polimetálicas discretas, usando alcoxialquilcarbenos de Fischer de Cr(0) y W(0) **21** y bisazidas **22** para dar lugar a los biscarbenos **23** (Esquema 14). Además, utilizando la bis-azida derivada de ferroceno **22b** se obtiene el biscarbena trimetálico **23b**<sup>40</sup> lo que muestra la compatibilidad de las

<sup>39</sup> del Castillo, T. J.; Sarkar, S.; Abboud, K. A.; Veige, A. S. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8140.

<sup>40</sup> Baeza, B.; Casarrubios, L.; Ramírez-López, P.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2009**, 28, 956.

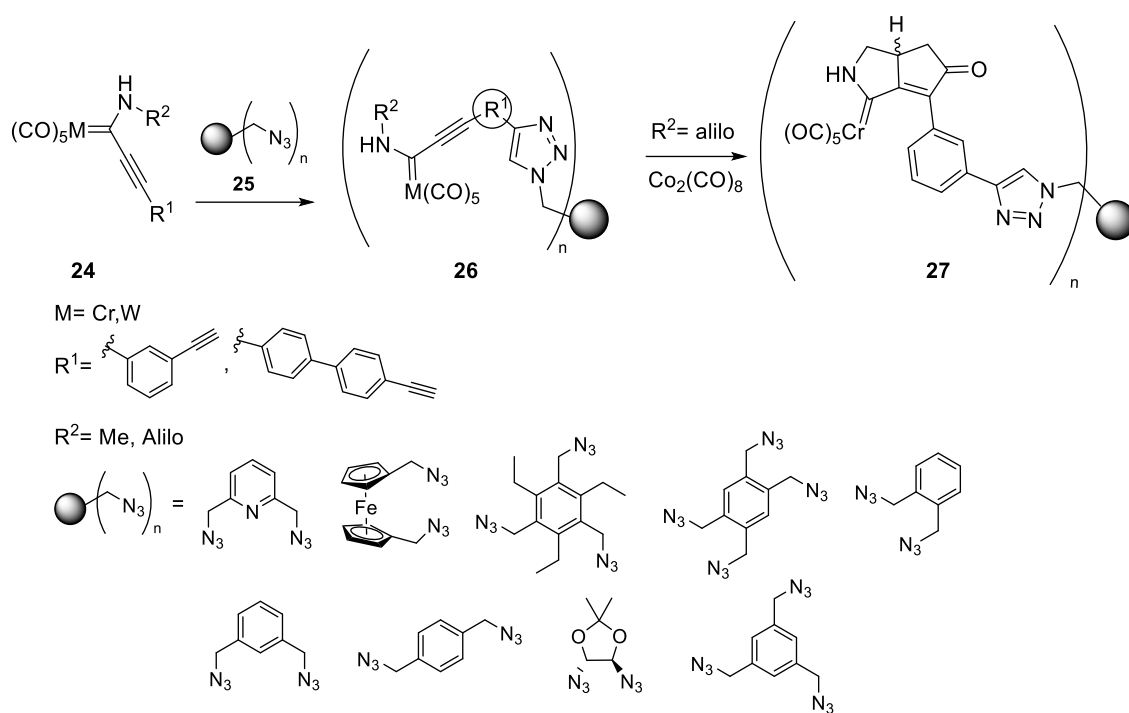
condiciones CuAAC con complejos metálicos lábiles y propensos a la transmetalación como son los alcoxycarbenos de Fischer del grupo 6.



Esquema 14

El estudio se ha extendido a aminocarbenos de Fischer de Cr(0) y W(0) **24** y la azida **25** para la síntesis de los correspondientes bis-, tris- y tetracarbenos de Fischer **26**, con altos rendimientos, utilizando la metodología anteriormente comentada. La secuencia CuAAC/reacción de Pauson-Khand da lugar a la obtención de los polycarbenos **27** (Esquema 15).<sup>41</sup> En estos estudios se ha observado la selectividad completa de la reacción que se produce exclusivamente sobre el alquino terminal del complejo alquiniil carbeneo de Fischer de partida, dejando intacto el triple enlace C≡C conjugado con el fragmento metálico.

<sup>41</sup> Baeza, B.; Casarrubios, L.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1429.

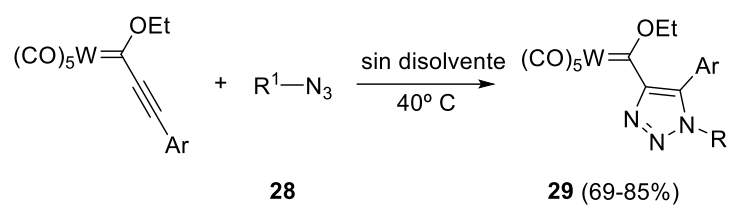


**Esquema 15**

Adicionalmente, se ha descrito la reacción de un complejo alquínil carbeno de Fischer con una azida orgánica en el triple enlace directamente unido al carbono carbénico (Esquema 16).<sup>42</sup> La reacción tiene lugar con distintas azidas orgánicas, sin necesidad de emplear un catalizador, con total selectividad y en ausencia de disolvente. De este modo, se obtienen los triazoles **29** con rendimientos entre buenos y excelentes. Los resultados en disolución (THF, dioxano, tolueno) conducen a bajos rendimientos y a la formación de subproductos. Aunque se ha propuesto un mecanismo de reacción concertado para explicar la regioselectividad observada, no puede descartarse que la reacción siga un mecanismo por pasos.<sup>43</sup>

<sup>42</sup> Chakraborty, A.; Dey, S.; Sawoo, S.; Adarsh, N. N.; Sarkar, A. *Organometallics* **2010**, *29*, 6619.

<sup>43</sup> a) Lage, M.; Fernández, I.; Sierra, M. A.; Torres, M. R. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2892; b) Rivero, A. R. Fernández, I.; Sierra, M. A. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6648.

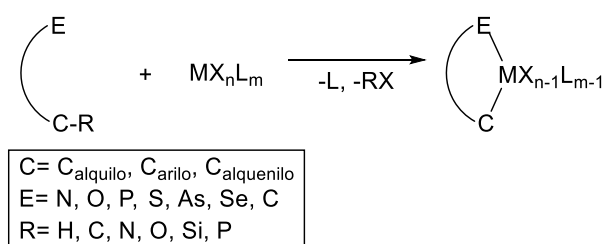


Ar= Ph, 4-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
R1= Ph, EWG-Ar, EDG-Ar, Alquilo

**Esquema 16**

### I.3. Metalaciclos

La ciclometalación consiste en la activación de un enlace C-R mediada por un metal de transición, para dar lugar a un metalaciclo que incorpora el nuevo enlace  $\sigma$  metal-carbono en su estructura (Esquema 17).<sup>44</sup> Normalmente, la reacción tiene lugar en dos etapas consecutivas: i) coordinación inicial del centro metálico con un grupo donador de electrones presente en la molécula y ii) activación intramolecular del enlace C-R, para cerrar el ciclo. La activación efectiva del enlace C-R es por tanto un proceso asistido por un heteroátomo, que implica generalmente la participación de átomos donadores de electrones: N, O, P, S, Se y As. La mayor parte de las reacciones de ciclometalación transcurren por activación de enlaces C-H pero se conocen ejemplos de activación de enlaces C-C, C-O y C-Si.<sup>45</sup>



**Esquema 17**

Desde su descubrimiento,<sup>46</sup> las ciclometalaciones demostraron su utilidad en la química organometálica ya que permiten preparar de forma directa compuestos que

<sup>44</sup> a) Hartwig, J. *Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, 2010; b) Crabtree, R. H. *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; Wiley: Hoboken, NJ, 2009; c) Elschenbroich, C. *Organometallics*; Wiley: Wiesbaden, Germany, 2005.

<sup>45</sup> Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576.

<sup>46</sup> a) Kleiman, J. P.; Dubeck, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544; b) Cope, A. C.; Siekman, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272.

contienen un enlace  $\sigma$  metal-carbono.<sup>47</sup> El hecho de que la ciclometalación sea probablemente una de las metodologías más suaves para activar enlaces C-H y C-R es una de las razones del interés que existe por este tipo de procesos. Por otra parte, los metalaciclos se han utilizado con éxito en diversos campos, que abarcan desde transformaciones orgánicas hasta catálisis, especialmente la activación catalítica del enlace C-H en alcanos<sup>48</sup> y la estabilización de intermedios de reacción.<sup>49</sup> Prácticamente todos los metales de transición se han utilizado con éxito en reacciones de ciclometalación, aunque se ha dedicado una especial atención a los metales del grupo del platino:<sup>50</sup> Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt, destacando por encima de todos ellos los estudios sobre reacciones de ciclopaladación.<sup>51</sup>

### I.3.1 Metalaciclos *Half-sandwich*

Probablemente, los metalaciclos más estudiados son los que incorporan en su estructura complejos *half-sandwich* en los que el metal está unido a un grupo  $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>

---

<sup>47</sup> a) Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013; b) Lyons, T. W.; Sanford, M. S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147; c) Balcells, D.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2010**, 749; d) Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890; e) Ackermann, L. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1315; f) Wencel-Delord, J.; Dröge, T.; Liu, F.; Glorius, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740; g) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770.

<sup>48</sup> a) Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1999**, 2443; b) Goldman, A. S.; Roy, A. H.; Huang, Z.; Ahuja, R.; Schinski, W.; Brookhart, M. *Science* **2006**, *312*, 257.

<sup>49</sup> a) Abbenhuis, H. C. L.; Feiken, N.; Haarman, H. F.; Grove, D. M.; Horn, E.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; van Koten, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 996; b) Powers, D. C.; Ritter, T. *Nature Chem.* **2009**, *1*, 302.

<sup>50</sup> Ver por ejemplo: a) Trost, B. M.; Crawley, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921; b) Colby, D. A.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; c) Mkhaliid, I. A. I.; Barnard, J. H.; Marder, T. B.; Murphy, J. M.; Hartwig, J. F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890; d) Vougioukalakis, G. C.; Grubbs, R. H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746; e) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761.

<sup>51</sup> Dupont, J., Pfeffer, M., Eds. *Palladacycles*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2008**.

(Cp\*<sup>52,53</sup> Este tipo de compuestos se han propuesto como intermedios reactivos en un buen número de reacciones de formación de enlaces C-C, la mayoría de ellas iniciadas por la activación de un enlace C-H.<sup>54</sup> Por otra parte, muchos de estos metalaciclos *half-sandwich* han demostrado su capacidad para ser utilizados como catalizadores de diversos procesos, incluyendo la descomposición del agua.<sup>55</sup> También se han utilizado en la construcción de macrociclos<sup>56</sup> y en el diseño de nuevas moléculas con propiedades biológicas diversas.<sup>57</sup>

Los primeros estudios sistemáticos sobre la formación de este tipo de metalaciclos *half-sandwich* se llevaron a cabo con aldiminas aromáticas y [MCp\*Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Ir, Rh) en presencia de acetato de sodio, que actúa como catalizador y como base (Esquema

---

<sup>52</sup> a) Fiedler, D.; Leung, D. H.; Bergman, R. G.; Raymond, K. N. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 351; b) Liu, J.; Wu, X.; Iggo, J. A.; Xiao, J. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 782; c) Djukic, J.-P.; Sortais, J.-B.; Barloy, L.; Pfeffer, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 817; d) Han, Y.-F.; Jin, G.-X. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2799.

<sup>53</sup> a) Li, L.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 3492; b) Boutadla, Y.; Al-Duaij, O.; Davies, D. L.; Griffith, G.; Singh, K. *Organometallics* **2009**, *28*, 433; c) Boutadla, Y.; Davies, D. L.; Jones, R. C.; Singh, K. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3438.

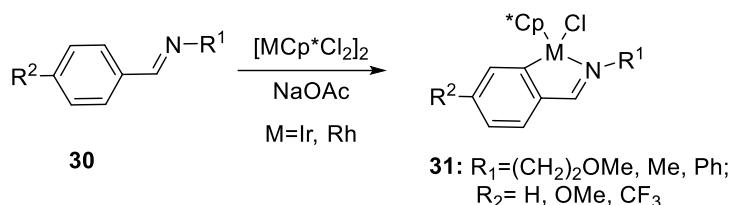
<sup>54</sup> Ver por ejemplo: a) Umeda, N.; Tsurugi, H.; Satoh, T.; Miura, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4019; b) Stuart, D. R.; Bertrand-Laperle, M.; Burgess, K. M. N.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16474; c) Fukutani, T.; Umeda, N.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *Chem. Commun.*, **2009**, 5141; d) Guimond, N.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12050; e) Too, P. C.; Wang, Y.-F.; Chiba, S. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5688; f) Hyster, T. K.; Rovis, T. *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 11846; g) Zhang, X.; Chen, D.; Zhao, M.; Zhao, J.; Jia, A.; Li, X. *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 719; g) Neufeldt, S. R.; Jiménez-Osés, G.; Huckins, J. R.; Thiel, O. R.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9843.

<sup>55</sup> a) Zhou, M.; Schley, N. D.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12550; b) Blakemore, J. D.; Schley, N. D.; Balcells, D.; Hull, J. F.; Olack, G. W.; Incarvito, C. D.; Eisenstein, O.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16017; c) Hull, J. F.; Himeda, Y.; Wang, W.-H.; Hashiguchi, B.; Periana, R.; Szalda, D. J.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 383.

<sup>56</sup> a) Han, Y.-F.; Li, H.; Weng, L.-H.; Jin, G.-X. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 3556; b) Yu, W.-B.; Han, Y.-F.; Lin, Y.-J.; Jin, G.-X. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1863; c) Satoh, T.; Miura, Y.-F.; Lin, Y.-J.; Hor, T. S. A.; Jin, G.-X. *Organometallics* **2012**, *31*, 995; d) Yu, W.-B.; Han, Y.-F.; Lin, Y.-J.; Jin, G.-X. *Organometallics* **2011**, *30*, 3090; e) Li, H.; Han, Y.-F.; Jin, G.-X. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4982.

<sup>57</sup> a) Liu, Z.; Romero-Caneln, I.; Qamar, B.; Hearn, J. M.; Habtemariam, A.; Barry, N. P. E.; Pizarro, A. M.; Clarkson, G. J.; Sadler, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3941; b) Liu, Z.; Romero-Caneln, I.; Habtemariam, A.; Clarkson, G. J.; Sadler, P. J. *Organometallics*, **2014**, *33*, pp 5324; c) Liu, Z.; Sadler, P. J. *Acc. Chem. Res.*, **2014**, *47*, 1174; d) Millett, A. J.; Habtemariam, A.; Romero-Canelón, I.; Clarkson, G. J.; Sadler, P. J. *Organometallics*, **2015**, *34*, 2683; e) Zhang, P.; Sadler, P. J. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *839*, 5.

18).<sup>49,58,59</sup> La velocidad de ciclometalación es muy sensible a los efectos electrónicos en el anillo aromático, por lo que la reacción es mucho más rápida en sustratos con sustituyentes electrodonadores (*p*-OMe) que con electroaceptores (*p*-CF<sub>3</sub>).<sup>55</sup>



### Esquema 18

La formación de este tipo de metalaciclos [MCp\*Cl](C^AN) (M = Ir, Rh) se ha descrito con muy diversos tipos de compuestos que contienen un heteroátomo coordinante en su estructura, incluyendo compuestos heteroaromáticos nitrogenados mono y policíclicos, anilinas, fosfinas, e incluso más recientemente carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs).<sup>52d</sup> Aunque la formación de metalaciclos de 5 eslabones es más frecuente, también se conocen estructuras con ciclos de mayor tamaño. La reacción suele ser más general en el caso de los derivados de Ir(III) que para sus homólogos de Rh(III), que requieren habitualmente condiciones más enérgicas y tiempos prolongados de reacción.<sup>53c</sup>

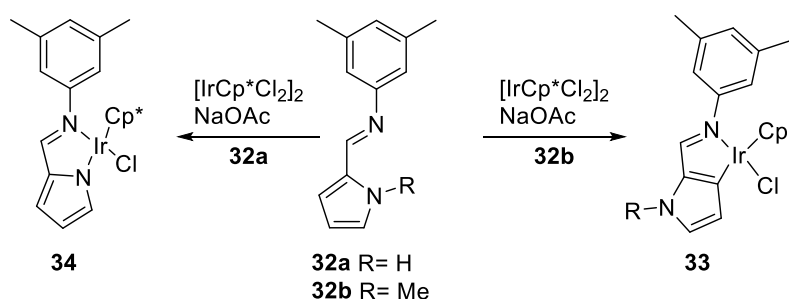
La competencia entre la activación N-H y C-H también ha sido objeto de estudio (Esquema 19).<sup>60</sup> Así por ejemplo, la reacción de la pirrolilimina (**32a**) en la que el átomo de nitrógeno del pirrol no está sustituido con [IrCp\*Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>/NaOAc, dió lugar al *N,N*-quelato **34** como único producto, lo que sugiere que la activación N-H está más favorecida que la activación C-H en el anillo de pirrol. En cambio, cuando la reacción se lleva a cabo con

<sup>58</sup> Davies, D. L.; Al-Duaij, O.; Fawcett, J.; Giardiello, M.; Hilton, S. T.; Russell, D. R. *Dalton Trans.*, **2003**, 4132.

<sup>59</sup> a) Li, L.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *Organometallics* **2009**, *28*, 3492; b) Watanabe, M.; Kashiwame, Y.; Kuwata, S.; Ikariya, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 504.

<sup>60</sup> Davies, L.; Donald, S. M. A.; Al-Duaij, O.; Fawcett, J.; Little, C.; Macgregor, S. A. *Organometallics*, **2006**, *25*, 5976.

el ligando *N*-metilado **32b** da lugar al producto de activación C-H **33** con rendimientos excelentes.

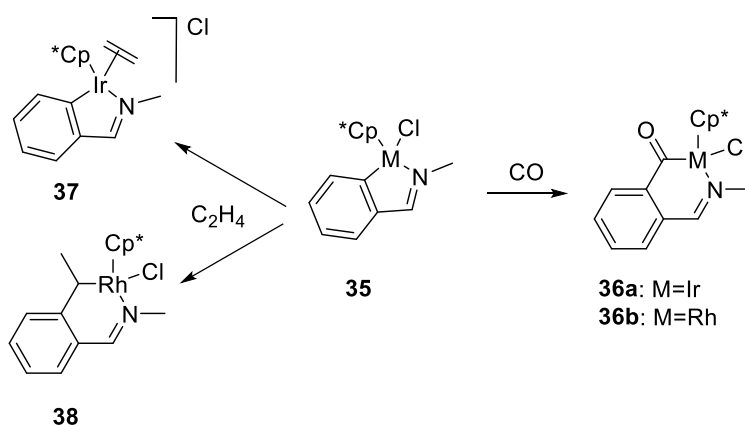


**Esquema 19**

### I.3.2 Reacciones de Inserción en el enlace M-C

La reactividad de los metalaciclos *half-sandwich* con moléculas insaturadas ha sido objeto de diversos estudios. Los trabajos iniciales de Jones y colaboradores<sup>61</sup> sobre reacciones de inserción de enlaces múltiples sobre el metalaciclo **35** pusieron de manifiesto que la reacción con monóxido de carbono daba lugar al producto de inserción en el enlace M-C (**36**), mientras que con etileno o acetileno se formaban distintos productos dependiendo de la naturaleza del centro metálico. Así, el complejo de Ir(III) daba lugar al producto derivado del desplazamiento de un ligando Cl y posterior coordinación con etileno (**37**), mientras que a partir del complejo de Rh(III) se obtenía el producto de inserción del enlace C=C (**38**) (Esquema 20).

<sup>61</sup> Li, L.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D., *Organometallics* **2010**, *29*, 4593.



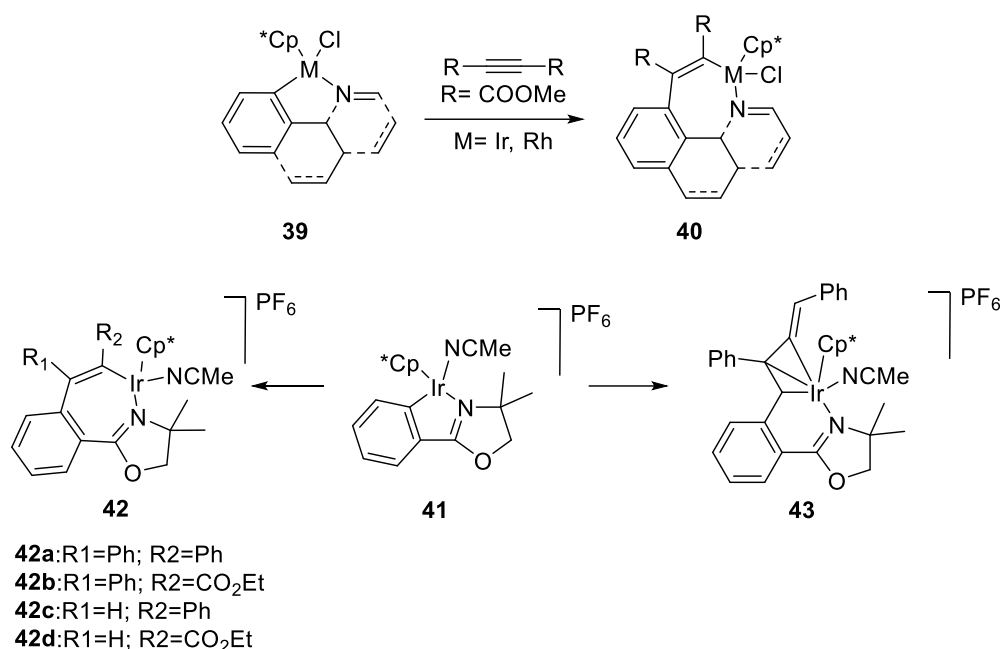
Esquema 20

Las inserciones de alquinos han sido sin duda las más estudiadas, tanto en metalaciclos neutros como catiónicos (Esquema 21).<sup>50,62</sup> La reacción se ha llevado a cabo con alquinos activados, conjugados con grupos electroattractores o con sistemas aromáticos (PhC≡CPh y PhC≡CCO<sub>2</sub>Et, EtCO<sub>2</sub>C≡CCO<sub>2</sub>Et), obteniéndose los productos de monoinserción del alquino con buenos rendimientos (Esquema 21). En el caso de emplear alquinos no simétricos la regioselectividad del proceso suele ser elevada, aunque el regioisómero mayoritario formado depende fuertemente de la estructura del sustrato de partida y de los sustituyentes en el alquino.

La inserción de alquinos terminales (PhC≡CH, CH≡CCO<sub>2</sub>Et) en muchos casos da lugar a mezclas de productos de inserción múltiple. El empleo de complejos catiónicos **41** suele conducir a mejores resultados en estos casos y aunque la estructura de los sustratos de partida influye mucho en el desarrollo del proceso, generalmente es posible

<sup>62</sup> a) Li, L.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12414; b) Boutadla, Y.; Davies, D. L.; Al-Duaij, O.; Fawcett, J.; Jones, R. C.; Singh, K. *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 10447; c) Davies, D. L.; Al-Duaij, O.; Fawcett, J.; Singh, K. *Organometallics* **2010**, *29*, 1413; d) Han, Y-F.; Li, H.; Hu, P.; Jin, G-X. *Organometallics* **2011**, *30*, 905; e) Cuesta, L.; Soler, T.; Urriolabeitia, E. P. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15178; f) Li, B.; Feng, H.; Wang, N.; Ma, J.; Song, H.; Xu, S.; Wang, B. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12873; g) Wang, N.; Li, B.; Song, H.; Xu, S.; Wang, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 358.

controlar la formación del producto de monoinserción **42** o de inserción múltiple **43** ajustando la estequiometría de la reacción.<sup>60</sup>



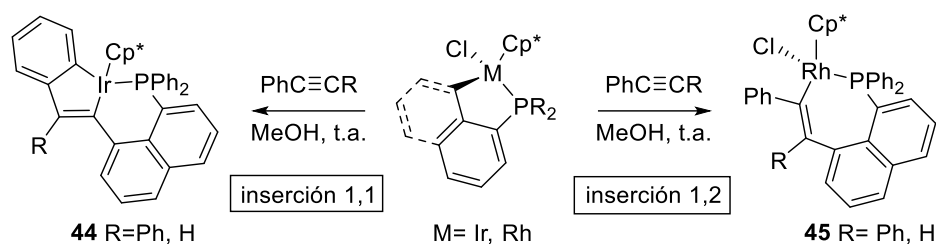
**Esquema 21**

Aunque las reacciones de inserción de enlaces C≡C en metalaciclos *half sandwich* conducen generalmente a los productos de inserción 1,2- del alquino, es posible también observar otras formas de reactividad.<sup>63</sup> Recientemente, se ha descrito la formación de productos derivados de la inserción 1,2- o 1,1- de fenilacetileno y difenilacetileno en complejos [MCp\*Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M = Ir, Rh) derivados de arilfosfinas sustituidas (Esquema 22).<sup>64</sup> Los metalaciclos de Rh(III) conducen a la formación de productos de inserción 1,2- del alquino pero los de Ir(III) evolucionan por formación de un complejo metal-vinilideno intermedio seguido de inserción 1,1- en el enlace C-M. El curso de reacción viene determinado por la estructura del complejo de partida y por el

<sup>63</sup> ver por ejemplo: Han, Y-F.; Li, H.; Hu, P.; Jin, G-X. *Organometallics* **2011**, 30, 905.

<sup>64</sup> Sun, R.; Zhang, S.; Chu, X.; Zhu, B. *Organometallics* **2017**, 36, 1133.

resto aromático del ligando fosfina. En algunos casos, los productos de inserción 1,1- no se aíslan, sino que evolucionan espontáneamente en el medio de reacción por activación de un enlace  $Csp^2-H$  vecino, generando productos doblemente ciclometalados **44** (Esquema 22). Las reacciones de inserción 1,1- se han observado también con alquinos internos, a pesar de que la tautomería alquino-vinilideno es mucho más lenta para los alquinos internos que para los terminales.<sup>64,65</sup>

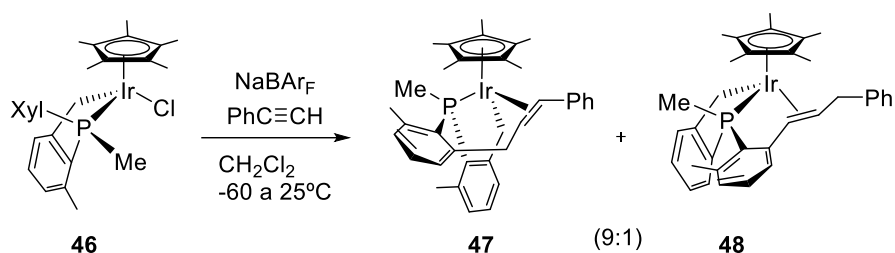


Esquema 22

La formación de productos derivados de un proceso secuencial *inserción de alquino-activación de enlace  $Csp^3-H$* , es muy poco frecuente. El único ejemplo relacionado de este tipo de reactividad es la activación de uno de los grupos metilo de un ligando xililfosfina descrito por Carmona y col.<sup>66</sup> en el estudio de la reactividad del cloruro  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(C^{\wedge}P)Cl]$  **46** con  $NaBAR_F$  y fenilacetileno (Esquema 23). Sin embargo, la formación de los productos de reacción depende de las condiciones empleadas y además el proceso descrito no permite la obtención de diversidad estructural.

<sup>65</sup> Ikeda, I.; Kodama, S.; Tsuchida, N.; Ischii, Y. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 17448.

<sup>66</sup> a) Espada, M. F.; Poveda, M. L.; Carmona, E. *Organometallics* **2014**, *33*, 7164.; b) Campos, J.; Esqueda, A. C.; Carmona, E. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 419.



Esquema 23

### I.3.3 Metalaciclos *half-sandwich* en biomoléculas

La combinación de metalaciclos con biomoléculas resulta particularmente atractiva debido a la actividad biológica (fundamentalmente antiproliferativa de células tumorales) manifestada por diversos complejos metálicos.<sup>57a,67,68</sup>

En este contexto, en los últimos años el interés se ha centrado especialmente en la interacción de metalaciclos *half sandwich* con ADN. Estudios recientes de Sadler y col. han evaluado la capacidad de coordinación complejos sencillos  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\text{Ir(III)}$  derivados de fenil piridina con modelos de nucleobases, 9-etilguanina (9-EtG) **49** y 9-metiladenina (9-MeA) **50** indicando una mayor afinidad por 9-EtG (Figura 8).

<sup>67</sup> a) Zhang, P.; Sadler, P. J. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2017**, *839*, 5; b) Millett, A. J.; Habtemariam, A.; Romero-Canelón, I.; Clarkson, G. J.; Sadler, P. J. *Organometallics* **2015**, *34*, 2683; c) Liu, Z.; Romero-Canelón, I.; Habtemariam, A.; Clarkson, G. J.; Sadler, P. J. *Organometallics* **2014**, *33*, 5324; d) Liu, Z.; Sadler, P. J. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1174.

<sup>68</sup> a) Sava, G.; Bergamo, A.; Dyson, P. J. *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 9069; b) Hartinger, C. G.; Metzler-Nolte, N.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2012**, *31*, 5677; Allardyce, C. S.; Dyson, P. J. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 3201; c) Clavel, C. M.; Păunescu, E.; Nowak-Sliwinska, P.; Griffioen, A. W.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 3356; d) Jakupec, M. A.; Galanski, M.; Arion, V. B.; Hartinger, C. G.; Keppler, B. K. *Dalton Trans.* **2008**, 183.

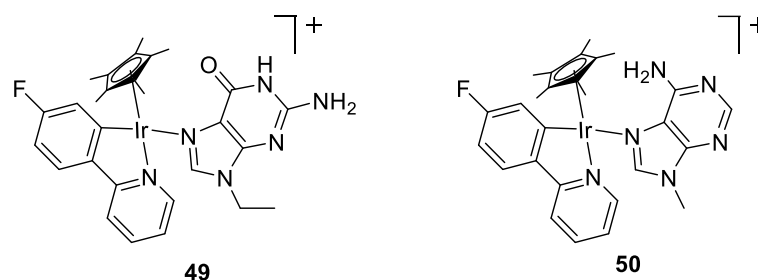


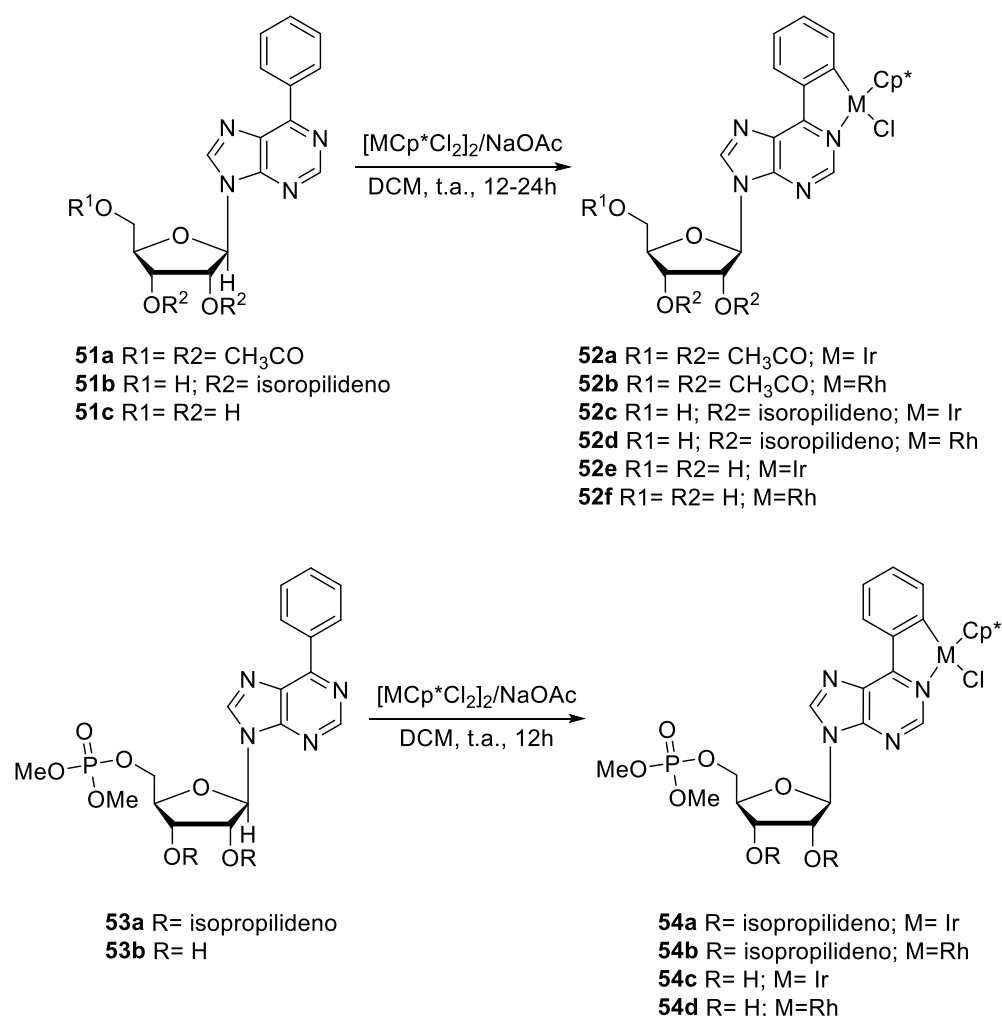
Figura 8

Nuestro grupo de investigación ha llevado a cabo una aproximación totalmente diferente mediante la incorporación de la nucleobase en el metalaciclo y no como un simple ligando del metal. De este modo, la formación de metalaciclos *half-sandwich* en nucleósidos y nucleótidos derivados de 6-fenilpurina se realizó utilizando los correspondientes complejos metálicos  $([MCp^*Cl_2]_2 M = Ir, Rh)$  en DCM y en presencia de NaOAc, con excelentes rendimientos (Esquema 24).<sup>69</sup> La reacción es compatible con la presencia de varios átomos de nitrógeno en el anillo de purina, con los grupos hidroxilo tanto primario como secundarios del fragmento de ribosa que se incorpora en la estructura de los correspondientes nucleósidos **51** y con el grupo fosfato en el caso de los nucleótidos **53**, sin que se hayan observado productos derivados de activación del enlace OH<sup>70</sup> o de coordinación.<sup>71</sup> Tampoco se observaron pérdidas de rendimiento debidas a la hidrólisis del enlace glicosídico en ninguno de los casos estudiados.

<sup>69</sup> Martín-Ortíz, M.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12603.

<sup>70</sup> Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M.; Oñate, E. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 5975.

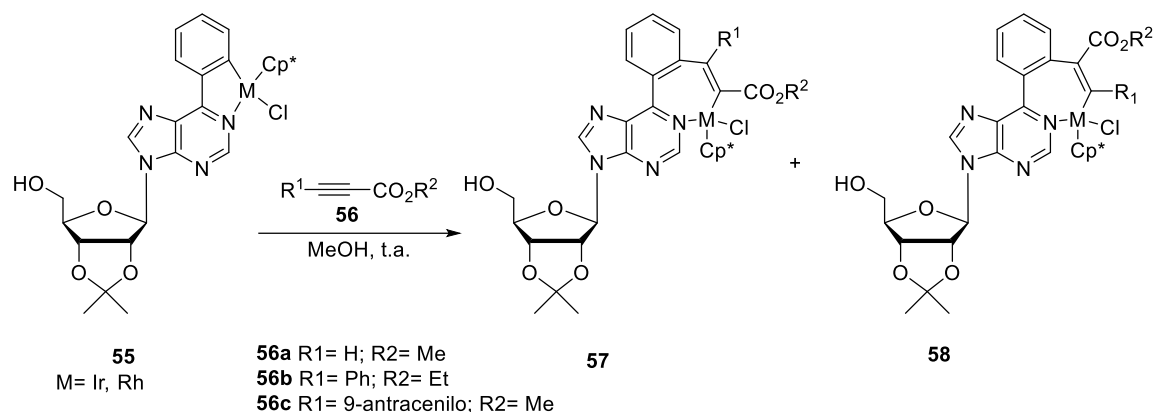
<sup>71</sup> Esteruelas, M. A.; García-Raboso, J.; Oliván, M. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9522.



Esquema 24

Los metalociclos del Esquema 24 se utilizaron como sustratos para estudiar su reactividad en procesos de inserción de alquinos. La reacción de los metalanucleósidos y metalanucleótidos neutros (**55**) se ensayó inicialmente con alquinos disustituídos, tanto simétricos como no simétricos, obteniéndose los correspondientes productos de monoinserción con excelentes rendimientos (Esquema 25). Como se ha comentado anteriormente, la regioselectividad de estos procesos depende mucho de la estructura del sustrato de partida y de los sustituyentes en el alquino. Así, las reacciones con el alquino terminal **56a** y el derivado disustituído **56c** conteniendo un resto antraceno

muy voluminoso, resultaron ser totalmente diastereoselectivas, dando lugar exclusivamente a los regioisómeros **57** en los que el sustituyente más voluminoso se encuentra próximo al fragmento metálico. Sin embargo, la reacción con el alquino **56b** proporcionó mezclas de regioisómeros **57:58** en proporción (1:1) en el caso del metalaciclo de iridio y (7:3) en el de rodio.<sup>72</sup>

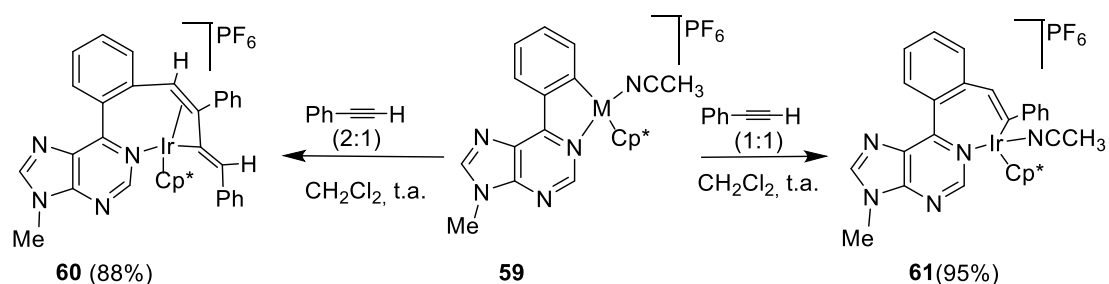


Esquema 25

Esta metodología se ha aplicado también a complejos catiónicos, mucho más reactivos que los correspondientes complejos neutros.<sup>62c,73</sup> El control de la reactividad con alquinos terminales se realizó inicialmente con el complejo catiónico derivado de la 6-fenilpurina modelo **59** y fenil acetileno. Los resultados indicaron que la formación del producto de monoinsertión del alquino **61** era posible con total regioselectividad y siempre que se trabajara en condiciones rigurosamente estequiométricas. Cualquier exceso del alquino conduce a la formación del producto de inserción múltiple **60** como subproducto (Esquema 26).<sup>72</sup>

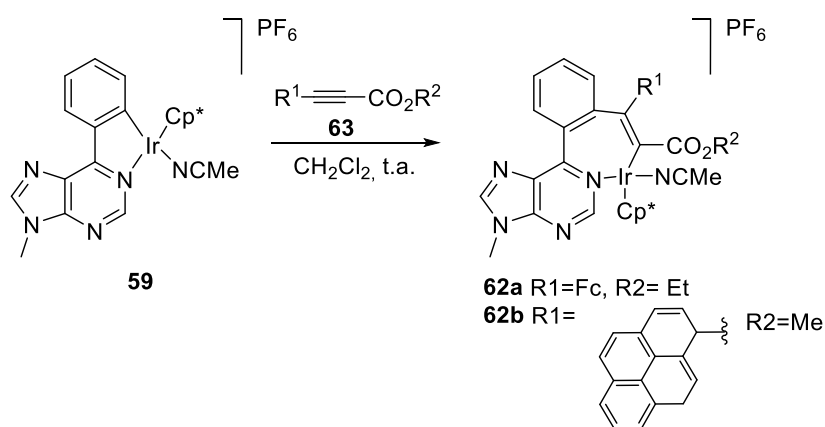
<sup>72</sup> Valencia, M.; Martín-Ortiz, M.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; A. Sierra, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3831.

<sup>73</sup> Maassarani, F.; Pfeffer, M.; Leborgne, G. *Organometallics* **1987**, *6*, 2029.



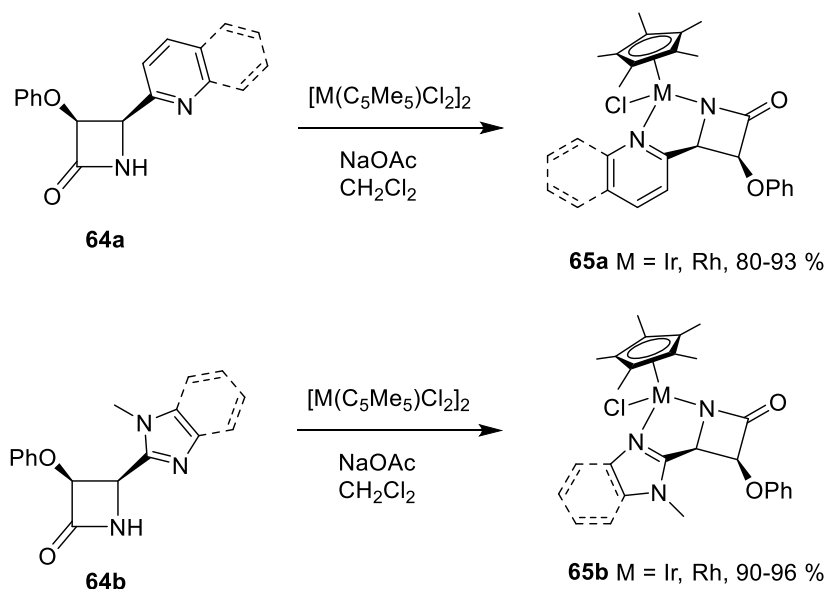
Esquema 26

La reacción del complejo catiónico modelo **59** con los alquinos **63**, que incorporan en su estructura marcadores redox ( $R^1 = \text{ferrocenilo}$ ) y luminiscentes ( $R^1 = \text{pirenilo}$ ) condujo a los productos de inserción **62** como únicos regioisómeros y con rendimientos excelentes (Esquema 27).<sup>72</sup> En este caso, el regioisómero mayoritario dispone el grupo más voluminoso (ferroceno, pireno) en la posición más alejada del fragmento metálico. Estos resultados demuestran que la inserción de alquinos convenientemente funcionalizados en este tipo de nucleobases modificadas es un procedimiento adecuado para introducir el marcador requerido con absoluto control de la reacción y manteniendo intactas sus propiedades.



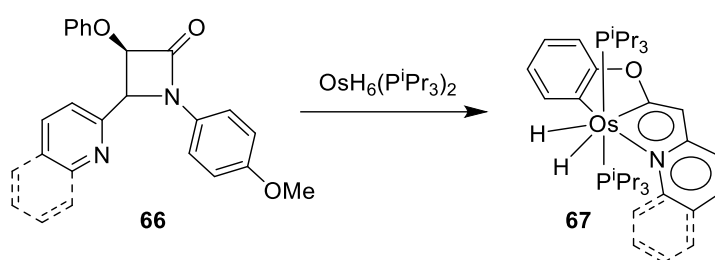
Esquema 27

Además de los estudios realizados con nucleobases, nuestro grupo de investigación ha descrito reacciones de activación N-H en 2-azetidionas como método para preparar metalatrilactamas. A partir de 2-azetidionas **64** sustituidas en la posición 4 con grupos que contienen un átomo de nitrógeno como director (piridina, quinolina, isoquinolina, imidazol y benzimidazol), y por reacción con los complejos diméricos  $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2]_2$  en presencia de acetato de sodio, se prepararon los metalaciclos **65** como mezclas de diastereoisómeros y con buenos rendimientos (Esquema 28). El estudio se ha extendido también a la preparación de irida- y rodatrínems por reacción de las 2-azetidionas **64** con los complejos  $[M(\mu\text{-OMe})(\eta^4\text{-COD})]_2$  ( $M = \text{Ir, Rh}$ ), de osmatrínems por reacción con el hexahidruro de osmio  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  y de osma- y rutenotrínems por reacción con los complejos  $\text{MH}(\eta^2\text{-H}_2\text{BH}_2)(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  ( $M = \text{Os, Ru}$ ).<sup>74</sup>



<sup>74</sup> Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oliván, M.; Oñate, E.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2014**, *33*, 1820.

La presencia de un sustituyente arilo unido al átomo de nitrógeno del anillo de  $\beta$ -lactama modifica por completo la reactividad de estos sistemas frente a complejos metálicos. Así, la reacción de la 2-azetidinona **66** con el hexahidruro de osmio  $\text{OsH}_6(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$  conduce a la degradación del anillo de 2-azetidinona con la formación de un nuevo tipo de complejo (CC'-N) (2-4) pincer (Esquema 29). La reacción supone la fragmentación del anillo de  $\beta$ -lactama y la activación del enlace  $\sigma$ -C-H del grupo OPh.<sup>75</sup> El mecanismo de la reacción se ha estudiado mediante cálculos DFT.<sup>76</sup>



Esquema 29

<sup>75</sup> Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10998.

<sup>76</sup> Casarrubios, L.; Esteruelas, M. A.; Larramona, C.; Lledós, A.; Muntaner, J. G.; Oñate, E.; Ortuño, M. A.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16781.



## **Objetivos**

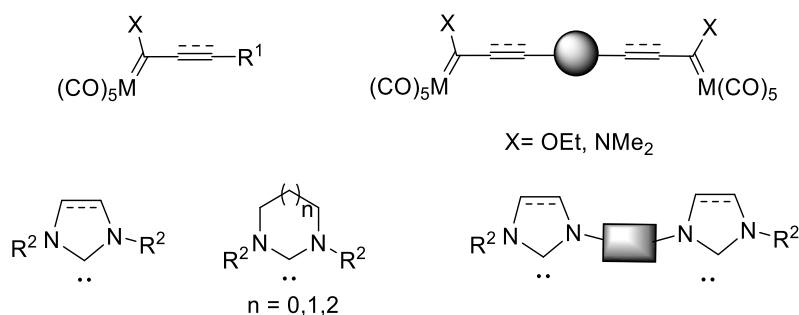


Como ya se ha indicado, la presente memoria está dividida en dos partes:

- Estudio de nuevas formas de reactividad de complejos metal carbeno de Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados del grupo 6.
- Reacciones secuenciales de alquinos en metalaciclos de Ir(III).

A continuación se detallan los objetivos del trabajo.

- ✓ En el primer capítulo se estudia la reactividad de alquínil y alquénil metal-carbenos de Fischer con carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs, Figura 1).



**Figura 1**

Por lo que se refiere a los complejos metal carbeno de partida, en el estudio se analizará la influencia de los sustituyentes en la posición conjugada ( $R^1$ ), el efecto del metal ( $M = Cr, W$ ), y del heteroátomo ( $X = OEt, NMe_2$ ), tanto sobre el curso de la reacción como en la estructura y propiedades de los productos obtenidos. En lo referente a los NHCs que se emplearán como nucleófilos, se estudiará el efecto del carácter saturado/insaturado del carbeno de arduengo, la influencia del tamaño del ciclo (5, 6, 7 eslabones) y del volumen estérico de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno ( $R^2$ ). Indudablemente, la modificación de la estructura del NHC debe tener una influencia sobre las propiedades electrónicas de los productos obtenidos. El estudio pretende abordar también la reactividad de sistemas dinucleares empleando para ello los

correspondientes biscarbenos metálicos de tipo Fischer, así como biscarbenos libres de tipo Arduengo (Figura 1).

El estudio se iniciará con alquínil carbenos de Fischer como electrófilos, para extenderse a otros complejos  $\alpha,\beta$ -insaturados (alcoxi y amino-alquénil carbenos de Fischer). A diferencia de los alquínil carbenos, en los que la posición conjugada es la más reactiva frente a nucleófilos, los alquénil carbenos de Fischer pueden reaccionar con facilidad tanto en procesos de adición 1,2- (sobre el carbono unido al fragmento  $M(CO)_5$ ) como 1,4- (sobre el átomo de carbono de la posición conjugada), lo que nos permitirá obtener nuevos tipos de complejos. No se puede descartar la posibilidad de observar reacciones de intercambio de ligando CO y por tanto, la formación de bisilidenos. Finalmente, los estudios de reactividad con biscarbenos nos permitirán obtener nuevas estructuras polimetálicas.

El análisis de la estructura electrónica de los compuestos obtenidos y de las propiedades electroquímicas forman parte también del plan de trabajo, ya que nos permitirán diseñar los estudios de reactividad de los compuestos preparados. Finalmente, el trabajo experimental se complementará con una parte computacional mediante cálculos DFT que servirán de apoyo a los estudios estructurales y de reactividad realizados.

✓ En el segundo capítulo se realizará un estudio sobre la reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre alquínil carbenos de Fischer y dos tipos de azidas metálicas muy diferentes: Por un lado  $[(Me_4ciclam)Co^I(N_3)]ClO_4$  una azida de Co(II) que por reacción con alquínil carbenos de Fischer dará lugar a la obtención de sistemas polimetálicos en forma de sales, y por otro, la azida de rutenio  $(\eta^5-C_5H_5)(dppe)Ru^I(N_3)$ , (dppe =  $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ ) congestionada estéricamente y con un metal que presenta interesantes propiedades electroquímicas. La incorporación de estos dos tipos de fragmentos metálicos en los complejos metal-carbeno de Fischer a través de un anillo

de triazol (aromático), debe ejercer una influencia más que notable sobre la estructura y reactividad de los complejos formados (Figura 2).

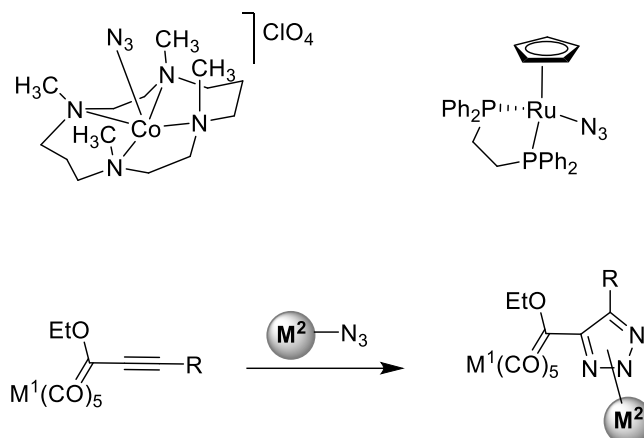


Figura 2

Por otra parte, apenas se han realizado estudios mecanísticos sobre las reacciones de cicloadición [3+2] en las que intervienen azidas metálicas, que podrían transcurrir tanto a través de un mecanismo concertado como por pasos. Otro de los objetivos de este capítulo es llevar a cabo un estudio computacional mediante cálculos DFT, que permita obtener información sobre el mecanismo de estas reacciones y su regioquímica. Como se ha comentado en la introducción, la reactividad de azidas metálicas se ha estudiado generalmente frente a alquinos simétricos, con sustituyentes electroattractores, que dan lugar a derivados de triazol en los que el fragmento metálico queda coordinado  $\kappa^1$ -al átomo de nitrógeno central (N2). La regioquímica de la reacción frente a alquínil carbenos de Fischer (alquinos internos, no simétricos) es por tanto un tema a determinar y discutir.

Finalmente, los complejos polimetálicos que se obtendrían en este capítulo, combinan en su estructura dos fragmentos metálicos electroquímicamente activos. El estudio de las propiedades electroquímicas permitirá obtener información sobre la posible interacción entre los dos fragmentos metálicos. Finalmente, se extenderá el

empleo de estas reacciones a sistemas polimetálicos empleando bis-alquínil carbenos de Fischer como sustratos.

✓ En la segunda parte de este trabajo (Capítulo III) se estudia la reactividad secuencial de metalaciclos de Ir(III), utilizando alquinos terminales que por su estructura pueden dar lugar a reacciones de activación de otros enlaces C-H en una reacción en cascada. En concreto, se analizará la influencia de la estructura del alquino de partida y el efecto del metal sobre el control regio- y estereoquímico del proceso. Los resultados puestos a punto en moléculas sencillas se extenderán a moléculas complejas, nucleósidos modificados y derivados de BODIPY (4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indaceno).

## **Parte I**

### **Nuevas formas de Reactividad en complejos metal-carbeno de Fischer $\alpha,\beta$ -insaturados del grupo 6**



## Capítulo I:

*Estudio de la reactividad de complejos metal carbeno de  
Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados con NHCs*



## I.1 Mono- and Bimetallic Zwitterionic Chromium(0) and Tungsten(0) Allenyls

*Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5450–5461

A series of stable chiral(racemic), formally neutral, zwitterionic mono- and bimetallic  $M(\text{CO})_5[\text{C}(\text{OEt})=\text{C}=\text{CR}(\text{NHC})]$  ( $M = \text{Cr}, \text{W}$ )  $\sigma$ -allenyls are readily available by the addition of *N*-Heterocyclic carbenes (NHCs) to Cr(0) and W(0) alkynyl Fischer carbene complexes. Different classes of NHCs, (e.g., 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene, 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-ylidene, and their six and seven-membered analogs and 1,3-bis-(dimethyl)imidazol-2-ylidene) were employed as nucleophiles in these C-C bond forming reactions yielding the novel complexes in essentially quantitative yields. A systematic experimental and computational (DFT) study of the electronic properties of the Cr- and W-allenyls shows that their UV-vis spectra are directly influenced by the structure of the heterocyclic moiety derived from the NHC (ring size, substituents on the *N*-atoms) and by the nature of the metal fragment (Cr/W). The electron-releasing nature of these complexes allows them to participate in electron transfer reactions in the ground state, leading to a type of charged  $\alpha,\beta$ -unsaturated Fischer carbenes that incorporate a NHC fragment in their structure.

### Introduction

The special properties of *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) like ambiphilicity ( $\sigma$ -donor and  $\pi$ -acceptor character), strong basicity and moderate nucleophilicity,<sup>1</sup> have found widespread applications in organic and organometallic chemistry, not just in the design of new catalysts, but also as components for medicinal, luminescent and functional materials.<sup>2</sup> Their role as organocatalysts is now well recognized,<sup>3</sup> and their affinity for metals has converted them into habitual ligands in homogeneous metal catalysis,<sup>4</sup> in most cases being a superior alternative to the classical phosphine ligands.<sup>5</sup> However, the reactivity of NHCs as simple nucleophiles in C-C bond forming reactions is largely unknown. In this context, our interest has been directed to a study of the compatibility of NHCs as nucleophiles with metal complexes having several reactive centers. In

---

<sup>1</sup> (a) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Cesar, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705; (b) T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940; (c) Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874; (d) For a recent publication on the basicity and nucleophilicity of NHCs, see: Maji, B.; Breugst, M.; Mayr, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6915.

<sup>2</sup> (a) Mercks, L.; Albrecht, M. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1903; (b) Hindi, K. M.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3859.

<sup>3</sup> (a) Chiang, P.-C.; Bode, J. W. in *Science of Synthesis: Asymmetric Organocatalysis*, ed. B. List, Thieme, Stuttgart, 2012, p. 639; (b) Scheffler, U.; Mahrwald, R. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14346; (c) Grossmann, A.; Enders, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 314; (d) Marion, N.; Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988; (e) Enders, D.; Niemeier, O.; Hensler, A. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 5606; (f) Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 5813.

<sup>4</sup> (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290; (b) Herrmann, W. A.; Weskamp, T.; Böhm, V. P. W. *Adv. Organomet. Chem.* **2002**, *48*, 1; (c) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561; (d) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642; (e) Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978; (f) Kascatan-Nebioglu, A.; Panzner, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 884; (g) Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 91; (h) Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1776; (i) Crabtree, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755; (j) Donnelly, K. F.; Petronilho, A.; Albrecht, M. *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 1145; (k) Budagumpi, S.; Endud, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 1537; (l) Riener, K.; Haslinger, S.; Raba, A.; Högerl, M. P.; Cokoja, M.; Herrmann, W. A.; Kühn, F.-E. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 5215.

<sup>5</sup> Although they are considered to behave like tertiary phosphines in many respects, NHCs exhibit stronger  $\sigma$ -donor properties, and this is translated as ligands into tighter binding, greater thermal stability and increased basicity, see: (a) Herrmann, W. A.; Reisinger, C.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93; (b) Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; (c) Nemcsok, D.; Wichmann, K.; Frenking, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 3640.

preliminary results,<sup>6</sup> we reported the synthesis of stable chromium and tungsten zwitterionic  $\eta^1$ -allenyl complexes **2a-c**, by the addition of 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene (IMes) to the corresponding alkynyl Fischer carbene complex **1**, at room temperature and in quantitative yields (Scheme 1). The efficient synthesis of compounds **2a-c** demonstrates that despite the high affinity of NHCs to bind metals,<sup>7</sup> the thermodynamically favorable CO exchange from metal carbonyls,<sup>8</sup> and their ability to displace carbene ligands in group 6 Fischer (M(CO)<sub>5</sub>L) carbenes,<sup>9,10</sup> it is possible to combine a NHC with an electrophilic group 6 alkynyl Fischer carbene complex to make a C-C bond.

Compounds **2** constitute a new type of formally neutral zwitterionic  $\eta^1$ -metal allenyls, a class of compounds that due to their elusive character, have been scarcely studied.<sup>11,12,13</sup> In this regard, the stability of metal allenyls **2** offers an excellent opportunity to obtain more information about their structures, their physicochemical properties, as well as to establish the main features of their reactivity. In this work, we

<sup>6</sup> Santiago, A.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; Sierra, M. A., *Chem. Comm.*, **2013**, 49, 1112.

<sup>7</sup> See for example: (a) Kremzow, D.; Seidel, G.; Lehmann, C. W.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833; (b) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5467; (c) Lin, I. J. B.; Vasam, C. S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642; (d) Colacino, E.; Martinez, J.; Lamaty, F. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726; (e) Díez-González, S.; Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; (f) Gaillard, S.; Cazin, C. S. J.; Nolan, S. P. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 778; (g) Gibard, C.; Ibrahim, H.; Gautier, A. Cisnetti, F. *Organometallics* **2013**, *32*, 4279, and references therein.

<sup>8</sup> Lee, M.-T.; Hu, C.-H. *Organometallics* **2004**, *23*, 976.

<sup>9</sup> (a) Kim, S.; Choi, S. Y.; Lee, Y. T.; Park, K. H.; Sitzmann, H.; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5390; (b) Barluenga, J.; Vicente, R.; López, L. A.; Tomás, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5642.

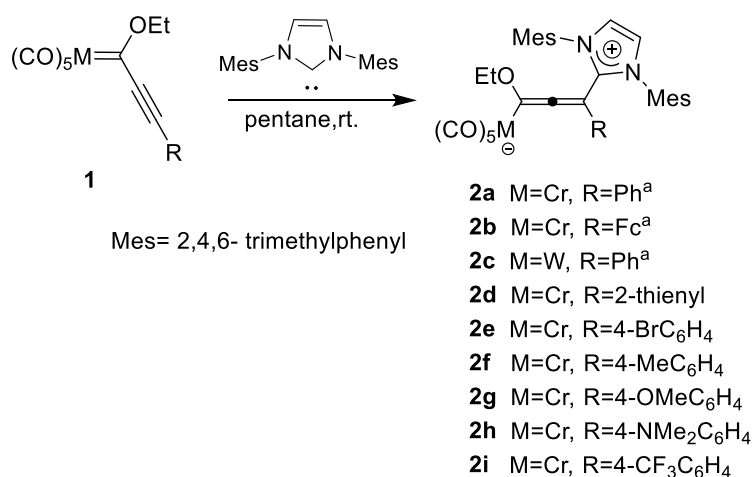
<sup>10</sup> For the preparation of group 6 mixed at the metal Fischer-NHC carbenes see: (a) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2160; (b) Lappert, M. F.; Pye, P. L.; McLaughlin, G. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1272; (c) Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1283.

<sup>11</sup> (a) Doherty, S.; Corrigan, J. F.; Carty, A. J.; Sappa, E. *Adv. Organomet. Chemistry* **1995**, *37*, 39; (b) Wojcicki, A. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 82, and references therein.

<sup>12</sup> (a) Aumann, R.; Jasper, B.; Läge, M.; Krebs, B. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2475; (b) Aumann, R.; Nienaber, H. *Adv. Organomet. Chemistry* **1997**, *4*, 163; (c) Aumann, R.; Althaus, S.; Krüger, C.; Betz, P. *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 357.

<sup>13</sup> (a) For a recent example of a gold(III)  $\sigma$ -metal allenyl see: Johnson, A.; Laguna, A.; Gimeno, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12812. (b) For a reference about structurally related borata-allenes see: Bertermann, R.; Braunschweig, H.; Brown, C. K. L.; Damme, A.; Dewhurst, R. D.; Hörl, C.; Kramer, T.; Krummenacher, I.; Pfaffinger, B.; Radacki, K. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 97.

explore the scope of the addition of NHCs to  $\alpha,\beta$ -unsaturated Fischer mono- and biscarbene complexes, undertaken a study to establish the influence of the substituents in both reagents and the nature of the metal fragment on their structures, electronic properties and reactivity.



**Scheme 1.** a) See ref. 6

## Results and discussion

To study the effect of the substituent in the aromatic ring attached to the triple bond, complexes **2d-2i** were prepared following our previously reported method.<sup>6</sup> Thus, reaction of IMes with the corresponding Cr(0) and W(0) alkynyl Fischer carbene complexes **1** in pentane, at room temperature, affords metal-allenyl complexes **2** in quantitative yields (Scheme 1). All new complexes were obtained as yellow solids and were fully characterized by NMR and mass spectrometry (MS) analysis. As for the previously reported parent complex **2a**, compounds **2d-2i** show the characteristic diastereotopic protons of the ethoxy group in the <sup>1</sup>H-NMR spectra (multiplets at ca. 1.97 and 2.50 ppm respectively), noticeably shielded compared to the starting carbene (the CH<sub>2</sub> protons in the ethoxy group in alkynyl carbenes **1** appear as a quartet at ca. 4.5 ppm). Also significant are the <sup>13</sup>C NMR signals of the M-C carbon (C1) at ca. 200 ppm,

the central allenyl carbon (C2) at 155-160 ppm and the terminal carbon (C3) at 79-88 ppm (Table 1). The effect of the metal fragment on the chemical shift of the allene carbons is remarkable. The most deshielded signal in simple allenes corresponds to the central carbon atom (at ca. 200-220 ppm),<sup>14</sup> whereas in metal allenyls **2**, this signal corresponds to the neighboring position to the metal. The change from Cr to W in the M(CO)<sub>5</sub> moiety (complex **2c**)<sup>6</sup> also causes the deshielding of the M-C (C1) signal. Results in Scheme 1 and Table 1 indicate that the reaction is not strongly influenced by the *p*-substituent at the aromatic ring, and hence the electrophilicity of the conjugated position (C3) in the starting alkynyl Fischer carbene. The addition of the NHC works well regardless of the electronic nature of the substituent placed in the *para*-position of the phenyl ring in C3 (electron donating or electron withdrawing groups). The incorporation of an electron rich heteroaromatic ring (2-thienyl) or a ferrocenyl group at the conjugated position of the alkynyl carbene also has a negligible effect on the reaction course, although an effect is noticeable in terms of the C3 <sup>13</sup>C-NMR chemical shift, which are shielded (2-thienyl, **2d**) and deshielded (ferrocenyl, **2b**), respectively compared to the rest of the compounds of the series (Table 1). Regarding the IR data, no significant changes were observed in the C=C=C and CO stretching bands with the electronic properties of the aryl substituent at C3.

---

<sup>14</sup> Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds*, Springer, Berlin, 2009, 4th Ed.

**Table 1.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR Chemical Shifts (ppm in  $\text{CDCl}_3$ ) and IR data ( $\text{cm}^{-1}$ ) of Metal Allenyls **2**, **3**, **5** and **6**.

<i>Compound</i>	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>	$\nu(\text{C}=\text{C}=\text{C})$ and $(\text{CO})$
<b>2a</b> <sup>a</sup>	201.3	160.1	84.9	2040(17), 1959(20), 1907(100), 1868(56)
<b>2b</b> <sup>a</sup>	199.4	155.8	88.9	2038(13), 1953(16), 1907(100), 1861(60)
<b>2d</b>	199.6	159.2	79.2	2040(27), 1958(27), 1907(100), 1857(69)
<b>2e</b>	199.5	160.3	83.2	2041(27), 1958(27), 1912(100), 1867(81)
<b>2f</b>	200.5	159.6	84.4	2040(25), 1956(25), 1909(100), 1864(67)
<b>2g</b>	200.8	159.4	84.0	2040(36), 1959(36), 1902(100), 1865(81)
<b>2h</b>	201.0	158.9	84.6	2046(31), 1919(br)(100), 1865(67)
<b>2i</b>	199.6	160.7	83.6	2042(43), 1962(31), 1911(100), 1874(81)
<b>2c</b> <sup>a</sup>	209.1	155.3	85.9	2051(23), 1961(39), 1904(100), 1857(78)
<b>3a</b> <sup>a</sup>	198.6	170.1	85.7	2042(16), 1965(22), 191(100), 1853(61)
<b>3b</b>	196.7	170.5	84.3	2043(75), 1963(80), 1922(100), 1865(95)
<b>3c</b>	207.2	170.0	85.9	2053(24), 1968(29), 1907(100), 1845(67)
<b>5a</b>	208.4	167.8	91.4	2041(21), 1965(29), 1904(100), 1849(64)
<b>5b</b>	216.4	158.5	93.1	2040(31), 1964(31), 1905(100), 1855(64)
<b>6a</b>	176.0	147.3	106.5	2038(31), 1963(35), 1903(100), 1859(67)
<b>6b</b>	176.0	147.3	106.5	2037(23), 1948(28), 1906(100), 1854(66)
<b>6c</b>	178.7	146.6	106.2	2038(27), 1964(36), 1907(100), 1844(87)
<b>6d</b>	182.4	145.6	105.7	2050(17), 1961(22), 1900(100), 1855(51)

a) See reference 6.

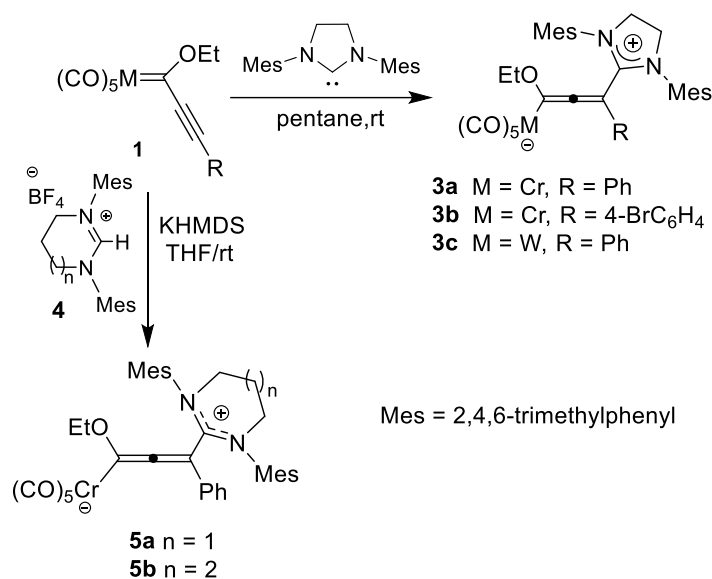
Given the influence of the ring size, *N*-substituent bulk and N-C-N angle on the electronic properties of NHCs,<sup>1,3b,15</sup> other types of NHCs were also tested. Saturated NHCs are more basic than their unsaturated counterparts, and the increase of the ring

<sup>15</sup> (a) Arduengo, A. J. I.; Kraczyk, R. *Chem. Z.* **1998**, 32, 6; (b) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 358, 185; (c) W. A. Herrmann, C. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 557, 93; (d) Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717; (e) Higgins, E. M.; Sherwood, J. A.; Lindsay, A. G.; Armstrong, J.; Massey, R. S.; Alder, R.W.; O'Donoghue, A. C. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1559.

size is translated into larger N-C-N angles and higher steric congestion.<sup>1,16</sup> Reaction of Cr(0) and W(0) alkynyl carbenes **1a**, **1e** and **1c** and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-ylidene, afforded the expected metal allenyls **3a-c** in quantitative yields (Scheme 2, Table 1). The study of the effect of the enlargement in the NHC ring was achieved by reaction of alkynyl carbene **1a** with the corresponding six- and seven-membered NHC carbenes, generated *in situ* from their BF<sub>4</sub><sup>-</sup> pyrimidinium/diazepinium salts **4** and potassium bis(trimethylsilyl)amide (KHMDs) in tetrahydrofuran (THF), at room temperature and in quantitative yields. The ring expansion of the heterocyclic fragment in metal allenyls **5a-b** causes significant shielding of the signals of the ethoxy group in <sup>1</sup>H NMR spectra compared to their five membered counterparts **3**. In fact these signals appear now at 1.7 and 2.1 ppm respectively, while the analogous compounds **3** showed signals at 2.0 and 2.60 ppm respectively. Also, in the <sup>13</sup>C-NMR spectra, the signals of M-C carbon (C1) in “enlarged” derivatives **5a-b** are noticeably deshielded (10-18 ppm) compared to their five-membered counterparts **3** (Table 1). The central allenyl carbon (C2) is less affected, but the extreme position (C3) moves up to 91.4 and 93.1 ppm respectively (compare with the signals at 79-88 ppm in complexes **1b**). The less effective electron donation from the N-atoms to stabilize the neighboring cationic center, as well as the effect of the bulkier ring on the structure of the allene, could be the origin of these observations.<sup>16</sup>

---

<sup>16</sup> (a) Lu, W. Y.; Cavell, K. J.; Wixey, J. S.; Kariuki, B. *Organometallics* **2011**, 30, 5649; (b) Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Kariuki, B.; Cavell, K. J.; Dervisi, A.; Fallis, I. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1913; (c) Tukova, A. A.; Normand, A. T.; Nechaev, M. S. *Dalton Trans.*, **2009**, 7015; (d) Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Knight, J. C.; Ooi, L-L.; Stasch, A.; Coles, S. J.; Male, L.; Hursthouse, M. B.; Cavell, K. J.; Dervisi, A.; Fallis, I. A. *Organometallics* **2008**, 27, 3279; (e) Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Stasch, A.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Coles, S. J.; Cavell, K. J.; Dervisi, A.; Fallis, I. A. *Organometallics* **2007**, 26, 4800.



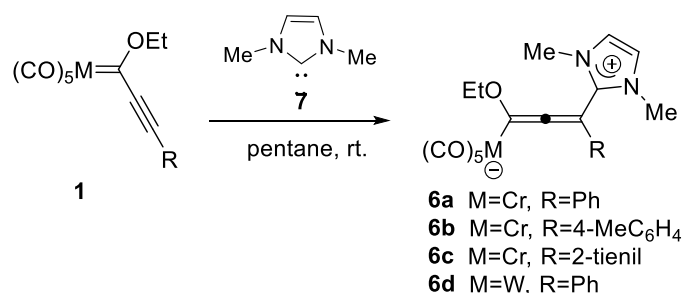
Scheme 2

The impact of the *N*-substituents was addressed next. Addition of 1,3-bis-(dimethyl)imidazol-2-ylidene (IME<sub>2</sub>, **7**) to alkynyl carbenes **1a**, **1d**, **1f** and **1j** afforded metal allenyls **6a-d** in 81% to quantitative yields and as brownish solids (Scheme 3). Reaction times and yields were unaffected by using either the free, freshly prepared **7**,<sup>17</sup> or the carbene generated *in situ* from the 1,3-dimethylimidazolium iodide salt and KH in THF.<sup>18</sup> Compounds **6** were characterized by spectroscopic analysis. The replacement of the bulky mesityl groups by methyl arms in the heterocyclic moiety allows a higher conformational freedom of the molecule, which is reflected in the signals of the NMR spectra. Thus, the <sup>1</sup>H-NMR signals of the protons of the ethoxy group in compounds **6**, although still diastereotopic, almost overlap and appear noticeably deshielded (at ~4 ppm) compared to the IMes derivatives **2** (see above). Other changes evident in the <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR spectra were the shielding of the signals of the allenyl system (C1 at 20 ppm and C2 at 15 ppm relative to compounds **2**) and the strong deshielding (~24 ppm) of the

<sup>17</sup> Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U. *Organometallics* **2006**, 25, 4196.

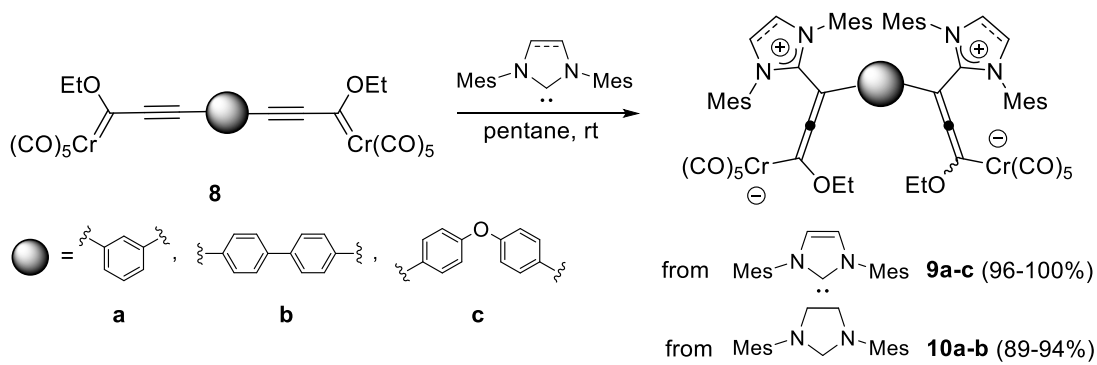
<sup>18</sup> van der Eide, E. F.; Liu, T.; Camaioni, D. M.; Walter, E. D.; Bullock, R. M. *Organometallics* **2012**, 31, 1775.

signals of the allenyl-carbon (C3). The latter is probably due to the increase of the positive character of the NCN carbon in Me<sub>2</sub>Im-compounds **6**.



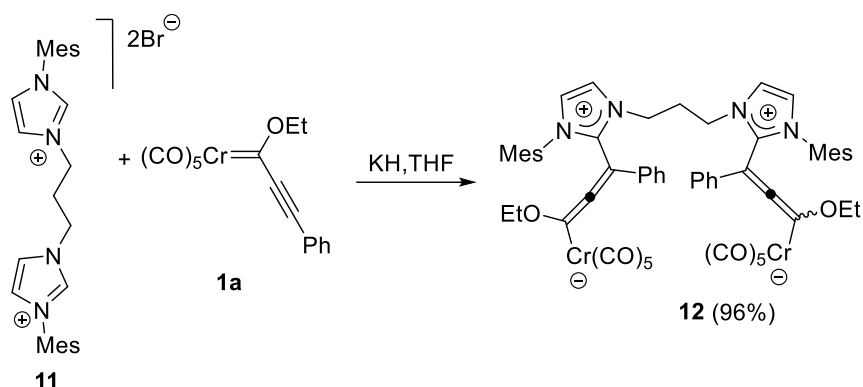
Scheme 3

The preparation of zwitterionic bis-metal allenyls was tested next. Double nucleophilic addition of IMes or 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-ylidene (SIMes), to the corresponding chromium bis-alkynyl carbene complexes **8**, led to the formation of bis-allenyl metal complexes **9** and **10** as yellow solids in almost quantitative yields (Scheme 4).



Scheme 4

In an alternative approach to bis-metal allenyls, the bis-allenyl complex **12**, having a flexible tether between the nitrogen atoms, was obtained in 96% yield by reaction of alkynyl carbene **1a** and a bis-NHC-carbene generated *in situ* from the dibromide salt **11** and KH (Scheme 5).



Scheme 5

All the allenyl metals prepared through this work are chiral compounds obtained as *racemic* mixtures. The incorporation of two allenyl fragments within the same molecule in compounds **9**, **10** and **12** should then lead to diastereomeric mixtures, at least a symmetrical *meso* form and an *enantiomeric pair*. The NMR spectra of the bis-allenyl metals confirm this fact. Compounds **9b-c**, **10b** and **12** having flexible tethers, show well-resolved signals with little splitting in the  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra, the chemical shifts being similar to those of the monometallic counterparts. The combination of the bulky IMes and the short, rigid 1,3-substituted phenyl ring as tether in bis-allenyl metal complexes **9a** and **10a** leads to more complex  $^1\text{H}$ -NMR spectra, with broad and noticeably splitted signals, in accord with structures possessing little conformational mobility.

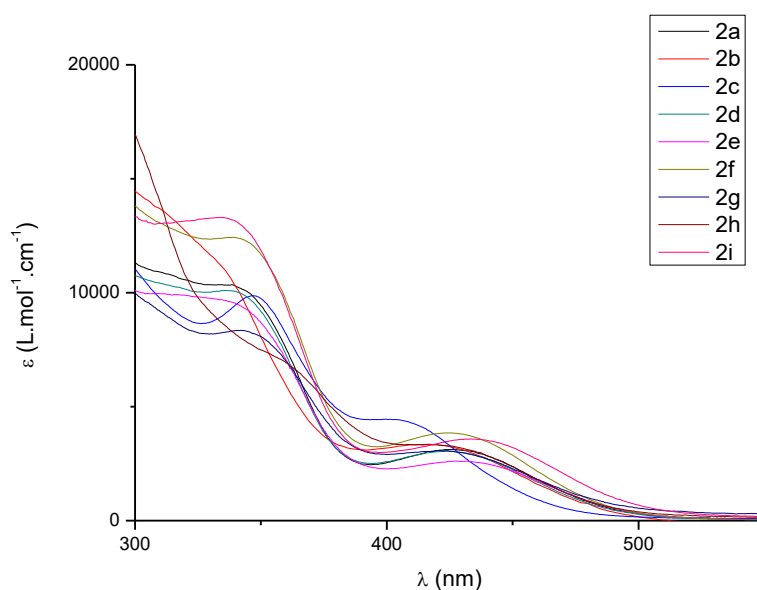
All compounds prepared through this work (**2**, **3**, **5**, **6**, **9**, **10**, **12**, **13**) are perfectly stable in the solid state at room temperature and they do not need to be handled under special conditions. They do not require Schlenck techniques, they are not air sensitive and can be stored as solids in perfect conditions. In solution they are stable in  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF and hexanes, but slowly decompose when left to stand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or  $\text{CHCl}_3$  solution.

Finally, further structural information of the different types of  $\sigma$ -metal allenyls prepared through this work was gained by the computational study (B3LYP/def2-SVP method) of **2a**, **3a**, **5a**, **5b** and **6a**, as the extent of the coplanarity between the NHC

moiety and the attached  $sp^2$  carbon could give information about the Lewis donor/imidazolium character of the NHC units. Our calculations indicate a torsion angle of  $41.47^\circ$  in the gas phase for the IMes derivative **2a**, a value considerably higher than that obtained in the crystal structure ( $16.97^\circ$ , see ref 6) and consistent with the expected greater packing of the molecules in the crystalline form. The replacement of the bulky mesityl groups by methyl groups, does not affect seriously the calculated torsion angle ( $40.46^\circ$  in **6a**). Finally, the incorporation of a saturated NHC of different ring size provokes changes in the torsion angles from  $11.75^\circ$  in **3a** to  $42.40^\circ$  in **5a** and  $20.44^\circ$  in **5b**.

### Electronic Structure of the allenyl metal complexes

Information about the electronic structure of metal allenyl complexes prepared through this work was obtained by UV-vis spectroscopy (Table 2).



**Figure 1.** Room temperature UV-vis spectra of complexes **2a-i** ( $Et_2O$ , concentration ca.  $10^{-4} mol L^{-1}$ ).

**Table 2.** UV-vis Excitation Energies ( $\lambda_{\text{max}}$  in nm), and Calculated Oscillator Strengths ( $f$ , in parentheses) for Mono- and Bis-Metal Allenyl complexes.

Entry	Complex	$\lambda_1/\text{nm}^a$	$\lambda_2/\text{nm}^a$
1	<b>1a<sup>c</sup></b>	281	497
2	<b>1b<sup>c</sup></b>	309	487, 544
3	<b>1c</b>	290	495
4	<b>2a</b>	338 (344, 0.123)338 <sup>b</sup>	424 (404, 0.002)413 <sup>b</sup>
5	<b>2e</b>	334 (345, 0.125)	429 (407, 0.002)
6	<b>2f</b>	339 (346, 0.133)	424 (404, 0.001)
7	<b>2g</b>	342 (344, 0.125)	423 (402, 0.003)
8	<b>2h</b>	354 (345, 0.135)	416 (404, 0.002)
9	<b>2i</b>	336 (347, 0.133)	433 (407, 0.001)
10	<b>2b</b>	315	417
11	<b>2d</b>	336 (331, 0.373)	424 (436, 0.020)
12	<b>2c</b>	347	403
13	<b>3a</b>	341 (360, 0.130)	451 (427, 0.001)
14	<b>3b</b>	336 (363, 0.134)	453 (426, 0.001)
15	<b>3c</b>	347	408
16	<b>5a</b>	343 (339, 0.054)	440 (401, 0.007)
17	<b>5b</b>	350 (broad) (357, 0.155)	472 (467, 0.002)
18	<b>6a<sup>c</sup></b>	-	334 (371, 0.017, 333, 0.061)
19	<b>6b<sup>c</sup></b>	-	335
20	<b>6c<sup>c</sup></b>	-	333
21	<b>6d<sup>c</sup></b>	-	340
22	<b>9a</b>	328	418
23	<b>9b</b>	339	427
24	<b>9c</b>	338	419
25	<b>10a<sup>b</sup></b>	336	430
26	<b>10b<sup>b</sup></b>	334	429

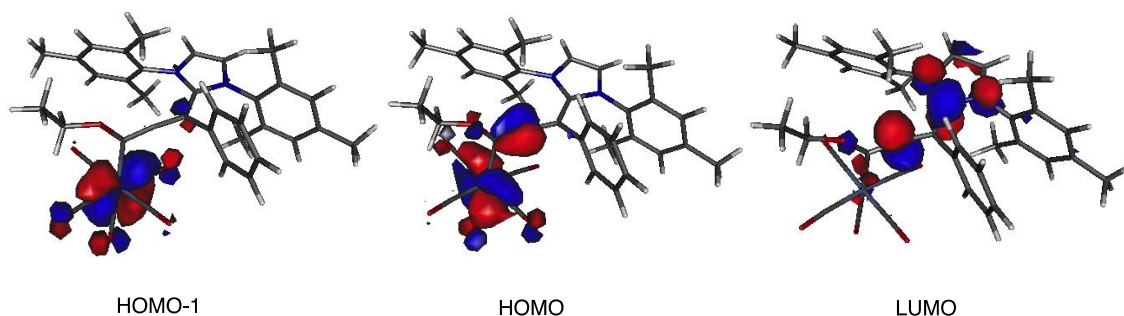
*a.* The first value corresponds to experimental data (recorded at room temperature in Et<sub>2</sub>O with a concentration 10<sup>-4</sup> M unless specified). The first value in parentheses corresponds to the computed TD-CAM-B3LYP/def2-SVP gas-phase vertical excitation energies. The second one is the corresponding oscillator strength *f*. *b.* Data recorded at room temperature in THF, with a concentration 10<sup>-4</sup> M. *c.* Data recorded at room temperature in THF, with a concentration 10<sup>-5</sup> M.

Metal allenyl complexes **2a-i** bearing 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolium moieties show two main absorptions around 340 nm and 430 nm (data obtained in Et<sub>2</sub>O in 10<sup>-4</sup> M solutions, Figure 1). The assignment of the absorption bands was made by time-dependent (TD) density functional theory (DFT) calculations using the TD-CAM-B3LYP/def2-SVP method. Data in Table 2 (which include the calculated oscillator strengths of the main absorptions) show a good agreement between the calculated vertical excitation energies and the wavelengths of the absorption maxima in the experimental UV-vis spectra. The deviation of the calculated from the experimental values is in the range of 10–40 nm (the calculated data are red-shifted compared to the experimental measurements). The TD-CAM-DFT calculations indicate that the bands in the range of 430 nm are mainly due to the promotion of one electron from the metal centered highest occupied molecular orbital (HOMO) to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). As depicted in Figure 2 for compound **2a**, the HOMO should be viewed as  $\pi$ -molecular orbital mainly located at the metal fragment, whereas the LUMO is a  $\pi^*$ -orbital mostly distributed on the imidazolium salt. The observed bands can thus be assigned to metal-to-ligand charge transfer (MLCT) transitions possessing remarkable  $\pi$ - $\pi^*$  character. On the other hand, the bands at about 340 nm can be assigned, on the basis of the TD-CAM-DFT calculations, to metal-centered HOMO-1 to LUMO transitions. Compared to the starting chromium alkynyl carbene complexes **1a-c** (Table 2, entries 1-3) the UV-vis spectra of the metal-allenyl species **2** show a remarkable blue shift of the MLCT band (from 490 nm to 430 nm) and a red shift of the ligand field (LF) band (from 290 nm to 340 nm).<sup>19</sup> The origin of these shifts may be due to the loss of the partial double bond character of the starting complexes and replacement by a M–C single bond in the allenyl complexes. This effect has been reported previously by us

---

<sup>19</sup> (a) L. Lage, M.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5253; (b) Chu, G. M.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5899; (c) Chu, G. M.; Guerrero-Martínez, A.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1367.

for Cr(0) and W(0) carbene complexes having donor or acceptor substituents attached to the M=C moiety.<sup>19b</sup>

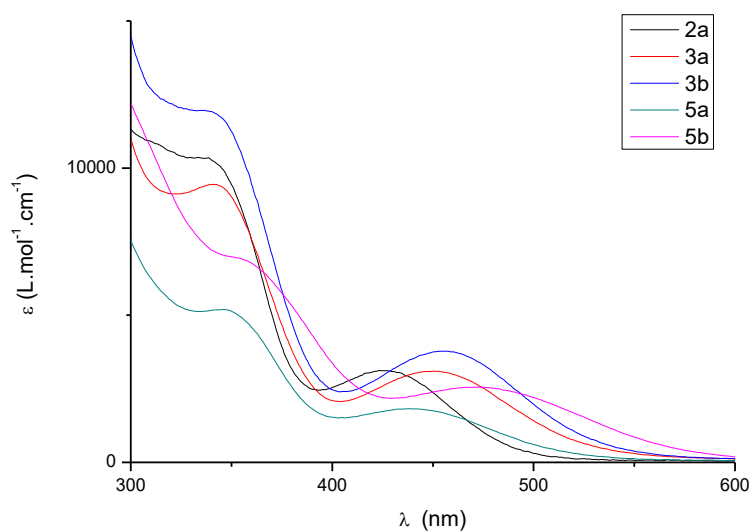


**Figure 2.** Calculated DFT (B3LYP/def2-SVP level) HOMO-1, HOMO and LUMO orbitals of compound **2a** (isosurface value 0.04).

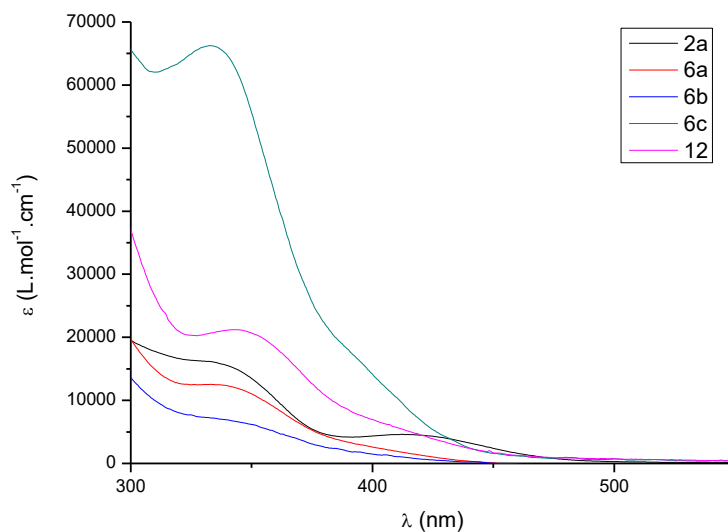
As expected, and taking into account the distribution of the HOMO and LUMO orbitals involved in the MLCT transition (Figure 2), the substituents attached to the aryl group in compounds **2** have very little influence on this absorption band. However, the data in Table 2 show that the higher energy LF band is somewhat influenced by electronic effects. Thus, the presence of  $\pi$  electron donating substituents in the *para*-position of the phenyl group causes a slight red shift in this band, which moves from 338 nm in the unsubstituted compound **2a** (R = H entry 4) to 342 nm in **2g** (R = OMe, entry 7) and 354 nm in **2h** (R = NMe<sub>2</sub>, entry 8). Replacement of the phenyl group in C3 by ferrocenyl (**2b**) causes a noticeable blue shift to 315 nm (entry 10). These effects may be explained by taking into account the participation of the C3 position (next to the aryl group) in the description of the HOMO-1 of the allene (the origin of this UV transition) (see Figure 2). This participation is missing in the HOMO (the origin of the MLCT absorption). Finally, the nature of the metal fragment (Cr(CO)<sub>5</sub>, W(CO)<sub>5</sub>) has an effect on the MLCT band, which is blue-shifted in the tungsten complex **2c** (424 nm in **2a** c.f. 403 nm in **2c**, entry 12). This was previously reported by us<sup>19</sup> in M(0) carbene complexes.

UV-vis absorption spectra of metal-allenyls **3** and **5** bearing (*saturated*) 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolinium, pyrimidinium and diazepinium moieties are displayed in

Figure 3. Although the general pattern is similar to those of the *unsaturated* counterparts **2** (see above), there is a remarkable red shift observed in their MLCT bands. Thus, **3a** and **3b** show MLCT absorptions at 451 and 453 nm respectively, about 30 nm red-shifted compared with those of the structurally related **2a** and **2e** (compare entries 13-14 and 4-5). The effect is particularly evident when the heterocyclic ring is enlarged. Thus, **5b** having a seven-membered ring, shifts the MLCT band to 472 nm (entry 17). The structural changes made in the cationic heterocyclic moiety (imidazolinium, pyrimidinium, diazepinium) undoubtedly influence the energy of the LUMO [-1.56 eV for **2a** but -1.69 eV (**3a**), -1.76 (**3b**), -1.66 eV (**5a**) and -1.90 eV (**5b**)] and are the origin of the red shifts observed in the MLCT bands. Finally, the UV-vis spectra of the bis-allenyl metal complexes **9** and **10** (entries 22 to 26 in Table 2, Figure S1 in the Supporting Information) show similar absorptions to those of the corresponding monoallenyl derivatives, as would be expected considering that the metallic moieties are independent of each other.



**Figure 3.** UV-vis absorption spectra of compounds **3a-b** and **5a-b** (Et<sub>2</sub>O, concentration ca. 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>). Compound **2a** is included for comparison.

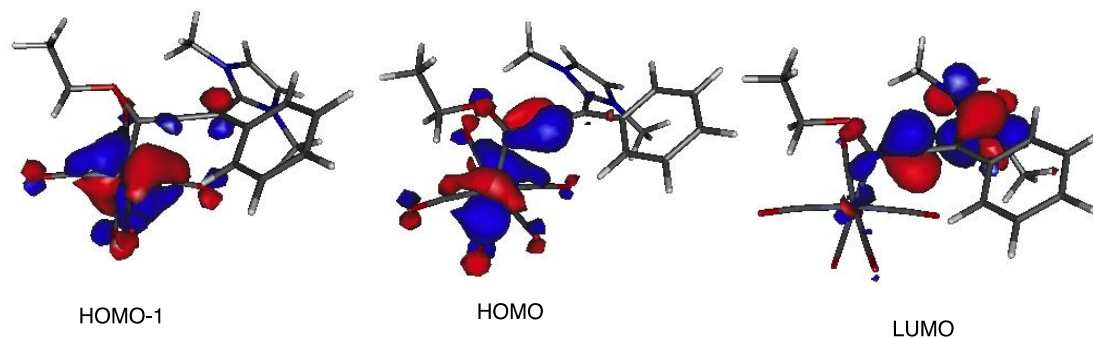


**Figure 4.** UV-vis absorption spectra of compounds **6a-c** and **12** (THF, concentration ca.  $10^{-5}$  mol L $^{-1}$ ). UV-vis spectrum of compound **2a** recorded in the same conditions is included for comparison.

Replacement of the bulky mesityl by methyl groups in the imidazolium moiety causes evident changes in the UV spectra of compounds **6** compared to the structurally related compounds **2** (Table 2, entries 18-21 and Figure 4). In this case for solubility reasons, the spectra were recorded in THF. The LF and MLCT bands observed in compounds **2** are replaced by a single absorption at 330-340 nm, assigned by TD-DFT calculations to a combination of HOMO to LUMO (53%) and HOMO-1 to LUMO (29%) transitions.

The frontier molecular orbitals distribution of **6a** (Figure 5) is similar to that depicted in Figure 2 for **2a**, with the HOMO and HOMO-1 centered on the metal fragment and the LUMO mostly located on the heterocyclic moiety. As a consequence, replacement of the mesityl groups by methyl groups in **6a** should affect the LUMO more; this in fact causes a rise in energy (-1.56 eV in **2a** but -1.40 eV in **6a**), whereas the HOMO hardly changes (-4.86 eV in **2a** and -4.80 eV in **6a**). The increase in the HOMO-LUMO gap could explain the strong blue shift observed for the MLCT band in **6a-d** compared to their IMes counterparts **2**. The UV-vis spectrum of bis-allenyl metal complex **12** derived from a bis-

NHC carbene tethered with a flexible ( $C_3H_6$ ) alkyl chain (entry 27 in Table 2) follows a similar pattern.



**Figure 5.** Calculated HOMO-1, HOMO and LUMO orbitals of compound **6a**. (isosurface value 0.04).

### Reactivity

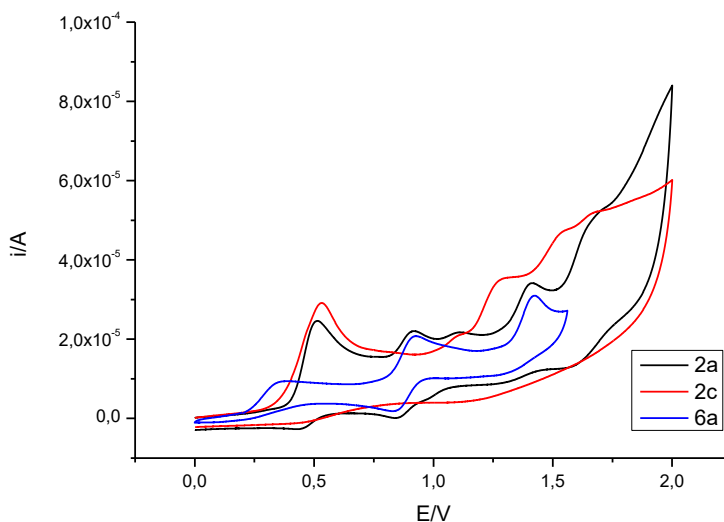
In agreement with our preliminary studies<sup>6</sup> the metal allenyls prepared through this work are essentially unreactive towards nucleophiles/electrophiles in the ground state. However, their zwitterionic character and the fact that the HOMO is mostly localized on the metal fragment makes them interesting substrates on which to test electron transfer reactions. In this context, their electrochemical properties were addressed first. Thus, cyclic voltammograms of **2a**, **2c** and **6a** were measured in  $CH_3CN$  solution with tetrabutylammonium perchlorate as supporting electrolyte, using  $Ag/AgCl$  as reference electrode (data are collected in Table 3 and shown in Figure 6). All show three main oxidation events, accompanied by other low-intensity waves in the case of the IMes derivatives. To gain more information about the insights of the oxidation process, a DFT investigation (B3LYP/def2-SVP) was conducted on **2a** and **6a**. As expected, the calculations assign the first oxidation wave in both cases to the loss of one electron from the metal centered HOMO, leading to a radical cation in which the electronic density is still mainly located on the metal fragment (spin densities 0.98 e<sup>-</sup> for **2a**<sup>•+</sup> and 1.03 e<sup>-</sup> for **6a**<sup>•+</sup> respectively). Data in Table 3 also indicate that the change of the metal (Cr/W)

increases the  $E_{pa}$  values, whereas the replacement of the mesityl groups by methyl groups in the imidazolium moiety facilitates the first oxidation of the complex.

**Table 3<sup>a</sup>**

Compound	$E_{pa}^1$	$E_{pa}^2$	$E_{pa}^3$
<b>2a</b>	0.51	0.88 <sup>b</sup>	1.42 (sh 1.11)
<b>2c</b>	0.60	1.28	-
<b>6a</b>	0.36	0.88 <sup>b</sup>	1.43

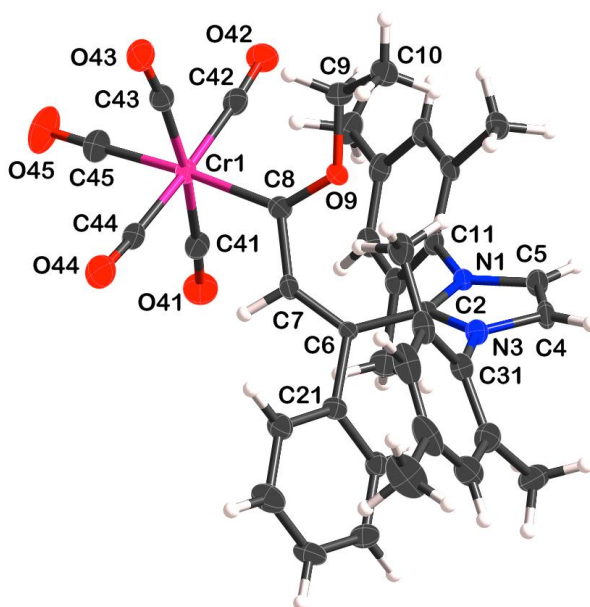
a. Oxidation potentials in CH<sub>3</sub>CN/0.1M[<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub>; 298 K, Ag/AgCl 3 M as reference and a Pt wire counter electrode (scan rate 0.1 V/s). b.  $E \frac{1}{2}$ .



**Figure 6.** Cyclic voltammograms of **2a**, **2c**, and **6a** in CH<sub>3</sub>CN/0.1 M [NBu<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> using Ag/AgCl 3 M as reference and a Pt wire counter electrode (scan rate 0.1 V/s).

Chemical reactivity toward the oxidant [Ph<sub>3</sub>C]PF<sub>6</sub> was tested next. Reaction with chromium or tungsten alkenyl complexes **2a**, **2c** and **2e**, in 1,2-dichloroethane at room temperature, led quantitatively to the  $\alpha,\beta$ -unsaturated Fischer carbenes **13** as mixtures of *Z/E* isomers (Scheme 6). Consistent with the above discussion about the oxidation process, the reactions could be interpreted as involving initial loss of one electron from the metal fragment to give the radical cation **14**, followed by capture of a hydrogen

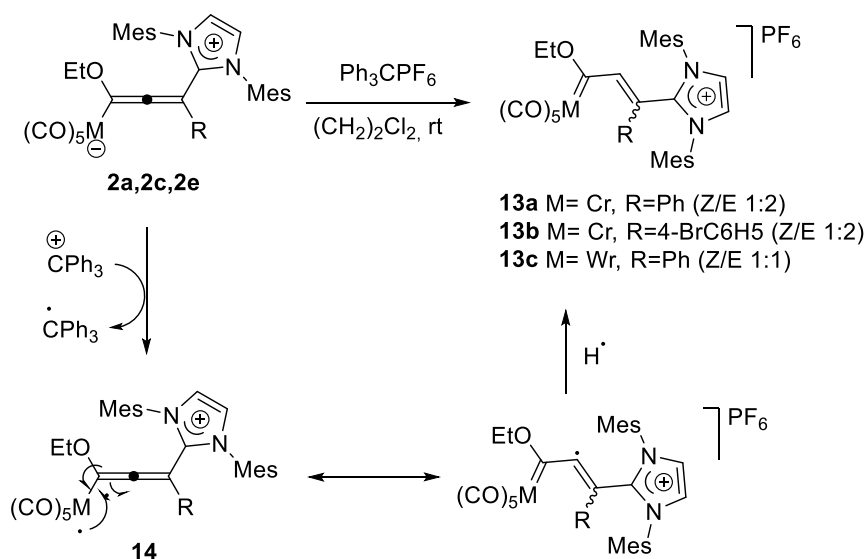
radical at the conjugated position (presumably from the solvent). Similar reactivity was observed using  $[\text{Cp}_2\text{Fe}] (\text{PF}_6)$  in THF as oxidant, although with lower yields due to the extensive oxidation of the reaction products.



**Figure 7.** Thermal ellipsoid plot (50% probability level) and labeling scheme of one of the two independent cations of **Z-13a**·CHCl<sub>3</sub>. Selected bond distances (Å): Cr(1)-C(8) 2.051(5), C(2)-C(6) 1.474(6), C(6)-C(7) 1.360(6), C(6)-C(21) 1.490(6), C(7)-C(8) 1.473(6).

The structure of compounds **13a-c** was established by spectroscopic analysis. Being Fischer carbenes, the <sup>13</sup>C-NMR spectra of the Cr(0) complexes **13a-b** show the characteristic signals for the C-M carbon at ca. 335 ppm together with those of the CO ligands (CO<sub>trans</sub> ca. 224 ppm, CO<sub>cis</sub> ca. 215 ppm). These signals are deshielded, as expected, in the case of the W(0) complex **13c** (305 ppm for the C-W and 202 ppm and 196 ppm for the CO ligands, respectively). Also characteristic are the signals corresponding to the methylene protons of the ethoxy group that appear as quartets in the range 4.3-5.2 ppm. The different solubility of the *Z/E* isomers allowed the confirmation of the structure of **Z-13a** by X-ray diffraction (Figure 7). A suitable crystal of **Z-13a**·CHCl<sub>3</sub>, obtained by CHCl<sub>3</sub>/pentane liquid diffusion, was used for X-ray structure determination. **Z-13a**·CHCl<sub>3</sub> shows two independent molecules in the asymmetric unit.

In the crystal, the alkene moiety is distorted from planarity for both independent cations, with C(2)-C(6)-C(7)-C(8) and C(21)-C(6)-C(7)-C(8) torsion angles of 12.4(8)/10.0(8)° and 10.9(5)/ 9.0(5)°, respectively. Compared to the starting allenyl complex **2a** the distance Cr-C is reduced (from 2.18 Å to 2.05 Å in **13a**) but the Csp<sup>2</sup>-NHC distances are almost identical (1.46 Å in **2a** and 1.47 Å in **13a**).



Scheme 6

## Conclusions

In summary, a series of chiral(racemic), stable, formally neutral, zwitterionic mono- and bimetallic chromium and tungsten allenyls can be prepared in quantitative yield by addition of NHCs to Cr(0) and W(0) alkynyl Fischer carbenes. The reaction provides an example of the use of different types of NHCs as simple nucleophiles in C-C bond forming reactions. A study of the electronic properties of the metal allenyls prepared through this work shows that their UV-vis spectra are influenced by the structure of the heterocyclic moiety derived from the NHC (ring size, substituents on the N-atoms) and by the nature of the metal fragment (Cr/W). Although our previous investigations showed that this new class of compounds was only reactive in the excited (T<sub>1</sub>) state,

their reductor character allows them to participate in electron transfer reactions in the ground state, leading to a new type of  $\alpha,\beta$ -unsaturated Fischer carbenes.

### Experimental General

Flame-dried glassware was used for moisture-sensitive reactions and anhydrous solvents were taken from a Pure Solvent PS-MD-5 apparatus. In the synthesis of the carbene precursors, silica gel (Merck: 230-400 mesh) was used as stationary phases for purification of crude reaction mixtures by flash column chromatography. NMR spectra were recorded at 25 °C in CDCl<sub>3</sub> on a 300 MHz (300 MHz for <sup>1</sup>H, 75 MHz for <sup>13</sup>C) and 500 MHz (500 MHz for <sup>1</sup>H, 126 MHz for <sup>13</sup>C) and 700 MHz (700 MHz for <sup>1</sup>H, 176 MHz for <sup>13</sup>C) spectrometers. Chemical shifts are given in ppm relative to CDCl<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H, 7.27 ppm and <sup>13</sup>C, 77.00 ppm). IR spectra were taken on a MIR (8000-400 cm<sup>-1</sup>) spectrometer as solid films by slow evaporation of the solvent using the attenuated total reflectance (ATR) technique. HRMS experiments were conducted on an Accurate Mass Q-TOF system. UV-vis spectra were recorded in Et<sub>2</sub>O or THF in concentrations of 10<sup>-4</sup> M on an Agilent Technologies Cary 60 spectrometer, using quartz cells. Cyclic voltammograms were recorded at room temperature from CH<sub>3</sub>CN solutions (dry and free of acid traces) containing 0.1 M [NBu<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> as supporting electrolyte, using a AUTOLAB PGSTAT302N potentiostat and Ag/AgCl 3 M as reference and a Pt wire counter electrode (scan rate 0.1 V/s).

Commercially available reagents were used without further purification. Compounds **1a** (M = Cr, R = Ph),<sup>20</sup> **1b** (M = Cr, R<sup>1</sup> = Fc),<sup>21</sup> **1c** (M = W, R = Ph),<sup>20b</sup> **1f** (M = Cr, R = 4-

---

<sup>20</sup> (a) Chan, K. S.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229. (b) Aumann, R.; Hinterding, P. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 421.

<sup>21</sup> Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Del Amo, J. C.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Torres, M. R. *Organometallics* **2003**, *22*, 384.

methyl),<sup>22</sup> **1g** (M = Cr, R = 4-methoxy),<sup>22</sup> **1h** (M = Cr, R = 4-dimethylamino),<sup>23</sup> **1j** (M = W, R = 4-methyl),<sup>24</sup> **2a**,<sup>6</sup> **2b**,<sup>6</sup> **2c**,<sup>6</sup> **3a**,<sup>6</sup> **4a**,<sup>16d</sup> **4b**,<sup>16d</sup> **8a**,<sup>25</sup> **8b**,<sup>26</sup> **8c**<sup>26</sup> and **11**<sup>27</sup> were prepared according to reported procedures. For experimental details of the synthesis and characterization of Fischer alkynyl carbene complexes **1d** (M = Cr, R = 2-thienyl), **1e** (M = Cr, R = 4-Br) and **1i** (M = Cr, R = 4-CF<sub>3</sub>) see the Supporting Information.

### General procedure for the synthesis of compounds **2**, **3**, **9** and **10**:

Under argon atmosphere, a solution of the corresponding alkynyl Fischer carbene **1** or bis-alkynyl Fischer carbene **8** and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (IMes) or 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-ylidene (SIMes) in pentane (previously distilled and degassed) was stirred at room temperature. The reaction was accompanied by a color change from red to yellow and the subsequent formation of a yellow precipitate. The solvent was decanted and the obtained yellow solid washed with dry pentane and dried in vacuum. Compounds **2**, **3**, **9** and **10** are perfectly stable in the solid state at room temperature and in solution in Et<sub>2</sub>O, THF and hexanes, but dissociate to some extent to the starting components when left to stand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or CH<sub>3</sub>CN solution. Samples in CDCl<sub>3</sub> solution are stable for their NMR analysis, although they slowly revert to some extent to the starting reagents if the solution is left to stand at room temperature.

**Synthesis of 2d:** From a solution of alkynyl carbene **1d** (50 mg, 0.14 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (55 mg, 0.18 mmol) in 4

---

<sup>22</sup> Vázquez, M. A.; Reyes, L.; Miranda, R.; García, J. J.; Jiménez-Vázquez, H. A.; Tamariz, J.; Delgado, F. *Organometallics* **2005**, *24*, 3413.

<sup>23</sup> Kessler, F.; Szesni, N.; Maass, C.; Hohberger, C.; Weibert, B.; Fischer, H. J. *Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3005.

<sup>24</sup> Chakraborty, A.; Dey, S.; Sawoo, S.; Adarsh, N. N.; Sarkar, A. *Organometallics* **2010**, *29*, 6619.

<sup>25</sup> (a) Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1237; (b) Fernández, I.; Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Ricart, S. *Organometallics*, **2001**, *20*, 4304.

<sup>26</sup> López-Alberca, M. P.; Mancheño, M. J.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A.; Hemmert, C.; Gornitzka, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *6*, 842.

<sup>27</sup> Song, L.-C.; Luo, X.; Wang, Y.-Z.; Gai, B.; Hu, Q.-M. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 103.

mL of pentane. **2d** (94 mg, quantitative yield), was obtained after 20 min at room temperature.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.06 (s, 2H,  $\text{NCH=CHN}$ ), 6.95–6.87 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.87–6.80 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.75–6.64 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 2.63–2.50 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24–2.14 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.96–1.86 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.76 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  226.2 (CO), 220.5 (CO), 199.6 (CCr), 159.2 (C2), 150.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 140.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 137.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 135.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 128.0 (CH), 124.1 (CH), 122.2 (CH), 120.4 (CH), 79.2 (C3), 67.6 ( $\text{CH}_2$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3442, 2973, 2923, 2041, 1958, 1907, 1857, 1485, 1453, 668. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd. for  $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{CrN}_2\text{O}_6\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  661.1464; found 661.1460.

**Synthesis of 2e:** From a solution of alkynyl carbene **1e** (50 mg, 0.12 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene (42 mg, 0.14 mmol) in 4 mL of pentane. **2e** (86 mg, quantitative yield), was obtained after 1 h at room temperature.  $^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.11 (s, 2H,  $\text{NCH=CHN}$ ), 7.07 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.91–6.89 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 2.57–2.49 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.29 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.02–1.94 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.75 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  225.9 (CO), 220.3 (CO), 199.5 (CCr), 160.3 (C2), 150.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 140.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 135.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 135.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 130.4 ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 129.8 (CH), 129.3 (CH), 128.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 122.4 (CH), 119.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 83.2 (C3), 67.8 ( $\text{CH}_2$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3448, 2925, 2041, 1958, 1912, 1867, 1485, 1450, 667. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{BrCrN}_2\text{O}_6$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  733.1050; found 733.1028.

**Synthesis of 2f:** From a solution of alkynyl carbene **1f** (50 mg, 0.14 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene (52 mg, 0.17 mmol) in 5 mL of pentane. **2f** (94 mg, quantitative yield), was obtained after 20 min at room temperature.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.08 (s, 2H,  $\text{NCH=CHN}$ ), 6.94–6.84 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.79–6.71 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 2.60–2.47 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.27 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.25–2.21 (2 s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.01–1.89 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.74 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,

OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 226.2 (CO), 220.5 (CO), 200.5 (CCr), 159.6 (C2), 151.0 (C<sub>arom</sub>), 140.5 (C<sub>arom</sub>), 135.3 (C<sub>arom</sub>), 135.1 (C<sub>arom</sub>), 134.5 (C<sub>arom</sub>), 133.9 (C<sub>arom</sub>), 132.0 (C<sub>arom</sub>), 129.6 (CH), 129.1 (CH), 128.0 (CH), 126.8 (CH), 122.2 (CH), 84.4 (C3), 67.4 (CH<sub>2</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>), 15.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). IR (ATR): ν cm<sup>-1</sup> 3442, 2924, 2040, 1956, 1909, 1864, 1486, 1448, 668. ESI-HRMS *m/z*: calcd for C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 669.2051 [M+H]<sup>+</sup>; found 669.2047.

**Synthesis of 2g:** From a solution of alkynyl carbene **1g** (60 mg, 0.16 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (56 mg, 0.18 mmol) in 6 mL of pentane. **2g** (110 mg, quantitative yield), was obtained after 1 h at room temperature. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.07 (s, 2H, NCH=CHN), 6.96–6.84 (m, 6H, CH<sub>arom</sub>), 6.53–6.44 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 3.68 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.58–2.49 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.22 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.02–1.93 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.74 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 226.1 (CO), 220.5 (CO), 200.8 (CCr), 159.4 (C2), 151.0 (C<sub>arom</sub>), 140.4 (C<sub>arom</sub>), 135.2 (C<sub>arom</sub>), 134.5 (C<sub>arom</sub>), 132.0 (C<sub>arom</sub>), 130.0 (C<sub>arom</sub>), 129.7 (CH), 129.1 (CH), 128.2 (CH), 122.2 (CH), 112.8 (CH), 84.0 (C3), 67.3 (CH<sub>2</sub>), 55.2 (OCH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>), 15.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). IR (ATR): ν cm<sup>-1</sup> 3447, 2966, 2925, 2040, 1959, 1902, 1865, 1506, 1485, 1448, 668. ESI-HRMS *m/z*: calcd for C<sub>38</sub>H<sub>37</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [M+H]<sup>+</sup> 685.2001; found 685.2016.

**Synthesis of 2h:** From a solution of alkynyl carbene **1h** (50 mg, 0.13 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (46 mg, 0.15 mmol) in 4 mL of pentane. **2h** (91 mg, quantitative yield), was obtained after 30 min at room temperature. <sup>1</sup>H NMR (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.06 (s, 2H, NCH=CHN), 6.91–6.83 (m, 6H, CH<sub>arom</sub>), 6.33 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>), 2.80 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.58–2.53 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.23 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.95–1.90 (m, 1H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.74 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 226.3 (CO), 220.6 (CO), 201.0 (CCr), 158.9 (C2), 151.5 (C<sub>arom</sub>), 148.9 (C<sub>arom</sub>), 140.2 (C<sub>arom</sub>), 135.2 (C<sub>arom</sub>), 134.6 (C<sub>arom</sub>), 132.1, 129.7 (CH), 129.1 (CH), 127.8 (CH), 125.6 (C<sub>arom</sub>), 122.1 (CH), 112.0 (CH), 84.6 (C3), 67.2 (CH<sub>2</sub>), 40.8 (NCH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>), 15.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). IR (ATR): ν cm<sup>-1</sup> 3414, 2979,

2923, 2111, 2046, 1919, 1865, 1524, 1484, 1445, 665. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $[M+H]^+$   $C_{39}H_{40}CrN_3O_6$  698.2317; found 698.2318.

**Synthesis of 2i:** From a solution of alkynyl carbene **1i** (55 mg, 0.13 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (48 mg, 0.16 mmol) in 5 mL of pentane. **2i** (96 mg, quantitative yield), was obtained after 40 min at room temperature.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.23–7.17 (m, 2H,  $NCH=CHN$ ), 7.16–7.10 (m, 4H,  $CH_{arom}$ ), 6.90–6.83 (m, 4H,  $CH_{arom}$ ), 2.62–2.51 (m, 1H,  $OCH_2CH_3$ ), 2.26 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.25 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.22 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.05–1.93 (m, 1H,  $OCH_2CH_3$ ), 0.76 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $OCH_2CH_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  226.3 (CO), 220.6 (CO), 199.6 (CCr), 160.7 (C2), 150.5 ( $C_{arom}$ ), 141.3 ( $C_{arom}$ ), 135.4 ( $C_{arom}$ ), 134.8 ( $C_{arom}$ ), 132.1 ( $C_{arom}$ ), 130.2 (CH), 129.6 (CH), 127.3 (CH), 124.7 (CH), 122.9 (CH), 83.6 (C3), 68.4 ( $CH_2$ ), 21.3 ( $CH_3$ ), 19.0 ( $CH_3$ ), 18.8 ( $CH_3$ ), 15.5 ( $CH_2CH_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $cm^{-1}$  3441, 2973, 2925, 2042, 1962, 1911, 1874, 1484, 1449, 1325, 665. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $C_{38}H_{34}CrF_3N_2O_6$   $[M+H]^+$  723.1770; found 723.1769.

**Synthesis of 3b:** From a solution of alkynyl carbene **1e** (50 mg, 0.12 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-ylidene (43 mg, 0.14 mmol) in 5 mL of pentane. **3b** (88 mg, quantitative yield) was obtained after 30 min at room temperature.  $^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.12–6.98 (m, 2H,  $CH_{arom}$ ), 6.93–6.77 (m, 6H,  $CH_{arom}$ ), 4.40–4.22 (m, 2H,  $NCH_2$ ), 4.02–3.86 (m, 2H,  $NCH_2$ ), 2.62–2.51 (m, 1H,  $OCH_2CH_3$ ), 2.43 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.37 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.25 (s, 6H,  $CH_3$ ), 2.05–1.94 (m, 1H,  $OCH_2CH_3$ ), 0.75 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $OCH_2CH_3$ ).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  226.2 (CO), 220.2 (CO), 196.7 (CCr), 170.5 (C2), 157.4 ( $C_{arom}$ ), 140.0 ( $C_{arom}$ ), 136.5 ( $C_{arom}$ ), 135.7 ( $C_{arom}$ ), 134.6 ( $C_{arom}$ ), 133.6 ( $C_{arom}$ ), 130.6 (CH), 130.2 (CH), 129.9 ( $C_{arom}$ ), 129.7 (CH), 120.0 ( $C_{arom}$ ), 84.3 (C3), 69.5 ( $CH_2$   $CH_3$ ), 50.4 ( $NCH_2$ ), 21.3 ( $CH_3$ ), 18.9 ( $CH_3$ ), 15.6 ( $CH_2CH_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $cm^{-1}$  3423, 2971, 2923, 2043, 1963, 1922, 1865, 1516, 1490, 1459, 667. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $C_{37}H_{36}BrCrN_2O_6$   $[M+H]^+$  737.1145; found 735.1150.

**Synthesis of 3c:** From a solution of alkynyl carbene **1c** (50 mg, 0.10 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-ylidene (35 mg, 0.11 mmol) in 5 mL pentane. **3c** (87 mg, quantitative yield) was obtained after 30 min at room temperature.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.98 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.95–6.87 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.83 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.75 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 4.33 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.93 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.46 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.85 (dd,  $J_1 = 9.1$ ,  $J_2 = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.71 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  207.2 (CW), 205.4 (CO), 201.1 (CO), 170.0 (C2), 146.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 139.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 136.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.7 (CH), 129.4 (CH), 127.4 (CH), 127.2 (CH), 125.8 (CH), 86.0 (C3), 68.4 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 50.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 18.8 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3448, 2925, 2053, 1968, 1907, 1845, 1608, 1520, 1496, 590. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_6\text{W}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ ; 789.2161; found.789.2164.

### General Procedure for the Synthesis of Compounds 5a-b:

To a solution of alkynyl carbene **1a** and the  $\text{BF}_4$  salt **4** in 5 mL dry pentane, was added KHDMS (1M in THF). The reaction product precipitates in the medium once it is formed. After 30 min at room temperature, the solvent was removed and the precipitated orange solid was washed with dry pentane. Compounds **5** are perfectly stable in the solid state at room temperature and in solution in  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF and hexanes, but slowly decompose when left to stand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or  $\text{CHCl}_3$  solution. Samples in  $\text{CDCl}_3$  solution are stable for their NMR analysis.

**Synthesis of 5a:** From **1a** (43 mg, 0.12 mmol),  $\text{BF}_4$  salt **4a** (50 mg, 0.12 mmol) and KHDMS (1M in THF) (134  $\mu\text{l}$ , 0.13 mmol), **5a** (96 mg, quantitative yield) was obtained as dark orange solid.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  6.94–6.58 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 4.04–3.84 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.61–3.46 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.57 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.49–2.39 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.24–2.14 (m, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.11–1.95 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.69–1.55 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.52 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 176 MHz)  $\delta$  226.1 (CO), 220.4 (CO), 208.4 (CCr), 167.8 (C2), 159.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 139.0, 138.7, 138.7, 132.9, 130.0, 129.7, 127.1,

127.0, 125.0, (all  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 91.4 (C3), 66.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 50.7 ( $\text{NCH}_2$ ), 21.6 ( $\text{CH}_2$ ), 20.8 ( $\text{CH}_3$ ), 19.5 ( $\text{CH}_3$ ), 19.4 ( $\text{CH}_3$ ), 15.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3447, 2923, 2857, 2041, 1965, 1904, 1849, 1539, 1081, 1037, 668. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{38}\text{H}_{39}\text{CrN}_2\text{O}_6$  [M+H] 671.2208; found 671.2203.

**Synthesis of 5b:** From **1a** (39 mg, 0.11 mmol),  $\text{BF}_4$  salt **4b** (60 mg, 0.14 mmol and KHDMS (1M in THF) (156  $\mu\text{l}$ , 0.16 mmol), **5b** (92 mg, quantitative yield) was obtained as dark orange solid.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.03- 6.83(m, 7H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.65-6.51 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 4.19-4.03 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.95-3.82 (m, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.64 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.24 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.08-1.96 (m, 5H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$  and  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.79-1.74 (m, 1H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.50 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  226.3 (CO), 220.2 (CO), 216.3 (CCr), 157.6 (C2), 138.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 138.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 130.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 130.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 128.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 127.4 (CH), 125.2 (CH), 93.1 (C3), 68.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 56.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 25.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 24.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 20.7 ( $\text{CH}_3$ ), 20.4 ( $\text{CH}_3$ ), 15.19 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3443, 2971, 2924, 2040, 1964, 1905, 1855, 1519, 1481, 1438, 1209, 1081, 1053, 699.45; ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{39}\text{H}_{41}\text{CrN}_2\text{O}_6$  [M+H]<sup>+</sup> 685.2365; found 685.2365.

### General Procedure for the Synthesis of Compounds 6:

#### Method A:

*Synthesis of 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene ( $\text{Me}_2\text{Im}$ ).* This compound was obtained by a modification of the previously reported method.<sup>17</sup> 1,3-Di(methyl)imidazolium iodide<sup>17</sup> (32.0 g, 0.143 mol) and NaH (3.43 g, 0.143 mol) were dissolved at  $-78$  °C in 200 mL liquid  $\text{NH}_3$ . The ammonia was previously dried by passing the gas successively through a flask containing KOH flakes and through another containing 3 Å molecular sieves. The reaction mixture was stirred for 1 hour at this temperature, before the temperature was raised to room temperature in order to remove  $\text{NH}_3$ . The last traces of ammonia were eliminated in vacuo at room temperature. The yellow precipitate obtained was carefully distilled (avoiding overheating of the oil bath) at 150 °C and  $1 \times 10^{-2}$  mbar into a flask which was cooled with liquid nitrogen to give 1.87 g (43%) of a red,

crystalline solid (at  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  6.70 (s, 2H, NCHCHN), 3.43 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  214.55 (NCN), 120.24 (NCCN), 37.35 ( $\text{CH}_3$ ). The free carbene was stored in the fridge as a solution in dry benzene (1M).

### Reaction of ( $\text{Me}_2\text{Im}$ ) with Alkynyl Carbenes

Under argon atmosphere, to a solution of the corresponding alkynyl carbene **1** (1 eq) in pentane (previously distilled and degassed) was added the 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene ( $\text{Me}_2\text{Im}$ , 2 eq, 1M solution in benzene), and the mixture was stirred at room temperature. The reaction was accompanied by the formation of a brownish precipitate. The solvent was decanted and the obtained solid washed with dry pentane and dried in vacuum.

#### Method B

Generation *in situ* of 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene ( $\text{Me}_2\text{Im}$ ) was done accordingly to the reported method.<sup>18</sup> 1,3-Dimethylimidazolium iodide (2.10 mmol) and KH (13.0 mmol) were placed in a Schlenk tube and the suspension was stirred in THF (3 mL). Slow gas evolution was observed. After 4 h, effervescence had stopped, and  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) was added to ensure nearly complete precipitation of the generated potassium iodide. The THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  solution of the 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene was filtered and added dropwise to a 50 mL flask containing the carbene complex (1.00 mmol) dissolved in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL). The precipitate obtained was washed with dry pentane. Compounds **6** are perfectly stable in the solid state at room temperature and in solution in  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF and hexanes, but slowly decompose when left to stand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or  $\text{CHCl}_3$  solution. Samples in  $\text{CDCl}_3$  solution are stable for their NMR analysis.

**Synthesis of 6a:**

*Following method A:* From **1a** (50 mg, 0.14 mmol) in 5 mL pentane and 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene (1M solution in benzene) (0.32 mL, 0.32 mmol). Compound **6a** was obtained as brownish powder (62 mg, quantitative yield).

*Following method B:* From **1a** (100 mg; 0.29 mmol), potassium hydride (151 mg, 3.77 mmol) and 1,3 dimethylimidazolium iodide (134 mg, 0.60 mmol) in 0.85 mL THF. Compound **6a** (127 mg, quantitative yield), was obtained after 15 minutes at room temperature.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.26-7.24 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.20-7.17 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.09-7.07 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.91 (s, 2H,  $\text{NCH}=\text{CHN}$ ), 4.01 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.74 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.39 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  226.4 (CO), 220.7 (CO), 176.0 (CCr), 147.3 (C2), 146.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 143.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 128.0 (CH), 124.7 (CH), 124.4 (CH), 121.5 (CH), 106.5 (C3), 63.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3424, 2973, 2038, 1963, 1903, 1859, 1576, 1515, 1483, 1446, 1237, 661. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{CrN}_2\text{O}_6$  446.3735; found 306.2094 [ $\text{M}-5(\text{CO})$ ].

**Synthesis of 6b:** method A: From 60 mg (0.16 mmol) of **1f** in 5 mL pentane and 1,3-dimethylimidazol-2-ylidene (1M solution in benzene) (0.25 mL, 0.25 mmol). Compound **6b** was obtained as dark orange powder (60 mg, 81%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.13 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.07 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.90 (s, 2H,  $\text{NCH}=\text{CHN}$ ), 4.05-3.95 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.72 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  226.4 (CO), 220.9 (CO), 176.1 (CCr), 146.5 (C2), 143.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 143.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 128.7 (CH), 125.2 (CH), 121.5 (CH), 106.4 (C3), 63.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 21.0 ( $\text{ArCH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3424, 3124, 2927, 2037, 1948, 1906, 1854, 1664, 1579, 1453, 1077, 1037, 665. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_6\text{Cr}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  461.0799; found 461.0799.

**Synthesis of 6c: method B.** From 106 mg (0.47 mmol) of 1,3-di(methyl)imidazolium iodide, 115 mg (2.86 mmol) of potassium hydride and 80 mg (0.22 mmol) of **1d** in 1 mL of dry diethyl ether. Compound **6c** was obtained as pale yellow powder (96 mg, 96%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.23-7.22 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.17-7.16 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.92 (s, 2H,  $\text{NCH}=\text{CHN}$ ), 4.03-3.90 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.69 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.40-1.35 (m, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  226.0 (CO), 221.0 (CO), 178.7 (CCr), 146.6 (C2), 144.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 135.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 127.8 (CH), 124.5 (CH), 121.5 (CH), 120.9 (CH), 106.2 (C3), 63.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.1 ( $\text{NCH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3446, 2974, 2926, 2038, 1964, 1907, 1844, 1576, 1114, 1074, 667. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{CrN}_2\text{O}_6\text{S}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  453.0207; found 453.0196.

**Synthesis of 6d: method B:** From 95 mg (0.42 mmol) of 1,3-di(methyl)imidazolium iodide, 104 mg (2.69 mmol) of potassium hydride and 100 mg (0.20 mmol) **1j** in 1 mL of dry diethyl ether. Compound **6d** was obtained as brown powder (117 mg, quantitative yield).  $^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.23 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.09 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.91 (s, 2H,  $\text{NCH}=\text{CHN}$ ), 4.04–3.95 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 3.70 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 1.37 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  205.7 (CO), 201.7 (CO), 182.4 (CW), 145.7 (C2), 143.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 128.7 (CH), 127.1 (CH), 121.4 (CH), 105.7 (C3), 63.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.3 ( $\text{NCH}_3$ ), 21.2 ( $\text{ArCH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3424, 2925, 2050, 1961, 1900, 1855, 1644, 1577, 1508, 1450, 1075, 821, 584. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_6\text{W}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  593.0907; found 593.0900.

### Synthesis of Bis-Allenyl Complexes 9 and 10:

These were prepared following the general methodology described for compounds **2** but using THF as solvent. The solid obtained after the removal of the solvent under vacuum was washed several times with pentane.

**Synthesis of 9a:** From a solution of alkynyl carbene **8a** (50 mg, 0.08 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene (54 mg, 0.18 mmol) in 5 mL THF. Compound **9a** (83 mg, 96%) was obtained after 15 min at room temperature.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.13–6.63 (m, 13.18H), 6.61–6.20 (m, 1.46H), 6.12–6.11 (m, 0.96H), 6.02–5.80 (m, 0.4H), (NCH=CHN,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 2.69–2.59 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.33 (s, 7.08H), 2.27 (s, 5.86H), 2.21 (s, 4.83H), 2.17 (s, 1.71H), 2.10 (s, 10.40H), 1.91 (s, 6.12H), ( $\text{CH}_3$ ), 1.64–1.59 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 1.87H), 0.74 (t,  $J = 6.9$  Hz, 3.60H), 0.59 (t,  $J = 7.0$  Hz, 0.32H), ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 176 MHz)  $\delta$  226.2 (CO), 226.0 (CO), 220.4 (CO), 219.8 (CO), 196.7 (CCr), 160.9 (C2), 150.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 140.9 (CH), 136.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 132.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 130.0 (CH), 128.8 (CH), 126.4 (CH), 122.4 (CH), 83.2 (C2), 67.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 17.7 ( $\text{CH}_3$ ), 15.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3442, 2974, 2924, 2041, 1959, 1906, 1867, 1485, 1449, 665. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{68}\text{H}_{63}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  1231.3296; found 1231.3252.

**Synthesis of 9b:** From a solution of alkynyl carbene **8b** (50 mg, 0.07 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene (44 mg, 0.15 mmol) in 4 mL THF. Compound **9b** (94 mg, quantitative yield) was obtained after 30 min at room temperature.  $^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.15–6.82 (m, 20H, NCH=CHN,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 2.65–2.56 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 36H,  $\text{CH}_3$ ), 2.02–1.93 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.78 (t,  $J = 6.3$  Hz, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  226.1 (CO), 220.5 (CO), 200.2 (CCr), 199.9 (C-Cr), 160.0 (C2), 150.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 140.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 135.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.7 (CH), 129.1 (CH), 127.1 (CH), 125.7 (CH), 122.4 (CH), 84.2 (C3), 68.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 18.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3443, 2973, 2922, 2041, 1958, 1906, 1867, 1488, 1451, 664. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{74}\text{H}_{67}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  1307.3625; found 1307.3660.

**Synthesis of 9c:** From a solution of alkynyl carbene **8c** (50 mg, 0.07 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene (51 mg, 0.17 mmol) in 5 mL THF. Compound **9c** (93 mg, quantitative yield) was obtained after 20 min at room temperature.  $^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.10 (s, 2H, NCH=CHN), 7.09 (s, 2H, NCH=CHN), 7.00–6.95 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.93–6.88 (m, 8H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.45–6.40 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 2.63–2.56 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.28 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.25–2.20 (m, 24H,  $\text{CH}_3$ ), 2.04–1.98 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.81–0.75 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 176 MHz)  $\delta$

226.1 (CO), 220.5 (CO), 220.4 (CO), 201.2 (CCr), 159.9 (C<sub>arom</sub>), 155.4 (C<sub>arom</sub>), 155.2 (C<sub>arom</sub>), 150.0 (C<sub>arom</sub>), 140.7 (C<sub>arom</sub>), 140.6 (C<sub>arom</sub>), 135.3 (C<sub>arom</sub>), 135.1 (C<sub>arom</sub>), 134.5 (C<sub>arom</sub>), 134.5 (C<sub>arom</sub>), 132.4 (C<sub>arom</sub>), 132.1 (C<sub>arom</sub>), 132.0 (C<sub>arom</sub>), 131.9 (C<sub>arom</sub>), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 129.7 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 129.1 (CH), 128.4 (CH), 128.1 (CH), 122.4 (CH), 122.3 (CH), 117.7 (CH), 117.5 (CH), 84.0 (C3), 67.6 (CH<sub>2</sub>), 67.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>), 15.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). IR (ATR):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3444, 2973, 2924, 2041, 1959, 1907, 1868, 1495, 1451, 1233, 665. ESI-HRMS *m/z*: calcd for C<sub>74</sub>H<sub>67</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1323.3574; found 1323.3515.

**Synthesis of 10a:** From a solution of alkynyl carbene **8a** (50 mg, 0.08 mmol) and and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-ylidene (49 mg, 0.16 mmol) in 5 mL THF. Compound **10a** (70 mg, 89% yield) was obtained after 5 min at room temperature. <sup>1</sup>H NMR (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.03–6.66 (m, 9H), 6.49–6.43 (m, 0.7H), 6.39–6.33 (m, 0.5H), 6.01–5.93 (m, 0.9H), 5.82–5.71 (m, 0.8H), (CH<sub>arom</sub>), 4.79–4.73 (m, 0.5H), 4.41–4.32 (m, 1H), 4.30–4.18 (m, 2.5H), 4.03–3.95 (m, 0.5), 3.88–3.70 (m, 3.5H), (NCH<sub>2</sub>), 3.23–3.14 (m, 1H), 2.83–2.74 (m, 1H), (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.61–2.00 (m, 36H, CH<sub>3</sub>), 1.67–1.53 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42–1.38 (m, 0.5H), 1.35–1.22 (m, 1.5H), 0.96–0.81 (m, 4H), (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  226.0 (CO), 220.0 (CO), 219.9 (CO), 216.3 (CO), 193.4 (CCr), 184.2 (CCr), 170.0 (C2), 164.1 (C2), 156.3 (C<sub>arom</sub>), 139.7 (C<sub>arom</sub>), 139.3 (C<sub>arom</sub>), 137.5 (C<sub>arom</sub>), 137.1 (C<sub>arom</sub>), 136.4 (C<sub>arom</sub>), 136.2 (C<sub>arom</sub>), 134.4 (C<sub>arom</sub>), 134.3 (C<sub>arom</sub>), 133.8 (C<sub>arom</sub>), 133.4 (C<sub>arom</sub>), 131.9 (C<sub>arom</sub>), 131.3 (CH), 130.1 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 125.9 (CH), 83.8 (C3), 69.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 68.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 50.0 (NCH<sub>2</sub>), 47.1 (NCH<sub>2</sub>), 46.5 (NCH<sub>2</sub>), 44.2 (NCH<sub>2</sub>), 20.1 (CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>), 18.2 (CH<sub>3</sub>), 17.9 (CH<sub>3</sub>), 17.7 (CH<sub>3</sub>), 15.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). IR (ATR):  $\nu$  cm<sup>-1</sup> 3775, 3699, 3660, 3634, 3576, 3454, 2923, 2042, 1909, 1860, 1829, 1604, 1520, 1493, 1444, 1382, 1356, 1284, 1213, 1067, 1036, 852, 666. ESI-HRMS *m/z*: calcd for C<sub>58</sub>H<sub>66</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> [M-2(CrCO<sub>5</sub>)]<sup>+</sup> 850.5185; found 851.5195.

**Synthesis of 10b:** From a solution of alkynyl carbene **8b** (50 mg, 0.072 mmol) and and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-ylidene (44 mg, 0.14 mmol) in 5 mL THF.

Compound **10b** (88 mg, 94% yield) was obtained after 5 min at room temperature.  $^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.04–6.93 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.85–6.82 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.76–6.72 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 4.32–4.28 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.97–3.90 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.62–2.54 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.46 (s, 10H,  $\text{CH}_3$ ), 2.36 (s, 10H,  $\text{CH}_3$ ), 2.18–2.20 (m, 16H,  $\text{CH}_3$ ), 2.00–1.94 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 0.78–0.76 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  226.0 (CO), 220.0 (CO), 197.6 (CCr), 170.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 164.1( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 156.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 139.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 138.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 136.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.8 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.7 (CH), 129.5 (CH), 128.0 (CH), 125.6 (CH), 125.5 (CH), 84.9 (C3), 69.0 ( $\text{CH}_2$ ), 68.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 50.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ), 18.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_3$ ), 15.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 15.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$  3448, 2924, 2043, 1962, 1910, 1869, 1609, 1517, 1494, 1459, 1358, 1282, 1211, 1066, 1031, 666. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{74}\text{H}_{71}\text{Cr}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  1312.3901; found 1312.3854.

**Synthesis of compound 12:** The salt **11**<sup>27</sup> (125 mg, 0.22 mmol) and KH (229 mg, 5.72 mmol) were placed in a schlenk tube and the suspension was stirred in THF (1 mL). Slow gas evolution was observed. After 4 h, effervescence had stopped, and  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL) was added. The THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  solution of the generated bis-NHC carbene was filtered and added dropwise via cannula to a 50 mL flask containing the carbene complex **1a** (76.2 mg, 0.22 mmol) dissolved in  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL). The precipitate obtained was washed with dry pentane, to yield 118 mg (96%) of **12** as brown solid.  $^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.23–7.19 (m, 4H), 7.13–7.06 (m, 6H), 7.02–6.95 (m, 2H), 6.89–6.81 (m, 4H), 6.76–6.72 (m, 2H), ( $\text{CH}_{\text{arom}}$  and  $\text{NCH}=\text{CHN}$ ), 3.75–3.60 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 2.52–2.43 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.36–2.33 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.23 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.19–2.16 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.08–2.02 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.99–1.95 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.06–0.96 (m, 6H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  225.6 (CO), 224.7 (CO), 220.5 (CO), 211.4 (CCr), 202.4 (CCr), 184.2 (CCr), 175.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 175.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 146.5( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 146.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 145.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 141.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 141.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 139.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 138.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 137.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 135.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 132.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 129.3 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 127.7 (CH), 126.8 (CH), 126.5 (CH), 125.1 (CH), 124.6 (CH), 121.8 (CH), 121.4 (CH), 107.0 (C3), 106.8 (C3), 64.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 46.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 45.50 ( $\text{NCH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 21.1 ( $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 17.4 ( $\text{CH}_3$ ), 14.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):

$\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3419, 2924, 2038, 1907, 1874, 1667. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for C<sub>59</sub>H<sub>53</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1113.2468; found 1113.2495.

### General Procedure for the Synthesis of Compounds 13:

The corresponding metal allenyl (1 mmol) was dissolved in anhydrous 1,2-dichloroethane (67 mL) in a Schlenk flask and next, trityl hexafluorophosphate (1.2 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 4-5 min. The solvent was removed under reduced pressure and the solid formed was washed with dry diethyl ether.

**Synthesis of 13a:** Following the general procedure, from **2a** (60 mg, 0.09 mmol) and trityl hexafluorophosphate (43 mg, 0.11 mmol) in 6 mL of 1,2-dichloroethane. **13a** (70 mg, quantitative yield) was obtained as a *Z/E* isomeric mixture (1:2). <sup>1</sup>H NMR (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  7.76 (d,  $J$  = 2.8 Hz), 7.68 (s), 7.57 (s), 7.35–7.31 (m), 7.31–7.26 (m), 7.22–7.20 (m), 7.18–7.14 (m), 7.05 (s), 7.04–7.00 (m), 6.96–6.90 (m), 6.89 (s), 6.75 (s), 6.62 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 12H, CH<sub>arom</sub>, CH=C and NCH=CHN), 5.13 (q,  $J$  = 7.0 Hz, 1.33H, *E*-isomer), 4.50 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 0.66H, *Z*-isomer), (2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.36 (s), 2.31–2.22 (m), 2.14–2.10 (m), (18H, CH<sub>3</sub>), 1.54 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H, *E*-isomer), 0.83 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 1H, *Z*-isomer), (3 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 336.4 (CCr), 332.2 (CCr), 224.4 (CO), 222.6 (CO), 215.1 (CO), 214.9 (CO), 147.0 (CH=C), 146.8 (C<sub>arom</sub>), 146.3 (CH=C), 142.3 (C<sub>arom</sub>), 142.0 (CH), 141.7 (C<sub>aromn</sub>), 141.7 (C<sub>arom</sub>), 141.1 (C<sub>arom</sub>), 137.2 (C<sub>arom</sub>), 136.6 (CH), 134.0 (C<sub>arom</sub>), 133.6 (C<sub>arom</sub>), 133.3 (C<sub>arom</sub>), 133.1 (C<sub>arom</sub>), 132.8 (C<sub>arom</sub>), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 130.6 (C<sub>arom</sub>), 130.5 (CH), 130.3 (C<sub>arom</sub>), 130.2 (C<sub>arom</sub>), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 129.3 (CH), 129.0 (C<sub>arom</sub>), 128.7 (CH), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 127.9 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.9 (CH), 126.7 (CH), 125.1 (CH), 116.0 (CH=C), 113.4 (CH=C), 82.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 79.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 20.8 (CH<sub>3</sub>), 19.8 (CH<sub>3</sub>), 17.9 (CH<sub>3</sub>), 17.8 (CH<sub>3</sub>), 17.2 (CH<sub>3</sub>), 15.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). IR (ATR):  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3452, 3183, 2925, 2061, 1949, 1609. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 655.1895; found 655.1925.

**Synthesis of 13b:** Following the general procedure from **2c** (60 mg, 0.082 mmol) and trityl hexafluorophosphate (48 mg, 0.12 mmol) in 6 mL of 1,2-dichloroethane. **13b** (60 mg, quantitative yield) was obtained as a *Z/E* mixture of isomers (1:2).  $^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.75 (s, 2H), 7.70 (s), 7.68 (s), 7.30–7.28 (m), 7.17 (dd,  $J_1 = 8.3$ ,  $J_2 = 2.2$  Hz), 7.00 (s), 6.96 (s), 6.92 (s), 6.83–6.76 (m), 6.49 (d,  $J = 8.3$  Hz), (12 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}=\text{C}$  and  $\text{NCH}=\text{CHN}$ ), 5.12 (q,  $J = 7.0$  Hz, 1.33H), 4.55 (d,  $J = 7.1$  Hz, 0.66H), (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.36–2.33 (m), 2.30 (s), 2.26 (s), 2.24 (s), 2.11 (s), 1.96–1.93 (m), (18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 0.91 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H), (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  335.5 (CCr), 331.8 (CCr), 224.3 (CO), 222.4 (CO), 215.1 (CO), 214.8 (CO), 146.8 (CH=C), 146.2 (CH=C), 142.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 141.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 141.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 141.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 136.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.40 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.9 (CH), 131.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 131.4 (CH), 130.9 (CH), 130.7 (CH), 130.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 130.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 130.2 (CH), 130.0 (CH), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 128.2 (CH), 127.9 (CH), 127.7 (CH), 127.0 (CH), 126.8 (CH), 126.3 (CH), 125.2 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 123.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 114.4 (CH=C), 112.0 (CH=C), 79.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 77.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.0 ( $\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{CH}_3$ ), 19.8 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 15.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ). IR (ATR):  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3446, 2925, 2855, 2061, 1954. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{BrCrN}_2\text{O}_6$  735.0989; found 735.1002.

**Synthesis of 13c:** Following the general procedure from **2e** (50 mg, 0.08 mmol) and trityl hexafluorophosphate (35 mg, 0.09 mmol) in 6 mL of 1,2-dichloroethane. **13c** (50 mg, quantitative yield) was obtained as *Z/E* mixture of isomers (1:1).  $^1\text{H}$  NMR (700 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.81 (s), 7.73 (s), 7.59 (d,  $J = 1.6$  Hz), 7.56 (s), 7.33–7.29 (m), 7.19–7.13 (m), 7.08 (s), 7.06–7.03 (m), 6.98–6.96 (m), 6.91 (s), 6.84 (s), 6.77 (s), 6.68–6.64 (m), (11 H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ,  $\text{CH}=\text{C}$  and  $\text{NCH}=\text{CHN}$ ), 4.84 (q,  $J = 7.1$  Hz, 1H), 4.28 (q,  $J = 7.1$  Hz, 1H), (2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.38 (s), 2.30 (s), 2.28–2.25 (m), 2.16–2.12 (m), 2.09 (s), (18H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1.5H), 0.80 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1.5H), (3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (176 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  307.81 (CW), 304.0 (CW), 202.9 (CO), 202.1 (CO), 196.1 (CO), 195.7 (CO), 152.3 (CH=C), 151.4 (CH=C), 141.7 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 141.1 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 134.0 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 133.0 (C), 131.0 (CH), 130.7 (CH), 130.6 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 130.5 (CH), 130.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 130.3 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 128.1 (CH), 127.8, 127.7 (CH), 127.5 (CH), 127.0 (CH), 126.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 125.1 (CH), 117.9

(CH=C), 116.3 (CH=C), 81.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 79.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.2 (CH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>), 19.9 (CH<sub>3</sub>), 19.8 (CH<sub>3</sub>), 17.9 (CH<sub>3</sub>), 17.2 (CH<sub>3</sub>), 15.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 13.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). IR (ATR):  $\nu$  cm<sup>-1</sup>: 3445, 2924, 2071, 1946, 1929, 1635. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for C<sub>37</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>W 787.2005; found 787.1997.

**Crystallographic Data for Z-13a·CHCl<sub>3</sub>:** C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>Cl<sub>3</sub>CrF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>,  $M = 920.01$ , triclinic,  $a = 11.9124(3)$ ,  $b = 16.7703(4)$ ,  $c = 22.7908(10)$  Å,  $\alpha = 76.840(3)$ ,  $\beta = 80.306(3)$ ,  $\gamma = 71.624(2)^\circ$ ,  $V = 4184.3(2)$  Å<sup>3</sup>, space group Pī,  $Z = 4$ ,  $T = 120(2)$ K,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $D_{\text{calcd}} = 1.460$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.576$  cm<sup>-1</sup> 6162 reflections measured, 24185 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0788$ ), crystal structure was solved by direct methods and all non hydrogen atoms refined anisotropically on  $F^2$  using the programs SHELXT and SHELXL-2014,<sup>28</sup> one of the solvent molecules is disordered over two positions, both solvent molecules and anions have been refined with appropriate similarity restraints (SAME) and with U value components restrained to be equal (RIGU, SIMU, ISOR), methyl groups hydrogen atoms were included using a *rigid* model and other hydrogen atoms as *riding*,  $R(F_o, I > 2\sigma(I)) = 0.0979$ ,  $R_w(F_o^2, \text{all data}) = 0.2562$ .

Details for the synthesis of Compounds **1d**, **1e** and **1i**, computational details, UV-vis of compounds **9** and **10**, a CIF file containing X-ray crystallographic data for **Z-13a·CHCl<sub>3</sub>** and proton and carbon NMR spectra for all synthesized compounds are included as annex.

---

<sup>28</sup> Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.* **2008**, A64, 112.

## I.2 An Entry to Mixed NHC-Fischer Carbene Complexes and Zwitterionic Group 6 Metal Alkenyls

*Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13521–13531

The addition of NHCs to  $\alpha,\beta$ -unsaturated Cr(0) and W(0) (Fischer) carbene complexes is strongly dependent on the electrophilicity of the carbene carbon. Electrophilic alkoxy-carbene complexes quantitatively react with NHCs yielding stable zwitterionic (*racemic*) Cr(0) and W(0)-alkenyls with total regio- and *E*-stereoselectivity. Less electrophilic aminocarbenes react with NHCs to promote the displacement of a CO ligand and yield “mixed” NHC/Fischer biscarbenes in a process that is unprecedented in group 6 metal-carbene chemistry. In fact, the compounds prepared, are some of the scarce examples of Fischer bisylidenes reported in the literature. The electrochemistry of the zwitterionic Cr(0) and W(0)-alkenyl complexes made, show that these compounds have a strong reductor character, which is demonstrated in their reactions towards  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ . The oxidation processes lead to a new type of cationic Fischer mono- and biscarbene complexes, having a charged NHC fragment in their structures, in a new example of the use of electron-transfer reactions as a method to prepare novel group 6 (Fischer) carbene complexes.

### Introduction

The incorporation of a NHC as nucleophile in the structure of a Fischer carbene<sup>1</sup> by formation of a C-C bond is difficult due to the high affinity of *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) to transition metals<sup>2,3</sup> and to their ability to promote displacement of the carbene ligand.<sup>4</sup> In fact, since the early work by Lappert,<sup>5</sup> it has been assumed that the combination of a (group 6) Fischer carbene complex and an Arduengo carbene only leads to the exchange of the carbene ligand, to form NHC-M(CO)<sub>5</sub> complexes as the reaction products.<sup>3b,5</sup> These types of NHC-derived metal carbenes have been employed as starting materials in the preparation of mixed Fischer-Arduengo biscarbene complexes **1** through the standard organolithium addition to a CO ligand followed by alkylation (Scheme 1).<sup>5</sup> Compounds **1** are some of the very scarce examples of “mixed” Arduengo-Fischer carbenes reported in the literature.<sup>5,6</sup>

---

<sup>1</sup> E. O. Fischer, *On the way to Carbene and Carbyne complexes*, *Adv. Organomet. Chem.*, (Eds.: F. G. A. Stone, R. West), Academic Press, London, **1976**, vol 14, pp 1-29.

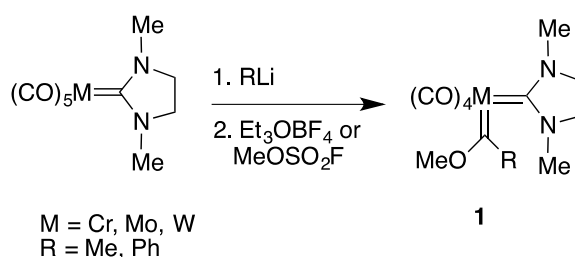
<sup>2</sup> See for example: a) D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833; b) M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5467; c) I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 642; d) E. Colacino, J. Martinez, F. Lamaty, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 726; e) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612; f) S. Gaillard, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 778; g) C. Gibard, H. Ibrahim, A. Gautier, F. Cisnetti, *Organometallics* **2013**, *32*, 4279.

<sup>3</sup> a) M.-T. Lee, C.-H. Hu, *Organometallics* **2004**, *23*, 976; b) S. Kim, S. Y. Choi, Y. T. Lee, K. H. Park, H. Sitzmann, Y. K. Chung, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 5390.

<sup>4</sup> a) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42; b) K. Öfele, M. Herberhold, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 775; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1970**, *9*, 739; c) C. G. Kreiter, K. Öfele, G. W. Wieser, *Chemische Berichte-Recueil* **1976**, *109*, 1749; d) W. A. Herrmann, J. Fischer, K. Öfele, G. R. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 259.

<sup>5</sup> For the preparation of group 6 mixed at the metal Fischer-NHC carbenes see: a) P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2160; b) M. F. Lappert, P. L. Pye, G. M. McLaughlin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1272; c) M. F. Lappert, P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1283.

<sup>6</sup> a) J. Barluenga, F. Aznar, B. Weyershausen, S. García-Granda, E. Martín, *Chem. Commun.* **1996**, 2455; b) J. Barluenga, R. Vicente, L. A. López, M. Tomás, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5642.



Scheme 1

In pursuing our work devoted to study both the mechanism of the addition of nucleophiles to  $\alpha,\beta$ -unsaturated group 6 Fischer carbene complexes<sup>7</sup> and the application of these processes to built organometallic macrocycles,<sup>8</sup> we have recently shown that it is possible to combine the nucleophilicity of a NHC with an electrophilic (conjugated) group 6 Fischer carbene to make C-C bonds.<sup>9</sup> In this regard we have reported the synthesis of a series of stable chromium(0) and tungsten(0) zwitterionic  $\eta^1$ -allenyl complexes **2**, by conjugated addition of *N*-heterocyclic carbenes (NHCs) to alkynyl Fischer carbene complexes, and studied their reactivity in the ground and excited state (Scheme 2).<sup>9</sup> Neither the nucleophilic attack to the carbene carbon (as in the case of hydrides),<sup>7a-d</sup> nor carbene ligand substitution,<sup>3</sup> was observed. In fact, in the reactions in

<sup>7</sup> a) M. J. Mancheño, M. A. Sierra, M. Gómez-Gallego, P. Ramírez-López, *Organometallics* **1999**, *18*, 3252; b) M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, P. Ramírez-López, C. Piñar, M. A. Sierra, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4893; c) M. J. Mancheño, P. Ramírez-López, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Organometallics* **2002**, *21*, 989; d) P. Ramírez-López, M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, M. Bilurbina, S. Ricart, M. A. Sierra, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 3538; e) P. Ramírez-López, M. A. Sierra, M. Gómez-Gallego, M. J. Mancheño, H. Gornitzka, H. *Organometallics* **2003**, *22*, 5092; f) M. A. Sierra, M. J. Mancheño, J. C. del Amo, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4943; g) M. A. Sierra, M. J. Mancheño, J. C. del Amo, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. R. Torres, *Organometallics* **2003**, *22*, 384; h) M. P. López-Alberca, M. J. Mancheño, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, M. R. Torres, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3595; i) B. Baeza, L. Casarrubios, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, M. Oliván *Organometallics* **2010**, *29*, 1607.

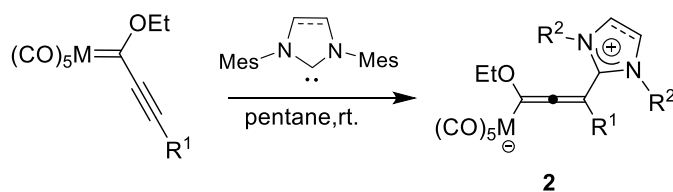
<sup>8</sup> a) I. Fernández, M. A. Sierra, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, S. Ricart, *Organometallics* **2001**, *20*, 4304; b) M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, M. R. Torres, *Chem. Commun.* **2002**, 1842; c) I. Fernández, M. J. Mancheño, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, *Organic Lett.* **2003**, *5*, 1237; d) M. P. López-Alberca, M. J. Mancheño, I. Fernández, M. Gómez-Gallego, M. A. Sierra, C. Hemmert, H. Gornitzka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 842.

<sup>9</sup> a) A. Santiago, M. Gómez-Gallego, C. Ramírez de Arellano, M. A. Sierra, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 1112; b) E. A. Giner, A. Santiago, M. Gómez-Gallego, C. Ramírez de Arellano, R. C. Poulten, M. K. Whittlesey, M. A. Sierra, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5450.

Scheme 2, Arduengo-type carbenes behave like phosphines<sup>10</sup> but, contrary to these phosphorous derivatives, the zwitterionic adducts **2** are very stable compounds.

The  $\alpha,\beta$ -unsaturated alkenyl Fischer carbene complexes are more versatile in their reactivity with nucleophiles than their alkynyl counterparts and allow the formation of 1,2- or 1,4-addition products with regiochemistry being controlled mainly by the choice of the nucleophile or the steric surroundings of the metal fragment and not just by the temperature.<sup>11</sup> This reactivity is frequently combined with 1,2- and 1,3 metallocotropies, which has been exploited for synthetic purposes.<sup>7a-d,11</sup>

Within this context, the reaction of NHCs as nucleophiles with group 6 alkenyl Fischer carbene complexes may offer different ways of reactivity, ranging from 1,2- or 1,4-C-C bond formation, to the removal of the carbene ligand,<sup>3b</sup> or the direct CO-ligand displacement, a reaction that has not been observed in these complexes and that would result into the formation of rare “mixed” Fischer-Arduengo biscarbenes. The study of these reactions, including the preparation of novel “mixed” biscarbene complexes will be here reported. The reactivity in electron-transfer conditions of the new complexes made will be also outlined.



M= Cr, W; R<sup>1</sup>=Ar, Fc, 2-thienyl

R<sup>2</sup>= 2,4,6-trimethylphenyl, 2,6-diisopropylphenyl, Me

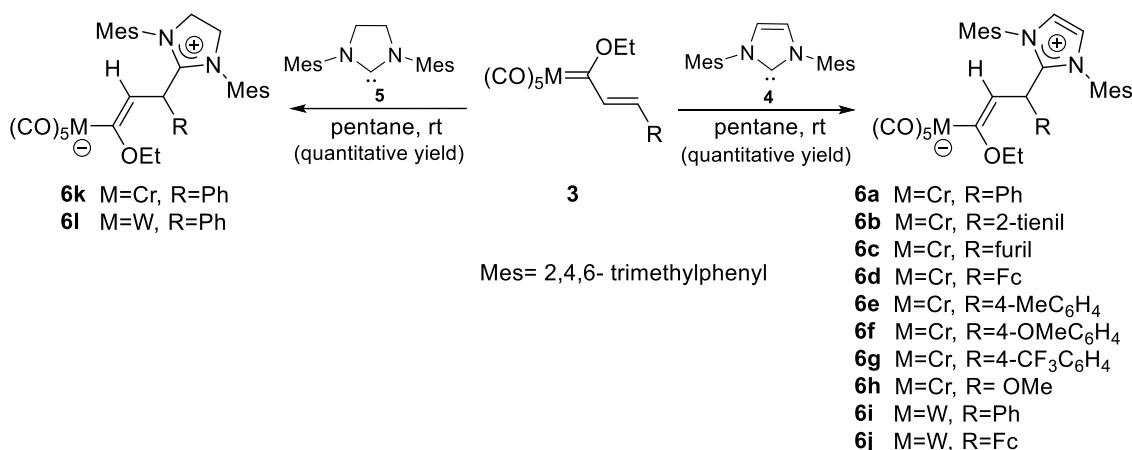
Scheme 2

<sup>10</sup> R. Aumann, B. Jasper, M. Läge, B. Krebs, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2475.

<sup>11</sup> a) R. Aumann, B. Jasper, M. Läge, B. Krebs, *Organometallics* **1994**, *13*, 3502; b) B. Alcaide, L. Casarrubios, G. Domínguez, M. A. Sierra, *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 551; c) J. Barluenga, J. Flórez, F. J. Fañanás, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 5 and references therein.

## Results and Discussion

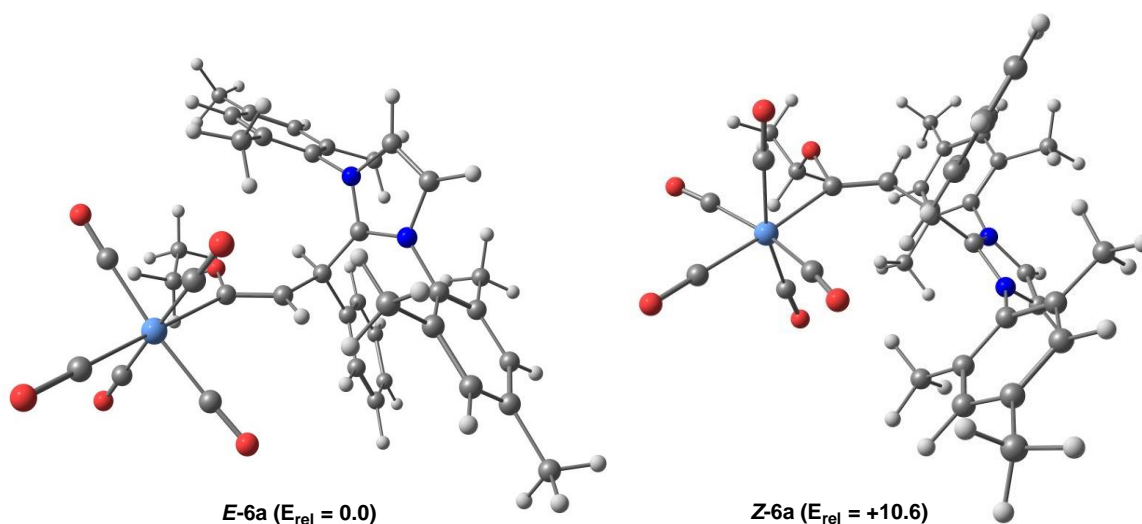
Reaction of pentacarbonyl(1-ethoxy-1-alkenylcarbene)chromium (0) complex **3a** and a slight excess (1:1.3) of 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene (IMes, **4**), in pentane, at room temperature, led to a color change (from red to yellow) and to the formation of a pale yellow precipitate. The structure of the product was established by spectroscopic data as the zwitterionic chromium  $\eta^1$ -alkenyl complex **6a** (Scheme 3). Significant in the  $^1\text{H}$  NMR spectrum are the signals of the vinylic CH at 5.89 ppm (d,  $J = 9.1$  Hz) coupled with the neighboring newly generated  $\text{Csp}^3\text{-H}$  that appears at 4.79 ppm (d,  $J = 9.1$  Hz). In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of complex **6a** the signals of the  $\text{M}(\text{CO})$  ligands (226.5 ( $\text{CO}$ )<sub>trans</sub>, 223.2 ( $\text{CO}$ )<sub>cis</sub>) and the Cr-C at 204.0 ppm, are relevant together with the N-C-N carbon at 151.1 ppm.



**Scheme 3**

The reaction was tested next with differently substituted chromium (0) and tungsten (0) (1-ethoxy-1-alkenyl) Fischer carbene complexes, leading to the corresponding  $\eta^1$ -metal alkenyls **6b-j**, in quantitative yields and as single *E*-diastereoisomers. A computational DFT study (B3LYP/def2-SVP) conducted on (*E*)- and (*Z*)-**6a** revealed the higher stability in the gas phase of the *E*-isomer (10.6 kcal mol<sup>-1</sup>) (Figure 1). The possible

competitive 1,2-addition of the NHC to the starting Fischer carbenes **3** was never observed, even when the reaction was carried out at low temperatures.

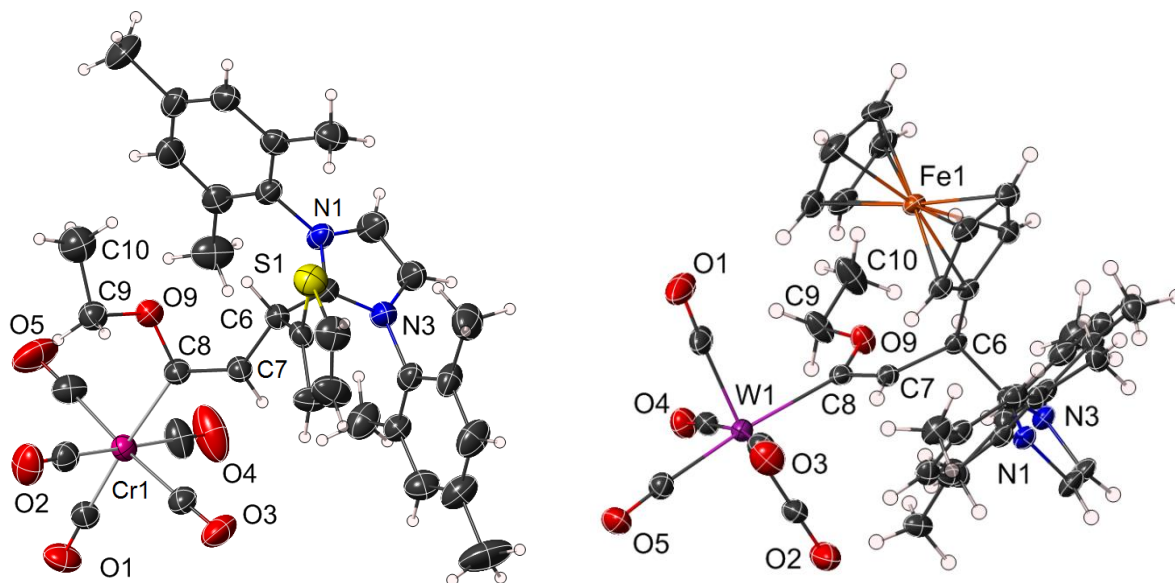


**Figure 1.** Fully optimized geometries and relative energies [ $\text{kcalmol}^{-1}$ ] of (*E*)- **6a** and (*Z*)-**6a** computed at the B3LYP/def2-SVP level of theory.

Further confirmation of the structure and the *E*-stereochemistry of the C=C bond of the reaction products was gained by X-ray diffraction analysis of suitable crystals of **6b** and **6j** obtained by slow diffusion in  $\text{Et}_2\text{O}/n\text{-pentane}$  (Figure 2). In the crystal, the ethoxy groups in both **6b** and **6j** adopt an *anti*-conformation,<sup>12</sup> with C(8)-O(9)-C(9)-C(10) torsion angles of  $176.4(9)^\circ$  and  $167.4(3)^\circ$  respectively. Compound **6j** shows an offset stacking conformation for the ferrocenyl Cp group [C(21)-C(25)] one of the IMes phenyl group [C(11)-C(16)], with a  $18.99(6)^\circ$  dihedral angle between both ring mean planes and a centroid...centroid distance of 4.236 Å. The shortest C...C contacts are within the 3.11-

<sup>12</sup> a) I. Fernández, F. P. Cossío, A. Arrieta, B. Lecea, M. J. Mancheño, M. A. Sierra, *Organometallics* **2004**, *23*, 1065; b) D. M. Andrada, M. E. Zoloff, I. Fernández, M. A. Granados, M. A. Sierra, *Organometallics* **2007**, *26*, 5854; c) D. A. Valyaev, R.; Brousses, N. Lugan, I. Fernández, M. A. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6602; d) N. Lugan, I. Fernández, R. Brousses, D. A. Valyaev, G. Lavigne, N. A. Ustynyuk, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 898.

3.83 Å range [C(11)⋯C(21) 3.334(4), C(11)⋯C(25) 3.234(4), C(12)⋯C(21) 3.462(4), C(12)⋯C(24) 3.697(4), C(12)⋯C(25) 3.108(3), C(13)–C(24) 3.888(4), C(13)⋯C(25) 3.521(4) and C(16)⋯C(25) 3.836(4) Å]. This Cp⋯Ph contact found in the solid state would explain the coalescence of some of the signals of this substituent in the  $^1\text{H}$  NMR spectra at room temperature.



**Figure 2.** Ellipsoid plot of one enantiomer of complex **6b** (left, 30% probability level) and **6j** (right, 50% probability level), showing the labeling scheme.

Similar results were observed when (saturated) 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-ylidene (**5**) was used as nucleophile, leading to complexes **6k-l** in quantitative yields. All compounds **6** prepared were stable, quite robust and could be stored as solids in perfect conditions. In spite of the literature precedents indicating that Fischer carbene complexes behave just like a source of metal carbonyls in reactions with NHCs (formation of NHC-M(CO)<sub>5</sub> bonds by displacement of the carbene ligand),<sup>3a</sup> the results of our studies with conjugated Fischer carbenes, here and elsewhere,<sup>9</sup> show that the nucleophilic addition to the C-β -position is much faster than the ligand displacement, circumventing this undesirable reaction to obtain, at room temperature, new NHC-C bonded products.

Attempts to direct the entry of the NHC to either the metal-center or the carbene carbon were effected by using less electrophilic aminocarbenes **7**.<sup>13</sup> In agreement with the expected lower reactivity of the aminocarbenes, the reaction of **7a** with IMes (**4**) in pentane, at room temperature required 24 h to consume the starting complex, but now affording exclusively chromium NHC bisylidene complex **8a** (54% isolated yield). This product results from the displacement of one of the CO-Cr ligands by the NHC (see below) (Scheme 4).<sup>4,14</sup> The structure of **8a** was established by spectroscopic analysis. Relevant data are the <sup>13</sup>C NMR signal at 277.8 ppm, which confirmed the permanence of the Cr-C Fischer amino carbene ligand, together with the appearance of a new signal at 202.6 ppm, corresponding to the NHC-Cr carbene carbon. The *cis*-nature of the two carbene ligands within the metal was established by the presence of four CO bands in the IR spectrum at 1975, 1922, 1858, and 1834 cm<sup>-1</sup> respectively.<sup>15</sup> Similar results were obtained with aminocarbenes **7b** and **7c** which led to the corresponding bisylidenes **8b** and **8c** in 63% and 65% isolated yields respectively. The reaction of IMes (**4**) with tungsten complex **7d** under the same conditions was however very slow, leading just to an 8% conversion after 24h at room temperature. Carrying out the reaction at 40°C in a sealed tube only led to mixtures of the starting amino carbene and decomposition products. The higher back-bonding donation from the tungsten to the carbonyl ligands

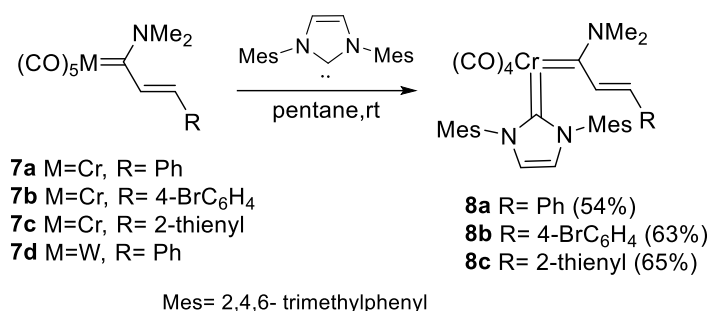
---

<sup>13</sup> a) P. E. Baikie, E. O. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1967**, 1200; b) J. A. Connor, E. O. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1967**, 1024; c) The effect of the electron donating ability of the amino substituent in the reactivity of Fischer carbenes has been reported. See for example K. H. Dötz, P. Tomuschata, *Chem Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187. See also ref 7b.

<sup>14</sup> For direct displacement of a CO ligand in M(CO)<sub>6</sub> (M= Cr, W) complexes see: a) C-Y. Liu, D-Y. Chen, G-H. Lee, S-M. Peng, S-T. Liu, *Organometallics* **1996**, *15*, 1055; b) M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865; c) W. A. Herrmann, K. Öfele, D. V. Preysing, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 235; d) M. Nonnenmacher, D. Kunz, F. Rominger, T. Oeser, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, *690*, 5647; e) L.-A. Schaper, X. Wei, P. J. Altmann, K. Öfele, A. Pöthig, M. Drees, J. Mink, E. Herdtweck, B. Bechlars, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7031; See also: f) F. E. Hahn, V. Langenhahn, N. Meier, T. Lügger, W. P. Fehlhammer, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 704.

<sup>15</sup> C. Elschenbroich, in *Organometallics*, 3<sup>rd</sup> Ed. Wiley-VCH, **2006**, p. 371.

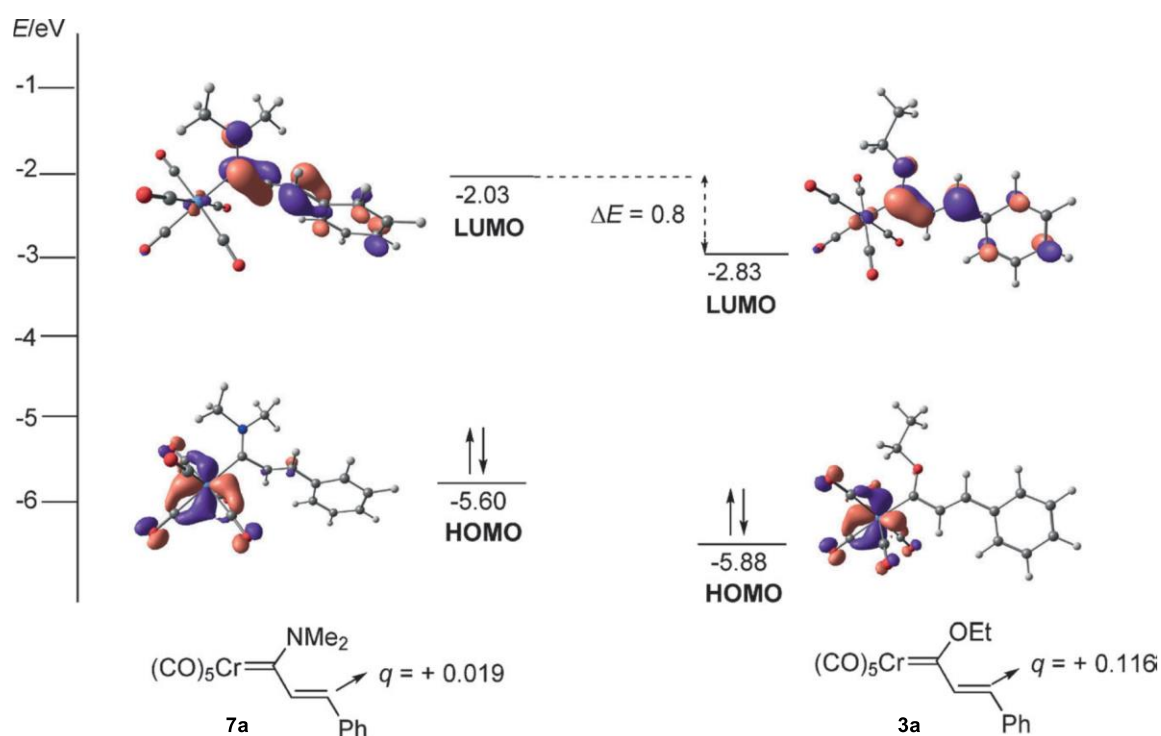
and, in consequence, the stronger W-CO bonds in **7d** compared with their chromium counterparts **7a-c**, could justify the lowering of the reaction rate.



#### Scheme 4

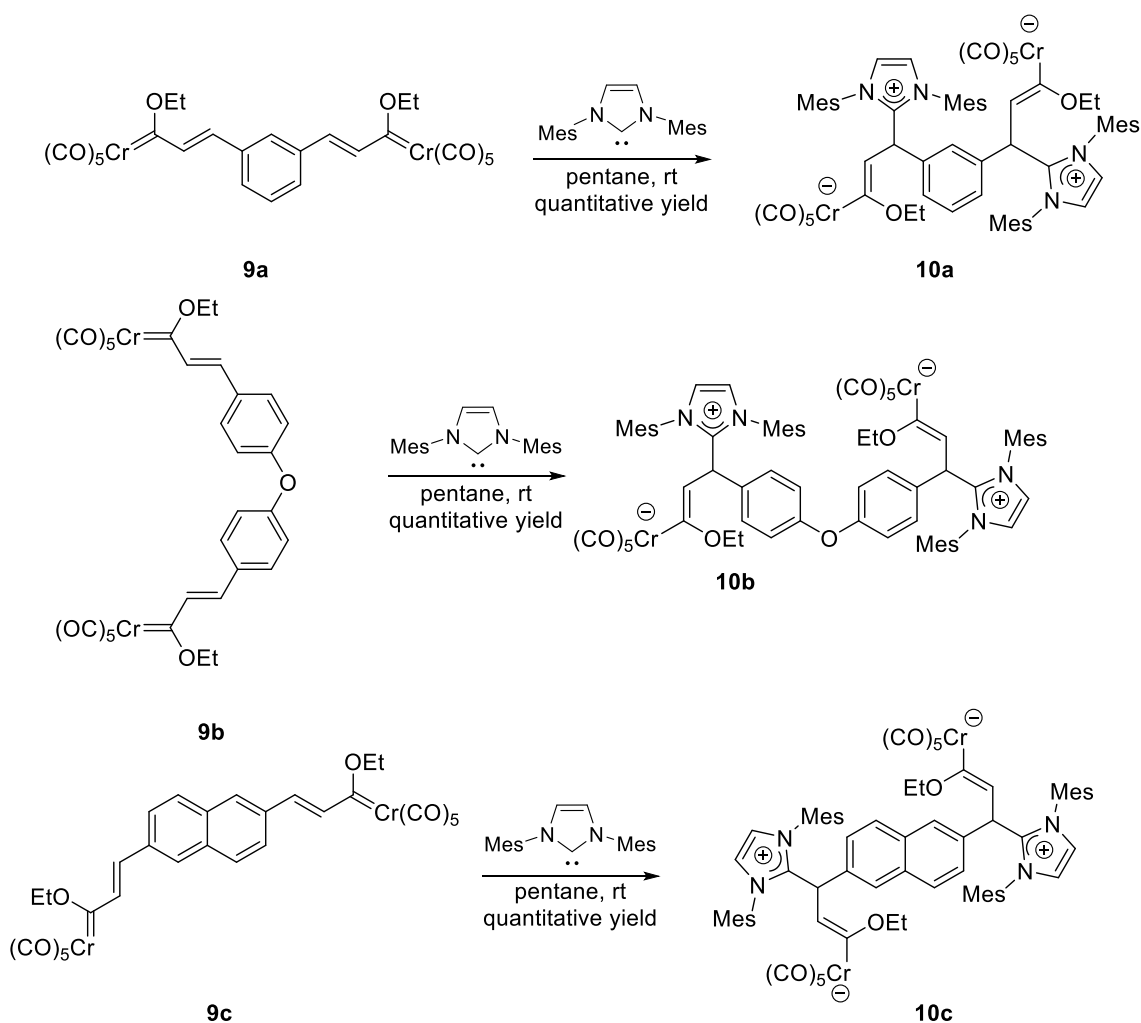
The different reactivity observed for the  $\alpha,\beta$ -unsaturated amino **7** and alkoxy carbenes **3** described in this work is interesting and deserves further comments, as the structure of the starting complex is in fact determining the attack of the nucleophile (NHC) with complete regioselectivity.  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Fischer carbene complexes have three reactive positions, the metal fragment, the carbene carbon and the conjugated  $C\alpha=C\beta$  bond. The effect of the replacement of the alkoxy group in **3** by a dimethylamino group in **7** not only affects the electrophilicity of the neighbouring carbene carbon but, according to our results, also reduces drastically the electrophilicity of the conjugated  $C\alpha=C\beta$  bond. A study of the frontier orbitals (FMO) of both species gives more information about this matter. As seen in Figure 3, (ethoxy)carbene **3a** and amino carbene **7a** have HOMO and LUMO orbitals with a very similar distribution within the molecule, but with noticeable differences in energy, specially in the LUMOs. The lower electrophilicity of amino carbene **7a** is in agreement with the energy of the LUMO orbital, that lies 0.8 eV above the LUMO of the (ethoxy)carbene **3a**. In concordance with the FMO discussion, the NBO-charge analysis shows the almost complete lack of positive charge in the  $C\beta$  position of the less electrophilic amino carbene **7a**.

The reactivity of the nucleophile IMes **5** is then directed to the  $M(CO)_5$  fragment, leading exclusively to the CO displacement reaction. Interestingly, in our case, the process occurs at room temperature. This contrasts to the previous reports in which the displacement of a CO ligand in amino carbenes requires temperatures above  $100^\circ\text{C}$ , much higher than for alkoxy carbenes. The increased back-donation of the metal to the carbonyl ligands caused by the presence of the (good donor) dialkylamino group has been claimed to be behind this fact.<sup>13c</sup> As the formation of compounds **8** at room temperature by direct decarbonylation is very unlikely, the nucleophilic attack of the NHC to a CO group in aminocarbenes **7** and formation of an acylate, followed by carbon monoxide dissociation and NHC de-insertion (1,2-migration) could be a more reasonable alternative.



**Figure 3.** Frontier orbital energies [eV] and computed  $C\beta$  NBO charges of aminocarbene **7a** (left) and (ethoxy)carbene **3a** (right). All values were computed at B3LYP/def2-SVP level of theory.

Group 6 metal complexes having simultaneously a Fischer carbene and an Arduengo carbene (NHC) as ligands (“mixed” biscarbene complexes) have been pursued but with limited success. As stated above,<sup>3,4</sup> it was established that the reaction of a preformed group 6 Fischer carbene complex with a NHC occurs with displacement of the carbene ligand and, in consequence, the scarce examples known of these type of bisylidenes have been prepared by indirect methods (metal acylation or transmetallation).<sup>5,6</sup> To our knowledge, compounds **8a-c** are the first examples of the formation of a “mixed” Fischer bisylidene by displacement of a CO ligand by a NHC in a preformed group 6 Fischer carbene complex, reported in the literature.

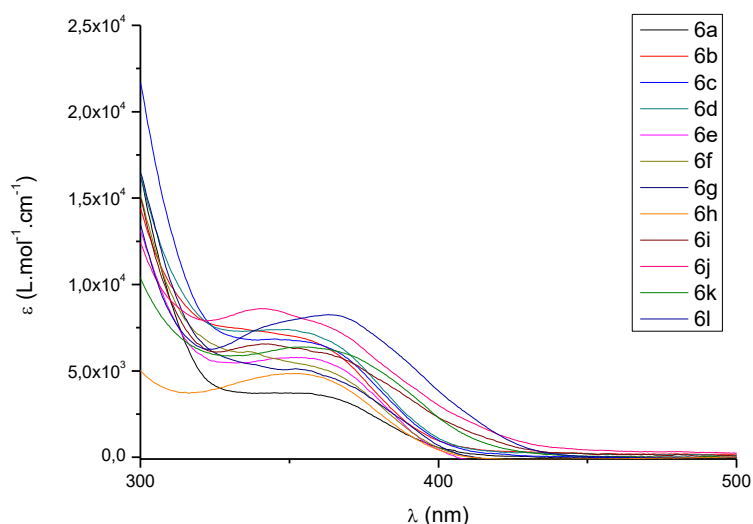


Scheme 5

The synthesis of bimetallic zwitterionic tetracarbene complexes was achieved by reaction of IMes **4** with chromium (0) (1-ethoxy)biscarbenes **9** having different aromatic tethers (either rigid or flexible) between both carbene moieties (Scheme 5). In all cases, products **10** resulting from the conjugated double addition of the NHCs to each double bond of **9** were obtained in quantitative yields. These reactions produce two new stereogenic ( $C_{sp^3}$ ) centers, therefore bis-metal alkenyls **10** were obtained as inseparable (*RR/SS*)-(*RS/SR*) diastereomeric mixtures. As with simple metal alkenyls **6**, the nucleophilic addition of the NHCs to bimetallic complexes **9** takes place with complete *E*-diastereoselectivity. This *E*-selectivity was assigned on the basis on the nearly identical  $^1H$  NMR chemical shifts of the vinylic protons in mono- (**6**) and bis-alkenyl metals (**10**).

### Electronic Structure of the metal alkenyl complexes **6**

Information about the electronic structure of all new chromium and tungsten alkenyl complexes prepared was obtained by a UV-vis study (concentrations of  $1 \times 10^{-5} M$  in tetrahydrofuran). Data are collected in Table 1 and shown in Figure 4.



**Figure 4.** Room temperature UV/Vis spectra of compounds **6** (THF, concentration  $1 \times 10^{-5} molL^{-1}$ ).

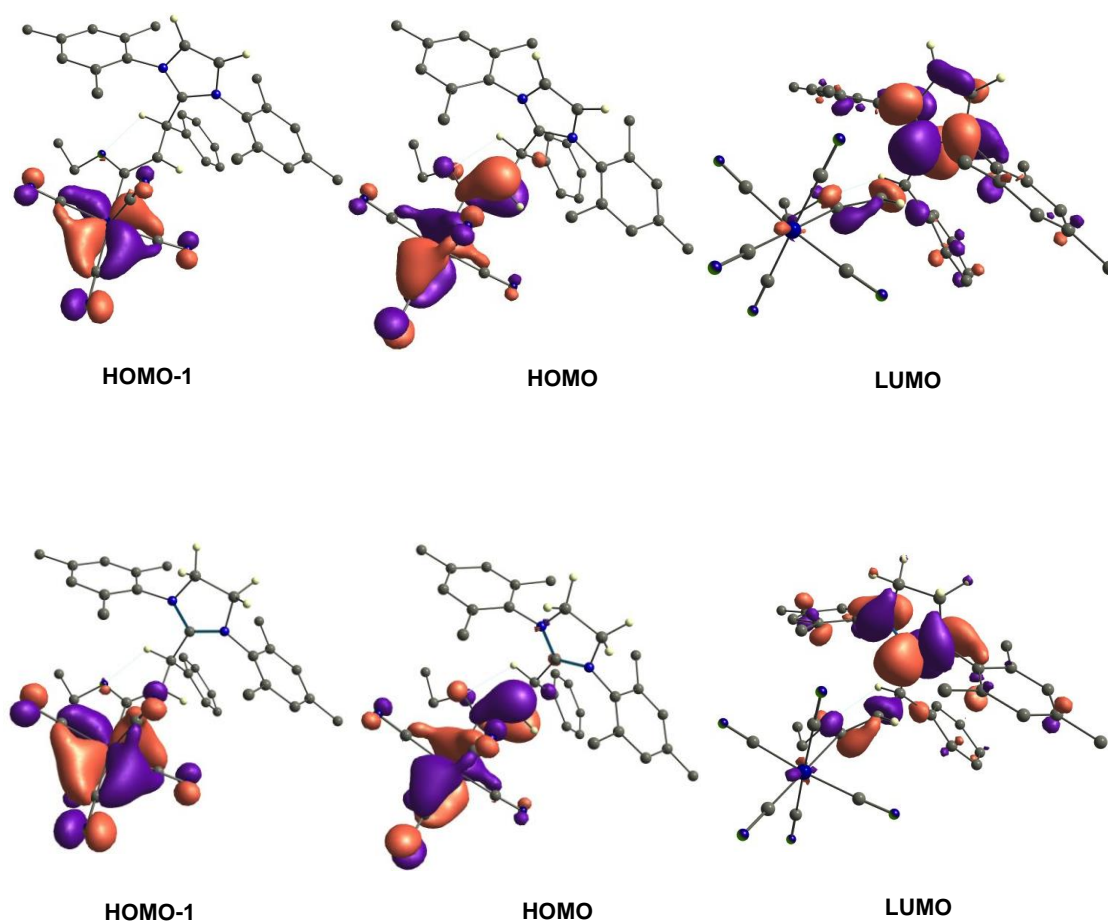
**Table 1.** UV/Vis data of metal alkenyls **6** and **10**.<sup>[a]</sup>

<i>Compound</i>	$\lambda(\text{nm})$	$\epsilon \times 10^{-3} (\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1})$
<b>6a</b>	350 (384, 0.002) <sup>b,c</sup> (361, 0.006) <sup>b,d</sup>	4.43
<b>6b</b>	351	7.02
<b>6c</b>	351	6.75
<b>6d</b>	349	7.39
<b>6e</b>	352	5.78
<b>6f</b>	354	5.39
<b>6g</b>	352	5.11
<b>6h</b>	352	4.85
<b>6i</b>	345	6.52
<b>6j</b>	340	8.60
<b>6k</b>	357 (403, 0.122) <sup>b,c</sup> (364, 0.005) <sup>b,d</sup>	6.37
<b>6l</b>	361	8.22
<b>10a</b>	354	7.59
<b>10b</b>	329	7.60
<b>10c</b>	326	11.75

[a] Data recorded at room temperature in THF with a concentration  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ . [b] The first value in parentheses corresponds to the computed TD-B3LYP/def2-SVP gas-phase vertical excitation energies. The second one is the corresponding oscillator strength  $f$ . [c] HOMO–LUMO transition. [d] HOMO-1 to LUMO transition.

All complexes show a broad absorption band centered at about 350 nm. This band is blue shifted in the case of the tungsten complexes **6i** and **6j** and red shifted in the case of the complexes **6k** and **6l** having the (saturated) imidazolidine moiety. Assignment of the absorption bands was made by time-dependent DFT calculations of chromium complexes **6a** and **6k** using the TD-B3LYP/def2-SVP method. Data in Table 1 (which include the calculated oscillator strengths of the main absorptions) show a fair agreement between the calculated vertical excitation energies and the wavelengths of the absorption maxima in the experimental UV-vis spectra. Our calculations show that the HOMO-1 and HOMO orbitals are close in energy (-4.66 eV, and -4.49 eV, for **6a**; -4.73 eV, and -4.56 eV, for **6k** respectively) and the observed absorption bands could be

in fact the combination of two, one due to the electronic transition from the HOMO orbital (centered on the vinyl-metal moiety) to the LUMO (a  $\pi^*$  orbital mostly distributed on the imidazolium salt) and the other due to the promotion of one electron from the metal centered HOMO-1 to the LUMO (Figure 5). Finally, the UV-vis spectra of the bis-alkenyl metal complexes **10a-c** (Table 1) show similar absorptions to those of the corresponding mono- derivatives, as would be expected considering that the vinyl-metal moieties are independent of each other.



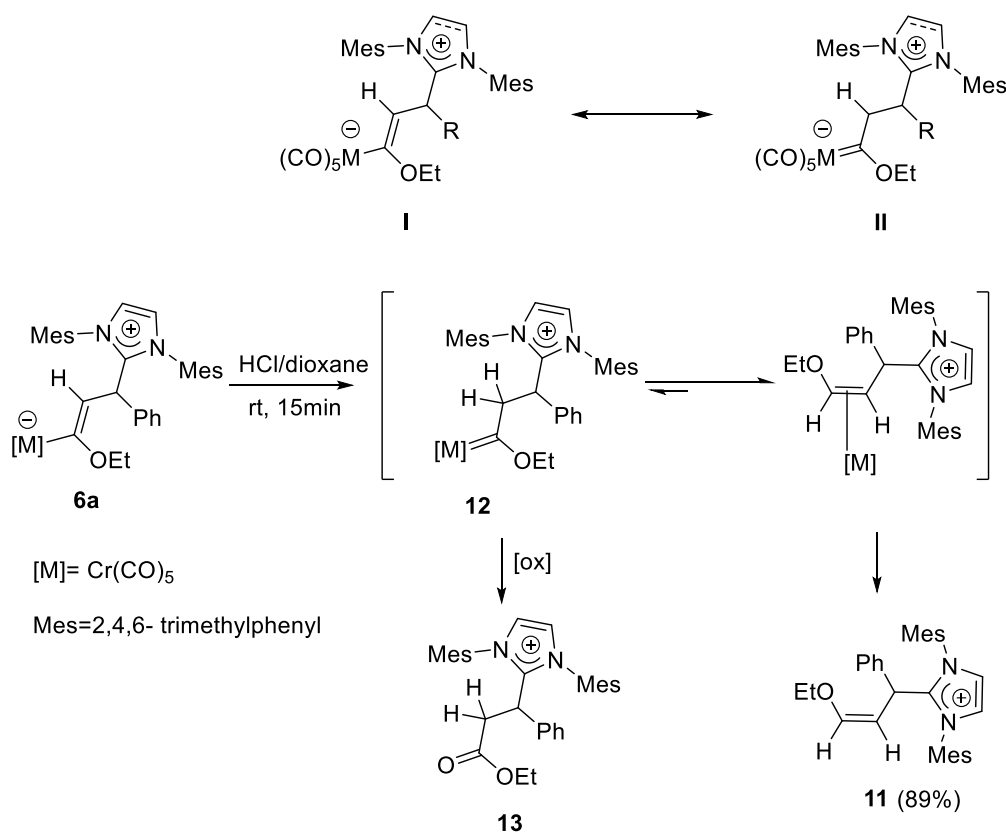
**Figure 5.** Computed (B3LYP/def2-SVP) HOMO-1, HOMO and LUMO orbitals of (unsaturated) Cr(0) **6a** (top) (energies: -4.66 eV, -4.49 eV, -1.32 eV, respectively) and (saturated) Cr(0) **6k** (bottom) (energies: -4.73 eV, -4.56 eV, -1.42 eV, respectively; isosurface value 0.04). Aromatic hydrogen atoms and those of the ethoxy group have been removed for clarity.

## Reactivity

As shown in Figure 5, the HOMO orbital in metal alkenyls **6** is distributed mainly on the C=C-M(CO)<sub>5</sub><sup>-</sup> fragment, which in fact resembles a metal-enolate (M = Cr, W) as depicted in the structures I/II in Scheme 6. The protonation of **6a** confirms this asseveration. Treatment of **6a** in HCl/dioxane (4M) at room temperature, led to (*Z*)-vinyl ether **11** in 93% yield (as chloride) and with total stereoselectivity (Scheme 6). Protonation at the β-vinylic position followed by 1,2-H alkylidene-alkene tautomerization of the chromium carbene intermediate **12** should account for this result.<sup>16</sup> The exclusive *Z*-stereochemistry of **11** points to a conformational restriction in the intermediate **12** during the metal-alkylidene to metal-olefin isomerization, as has been observed previously by us in the synthesis of other related (*Z*)-vinyl ethers.<sup>7a-d</sup> In addition, the isolation of **13**, the oxidation product of intermediate **12**, after light exposure of a solution of **6a** in HCl<sub>cc</sub>/THF, is an additional evidence in support of the mechanistic proposal.

---

<sup>16</sup> See for example: a) M. Brookhart, J. R. Tucker and G. R. Husk, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 979; b) W. G. Hatton, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6157; c) C. P. Casey, W. H. Miles H. Tukada, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2924. d) C. Roger, G. S. Bodner, W. G. Hatton, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1991**, *10*, 3266; e) F. M. Alías, M. L. Poveda, M. Sellin, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5816; f) M. Besora, S. F. Vyboishchikov, A. Lledós, F. Maseras, E. Carmona, M. L. Poveda, *Organometallics* **2010**, *29*, 2040; g) M. A. Esteruelas, A. M. López, F. López, J. L. Mascareñas, S. Mozo, E. Oñate, L. Saya, *Organometallics* **2013**, *32*, 4851; h) S. Bajo, M. A. Esteruelas, A. M. López, E. Oñate, *Organometallics* **2014**, *33*, 4057.



**Scheme 6**

Metal alkenyls structurally related to those reported through this work have been proposed as highly reduced intermediates in electron transfer reactions involving alkenyl (Fischer) carbene complexes and strong electron-donor reagents.<sup>17</sup> Being charged compounds, with the electronic density mostly localized on the metal fragment, compounds **6** are excellent substrates on which to test reactions with one-electron oxidant reagents. Their reductor character was confirmed by the study of their electrochemical properties. Thus, cyclic voltammograms of Cr(0) **6a**, and W(0) **6i** (CH<sub>3</sub>CN solution with tetrabutylammonium perchlorate as supporting electrolyte, using Ag/AgCl 3M as reference electrode) show a main oxidation event at 0.47 V (**6a**; Cr) and 0.57 V

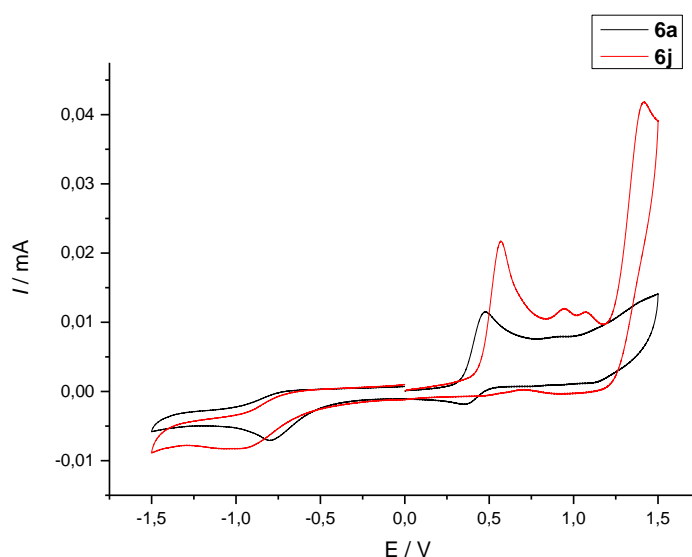
<sup>17</sup> a) M. A. Sierra, P. Ramírez-López, M. Gómez-Gallego, T. Lejon, M. J. Mancheño, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3442; b) K. Fuchibe, N. Iwasawa, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 905.

(**6i**; W), accompanied by other low intensity oxidation waves in the case of the tungsten complex (Table 2 and Figure 6).

**Table 2.** Oxidation potentials of **6a** and **6i**.<sup>[a]</sup>

Compound	$E_{pa}^1$ ( $E_{pc}$ )	$E_{pa}^2$	$E_{pa}^3$
<b>6a</b>	0.47 (0.37)	-	-
<b>6i</b>	0.57	0.94	1.07

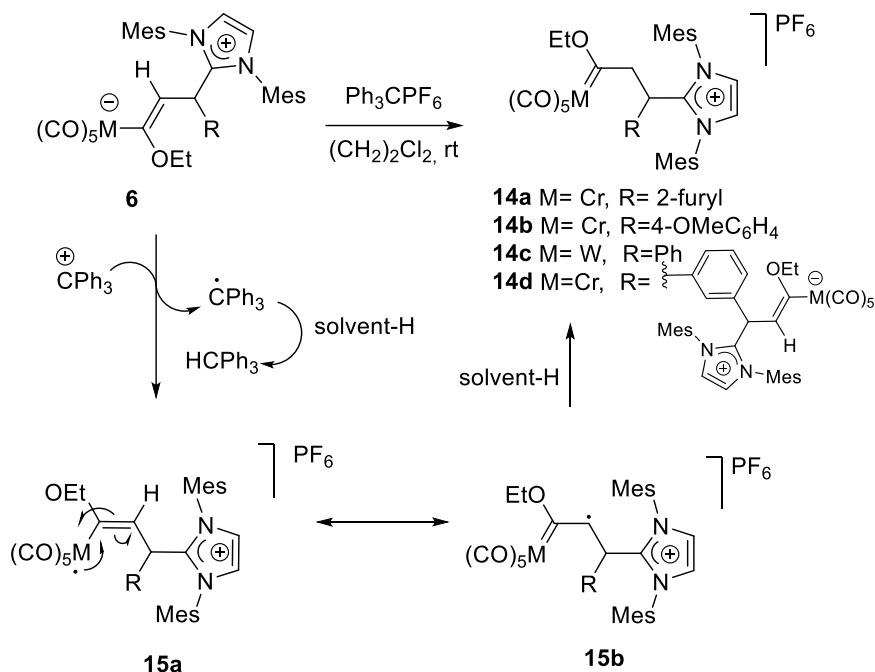
[a] Oxidation potentials [V] in  $1 \times 10^{-3}$  M CH<sub>3</sub>CN with 0.1 M [nBu<sub>4</sub>N]ClO<sub>4</sub>; 298 K, glassy carbon working electrode, Ag/AgCl 3M as reference and a Pt wire counter electrode (scan rate 0.1 Vs<sup>-1</sup>).



**Figure 6.** Cyclic voltammograms of **6a** and **6i** in CH<sub>3</sub>CN/0.1 M [nBu<sub>4</sub>N][ClO<sub>4</sub>] using Ag/AgCl 3M as reference and a Pt wire counter electrode (scan rate 0.1 Vs<sup>-1</sup>).

The reactivity of compounds **6** as electron donors in electron transfer reactions was tested with [Ph<sub>3</sub>C][PF<sub>6</sub>] in 1,2-dichloroethane or THF at room temperature. In these conditions, metal alkenyls **6c**, **6f** and **6i** and bis-alkenyl **10a** were quantitatively transformed into the novel saturated cationic Fischer carbene complexes [**14a-c**][PF<sub>6</sub>] and biscarbene [**14d**][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> respectively. Formation of complexes **14** could be interpreted by initial electron transfer from the metal-enolate fragment of complexes **6** to the Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup> cation to yield radical cation intermediate **15**, that evolves to the final

Fischer metal carbenes **14** by hydrogen abstraction from the solvent (Scheme 7). The nature of the metal (Cr, W) does not change the outcome of the reaction.

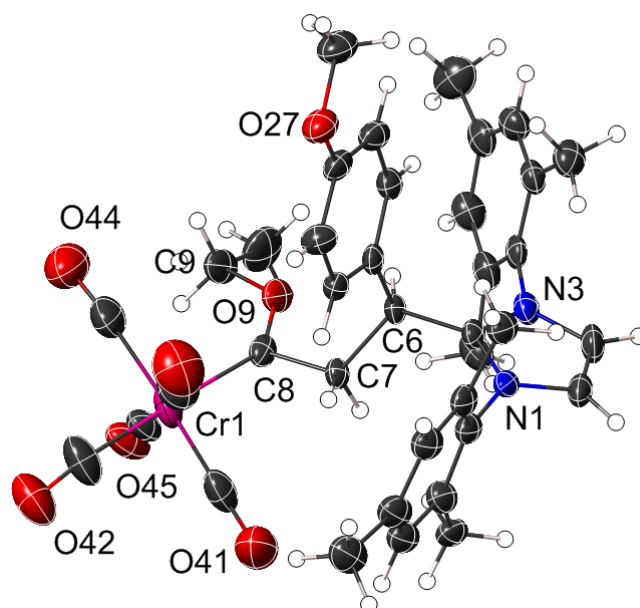


**Scheme 7.** Reactivity of complexes **6** in electron transfer reactions.

Chemical evidence for the proposed intermediacy of radical cations **15** was gained by isolation of Ph<sub>3</sub>CH as by-reaction product. Thus, the reaction crude between metal alkenyl **6f** (M = Cr R = 4-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) and [Ph<sub>3</sub>C][PF<sub>6</sub>], in THF, was analyzed by <sup>1</sup>H NMR. The spectrum showed, together with the signals of the reaction product **14b**, those of Ph<sub>3</sub>CH with the characteristic CH singlet at 5.56 ppm. After evaporation of the solvent and treatment of the crude solid with *n*-pentane, the Ph<sub>3</sub>CH was isolated from the pentane extracts (see experimental data and spectra in the Supporting Information). The isolation of Ph<sub>3</sub>CH excludes a mechanistic alternative consisting on the possible formation of Ph<sub>3</sub>COH by protonation of the [Ph<sub>3</sub>C][PF<sub>6</sub>] with water traces, followed by protonation of the metal alkenyl **6** to form compound **14**. Additionally, the reaction of **6f** was also essayed with other well known oxidant, [Cp<sub>2</sub>Fe][PF<sub>6</sub>] in THF at room

temperature. In these conditions, the expected product **14b** was also obtained, although in lower isolated yield than with  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ .

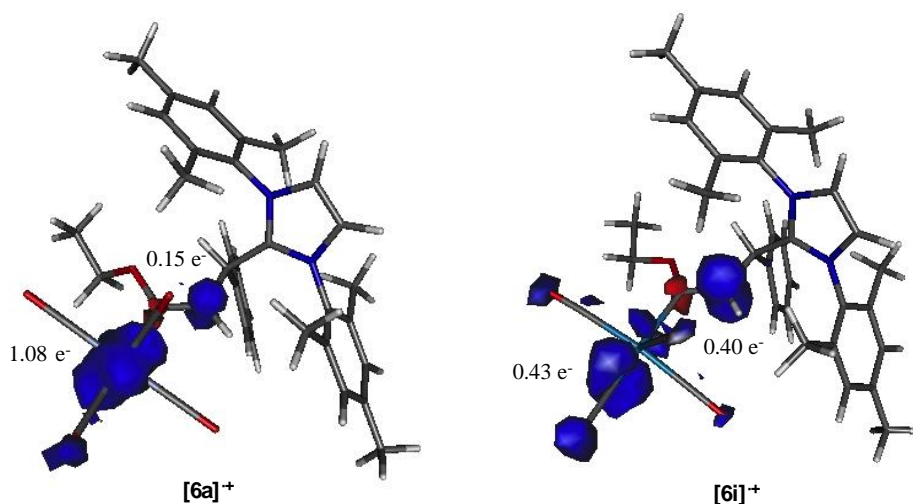
Overall, the results obtained are on line with our previous studies in metal allenyls<sup>9</sup> and constitute new examples of the use of electron transfer reactions as a method to prepare new types of group 6 (Fischer) carbene complexes.<sup>17</sup>



**Figure 7.** Ellipsoid plot of one of the four independent cations of complex **[14b][PF<sub>6</sub>]** (30% probability level), showing the labeling scheme. Selected bond lengths [Å] and angles [°]: Cr(1)-C(8) 2.006(11), C(6)-C(7) 1.539(14), C(7)-C(8) 1.523(14), C(8)-O(9) 1.344(12), O(9)-C(9) 1.462(12), Cr(1)-C(8)-C(7) 124.9(8), Cr(1)-C(8)-O(9) 132.4(8), C(7)-C(8)-O(9) 105.4(10).

The structure of carbene imidazolium salts **[14a-d][PF<sub>6</sub>]** was established by spectroscopical methods. Characteristic signals in the <sup>13</sup>C-NMR spectra are the C-M carbon at ca. 345 ppm (M = Cr) 320 ppm (M = W), together with those of the CO ligands (CO<sub>trans</sub> ca. 221 ppm, CO<sub>cis</sub> ca. 215 ppm M = Cr, and CO<sub>trans</sub> 202 ppm, CO<sub>cis</sub> 196 ppm M = W) and the newly generated CH<sub>2</sub> group at about 80 ppm. Further structural confirmation was obtained by X-ray diffraction analysis of a suitable crystal of **[14b][PF<sub>6</sub>]** prepared by slow diffusion in CHCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O (Figure 7).

The crystal presents four independent cation/anion pairs in the asymmetric unit, with the carbene carbon atom C(8) showing a distorted triangular planar geometry [Cr(1)-C(8)-C(7) 124.9(8), Cr(1)-C(8)-O(9) 132.4(8) and C(7)-C(8)-O(9) 105.4(10) Å] (Figure 7).



**Figure 8.** Computed (B3LYP/def2-SVP) spin densities of cation radicals **6a**<sup>+</sup> and **6i**<sup>+</sup> (isosurface value 0.04).

A DFT investigation (B3LYP/def2-SVP) conducted on **6a** and **6i** gave more information about the insights of the oxidation process. In agreement with other studies on group 6 Fischer carbenes,<sup>18</sup> our calculations clearly assign the first oxidation wave to the transfer of one electron from the metal-alkenyl centered HOMO to the [Ph<sub>3</sub>C<sup>+</sup>] cation leading to a radical cation in which the electronic density is shared between the metal and the β position of the alkenyl fragment (Figure 8). For the chromium cation radical **6a**<sup>+</sup> our calculations indicate that the spin density is mainly placed on the Cr (1.08 e-) with only a small spin density placed in the β carbon atom (0.15 e-). However, in the case of the

<sup>18</sup> a) M. L. Lage, M. J. Mancheño, R. Martínez-Álvarez, M. Gómez-Gallego, I. Fernández, M. A. Sierra, *Organometallics* **2009**, *28*, 2762; b) B. van der Westhuizen, P. J. Swarts, I. Strydom, D. C. Liles, I. Fernández, J. C. Swarts, D. I. Bezuidenhout, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5367; c) B. van der Westhuizen, P. J. Swarts, L. M. van Jaarsveld, D. C. Liles, U. Siegert, J. C. Swarts, I. Fernández, D. I. Bezuidenhout, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6674; d) D. I. Bezuidenhout, I. Fernández, B. v. der Westhuizen, P. J. Swarts, J. C. Swarts, *Organometallics* **2013**, *32*, 7334; e) D. I. Bezuidenhout, B. van der Westhuizen, P. J. Swarts, T. Chatturgoon, O. Q. Munro, I. Fernández, J. C. Swarts, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4974.

tungsten cation radical  $6i^+$  the spin density is almost equally shared between both positions (0.43 e<sup>-</sup> on the W and 0.40 e<sup>-</sup> on the  $\beta$  carbon atom). The computational data are in nice agreement with the electrochemical behavior of compounds **6** in Table 2 and support the formation of cation radical **15** proposed in the reaction pathway in Scheme 7.

## Conclusions

The addition of NHCs to  $\alpha,\beta$ -unsaturated Cr(0) and W(0) (Fischer) carbene complexes strongly depends on the electrophilicity of the carbene carbon. Thus, more electrophilic alkoxy-carbene complexes react with NHCs in quantitative yields, leading to stable zwitterionic chiral(*racemic*) Cr(0) and W(0)-alkenyls with total regio- and *E*-stereoselectivity. Less electrophilic amino carbenes react with NHCs promoting the displacement of a CO ligand yielding “mixed” NHC/Fischer biscarbenes in a process unprecedented in group 6 metal-carbene chemistry. In fact, these “mixed” biscarbenes are some of the scarce examples of Fischer bisylidenes reported in the literature. Additionally, the mono- and bis- zwitterionic metal alkenyls prepared have a strong reductor character and easily transfer one electron to  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ . The detection of  $\text{Ph}_3\text{CH}$  is an evidence in favor of the intermediacy of radical cations during the process. The reaction leads to a new type of cationic Fischer mono- and biscarbene complexes, having a charged NHC fragment in their structures. Studies of the chemistry of complexes prepared through this work in the excited state are currently underway in our laboratories.

## Experimental section

Flame-dried glassware was used for moisture-sensitive reactions and anhydrous solvents were taken from a Pure Solvent PS-MD-5 apparatus. In the synthesis of the carbene precursors, silica gel (Merck: 230-400 mesh) was used as stationary phases for purification of crude reaction mixtures by flash column chromatography. NMR spectra were recorded at 25 °C in  $\text{CDCl}_3$  on a 300 MHz (300 MHz for  $^1\text{H}$ , 75 MHz for  $^{13}\text{C}$ ), 500

MHz (500 MHz for  $^1\text{H}$ , 126 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) and 700 MHz (700 MHz for  $^1\text{H}$ , 176 MHz for  $^{13}\text{C}$ ) spectrometers. Chemical shifts are given in ppm relative to  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ , 7.27 ppm and  $^{13}\text{C}$ , 77.00 ppm). IR spectra were taken on a MIR (8000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) spectrometer as solid films by slow evaporation of the solvent using the attenuated total reflectance (ATR) technique. HRMS experiments were conducted on an Accurate Mass Q-TOF system. UV-vis spectra were recorded in THF in concentrations of  $1 \times 10^{-5}$  M on an Agilent Technologies Cary 60 spectrometer, using quartz cells. Cyclic voltammograms were recorded at room temperature from  $\text{CH}_3\text{CN}$  solutions (dry and free of acid traces) containing 0.1 M  $[\text{NBu}_4]\text{ClO}_4$  as supporting electrolyte, using a AUTOLAB PGSTAT302N potentiostat with a glassy carbon working electrode,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  3M as reference and a Pt wire counter electrode (scan rate 0.1 V/s).

Commercially available reagents were used without further purification. Fischer carbene complexes **3a**,<sup>19</sup> **3b**,<sup>19</sup> **3c**,<sup>19</sup> **3d**,<sup>19</sup> **3e**,<sup>6b</sup> **3f**,<sup>17b</sup> **3i**,<sup>20</sup> **3j**,<sup>19</sup> **7a**,<sup>21</sup> **7d**,<sup>22</sup> **9a**,<sup>22</sup> **9b**,<sup>22</sup> and **9c**<sup>22</sup> were prepared according to literature methods.

### General procedure for the synthesis of compounds 6 and 10

Under argon atmosphere, a solution of the corresponding alkenyl Fischer carbene **3** or bis-alkenyl Fischer carbene **9** and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-ylidene (IMes) or 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-imidazolin-2-ylidene in pentane (previously distilled and degassed) was stirred at room temperature until the complete disappearance of the starting carbene (TLC). The reaction was accompanied by a color change from red to yellow and the subsequent formation of a pale yellow precipitate. The solvent was decanted and the obtained yellow solid washed with dry pentane and dried in vacuum. The products were obtained as pure solids without further

---

<sup>19</sup> R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 537.

<sup>20</sup> L. S. Hegedus, M. A. Schwindt, S. De Lombaert, R. Imwinkelried, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 2264.

<sup>21</sup> W. D. Wulff, A. M. Gilbert, R. P. Hsung, A. Rahm, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4566.

<sup>22</sup> G. M. Chu, I. Fernández, M. A. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5899.

purification. Compounds **6** are perfectly stable in the solid state at room temperature. Samples in CDCl<sub>3</sub> solution are stable for their NMR analysis, although they slowly revert to some extent to the starting reagents if the solution is left to stand at rt.

**Preparation of 6a is representative:** By following the general procedure, from a solution of **3a** (100 mg, 0.28 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (112 mg, 0.37 mmol) in 10 mL of pentane. **6a** pale yellow solid (239 mg, quantitative yield), was obtained after 10 min at room temperature. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.13 (s, 2H, NCH=CHN), 7.06-7.05 (m, 3H, CH<sub>arom</sub>), 6.97-6.95 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.86 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.72-6.71 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 5.89 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, =CH), 4.79 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, CH), 3.44 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 0.61 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 226.5 (CO), 223.2 (CO), 204.0 (C-Cr), 151.0 (C), 141.4 (C), 138.5 (C), 136.5 (C), 134.3 (C), 130.5 (C), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 129.6 (CH), 129.1 (CH), 127.9 (CH), 127.0 (CH), 122.3 (CH), 108.9 (CH), 65.8 (CH<sub>2</sub>), 38.1 (CH), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 18.3 (CH<sub>3</sub>), 17.5 (CH<sub>3</sub>), 15.2 (CH<sub>3</sub>). IR(KBr): ν 3441, 2926, 2032, 1890, 1861, 1608, 1493 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calcd for [M+H]<sup>+</sup> C<sub>37</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Cr 657.2052; found 657.2046.

**Preparation of 10a is representative:** By following the general procedure, from a solution of biscarbene **9a** (100 mg, 0.16 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (107 mg, 0.35 mmol) in 10 mL of THF, **10a** pale-yellow solid (194 mg, quantitative yield) was obtained. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.10 (s, 4H, NCH=CHN), 6.99 (s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.92 (s, 4H, CH<sub>arom</sub>), 6.86 (s, 4H, CH<sub>arom</sub>), 6.56 (s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.44 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>), 5.82 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H, =CH), 4.58 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H, CH), 3.80-3.71 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.69–3.57 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 15H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.16 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.93-0.80 (m, 6H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 226.25 (CO), 223.39 (CO), , 150.34 (CCr), 140.93 (C), 138.57 (C), 136.22 (C), 134.81 (C), 130.76 (C), 129.91 (CH), 129.77 (CH), 129.66 (CH), 129.05 (CH), 128.19 (CH), 127.72 (CH), 122.61 (CH), 107.36 (CH), 66.41 (CH<sub>2</sub>), 38.03 (CH), 21.24 (CH<sub>3</sub>), 21.11 (CH<sub>3</sub>), 21.05 (CH<sub>3</sub>), 18.27 (CH<sub>3</sub>), 18.22 (CH<sub>3</sub>), 17.93 (CH<sub>3</sub>), 17.53 (CH<sub>3</sub>), 16.03 (CH<sub>3</sub>). IR(KBr): ν 3425, 3148, 2973,

2924, 2031, 1886, 1608, 1565, 1492 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calcd. for [M+H]<sup>+</sup> C<sub>68</sub>H<sub>67</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 1235.3564; found 1235.3580.

**Synthesis of compound 8a:** This was achieved by following the general procedure, from a solution of **7a** (100 mg, 0.28 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (113 mg, 0.37 mmol) in 5 mL pentane and 1 mL THF. The reaction mixture was stirred for 24 h. (until complete disappearance of the starting carbene). The solvent was carefully removed and the orange precipitate was thoroughly washed with pentane to yield **8a** (98 mg, 54%) as an orange powder. This compound easily oxidizes to the corresponding amide and must be stored in Schlenck conditions. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 7.24–7.13 (m, 4H, CH<sub>arom</sub>), 7.07–6.91 (m, 7H, NCH=CHN, CH<sub>arom</sub>), 6.38 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H, =CH), 5.54 (d, *J* = 16.7 Hz, 1H, =CH), 3.44 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 277.8 (C<sub>Fischer</sub>), 228.7 (CO), 225.8 (CO), 220.3 (CO), 202.6 (C<sub>NHC</sub>), 138.7 (C), 138.6 (CH), 137.7 (C), 137.4 (C), 130.0 (CH), 136.2 (C), 135.8 (C), 129.4 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 126.2 (CH), 123.8 (CH), 117.4 (CH), 50.9 (NCH<sub>3</sub>), 44.6 (NCH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 18.5 (CH<sub>3</sub>), 17.6 (CH<sub>3</sub>). IR(KBr): ν 3447, 2923, 2855, 1975, 1922, 1858, 1834, 1635, 1383 cm<sup>-1</sup>. UV-vis (THF) λ<sub>max</sub>/nm (ε/M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>): 421 (3260). ESI-HRMS *m/z*: calcd for [M+H]<sup>+</sup> C<sub>36</sub>H<sub>38</sub>CrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 628.2262; calc. for the observed C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>N<sub>3</sub> [M-Cr(CO)<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup> 464.2987; found [M-Cr(CO)<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup> 464.2997.

**Synthesis of compound 8b:** This was achieved by following the general procedure, from a solution of **7b** (94 mg, 0.26 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (112 mg, 0.37 mmol) in 8 mL pentane and 1 mL THF. The reaction mixture was stirred for 24 h. (until complete disappearance of the starting carbene). The solvent was carefully removed and the orange precipitate was thoroughly washed with pentane and diethyl ether to yield **8b** (108 mg, 65%) as a dark orange powder. This compound easily oxidizes to the corresponding amide and must be stored in Schlenck conditions. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN) δ 7.71 (broad s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.55 (broad s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.46 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.19-7.09 (m, 4H, CH<sub>arom</sub>), 7.05 (s, 2H, NCH=CHN),

6.16 (d,  $J = 16.3$  Hz, 1H, =CH), 5.45 (d,  $J = 16.3$  Hz, 1H, =CH), 3.46 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  277.3 (C<sub>Fischer</sub>), 229.0 (CO), 226.4 (CO), 220.4 (CO), 202.3 (C<sub>NHC</sub>), 141.5 (C), 140.7 (C), 139.0 (CH), 137.8 (C), 136.6 (C), 134.9 (C), 134.2 (C), 131.6 (CH), 130.6 (C), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 129.1 (CH), 127.7 (CH), 124.8 (C), 124.0 (CH), 120.3 (C), 116.0 (CH), 50.5 (NCH<sub>3</sub>), 45.1 (NCH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), 17.7(CH<sub>3</sub>). IR(KBr):  $\nu$  3425, 2920, 1975, 1921, 1861, 1830, 1674, 1519, 1383 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for [M+H]<sup>+</sup> C<sub>36</sub>H<sub>35</sub>BrCrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 706.1294; calc. for the observed C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>BrCrN<sub>3</sub>O<sub>3</sub> [M-(CO)+H]<sup>+</sup> 677.1341; found [M-(CO)<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup> 677.1371.

**Synthesis of compound 8c:** This was achieved by following the general procedure, from a solution of **7c** (141 mg, 0.32 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (139 mg, 0.46 mmol) in 10 mL pentane and 1 mL THF. The reaction mixture was stirred for 24 h. (until complete disappearance of the starting carbene). The solvent was carefully removed and the brown precipitate was thoroughly washed with pentane to yield **8c** (147 mg, 63%) as a brownish powder. This compound easily oxidizes to the corresponding amide and must be stored in Schlenck conditions. <sup>1</sup>H NMR (CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  7.32 (broad s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.23 (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H, CH<sub>tiophene</sub>), 7.16 (broad s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.11 (broad s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.07 (broad s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.04 (s, 2H, NCH=CHN), 6.98-6.92 (m, 1H, CH<sub>tiophene</sub>), 6.89-85 (m, 1H, CH<sub>tiophene</sub>), 6.13 (d,  $J = 16.3$  Hz, 1H, =CH), 5.68 (d,  $J = 16.3$  Hz, 1H, =CH), 3.46 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.20 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.37-2.35 (m, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.11-1.96 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  277.2 (C<sub>Fischer</sub>), 228.7 (CO), 225.7 (CO), 220.3 (CO), 202.3 (C<sub>NHC</sub>), 152.8 (C), 141.5 (CH), 138.7 (C), 137.8 (C), 136.4 (CH), 134.9 (C), 134.2 (C), 130.7 (C), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 129.0 (CH), 120.9 (C), 111.6 (CH<sub>tiophene</sub>), 108.4 (CH<sub>tiophene</sub>), 106.3 (CH<sub>tiophene</sub>), 51.1 (NCH<sub>3</sub>), 44.7 (NCH<sub>3</sub>), 21.3 (CH<sub>3</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), 17.7(CH<sub>3</sub>). IR(KBr):  $\nu$  3424, 2920, 1975, 1921, 1861, 1830, 1674, 1488 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for [M+H]<sup>+</sup> C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>CrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S 633.1753; calc. for the observed C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>3</sub>S [M-Cr(CO)<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup> 470.2624; found [M-Cr(CO)<sub>4</sub>+H]<sup>+</sup> 470.2623.

**Synthesis of 11.** A solution of **3a** (100 mg, 0.28 mmol) and 1,3-bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2*H*-imidazol-2-ylidene (98 mg, 0.28 mmol) in in 8 mL THF

was stirred at rt for 1h. Next was added HCl/dioxane 4M (186  $\mu$ l, 0.74 mmol) at room temperature and the mixture was stirred at rt for 30 min. Compound **11** (120 mg, 89%) was obtained after filtration through Celite, evaporation of the solvent and drying in vacuum.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.11 (s, 2H,  $\text{NCH=CHN}$ ), 7.22 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.12 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.99 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.58 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.09 (d,  $J = 6.1$  Hz, 1H,  $\text{CH=COEt}$ ), 5.3–5.25 (m, 1H,  $\text{CHPh}$ ), 4.50 (dd,  $J = 10.7, 6.0$  Hz, 1H,  $\text{CH=CHOEt}$ ), 3.73 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.43 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.77 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.12 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.6 ( $\text{CH=COEt}$ ), 146.1 (C), 142.1 (C), 135.9 (C), 135.3 (C), 130.8 (C), 130.4 (CH), 130.3 (CH), 129.0 (CH), 128.8 (CH), 128.7 (CH), 126.7 (CH), 97.9 ( $\text{CH=CHOEt}$ ), 69.0 ( $\text{CH}_2$ ), 37.0 ( $\text{CHPh}$ ), 21.6 ( $\text{CH}_3$ ), 18.5 ( $\text{CH}_3$ ), 17.8 ( $\text{CH}_3$ ), 15.4 ( $\text{CH}_3$ ). ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $[\text{M-H}]^+ \text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}$  465.2900; found 465.2874.

**Compound 13.** A solution of **6a** (80 mg, 1.12 mmol) in 8 mL THF with 200  $\mu$ l of concentrated HCl was stirred at room temperature and exposed to light for 6 h. After filtration through celite the crude was thoroughly dried under vacuum. The oxidation product of **12** was obtained from the residue.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.70 (s, 2H,  $\text{NCH=CHN}$ ), 7.27–7.24 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.18 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.12 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.03 (s, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.49 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 4.67 (dd,  $J = 12.3, 3.3$  Hz, 1H, CH), 3.91 (q,  $J = 7.0$  Hz, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.98 (dd,  $J = 15.8, 12.3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.79 (dd,  $J = 15.8, 3.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.13 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.73 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.0 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  168.9 (COEt), 145.4 (C), 142.6 (C), 135.7 (C), 135.0 (C), 132.6 (C), 130.8 (CH), 130.7 (CH), 130.3 (CH), 129.6 (CH), 129.3 (CH), 128.6 (CH), 126.6 (CH), 62.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 38.4 ( $\text{CHPh}$ ), 35.0 ( $\text{CH}_2$ ), 21.7 ( $\text{CH}_3$ ), 18.4 ( $\text{CH}_3$ ), 17.6 ( $\text{CH}_3$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ).

#### General procedure for the synthesis of compounds 14:

The corresponding metal alkenyl (1 mmol) was dissolved in anhydrous 1,2-dichloroethane in a Schlenk flask and next, trityl hexafluorophosphate (1.2 mmol) was added and the reaction mixture was stirred for 4-5 minutes. The solvent was removed under reduced pressure and the solid formed was washed with dry diethyl ether.

**Synthesis of 14a is representative:** Following the general procedure, from **6c** (60 mg, 0.09 mmol) and trityl hexafluorophosphate (52 mg, 0.14 mmol) in 6 mL of 1,2-dichloroethane. Compound **14a** (70 mg, quantitative yield) was obtained as yellow solid.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.63 (s, 2H,  $\text{NCH=CHN}$ ), 7.20–7.18 (m, 3H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 7.06–7.02 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 6.21 (dd,  $J = 3.4, 1.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 5.49 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ), 4.91–4.86 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.77 (m, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.69 (dd,  $J = 12.3, 2.9$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 4.40 (dd,  $J = 17.5, 12.3$  Hz, 1H, CH), 3.12 (dd,  $J = 17.5, 2.8$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 2.42 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.21 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.78 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.12 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  346.5 (CCr), 221.6 (CO), 215.3 (CO), 145.9 (C), 143.4 (C), 142.9 (CH), 142.3 (C), 134.8 (C), 134.7 (C), 130.4 (CH), 130.0 (CH), 129.4 (C), 125.7 (CH), 111.3 (CH), 109.2 (CH), 78.3 ( $\text{CH}_2$ ), 57.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 (CH), 21.2 ( $\text{CH}_3$ ), 17.6 ( $\text{CH}_3$ ), 16.9 ( $\text{CH}_3$ ), 14. ( $\text{CH}_3$ ). IR(KBr):  $\nu$  3447.6, 2927, 2065, 1933, 1610, 1501, 1452, 1378  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $[\text{M}]^+$   $\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{CrN}_2\text{O}_7$  647.1844; found 647.1853.

Details for the synthesis of Fischer carbenes **3g**, **3h**, **7b** and **7c**, compounds **6b-6l**, **10b-c** and **14b-d**, X-ray crystallographic data for compounds **6b**, **6j** and **[14b][PF<sub>6</sub>]**, computational details and proton and carbon NMR spectra for all synthesized compounds are include in the annex.



## Capítulo II:

### *Reactividad de alquínil carbenos de Fischer del grupo 6 con azidas metálicas*



## II. Effect of a $\kappa^1$ -Bonded-M-1,2,3-triazole (M = Co, Ru) on the Structure and Reactivity of Group 6 Alkoxy (Fischer) Carbenes

*Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 2801–2811

The [3+2] cycloaddition of two different metal-bound azides,  $[(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$  and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_3)$ , (dppe =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) with Cr(0) and W(0) (ethoxy)(alkynyl) Fischer carbenes has been efficiently used for the preparation of polymetallic metal-carbene complexes. The presence of the  $\kappa^1$ -bonded metal triazole causes a deep influence on the electronic properties, structure and reactivity of this new class of Fischer alkoxy-carbenes. For the Ru(II) derivatives, their chemical behavior is considerably influenced by the interaction of the  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Ru}^{\text{II}}$ -triazole moiety with the empty p-carbene orbital that provokes a noticeable decrease in the electrophilicity of the M=C carbon (manifested by the shielding of the  $^{13}\text{C}$ -NMR chemical shifts). In turn, in the Co(II) derivatives, the incorporation of the  $(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{Co}^{\text{II}}$  moiety diminishes the aromaticity of the triazole ring and has a marked effect on the energy and distribution of the LUSO orbital, mostly resident on the Co(II) fragment. The almost negligible participation of the carbene moiety in the LUSO makes this position unable to react with nucleophiles. The reactions reported in this work constitute the first examples of [3 + 2] cycloaddition of azides and alkynyl Fischer carbene complexes in solution.

### Introduction

The structure and reactivity of group 6 metal (Fischer) carbene complexes have been thoroughly studied, both experimentally and computationally.<sup>1</sup> In fact, the knowledge acquired therefrom has been of fundamental importance for the development of modern organometallic chemistry. It is well established that the reactivity of the M=C bond is highly influenced by the occupation of the empty p-orbital of the carbene carbon and in this regard the contribution of the lone pairs of the neighbor heteroatom (O, N) plays an essential role. In fact, aminocarbenes are less reactive than the analogous alkoxy-carbenes in standard Fischer carbene reactions such as the Dötz benzannulation,<sup>2</sup> the photocarbonylation<sup>3</sup> or the transmetallation processes.<sup>4</sup> Moreover, we have recently presented direct evidence of the influence of substituents attached to the

---

<sup>1</sup> Selected reviews on Fischer carbene complexes, see: a) Wulff, W. D. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: New York, 1995; Vol. 12. b) Harvey, D. F.; Sigano, D. M. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 271. c) Herndon, J. W. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1257. d) Barluenga, J.; Fañañás, F. J. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 4597. e) Aumann, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 17. f) de Meijere, A.; Schirmer, H.; Duestch, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3964. g) Barluenga, J.; Fernández-Rodríguez, M. A.; Aguilar, E. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 539. h) Raubenheimer, H. G. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 16959. i) Sierra, M. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3591. j) Dötz, K. H.; Stendel Jr., J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3227. k) Bezuidenhout, D. I.; Lotz, S.; Liles, D. C.; van der Westhuizen, B. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 479.

<sup>2</sup> a) Dötz, K. H.; Tomuschat, P. *Chem. Soc. Rev.*, **1999**, *28*, 187. See also ref 1a.

<sup>3</sup> a) Hegedus, L. S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105. b) Hegedus, L. S. *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 299. c) A. Arrieta, A.; Cossío, F. P.; Gómez-Gallego, M.; Lecea, B.; Mancheño, M. J.; Sierra M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11509. d) Fernández, I.; Sierra M. A.; Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Cossío, F. P. *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 5988. e) Fernández, I.; Sierra M. A.; Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Cossío, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2006**, *45*, 125. f) Fernández, I.; Sierra M. A.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Cossío, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13892. g) Lage, M. L.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Sierra M. A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 593-596.

<sup>4</sup> a) Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Sáez, E.; del Amo, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6812. b) Sierra, M. A.; del Amo, J. C.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851. c) del Amo, J. C.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 5021. d) Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 44. e) López-Alberca, M. P.; Mancheño, M. J.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A.; Torres, M. R. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1757. f) López-Alberca, M. P.; Mancheño, M. J.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A.; Torres, M. R. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3595. g) Lage, M. L.; Curiel, D.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Molina, P.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 1794. h) López-Alberca, M. P.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Casarrubios, L.; Sierra, M. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3293. i) Chu, G. M.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 865.

carbon moiety bonded to the M=C carbene in the optical properties of these complexes.<sup>5</sup> Finally, the effect of the metal ligands cannot be neglected, as it is well known that the interchange of one of the carbonyl ligands of the M(CO)<sub>5</sub> groups by a phosphine alters drastically their chemical reactivity.<sup>6</sup>

In spite of this knowledge, the influence of a metal fragment bonded to an aromatic triazole moiety on the metal-carbene bond is unknown. The azide-alkyne cycloaddition reaction fills this synthetic void simply by using metal-azides as reagents and alkyne-Fischer carbenes as substrates. The high reactivity of alkynyl group 6 Fischer carbenes in 1,3-dipolar cycloadditions<sup>7</sup> and the fact that metal-coordinated azides are much more reactive than their organic counterparts render this approach especially attractive. Combinations of metal alkynes with metal azides are rare<sup>8</sup> and, in consequence, the organometallic version of the Huisgen reaction has not been fully exploited for the synthesis of complex multimetal compounds.<sup>9</sup>

We report herein methods for the synthesis of hetero bi- and polymetallic Group 6 Fischer carbenes having a metal  $\kappa^1$ -bonded aromatic triazole moiety, using the [3+2] cycloaddition of metal-azides and alkynes. The unprecedented influence of this newly incorporated metal-moiety on the NMR properties and the reactivity of the Fischer carbene, as well as the electrochemical properties of the new complexes prepared, will

---

<sup>5</sup> a) Chu, G. M.; Guerrero-Martínez, A.; de Arellano, C. R.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2737. b) Chu, G. M.; Guerrero-Martínez, A.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1367. c) Chu, G. M.; Guerrero-Martínez, A.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5899.

<sup>6</sup> a) Sierra, M. A.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Torres, M. R.; Cossío, F. P.; Arrieta, A.; Lecea, B.; Poveda, A.; Jiménez-Barbero, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9572. b) Fernández, I.; Sierra, M. A.; Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Cossío, F. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2454.

<sup>7</sup> a) Chakraborty, A.; Dey, S.; Sawoo, S.; Adarsh, N. N.; Sarkar, A. *Organometallics* **2010**, *29*, 6619. b) Rivero, A. R.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6648. c) Baeza, B.; Casarrubios, L.; Ramírez-López, P.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. A Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Approach to the Synthesis of Bimetallic *Organometallics* **2009**, *28*, 956. d) Baeza, B.; Casarrubios, L.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1429.

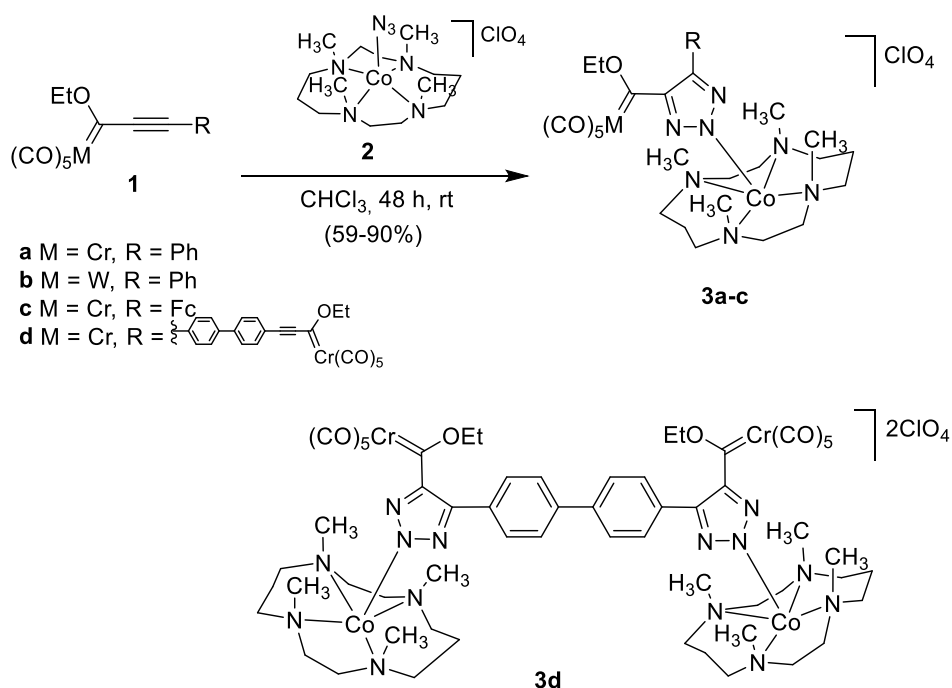
<sup>8</sup> Casarrubios, L.; de la Torre, M. C.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3534.

<sup>9</sup> del Castillo, T. J.; Sarkar, S.; Abboud, K. A.; Veige, A. S. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8140.

be also described. Extensive computational studies shed some light on the mechanism of the cycloaddition process and also rationalize the effect of the incorporation of the metal-triazole moiety on the carbene reactivity.

## Results and Discussion

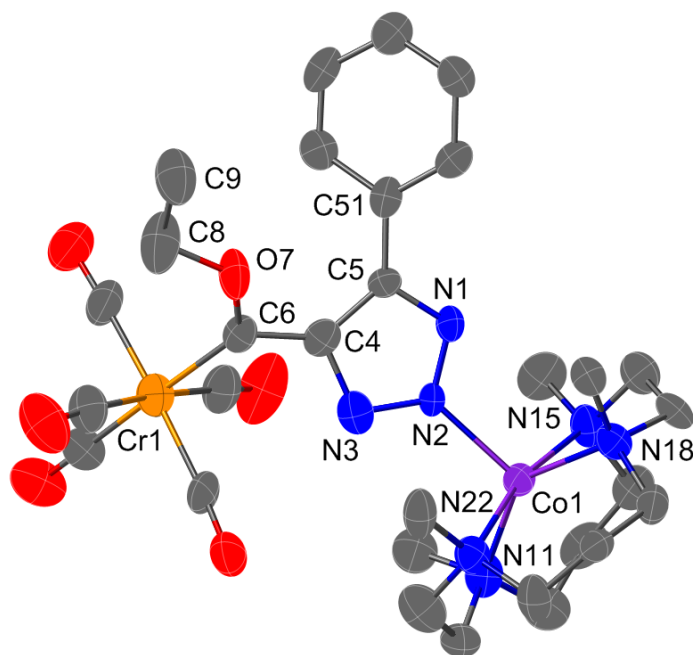
The tuning of the [3+2] cycloadditions between two different metal azides (M = Co, Ru) and alkynyl Fischer carbene complexes was attempted first. Reaction of equimolar amounts of mono and bis-alkynyl Fischer carbene complexes **1a-d** and azide  $[(\text{Me}_4\text{cyclam})\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$  (**2**)<sup>10</sup> in  $\text{CHCl}_3$ , at room temperature for 48 h, leads to the formation of triazole derivatives **3a-c** as perchlorate salts in 59%-90% isolated yields (Scheme 1).



Scheme 1

<sup>10</sup> Evangelio, E.; Rath, N. P.; Mirica, L. M. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 8010.

In the case of the ferrocenyl derivative **1c**, the reaction required harder reaction conditions (sealed tube, 61°C, 48 h) to form product **3c** in 73% yield. The reaction progress was followed by monitoring the consumption of the starting carbene (tlc) and by analysis of the IR spectra of the reaction materials, that showed the disappearance of the characteristic azide stretching band at 2070 cm<sup>-1</sup> and the appearance of the three characteristic  $\nu(\text{C}=\text{O})$  bands at ca. 2060, 1980 and 1930 cm<sup>-1</sup> together with the triazolate  $\nu(\text{N}=\text{N})$  stretching band at ca. 1450 cm<sup>-1</sup>. Further structural information was obtained by X ray diffraction analysis of a suitable crystal obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a CHCl<sub>3</sub> solution of compound **3a** (Figure 1).



**Figure 1.** Ellipsoid plot of the cation of **3a**·1/2(CHCl<sub>3</sub>), with hydrogen atoms omitted for clarity (50% probability level). Selected bond lengths (Å) and angles (°): Co(1)-N(2) 2.021(9), Co(1)-N(11) 2.112(10), Co(1)-N(15) 2.189(9), Co(1)-N(18) 2.118(9), Co(1)-N(22) 2.225(9), Cr(1)-C(6) 2.046(12), N(1)-N(2) 1.326(12), N(1)-C(5) 1.341(13), N(2)-N(3) 1.324(12), N(3)-C(4) 1.414(15), C(4)-C(5) 1.416(16), C(4)-C(6) 1.431(16), C(6)-O(7) 1.346(13), N(15)-Co(1)-N(22) 167.1(4), N(11)-Co(1)-N(18) 141.5(4), N(2)-Co(1)-N(11) 109.0(4), N(2)-Co(1)-N(18) 109.5(4), N(2)-Co(1)-N(15) 97.0(4), N(11)-Co(1)-N(15) 92.4(4), N(18)-Co(1)-N(15) 84.5(3), N(2)-Co(1)-N(22) 95.9(3), N(11)-Co(1)-N(22) 83.3(3), N(18)-Co(1)-N(22) 91.4(3), O(7)-C(6)-C(4) 104.4(10), O(7)-C(6)-Cr1 130.9(8), C(4)-C(6)-Cr1 123.8(8).

The structure of the solvated **3a**·1/2(CHCl<sub>3</sub>) exhibits a five coordinated Co(II) center with distorted trigonal bipyramidal geometry ( $\tau$  value of 0.43).<sup>11</sup> In compound **3a** the triazole ligand is coordinated to the metal through the N(2) atom. The tetramethylcyclam ligand is coordinated to the Co center with a *trans*-I configuration, which is the most common reported geometry for this type of ligands, with the four methyl groups pointing towards the triazolate ring.<sup>12</sup> In the crystal structure, the ethoxy group in compound **3a** shows an unexpected *anti*-conformation, with a C(6)-O(7)-C(8)-C(9) torsion angle of 178.0(11)°.<sup>13</sup> The carbene carbon atom C(6) shows a distorted triangular planar geometry [Cr(1)-C(6)-C(4) 123.8(8), Cr(1)-C(6)-O(7) 130.9(8) and C(4)-C(6)-O(7) 104.4(10) Å].

The synthesis of compounds **3a-c** confirms that the methodology is able to join two different metal moieties in good to excellent yields, leading to di- or trimetallic structures (as in the case of carbene complex **3c** having a ferrocenyl substituent). The reaction was also tested with chromium biscarbene **1d** that yielded tetrametallic complex **3d** in 85% yield, as bis-perchlorate salt (Scheme 1). It should be mentioned that although the N(1)-metal bound triazolate would be the expected product of the [3+2] cycloaddition between an organic azide and a group 6 alkynyl (Fischer) alkoxy carbene complex, the reactions in Scheme 1 produce exclusively the N(2) isomer. This behavior has been previously reported in reactions between organometallic azides and strongly deactivated alkynes.<sup>10</sup> In fact, in most cases this is the only observed reaction product (thermodynamic), formed at the expense of the kinetic N(1) triazolate product. Both, electronic and steric factors have been claimed to be in the origin of this transformation.<sup>10,14</sup>

---

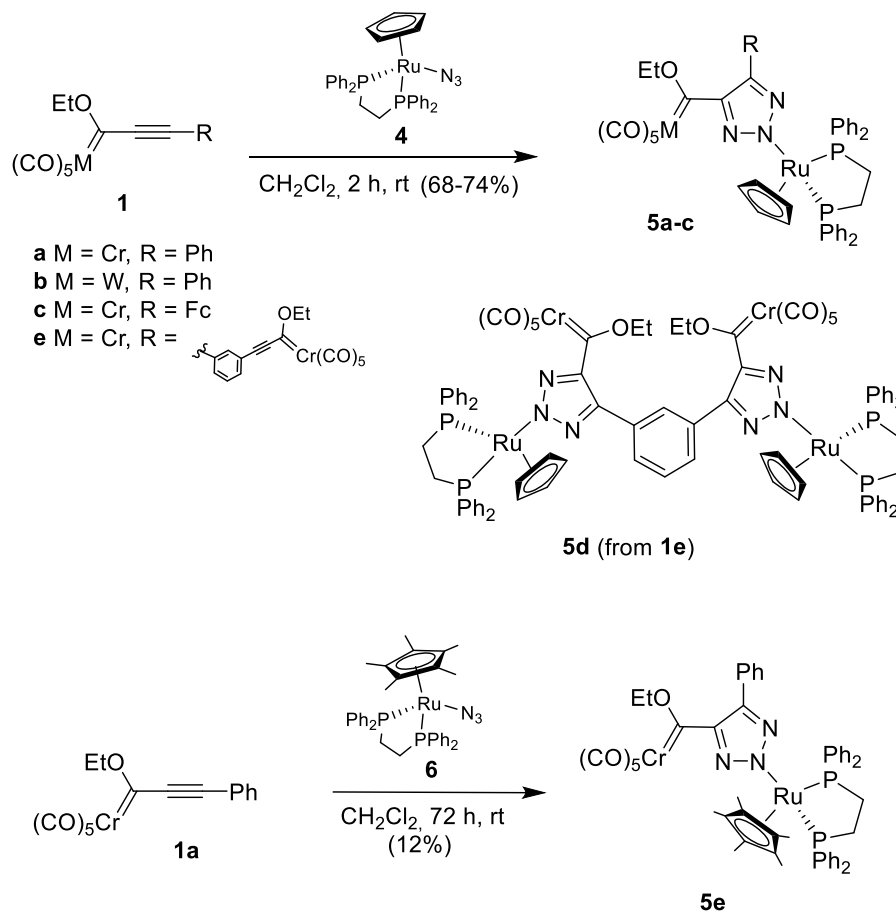
<sup>11</sup> Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 1349.

<sup>12</sup> Bosnich, B.; Poon, C. K.; Tobe, M. L. *Inorganic Chemistry*, **1965**, *4*, 1102.

<sup>13</sup> a) Fernández, I.; Cossío, F. P.; Arrieta, A.; Lecea, B.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 1065.

b) Andrada, D. M.; Zoloff, M. E.; Fernández, I.; Granados, M. A.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 5854.

<sup>14</sup> Kemmerich, T.; Nelson, J. H.; Takach, N. E.; Boehme, H.; Jablonski, B.; Beck, W. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1226.

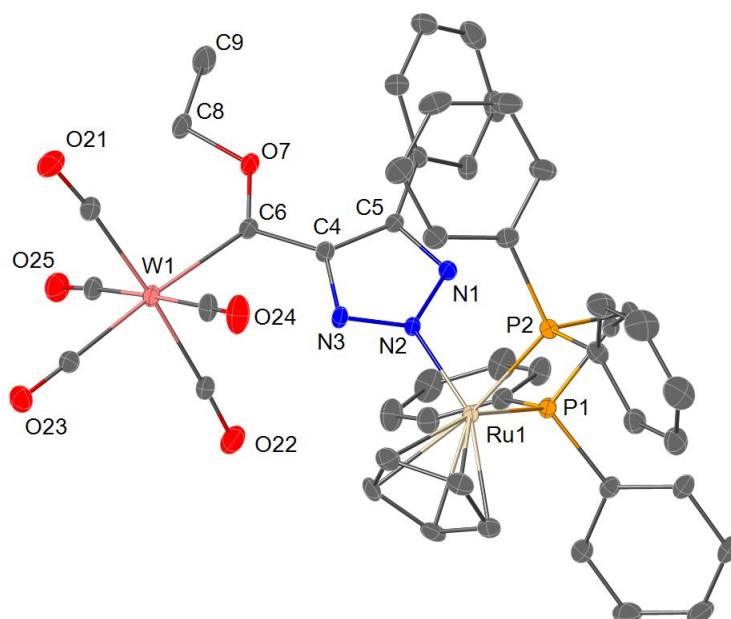


Scheme 2

Reactivity of ruthenium azido complex ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(dppe) $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_3)$ , (dppe =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) (**4**)<sup>15</sup> was tested next (Scheme 2). Reaction of **4** with Fischer carbene complexes **1a-c** led to Ru(II)-triazole derivatives **5a-c** after 2 h at room temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (68-74% isolated yields after column chromatography on silicagel). Reaction of ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(dppe) $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{N}_3)$ , (**4**) with chromium biscarbene **1e** led to tetrametallic complex **5d** having a rigid aromatic tether (70% isolated yield) (Scheme 2). Replacement of the Cp ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) ligand in **4** for the bulkier and more electron donating Cp\* ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) had

<sup>15</sup> Chang, C-W.; Lee, G-H. *Organometallics* 2003, 22, 3107.

a drastic effect on the chemical reactivity.<sup>16</sup> Thus, the reaction of ruthenium azide ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)(dppe)Ru<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>), **6**) and chromium carbene complex **1a** required 72 h at room temperature to afford **5e** (60% conversion, 12% isolated yield) (Scheme 2). Longer reaction times or refluxing in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> led to decomposition products. The higher steric demand of the bulkier ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) ligand compared to the ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) is probably the reason for the observed differences in reactivity.<sup>17</sup>



**Figure 2.** Ellipsoid plot of **5b**·(*n*-pentane) (40% probability level), showing the labelling scheme. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Ru(1)-N(2) 2.072(2), W(1)-C(6) 2.225(3), N(1)-N(2) 1.365(3), N(2)-N(3) 1.314(3), N(3)-C(4) 1.372(3), C(4)-C(5) 1.418(3), C(4)-C(6) 1.447(3), C(6)-O(7) 1.329(3), W(1)-C(6)-C(4) 122.9(2), W(1)-C(6)-O(7) 129.6(2), C(4)-C(6)-O(7) 107.5(2).

<sup>16</sup> The effects of Cp versus Cp\* on the electronic properties of metallocenes are well documented. See for example: a) Sowa, J. R.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2537. b) Gassman, P. G.; Macomber, D. W.; Hershberger, J. W. *Organometallics*, **1983**, *2*, 1470. c) Gassman, P. G.; Winter, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6130. d) Gassman, P. G.; Sowa, J. R.; Hill, M. G.; Mann, K. R. *Organometallics* **1995**, *14*, 4879.

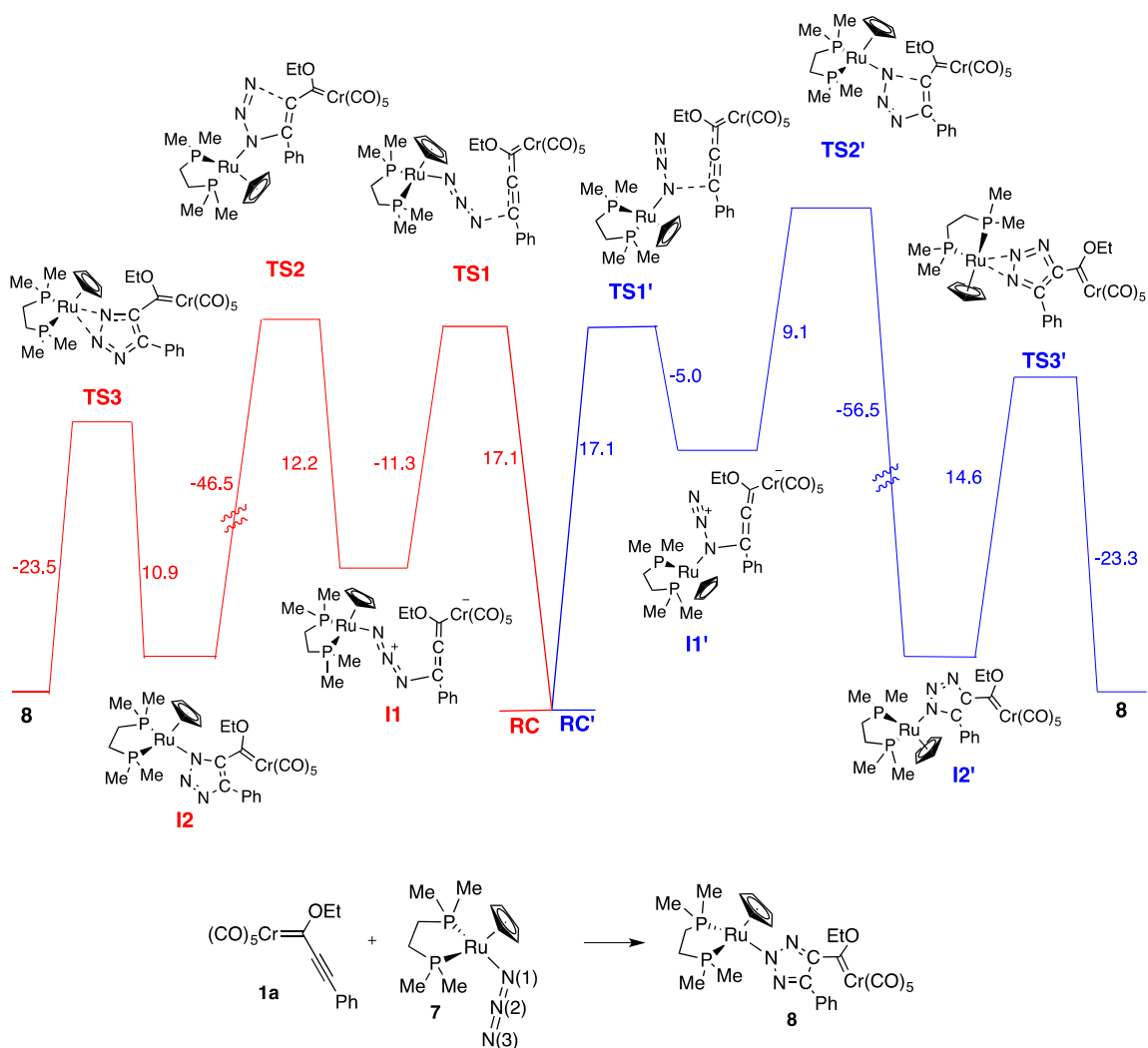
<sup>17</sup> Oakdale, J. S.; Sit, R. K.; Fokin, V. V. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11101.

The structure of compounds **5** was established by NMR and mass spectrometry. As for the cobalt complexes **3** described above, the binding of the metal to the central N(2) atom of the triazole ring was confirmed by X-Ray diffraction analysis of a suitable crystal obtained by slow diffusion of *n*-pentane into a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> of compound **5b** (Figure 2). In the crystal, compound **5b** shows the ethoxy group in the *anti*-conformation, as described above for compound **3a**, with a C(6)-O(7)-C(8)-C(9) torsion angle of 174.8(3)°. The carbene carbon atom C(6) shows a distorted triangular planar geometry [W(1)-C(6)-C(4) 122.9(2), W(1)-C(6)-O(7) 129.6(2) and C(4)-C(6)-O(7) 107.5(2) Å] (Figure 2).

### Mechanistic Studies

The mechanistic studies about the [3+2] cycloadditions of metal bound-azides and metal bound-alkynes are scarce.<sup>18</sup> Although in principle both concerted and stepwise pathways could be operative, it has been suggested that the reactions of azide [(Me<sub>4</sub>cyclam)Co<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub> (**2**) with activated alkynes are concerted processes.<sup>10</sup> However, the mechanism of the cycloadditions of azide ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)Ru<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>) (**4**) with alkynes has not been discussed yet. Information about the insights of the reaction coordinate for the synthesis of Ru(II)-triazolate complexes **5** was sought by means of a computational study (DFT calculations, B3LYP/6-311G(d,p)&LanL2dz, level, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as solvent) using alkynyl carbene **1a** and model ruthenium azido complex **7**, in which the bulky phenyl groups of the reagent **4** were replaced by methyl groups (Scheme 3). The computed charge distribution between the nitrogen atoms [Ru-N(1)=N(2)=N(3)] of model azide **7** was -0.44 e<sup>-</sup>, +0.23 e<sup>-</sup>, -0.36 e<sup>-</sup> respectively, with bond distances Ru-N(1) 2.17 Å, N(1)=N(2) 1.19 Å and N(2)=N(3) 1.16 Å respectively.

<sup>18</sup> see for example a) Parimal, P.; Kamalakska, N. *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 2969.



**Scheme 3.** Computed reaction coordinates (B3LYP/6-311G(d,p)&LanL2dz, level, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as solvent) for the reaction between **1a** and model azide **7**. Pathway A (red line) corresponds to the initial attack of N(3) to the conjugated bond. Pathway B (blue line) corresponds to the initial attack of N(1) to the conjugated bond.

Considering the similar charge distribution of positions N(1) and N(3) in model azide **7**, the two possible azide-alkyne approaches (**RC** and **RC'**) were considered (Scheme 3). Our calculations indicate that the reaction in both cases is not concerted but stepwise. The first step is the C $\beta$ -addition of the nucleophilic azide nitrogen atoms [N(3)] or [N(1)] respectively, to the  $\alpha,\beta$ -conjugated alkyne through transition states **TS1** and **TS1'**, to

form the zwitterionic chromium (0) allenyl intermediates **I1** and **I1'** respectively.<sup>19</sup> Cyclization of these intermediates leads to regioisomeric triazole derivatives **I2** and **I2'**, respectively, which by slippage of the metal fragment (**TS3** and **TS3'**) generate ruthenium-N(2) triazole derivative **8**, model compound of the experimentally observed **5a**. Data in Scheme 3 suggest that both regiochemistries are theoretically accessible, although the detection of the regioisomeric N(1)-compounds **I2** and **I2'** (kinetic products) is precluded by the fast, thermodynamically favored slippage to the observed N(2)-products.

### Properties and reactivity studies

Information about the electronic structure of compounds **3** and **5** was obtained by UV-vis spectroscopy (Table 1, Figure 3). Cobalt derivatives **3** show two absorptions of similar intensity at about 330 nm and 420 nm, respectively (Figure 3a). In the case of ruthenium triazole derivatives **5**, two absorptions are also observed in the UV-vis spectra (Figure 3b), red-shifted compared to Co-derivatives **3** (around 380 nm and 460 nm respectively). Time-dependent DFT calculations carried out on **5a** assign the higher absorption MLCT band (455 nm) to the combination (50%) of two one-electron promotions from the HOMO-1 and the HOMO (orbitals close in energy, with a high participation of the Cr(0) and Ru(II) respectively) to the LUMO (an antibonding molecular orbital mostly centered on the carbene-triazole moiety) (Figure 4). Additionally, electron transitions from orbitals below HOMO-1 to the LUMO are responsible for the higher energy LF bands ( $\lambda$  367 nm).

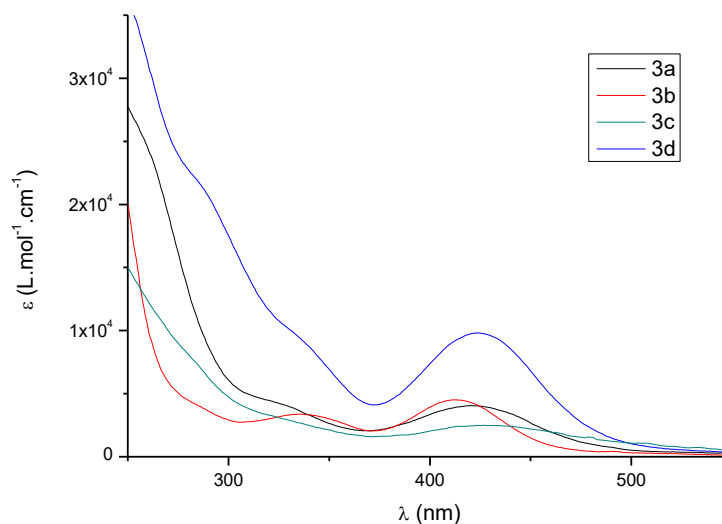
---

<sup>19</sup> a) Santiago, A.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; Sierra, M. A. *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 1112. b) Giner, E. A.; Santiago, A.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; Poulten, R. C.; Whittlesey, M. K.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.*, **2015**, 54, 5450.

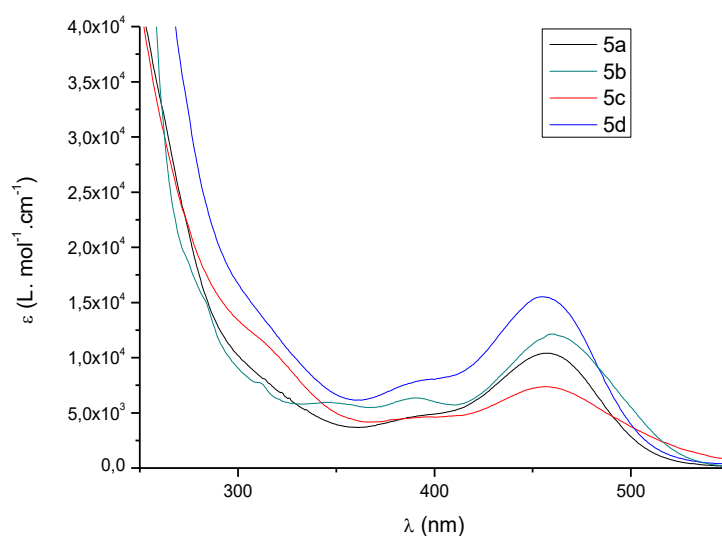
**Table 1.** UV/Vis data of compounds **3** and **5**

<i>Complex</i>	$\lambda(\text{nm})$ ( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ])
<b>3a<sup>a</sup></b>	329 (4013), 423 (4039)
<b>3b<sup>a</sup></b>	336 (3376), 411 (4517)
<b>3c<sup>a</sup></b>	432 (2480)
<b>3d<sup>a</sup></b>	329 (10110), 424 (9812)
<b>5a<sup>b</sup></b>	367 (4843), 455 (10398)
	(378, 0.098) <sup>c</sup> , (449, 0.129) <sup>c</sup>
<b>5b<sup>b</sup></b>	389 (6347), 460 (12140)
<b>5c<sup>b</sup></b>	395 (4626), 455 (7371)
<b>5d<sup>b</sup></b>	396 (8021), 454 (15517)

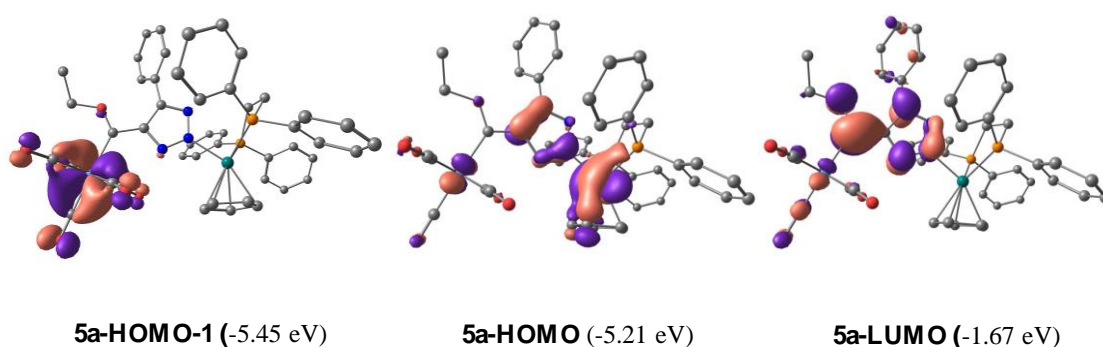
a) Recorded at room temperature in MeOH with a concentration  $1 \times 10^{-5}$  M. b) Recorded at room temperature in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  with a concentration  $1 \times 10^{-5}$  M). c) The first value in parentheses corresponds to the computed TD-CAM-B3LYP/def2-SVP gas-phase vertical excitation energies. The second one is the corresponding oscillator strength  $f$ .



**Figure 3a.** UV-vis absorption spectra of compounds **3** (MeOH, concentration  $1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>)



**Figure 3b.** UV-vis absorption spectra of compounds **5** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , concentration  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ).



**Figure 4.** HOMO-1, HOMO and LUMO orbitals of compound **5a** computed at the B3LYP/6-311G(d,p)&LanL2dz level. Isosurface value 0.04. H atoms are omitted for clarity.

The presence of the  $\kappa^1$ -bonded-metal fragment in the structure of Fischer carbenes **3** and **5** undoubtedly influences their electronic properties. First, the MLCT bands in the UV-vis spectra are considerably red-shifted compared to those of simple Cr(0) or W(0)pentacarbonyl[(ethoxy)(aryl)]carbenes. This effect, typical of  $\pi$ -donor

substituents,<sup>20</sup> is more evident for carbene ruthenium complexes **5**. In line with these observations is the noticeable influence that the  $\kappa^1$ -bonded-metal-triazole moiety causes on the neighbor M=C carbene carbon. This fact is clearly perceived in the <sup>13</sup>C-NMR spectra of chromium(0) carbene ruthenium complexes **5a**, **5c** and **5d** that show the carbene signals at 311 ppm, about 20-40 ppm upfield from the characteristic carbene carbon chemical shift of Fischer alcoxycarbene complexes bearing a methyl, aryl, styryl or pyrazolyl group.<sup>21</sup> Even more, the carbene carbon of tungsten(0) carbene ruthenium complex **5b** appears in the <sup>13</sup>C-NMR spectrum at 286 ppm, about 15 ppm more shielded than the signal of structurally analogous non-metal-bonded-triazole derivative pentacarbonyl[(ethoxy)[4-(1,5-diphenyltriazolyl)]carbene]tungsten(0).<sup>7a</sup> These spectroscopic data indicate that the incorporation of the ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)Ru<sup>II</sup> fragment in the aromatic triazole is responsible for the reduction of the electrophilicity of the M=C carbene carbon.

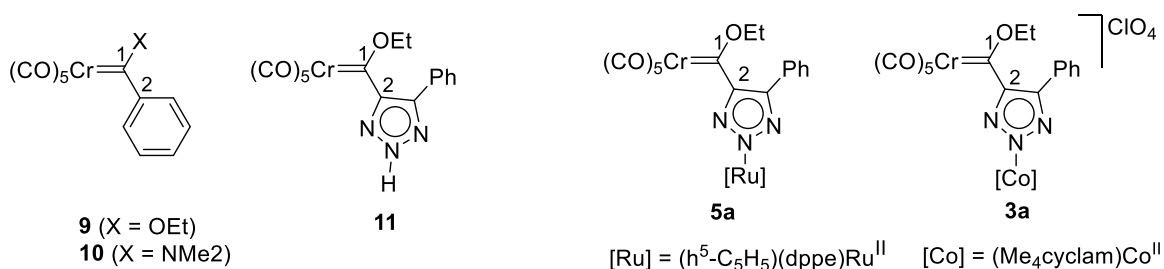
The computational study of the frontier molecular orbitals (FMO) of Ru(II) triazole derivative **5a** (DFT calculations, B3LYP/6-311G(d,p)&LanL2dz, level) is in agreement with the above spectroscopic data. As depicted in Figure 5, the LUMO energy of **5a** is raised 0.7 eV compared to phenyl carbene **9** and model NH-triazole carbene complex **11** respectively. In spite of the differences in energy, it is worth to mention that the LUMO orbitals of **5a**, **9** and **11** have a very similar distribution, with a high participation of the carbene moiety. The increase in energy also affects the HOMO orbital of **5a** to a similar extent.

---

<sup>20</sup> Lage, M. L.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5253.

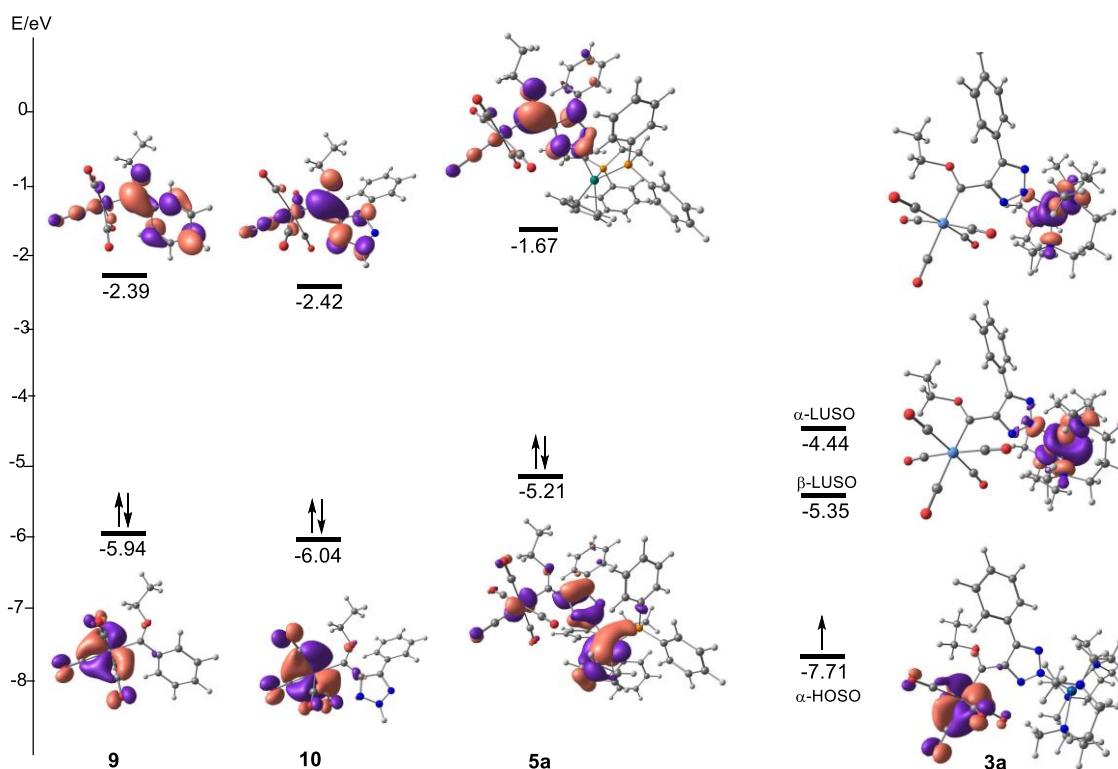
<sup>21</sup> For Cr(0) pyrazolyl Fischer carbenes see: Chan, K. S.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229.

Table 2



	<i>Cr-C1</i>		<i>C1-C2</i>		<i>C1-X</i>	
	(Å)	Wiberg bond index	(Å)	Wiberg bond index	(Å)	Wiberg bond index
<b>9</b>	2.08	0.91	1.49	1.08	1.31	1.22 (X = O)
<b>11</b>	2.06	0.83	1.48	1.08	1.31	1.22 (X = O)
<b>5a</b>	2.11	0.73	1.45	1.18	1.32	1.18 (X = O)
<b>3a</b>	2.08	0.78	1.47	1.11	1.31	1.22 (X = O)
<b>10</b>	2.14	0.76	1.49	1.02	1.32	1.50 (X = N)

The presence of the ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)Ru<sup>II</sup> moiety also causes structural changes (See Table 2). Thus, the Cr-C bond in **5a** (2.11 Å) is considerably elongated compared to those of simple alkoxy-carbenes **9** and model **11** (2.08 Å and 2.06 Å respectively), which is also in consonance with a lower Wiberg bond index (0.73 in **5a** versus 0.91 and 0.83 in **9** and **11** respectively). In fact, these data for **5a** are very much like those of aminocarbene **10** (Cr-C bond 2.14 Å and Wiberg bond index of 0.76). In addition, the strong electron-donating character of the ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)Ru<sup>II</sup>-triazole moiety is reflected in the increase of the C=C character of the carbene-triazole bond (Wiberg bond indexes of 1.18 in **5a** versus 1.08 in **9** and **11**). Indeed, although formally **5a** is an alkoxy-carbene, the occupation of the empty p-orbital of the carbene carbon seems to be more influenced by the neighbor aromatic electron donating Ru-triazole than by the contribution of the lone pairs of the OEt group.



**Figure 5.** Computed FMO orbitals (B3LYP/6-311G(d,p)&LanL2dz, level) of complexes **9**, **10**, **5a** and **3a** in Table 2 (isosurface value 0.04). Energies are given in eV.

All these structural features are manifested in the reactivity studies. Thus, unlike most alkoxy Fischer carbene complexes, compound **5a** was unreactive under standard Pd(0) catalyzed transmetalation conditions,<sup>4</sup> did not photocarbonylate with imines<sup>3</sup> and was inert in the presence of strong reductors (C<sub>8</sub>K).<sup>22</sup> Even more, **5a** was unable to react under aminolysis conditions with *N,N*-dimethyl amine, a facile reaction for any alkoxy carbene.<sup>1a</sup> Hence, due to the electronic influence of the ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)Ru<sup>II</sup> moiety on the p-occupation of the carbene carbon, the reactivity of **5a** does not correspond to a classic alkoxy carbene. Interestingly, a similar explanation was used to justify the unexpected photochemical inertia of pentacarbonyl[(ethoxy)(ferrocenyl)]Cr(0) carbene, now by stabilizing interaction

<sup>22</sup> Sierra, M. A.; Ramírez, P.; Gómez-Gallego, M.; Lejon, T.; Mancheño M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2002**, *41*, 3442.

between the carbene empty p-orbital and the occupied d-orbital of the neighbor ferrocene iron atom.<sup>3g,23</sup>

The analysis of the FMO of the Co(II) triazole complex **3a** is also depicted in Figure 5. In this case, the incorporation of the (Me<sub>4</sub>cyclam)Co<sup>II</sup> moiety into the triazole ring causes a significant lowering on the energy of both  $\alpha$ HOSO (highest occupied spin orbital) (>1.5 eV) and  $\alpha$  and  $\beta$ -LUSOs (lowest unoccupied spin orbitals) (>2 eV) compared to carbene complexes **9** and model **10**. The distribution of the LUSO orbitals is completely different from the other LUMOs in Figure 5, being mostly resident on the Co(II) fragment without any significant participation of the carbene moiety. The  $\kappa^1$ -Co(II) metal fragment bonded to the triazole also affects the aromaticity of the ring. Thus, the computational analysis of the negative Nucleus Independent Chemical Shift (NICS)<sup>24</sup> shows NICS(0) values of -9.1 ppm for **5a** and -5.6 ppm for **3a** respectively, indicating a considerably loss of the aromatic character for the Co(II) derivative.

The structural data in Table 2 for **3a** are not very different from those of alkoxycarbenes **9** and model **10**. In spite of this fact, **3a** was unable to react with *N,N*-dimethyl amine under aminolysis conditions, which is in concordance with the almost negligible participation of the carbene carbon in the LUSO orbitals.

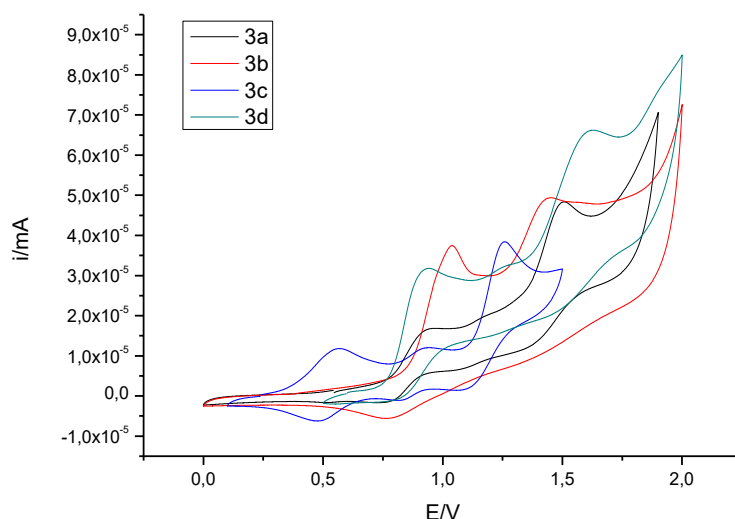
### Redox properties

Co(II) and Ru(II) triazolates **3** and **5** are bi-/tetrametallic compounds having different active redox centers and the study of their electrochemical properties was next addressed. Cyclic voltammetries (CV) and Square Wave voltammetries (SW) were conducted in acetonitrile (concentrations  $1 \times 10^{-3}$  M of the test sample and 0.1 M of the supporting electrolyte [N(<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub>) (see Supporting information for details). Cobalt-triazole carbene complexes **3** (Table 3, Figure 6) show two main irreversible oxidation

<sup>23</sup> Lage, M- L.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Sierra M. A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6616.

<sup>24</sup> Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.

events. The first irreversible waves ( $E_{pa}$  0.9-1.0 V) are assigned to the  $M^{0/I}$  ( $M = Cr, W$ ) oxidation. The observed values are similar to those of the starting carbenes ( $E_{pa}$  0.93 V for **1a** and  $E_{pa}$  1.15 V for **1b** respectively) and in the range of those reported in the literature for the oxidation of alkoxy Fischer carbene complexes.<sup>25</sup> The second irreversible oxidation waves at  $E_{pa}$  1.3-1.5 V should be assignable to the oxidation of the cobalt, a process that takes place at a higher potential than in the starting azide **1** ( $E_{pa}$  1.10 V, see annex).



**Figure 6.** Cyclic voltammeteries (CV) for complexes **3** ( $1 \times 10^{-3}$  M acetonitrile solutions, containing 0.1 M  $[N(nBu)_4]ClO_4$  as supporting electrolyte, at 20 °C).

<sup>25</sup> ) Sierra, M. A.; Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Martínez-Alvarez, R.; Ramírez-López, P.; Kayali, N.; González, A. *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 151. b) Lage, M. L.; Mancheño, M. J.; Martínez-Álvarez, R.; Gómez-Gallego, M.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 2762. c) van der Westhuizen, B.; Swarts, P. J.; Strydom, I.; Liles, D. C.; Fernández, I.; Swarts, J. C.; Bezuidenhout, D. I. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5367. d) van der Westhuizen, B.; Swarts, P. J.; van Jaarsveld, L. M.; Liles, D. C.; Siegert, U.; Swarts, J. C.; Fernández, I.; Bezuidenhout, D. I. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6674. e) Bezuidenhout, D. I.; Fernández, I.; van der Westhuizen, B.; Swarts, P. J.; Swarts, J. C. *Organometallics* **2013**, *32*, 7334. f) Bezuidenhout, D. I.; van der Westhuizen, B.; Swarts, P. J.; Chaturgoon, T.; Munro, O. Q.; Fernández, I.; Swarts, J. C. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4974.

**Table 3.**<sup>a</sup> Cyclic voltammetry data of complexes **3**

<b>Compound</b>	$E_{pa1}$	$E_{pc1}$	$E_{pa2}$
<b>3a</b>	0.94	0.77	1.50
<b>3b</b>	1.04	-	1.45
<b>3c*</b>	0.93	0.82	1.30
<b>3d</b>	0.94	0.81	1.52

<sup>a</sup> Data (V) obtained from  $1 \times 10^{-3}$  M acetonitrile solutions, containing 0.1 M  $[N(nBu)_4]ClO_4$  as supporting electrolyte at 20 °C. Potentials are relative to Ag/AgCl. \*  $E_{1/2} Fc/Fc^+ = 0.49$  V for compound **3c**.

**Table 4.**<sup>a</sup> Cyclic voltammetry data of complexes **5**

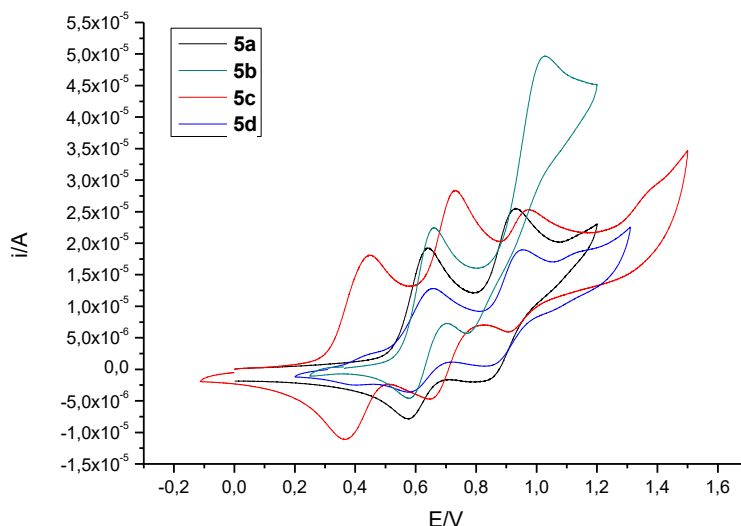
<b>Compound</b>	$E_{pa1}$	$E_{pc1} (\Delta E)$	$E_{1/2}$	$E_{pa2}$	$E_{pc2}$
<b>5a</b>	0.64	0.58 (0.06)	0.61	0.93	0.85
<b>5b</b>	0.65	0.58 (0.07)	0.62	0.94, 1.07 (s) <sup>b</sup>	-
<b>5c*</b>	0.73	0.66 (0.07)	0.69	0.97	0.91
<b>5d</b>	0.66	0.58 (0.08)	0.62	0.95	0.85

<sup>a</sup> Data (V) obtained from  $1 \times 10^{-3}$  M acetonitrile solutions, containing 0.1 M  $[N(nBu)_4]ClO_4$  as supporting electrolyte at 20 °C. Potentials are relative to Ag/AgCl. <sup>b</sup> See ref. 25. \*  $E_{1/2} Fc/Fc^+ = 0.41$  V for compound **5c**.

Cyclic voltammograms of Ru-triazole carbene complexes **5** also show two oxidation events (Table 4, Figure 7). The first oxidation step at about  $E_{1/2}$  0.6 V is a reversible process that should correspond to the  $Ru^{II/III}$  couple. The oxidation of the Ru(II) linked to the triazole takes place at considerable higher potential than in the starting azide complex **4** ( $E_{1/2}$  0.36 V). The second irreversible oxidation at  $E_{pa}$  0.9-1.0 V can be ascribed to the Fischer carbene moiety. The experimental values for this latter process are almost identical to those above commented for the  $M^{0/I}$  ( $M = Cr, W$ ) oxidation waves.<sup>26</sup> This fact indicates that the oxidation of the M(0) in the Fischer carbene moiety is unrelated to the

<sup>26</sup> The Square Wave voltammetry of compound **5b** clearly indicates that the broad oxidation wave at 1.02 V in the CV in Figure 7 is in fact made by two at 0.93 V and 1.07 V respectively. This point is also confirmed in the CV of **5b** registered in MeCN in the presence of  $NH_4PF_6$  (0.1 M) as supporting electrolyte (see SI for details).

presence of the additional Ru(II) metal fragment in the molecule. The same argument can be applied to the Co-triazolates **3** (see above), in which the presence of the Co(II) is not relevant to the  $M^{0/I}$  ( $M = Cr, W$ ) oxidation.



**Figure 7.** Cyclic voltammeteries (CV) for complexes **5** ( $1 \times 10^{-3}$  M acetonitrile solutions, containing 0.1 M  $[N(nBu)_4]ClO_4$  as supporting electrolyte at 20 °C).

## Conclusions

In this work we have developed the use of metal azides, exemplified by  $[(Me_4cyclam)Co^{II}(N_3)]ClO_4$  and  $(\eta^5-C_5H_5)(dppe)Ru^{II}(N_3)$ , with Cr(0) and W(0) alkynyl Fischer carbenes as an entry to the preparation of  $\kappa^1$ -triazole bonded polymetallic systems **3** and **5**. The reactions do not require the activation with Cu(I) and take place at room temperature in good to excellent yields. The compounds prepared are the first examples of a [3+2] cycloaddition of metal-azides and Fischer alkynyl carbene complexes. A DFT study indicates that the reaction of azide  $(\eta^5-C_5H_5)(dppe)Ru^{II}(N_3)$  with alkynyl carbenes is a stepwise process, initiated by the nucleophilic attack of either N(1) or N(3) positions in the azide to the alkyne. Data also show that although two possible

regioisomeric triazolates could be formed, both finally lead by slippage to the N(2)-metal bounded triazolate complex as the most stable reaction product. Although compounds **3** and **5** are formally alkoxy Fischer carbenes, the incorporation of the  $\kappa^1$ -metalbound triazole in their structures causes a marked influence on their electronic properties, structure, and reactivity, which is highly dependent on the metal fragment incorporated into the triazole ring. Electronic and orbital effects are the origin of these observations.

## Experimental section

**General Information.** Flame-dried glassware was used for moisture-sensitive reactions and anhydrous solvents were taken from a Pure Solvent PS-MD-5 apparatus. In the synthesis of the Fischer carbene precursors, silica gel (Merck: 230-400 mesh) was used as stationary phases for purification of crude reaction mixtures by flash column chromatography. NMR spectra were recorded at 25 °C in CDCl<sub>3</sub> on a 300 MHz (300 MHz for <sup>1</sup>H, 75 MHz for <sup>13</sup>C) and 500 MHz (500 MHz for <sup>1</sup>H, 126 MHz for <sup>13</sup>C) and 700 MHz (700 MHz for <sup>1</sup>H, 176 MHz for <sup>13</sup>C) spectrometers. Chemical shifts are given in ppm relative to CDCl<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H, 7.27 ppm and <sup>13</sup>C, 77.00 ppm). <sup>31</sup>P NMR spectra were recorded at 25 °C in CDCl<sub>3</sub> using phosphoric acid 85% in D<sub>2</sub>O as internal reference. IR spectra were taken on a MIR (8000-400 cm<sup>-1</sup>) spectrometer as solid films by slow evaporation of the solvent using the attenuated total reflectance (ATR) technique. HRMS experiments were conducted on an Accurate Mass Q-TOF system. UV-vis spectra were recorded in MeOH in concentrations of 10<sup>-5</sup> M on an Agilent Technologies Cary 60 spectrometer, using quartz cells. Cyclic voltammograms were recorded at room temperature from CH<sub>3</sub>CN solutions (dry and free of acid traces) containing 0.1 M [NBu<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> as supporting electrolyte, using a AUTOLAB PGSTAT302N potentiostat with a glassy carbon working electrode, Ag/AgCl 3M as reference and a Pt wire counter electrode (scan rate 0.1 V/s). Commercially available reagents were used without further purification. Azides **2**,<sup>10</sup> **4**<sup>15</sup>

and **6**,<sup>27</sup> alkynyl carbene complexes **1a**<sup>28</sup>, **1b**,<sup>21</sup> **1c**,<sup>29</sup> **1d**<sup>30</sup> and **1e**<sup>31</sup> were prepared following literature procedures.

**CAUTION:** Perchlorates are potentially explosives and should be handled with care in particular in reactions involving metal complexes. Although azides **2**, **4** and **6** are stable compounds, their manipulation requires the use of safety screens and well ventilated hoods.

### Reactions with [(Me<sub>4</sub>cyclam)Co<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub> (**2**). General procedure

In a Schlenk flask, a solution of equimolar amounts of [(Me<sub>4</sub>cyclam)Co<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub> (**2**) and the corresponding alkynyl carbene **1** in CHCl<sub>3</sub> was stirred at room temperature until the disappearance of the starting carbene (TLC) (about 48 h). The solvent was removed under reduced pressure and the solid residue washed with pentane and dried under vacuum. Compounds **3** were obtained as crystalline solids by diffusion of *n*-pentane in CHCl<sub>3</sub> solutions. All include CHCl<sub>3</sub> molecules in the crystalline form.

**Synthesis of 3a:** Following the general procedure, a solution of azide **2** (50 mg, 0.11 mmol) and alkynyl carbene **1a** (38 mg, 0.11 mmol) in 3 mL CHCl<sub>3</sub> was stirred at rt for 48 h. Product **3a** was obtained as brown-red solid (80 mg, 90%). Anal. Calcd. for **3a**.0.66 CHCl<sub>3</sub>: C, 41.54; H, 4.85; N, 11.06. Found: 41.14; H, 5.04; N, 11.51. IR (ATR):  $\nu$  3445, 2924, 2855, 2056, 1925, 1630, 1456, 1391, 1227, 1113, 1001, 961, 906, 814, 748 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>CoCr [M]<sup>+</sup> 707.1928; found 707.1955.

---

<sup>27</sup> Bruce, M. I.; Ellis, B. G.; Low, P. J.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3184.

<sup>28</sup> Aumann, R.; Hinterding, P. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 421. See also ref 21

<sup>29</sup> Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Del Amo, J. C.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Torres, M. R. *Organometallics* **2003**, *22*, 384.

<sup>30</sup> López-Alberca, M. P.; Mancheño, M. J.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A.; Hemmert, C.; Gornitzka, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *6*, 842.

<sup>31</sup> Fernández, I.; Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Ricart, S. *Organometallics* **2001**, *20*, 4304.

**Synthesis of 3b:** Following the general procedure, a solution of azide **2** (70 mg, 0.15 mmol) and alkynyl carbene **1b** (74 mg, 0.15 mmol) in 4 mL CHCl<sub>3</sub> was stirred at rt for 48 h. Product **3b** was obtained as brown-red solid (83 mg, 59%). Anal. Calcd for **3b**.0.25 CHCl<sub>3</sub>: C, 37.23; H, 4.36; N, 10.02. Found: C, 37.57; H, 4.32; N, 9.68. IR (ATR):  $\nu$  3405, 2984, 2919, 2869, 2065, 1977, 1917, 1477, 1459, 1356, 1211, 1090, 998, 962, 909, 806, 729 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>7</sub>O<sub>6</sub>CoW [M]<sup>+</sup> 839.2038; found 526.0219 [M-Co(cyclam)]<sup>+</sup>.

**Synthesis of 3c:** Following the general procedure, a solution of azide **2** (50 mg, 0.11 mmol) and alkynyl carbene **1c** (51 mg, 0.11 mmol) in 10 mL CHCl<sub>3</sub> was heated in a sealed tube at 61°C for 48 h. The solvent was removed under reduced pressure and the solid washed with pentane to yield **3c** as brown-red solid (90 mg, 89%). Anal. Calcd for **3c**.0.75 CHCl<sub>3</sub>: C, 41.55; H, 4.69; N, 9.76. Found: C, 41.40; H, 4.34; N, 9.31. IR (ATR):  $\nu$  3425, 2923, 2868, 2058, 1989, 1938, 1647, 1476, 1459, 1214, 1100, 999, 963, 929, 807, 730 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calc for C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>CoCrFeN<sub>7</sub>O<sub>6</sub> [M]<sup>+</sup> 815.1592; found 815.1556.

**Synthesis of 3d:** Following the general procedure, a solution of azide **2** (70 mg, 0.16 mmol) and bis-alkynyl carbene **1d** (53 mg, 0.08 mmol) in 4 mL CHCl<sub>3</sub> was stirred at rt for 48 h. Product **3d** was obtained as brown-red solid (110 mg, 85%). Anal. Calcd for **3d**.CHCl<sub>3</sub> C, 42.31; H, 4.83; N, 11.33. Found: C, 42.14; H, 5.16; N, 11.75. IR (ATR):  $\nu$  3441, 2924, 2867, 2058, 1930, 1707, 1630, 1458, 1205, 1102, 1002, 961, 905, 810, 730 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calcd. for C<sub>60</sub>H<sub>82</sub>N<sub>14</sub>O<sub>12</sub>Co<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub> [M]<sup>2+</sup> 706.1855; found 609.0844 [M-7CO]<sup>2+</sup>.

#### Reactions with ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)Ru<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>) (**4**). General procedure

In a Schlenk flask, a solution of equimolar amounts of azide **4** and the corresponding alkynyl Fischer carbene **1** in CHCl<sub>3</sub> was stirred at room temperature for about 2 hours (monitored by TLC). The solvent was removed under reduced pressure and the product

was purified by column chromatography on silica gel, using mixtures of Hexane: ethyl acetate (9:1) as eluent.

**Synthesis of 5a:** Following the general procedure, from azide **4** (62 mg, 0.10 mmol) and alkynyl carbene **1a** (36 mg, 0.10 mmol) in 5 mL CHCl<sub>3</sub>. Product **5a** (65 mg, 68%) was obtained as red solid from *n*-pentane/ethyl acetate. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.54–7.45 (m, 4H, Ar), 7.37–7.28 (m, 8H, Ar), 7.25–7.13 (m, 8H, Ar), 7.08–6.99 (m, 1H, Ar), 6.97–6.90 (m, 2H, Ar), 6.08–6.00 (m, 2H, Ar), 6.04 (dt, *J* = 6.9, 1.4 Hz, 2H, Ar), 4.69 (s, 5H, Cp), 4.74–4.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.22–3.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.68–2.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 311.4 (C=Cr), 225.5 (CO), 218.9 (CO), 162.7, 156.3, 148.9, 143.2–142.6 (m), 141.8, 134.9–134.3 (m), 134.8, 133.3 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 5.4 Hz), 133.1 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 4.6 Hz), 130.8 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 5.0 Hz), 130.6 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 5.0 Hz), 129.5, 129.4, 129.2, 129.0, 128.9 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 5.0 Hz), 128.4 (t, *J* = 4.5 Hz), 127.9, 127.1, 126.9, 126.5, 126.5, 126.4, 82.9 (CH<sub>Cp</sub>), 74.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.5 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 23.1 Hz), 29.0 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 21.6 Hz), 14.83 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 89.91. IR (ATR): ν 3446, 3056, 2960, 2923, 2853, 2048, 1975, 1926, 1629, 1454, 1435, 1396 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calc. for C<sub>47</sub>H<sub>40</sub>CrN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru [M+H]<sup>+</sup> 958.0851; found 958.0855.

**Synthesis of 5b:** Following the general procedure, from azide **4** (44 mg, 0.07 mmol) and alkynyl carbene **1b** (35 mg, 0.07 mmol) in 3 mL CHCl<sub>3</sub>. Product **5b** (55 mg, 70%) was obtained as red solid by precipitation from *n*-pentane/ethyl acetate. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.53–7.47 (m, 4H, Ar), 7.38–7.28 (m, 8H, Ar), 7.24–7.16 (m, 8H, Ar), 7.07–7.01 (m, 1H, Ar), 6.97–6.93 (m, 2H, Ar), 6.09–6.04 (m, 2H, Ar), 4.70 (s, 5H, Cp), 4.55 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.20–3.10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.65–2.54 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.98 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 286.8 (C=W), 205.4 (CO), 199.7 (CO), 157.1, 143.4, 143.1–142.5 (m), 134.7–134.3 (m), 133.2 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 5.4 Hz), 130.6 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 5.0 Hz), 129.6, 129.2, 129.0, 128.4 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 4.6 Hz), 128.0 (t, *J*<sub>C-P</sub> = 5.0 Hz), 126.6, 126.5, 82.8 (CH<sub>Cp</sub>), 77.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.9–29.2 (m), 14.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 91.51. IR (ATR): ν 3442, 3059, 2923, 2852, 2057, 1968, 1924, 1456, 1435, 1397 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calc for C<sub>47</sub>H<sub>40</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>RuW [M+H]<sup>+</sup> 1090.0958; found 1090.0947.

**Synthesis of 5c:** Following the general procedure, from azide **4** (62 mg, 0.10 mmol) and alkynyl carbene **1c** (47 mg, 0.10 mmol) in 5 mL CHCl<sub>3</sub>. Product **5c** (79 mg, 74%) was obtained as a red solid by precipitation from *n*-pentane/CHCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.65–7.50 (m, 4H, Ar), 7.38–7.29 (m, 6H, Ar), 7.29–7.24 (m, 2H, Ar), 7.24–7.15 (m, 8H, Ar), 4.97 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.66 (s, 5H, Cp), 3.85 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, Fc), 3.54 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, Fc), 3.47 (s, 5H, Fc), 3.42–3.30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.96–2.79 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 311.1 (C=Cr), 225.6 (CO), 218.9 (CO), 157.7, 143.8–143.3 (m), 139.8, 135.2–134.7 (m), 134.5, 133.7 (bt), 130.7, 130.5 (t, *J* = 4.8 Hz), 129.9, 128.9, 128.4 (d, *J* = 3.8 Hz), 128.2 (t, *J* = 4.0 Hz), 127.1, 83.4 (CH<sub>Cp-Ru</sub>), 78.8 (C<sub>Cp-Fe</sub>), 75.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 69.9 (CH<sub>Cp-Fe</sub>), 69.0 (CH<sub>CpFe</sub>), 67.0 (CH<sub>Cp-Fe</sub>), 30.4–29.3 (m), 15.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 90.53. IR (ATR): ν 3443, 3053, 2922, 2048, 1975, 1927, 1699, 1434, 1415, cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calc for C<sub>51</sub>H<sub>44</sub>CrFeN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Ru [M+H]<sup>+</sup> 1066.0516; found 1066.0526.

**Synthesis of 5d:** Following the general procedure, from azide **4** (50 mg, 0.08 mmol) and bis-alkynyl carbene **1e** (26 mg, 0.04 mmol) in 4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Product **5d** was obtained as a red solid (52 mg, 70%) from *n*-pentane/ethyl acetate. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.54–7.48 (m, 8H, Ar), 7.37–7.26 (m, 12H, Ar), 7.24–7.08 (m, 20H, Ar), 6.49 (t, 1H, *J* = 8.1 Hz, Ar), 5.52–5.45 (m, 3H), 4.71 (s, 10H, Cp), 4.43 (q, *J* = 6.9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.19–2.98 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.70–2.45 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 0.40 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 310.5 (C=Cr), 225.3 (CO), 219.0 (CO), 156.5, 143.5–142.5 (m), 142.2, 135.3–134.8 (m), 133.4 (t, *J* = 5.4 Hz), 133.3, 133.3–133.1 (m), 130.6 (t, *J* = 5.0 Hz), 129.7, 129.6, 129.0, 128.3 (t, *J* = 4.6 Hz), 128.0 (t, *J* = 5.0 Hz), 127.4, 124.9, 83.2 (CH<sub>Cp</sub>), 74.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 66.0 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>2</sub>), 29.9–28.9 (m, 2 x CH<sub>2</sub>), 15.4 (CH<sub>3</sub>), 13.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 90.01. IR (ATR): ν 3450, 3056, 2924, 2854, 2049, 1976, 1925, 1705, 1643, 1435, 1394 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: calc for C<sub>88</sub>H<sub>73</sub>Cr<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>12</sub>P<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 1837.1172; found 1837.1191.

**Synthesis of 5e:** Following the general procedure, azide **6** (50 mg, 0.07 mmol) and alkynyl carbene **1a** (26 mg, 0.07 mmol) in 4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Product **5e** was obtained after 48

hours as orange solid (9 mg, 12%).  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.60 (dd,  $J = 8.4, 1.4$  Hz, 2H, H, Ar), 7.42–7.37 (m, 2H, Ar), 7.33 (m, 9H, H, Ar), 7.20–7.10 (m, 8H, H, Ar), 6.91 (m, 2H, H, Ar), 5.86–5.76 (m, 2H, H, Ar), 4.44 (q,  $J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.20–3.03 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.62–2.46 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.48 (s, 15H,  $\text{CH}_3\text{Cp}^*$ ), 0.74 (t,  $J = 7.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  91.13. Compound **5e** is unstable and HRMS could not be obtained.

**Crystal data for compound [3a]1/2·(CHCl<sub>3</sub>):**  $\text{C}_{61}\text{H}_{85}\text{Cl}_5\text{Co}_2\text{Cr}_2\text{N}_{14}\text{O}_{20}$ ,  $M = 1733.53$ , orthorhombic,  $a = 12.3579(4)$ ,  $b = 36.6595(15)$ ,  $c = 17.9920(7)$  Å,  $V = 8151.0(5)$  Å<sup>3</sup>, space group Pbcn,  $Z = 4$ ,  $T = 120(2)$  K,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $D_{\text{calcd}} = 1.413$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.896$  cm<sup>-1</sup>, 29704 reflections measured, 6942 unique ( $R_{\text{int}} = 0.1881$ ), highly unstable and weakly diffracting crystals obtained by  $\text{CHCl}_3/n$ -Pentane diffusion, crystal structure solved by dual-space methods with all non hydrogen atoms refined anisotropically on  $F^2$  using the programs SHELXT<sup>32</sup> and SHELXL-2014<sup>33</sup> half chloroform molecule is disordered at least over two positions (62/38 % occupancy) and was refined with restrained Uij components and bond parameters, methyl hydrogen atoms were included as *rigid* and others using a *riding* model, despite the low ratio observed / unique reflections (39%) the structure refined to a C-C bond precision of 0.0172 Å,  $R(F_o, I > 2\sigma(I)) = 0.1157$   $R_w(F_o^2, \text{all data}) = 0.3769$ .

**Crystal data for compound 5b·(n-pentane):**  $\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{RuW}$ ,  $M = 1160.81$ , triclinic,  $a = 13.514(3)$ ,  $b = 13.892(3)$ ,  $c = 15.802(3)$  Å,  $\alpha = 108.79(3)^\circ$ ,  $\beta = 105.24(3)^\circ$ ,  $\gamma = 107.64(3)^\circ$ ,  $V = 2453.7(11)$  Å<sup>3</sup>, space group  $\text{P}\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 120(2)$  K,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $D_{\text{calcd}} = 1.571$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.767$  cm<sup>-1</sup>, 27992 reflections measured, 14319 unique ( $R_{\text{int}} = 0.0198$ ), crystal structure was solved by direct methods and all non hydrogen atoms refined anisotropically on  $F^2$  using the programs SHELXS and SHELXL-2014,<sup>32,33</sup> the pentane molecule is disordered over two sites and was refined with 56(2) and 44(2)% occupancies and restrained parameters, methyl groups hydrogen atoms were included

---

<sup>32</sup> Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2008.** A64, 112.

<sup>33</sup> Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* **2015.** A71, 3.

using a *rigid* model and other hydrogen atoms as *riding*,  $R (Fo, I > 2\sigma(I)) = 0.0230$ ,  $Rw (Fo^2, \text{all data}) = 0.0910$ .

### Computational details

All calculations in the mechanistic studies were performed at the DFT level using the B3LYP<sup>34</sup> functional as implemented in Gaussian09<sup>35</sup> with lanl2dz basis set for the Ru and Cr atoms and 6-31G(d) basis sets for the C, H, N, O and P atoms. The obtained structures were then submitted to single-point calculations at the B3LYP/lanl2dz level with a 6-311G(d,p)<sup>36</sup> basis set and PCM<sup>37</sup> solvent model for CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Transition states were identified by having one imaginary frequency in the Hessian matrix. Connection of the transition states with the corresponding intermediates was established by application of an eigenvector corresponding to the imaginary frequency and subsequent optimization of the resulting structures. All values collected in schemes and figures correspond to free energies in gas phase in kcal mol<sup>-1</sup>. Calculations of absorption spectra were

---

<sup>34</sup> a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 785. c) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.

<sup>35</sup> Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

<sup>36</sup> Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.

<sup>37</sup> a) Miertus, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117. b) Pascual-Ahuir, J. L.; Silla, E.; Tuñón, I. *J. Comput. Chem.* **1994**, *15*, 1127. c) Barone, V.; Cossi, M. *Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.

accomplished using the time-dependent density functional theory (TD-DFT)<sup>38</sup> method at the same level, using of a long-range corrected CAM-B3LYP functional,<sup>39</sup>

NMR and UV-vis data for the synthesized compounds, electrochemical data of azides **2** and **4**, computational details and cif files containing crystal data for **3a** and **5b** are included in the annex.

---

<sup>38</sup> a) Casida, M. E. *Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory*; Elsevier: Amsterdam, 1996; Vol. 4. (b) Casida, M. E.; Chong, D. P. *Recent Advances in Density Functional Methods*; World Scientific: Singapore, 1995; Vol. 1, p 155.

<sup>39</sup> Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.

## **Parte II**

### **Reacciones tándem en complejos catiónicos ciclometalados de Ir(III)**



### III. Sequential Reactions of Alkynes on an Ir(III) Single Site

*Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 8941 – 8948

Sequential insertion of terminal alkynes on Ir(III) cyclometallated complexes allow the formation of novel metallapolycycles in a controlled and efficient manner. *ortho*-Methylarylethynyl derivatives led to an unprecedented cascade combination of three fundamental processes (C–C bond formation, C<sub>sp3</sub>–H activation and reductive coupling) on a single Ir(III) center, in a process compatible with functionalized biomolecules and photoactive substrates. The reaction with *tert*-butylacetylene led to a [6,5,4]-polycycle that incorporates an iridacyclobutenylidene in its structure. The sequence is a multicomponent reaction in which the metal not only promotes the different steps but also determines their stereoselectivity. This is an elegant example of the synergy between a metal-promoting reaction and a symmetry defined stereochemistry.

### Introduction

The possibility of carrying out reactions in a sequential manner on a single metal-center is a fascinating challenge in modern chemistry. The appeal of these processes derives from their synthetic efficiency in terms of atom economy,<sup>1</sup> and also from the fine-tuning of the reaction mechanisms of the consecutive steps involved, which occur in sequence to achieve the overall transformation while avoiding competitive undesired byproducts.

In this context, alkynes have demonstrated to be superb partners in multistep transformations on a single metal center. Most of these reactions involve metal half-sandwich complexes as reagents (M = Ir, Rh and Ru) and are generally initiated by a C-H activation step to form a metallacycle intermediate<sup>2</sup> prior to the alkyne insertion.<sup>3</sup> In fact, the combination of alkynes and metal half-sandwich complexes as catalysts has resulted in efficient methods for the construction of new types of carbo- and

---

<sup>1</sup> a) L. Li, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2009**, *28*, 3492; b) Y. Boutadla, O. Al-Duaij, D. L. Davies, G. Griffith, K. Singh, *Organometallics* **2009**, *28*, 433; c) Y. Boutadla, D. L. Davies, R. C. Jones, K. Singh, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3438. A recent revision: d) Y-F. Han, G-X. Jin, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 2799.

<sup>2</sup> a) L. Li, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12414; b) Y. Boutadla, D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, R. C. Jones, K. Singh, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 10447; c) D. L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, K. Singh, *Organometallics* **2010**, *29*, 1413; d) L. Li, Y. Jiao, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2010**, *29*, 4593. e) Y-F. Han, H. Li, P. Hu, G-X. Jin, *Organometallics* **2011**, *30*, 905; f) L. Cuesta, T. Soler, E. P. Urriolabeitia, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15178; g) B. Li, H. Feng, N. Wang, J. Ma, H. Song, S. Xu, B. Wang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12873; h) N. Wang, B. Li, H. Song, S. Xu, B. Wang, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 358; i) R. Sun, S. Zhang, X. Chu, B. Zhu, *Organometallics* **2017**, *36*, 1133.

<sup>3</sup> Selected examples: a) N. Umeda, H. Tsurugi, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4083; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4019; b) T.; Fukutani, N.; K.; Umeda, Hirano, T.; Satoh, M. Miura, *Chem. Commun.*, **2009**, 5141; c) D. R. Stuart, M. Bertrand-Laperle, K. M. N. Burgess, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16474; f) N. Guimond, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12050; g) P. C. Too, Y.-F. Wang, S. Chiba, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5688; h) T- K. Hyster, T. Rovis, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 11846; i) X. Zhang, D. Chen, M. Zhao, J. Zhao, A. Jia, X. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 719. For a recent theoretical-experimental study: j) S. R. Neufeldt, G. Jiménez-Osés, J. R. Huckins, O. R. Thiel, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9843.

heterocycles and to develop new aryl functionalization strategies.<sup>4</sup> Nevertheless, the metal-directed sequential combination of three of the most fundamental processes in chemistry, namely C-C bond formation, C<sub>sp3</sub>-H bond activation and reductive elimination,<sup>5,6,7</sup> from a single alkyne, to produce an elaborated structure in a synthetic step, is almost unknown.

In this regard, we have studied two of these reactions (C-H activation and C-C bond formation from migratory alkyne insertion) in modified nucleobases,<sup>8</sup> as well as C-H, N-H,<sup>9</sup> C-C and C-N<sup>10</sup> bond activation reactions in metalla-β-lactams. These processes efficiently generate metalla-biomolecules, but always in multistep syntheses. Herein we study the reactivity of terminal alkynes in diverse sequential reactions that take place in

---

<sup>4</sup> Recent revisions a) T. Satoh, M. Miura, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11212; b) G. Song, F. Wang, X. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3651; Some recent examples: c) K. K. Gollapelli, S. Kallepu, N. Govindappa J. B. Nanubolub, R. Chegondi, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, 4748; d) K-H. Han He, W-D. Zhang, M-Y. Yang, K-L. Tang, M. Qu, Y-S. Ding, Y. Li, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2840.

<sup>5</sup> a) J. Hartwig, *Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books: Mill Valley, CA, 2010; b) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; Wiley: Hoboken, NJ, 2009; c) C. Elschenbroich, *Organometallics*; Wiley: Wiesbaden, Germany, 2005.

<sup>6</sup> The activation of C-H bonds is fundamental in many reactions of functionalization of organic molecules. See a) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879. Recent selected reviews: b) J. C. Lewis, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1013; c) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 576; d) T. W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147; e) D. Balcels, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 749; f) I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. J. M. Marder, Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890; g) L. Ackermann, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 1315; h) J. Wencel-Delord, T. Dröge, F. Liu, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4740; i) M. A. Esteruelas, A. M. López, M. Oliván, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8770.

<sup>7</sup> The complexes of platinum group metals are the most efficient catalysts to promote C-C bond formation reactions. See for example: a) D. A. Colby, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; b) I. A. I. Mkhaliid, J. H. Barnard, T. B. Marder, J. M. Murphy, J. F. Hartwig, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 890; c) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746; d) J. Choi, A. H. R. MacArthur, M. Brookhart, A. S. Goldman, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761. See also ref 6d.

<sup>8</sup> a) M. Martín-Ortíz, M. Gómez-Gallego, C. Ramírez de Arellano, M. A. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12603; b) M. Valencia, M. Martín-Ortíz, M. Gómez-Gallego, C. Ramírez de Arellano, M. A. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3831.

<sup>9</sup> L. Casarrubios, M. A. Esteruelas, C. Larramona, J. G. Muntaner, M. Oliván, E. Oñate, M. A. Sierra, *Organometallics*, **2014**, *33*, 1820.

<sup>10</sup> a) L. Casarrubios, M. A. Esteruelas, C. Larramona, J. G. Muntaner, E. Oñate, M. A. Sierra, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 10998; b) L. Casarrubios, M. A. Esteruelas, C. Larramona, A. Lledós, J. G. Muntaner, E. Oñate, M. A. Ortuño, M. A. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16781.

one synthetic step on a single Ir(III) site. First, we report a cascade sequence: C-C bond formation,  $Csp^3-H$  activation and reductive coupling, affording sophisticated metallanucleobases and BODIPY derivatives (BODIPY = 4,4-difluoro-4-borata-3a-azonia-4a-aza-s-indacene). Moreover, while studying the mechanism of these transformations, we discovered a novel multicomponent reaction leading to a [6,5,4]-polymetallacycle that incorporates an iridacyclobutenylidene in the structure. This reaction, in which the metal controls the different steps and determines their stereoselectivity, is an elegant example of the synergy between a metal-promoting reaction and a symmetry defined stereochemistry. To the best of our knowledge, the only publication related process to those reported herein was by Carmona et al.<sup>11</sup> whereby a methyl group of a xylyl phosphine ligand of the neutral chloride  $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(C^*P)Cl]$  (**1**) was activated upon addition of  $NaBAR_F$  and phenyl acetylene (chart 1). However, this reaction is not straightforward and does not allow for structural diversity.

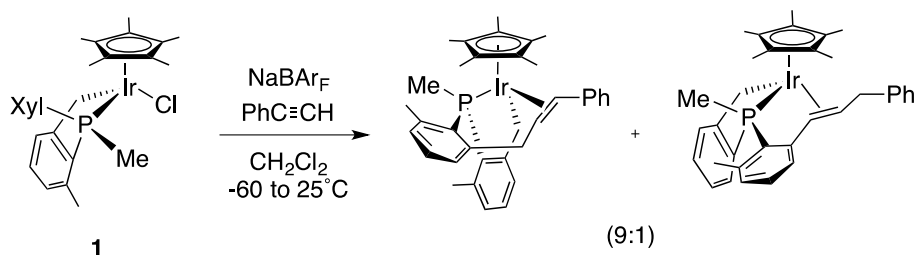


Chart 1

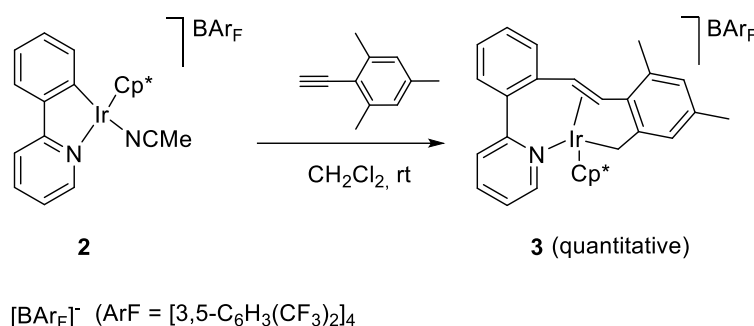
## Results and Discussion

Reaction of cationic Ir(III) complex **2** ( $BAR_F = [B(3,5-C_6H_3(CF_3)_2)_4][BAR_F]$ )<sup>12</sup> with a stoichiometric amount of 2-ethynyl-1,3,5-trimethylbenzene in dichloromethane, for 10

<sup>11</sup> a) M. F. Espada, M. L. Poveda, E. Carmona, *Organometallics* **2014**, *33*, 7164. b) J. Campos, A. C. Esqueda, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 419.

<sup>12</sup> It is known that the reactivity of alkynes with cyclometalated  $(\eta^5-C_5Me_5)M^{III}$  complexes ( $M = Ir, Rh$ ) often results in products of multiple insertion. See for example ref 2d.

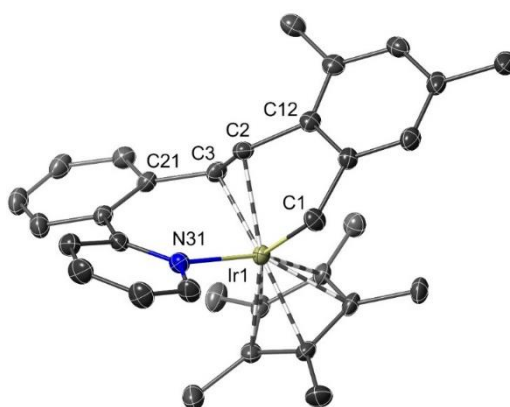
min at room temperature, afforded a new compound **3**[BAr<sub>F</sub>] that was isolated as yellow solid in quantitative yield (Scheme 1).



### Scheme 1

The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of salt **3** showed new signals of diastereotopic methylene protons at 2.97 and 2.85 ppm respectively, (d, *J* = 13.0 Hz; assigned to a singlet at 22 ppm in the <sup>13</sup>C-NMR spectrum), as well as two doublets at 5.76 and 5.64 ppm respectively (*J* = 10.6 Hz), corresponding to a CH=CH fragment (analogous peaks at 71.3 ppm and 92.0 ppm respectively, were assigned in <sup>13</sup>C-NMR spectrum). The structure of **3** was unambiguously established by X-ray diffraction analysis of a crystal grown from CHCl<sub>3</sub>/*n*-hexane (Figure 1). In the crystal, the Ir(III) center presents a distorted octahedral hexacoordinated geometry with the pentamethylcyclopentadienyl ligand occupying three sites of a face. The metal coordination sphere is completed by the tridentate κ<sup>4</sup>-[(pyridinyl)styryl]benzyl moiety that bonds to the iridium center through the methylene carbon atom C(1), the pyridine nitrogen atom N(31) and the η<sup>2</sup>-alkene moiety through C(2) and C(3). The Ir-C(2) and Ir-C(3) bond distances (2.199(2) and 2.204(2) Å, respectively) are similar, thus, confirming the η<sup>2</sup>-bonding mode for the alkene moiety and the metal center. Ir-C(1) bond distance (2.143(2) Å), corresponding to a σ-bond, is slightly shorter than the distances found for the η<sup>2</sup>-alkene π-bonded to the metal center. The C(2)-C(3) bond length (1.393(3) Å) is within the bond length range observed for

similar bis-arene  $\eta^2$ -alkenes bonded to iridium (1.390-1.453 Å).<sup>2e,13</sup> The C(2)-C(3) alkene bond shows an *E*-configuration with a C(12)-C(2)-C(3)-C(21) torsion angle of 161.2(2)°. On the other hand, this angle shows the distortion of the C(12)-C(2)-C(3)-C(21) fragment from planarity (mean deviation 0.0986 Å). The observed coupling constant of the CH protons of the Ir(III)-bound alkene in the <sup>1</sup>H-NMR spectrum ( $J = 10.6$  Hz), is in agreement with the observed *E*-stereochemistry of the C=C bond in the crystal structure.<sup>11</sup>



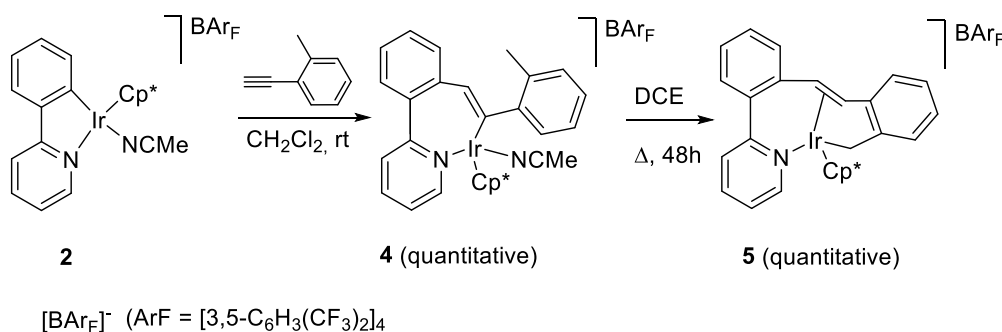
**Figure 1.** Molecular view of the cation of **[3][BAR<sub>F</sub>]** (ellipsoids set at 50% probability). Hydrogen atoms were omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Ir(1)-N(31) 2.0973(19), Ir(1)-C(1) 2.143(2), Ir(1)-C(2) 2.199(2), Ir(1)-C(3) 2.204(2), C(2)-C(3) 1.393(3) and C(12)-C(2)-C(3)-C(21) 161.2(2)°.

Compound **3** results from the insertion of the ethynyl bond into the Ir-bound phenyl group, with concomitant C-H activation of one of the *ortho*-methyl groups of the trimethyl benzene. As the formation of **3[BAR<sub>F</sub>]** should start with the migratory insertion of the C≡C bond of the alkyne, the reaction of complex **2[BAR<sub>F</sub>]** with 1-ethynyl-2-methylbenzene was explored under the same conditions to gain evidences about the process (Scheme 2). In this case, the non-symmetrical aryl group of the alkyne may position the Me-substituent distal from the Ir moiety and thence the reaction should finish after the insertion step. In fact, the reaction cleanly afforded cationic complex

<sup>13</sup> G. Canepa, E. Sola, M. Martín, F. J. Lahoz, L. A. Oro, H. Werner, *Organometallics*, **2003**, *22*, 2151.

**4**[BAr<sub>F</sub>], resulting from the migratory insertion of a molecule of 1-ethynyl-2-methylbenzene into the C<sub>sp2</sub>-Ir bond, but activation of the aryl-CH<sub>3</sub> group did not occur. Compound **4**[BAr<sub>F</sub>] was obtained in quantitative yield and as single regioisomer. The observed regiochemistry of the product, placing the aryl group adjacent to the metal fragment, is in agreement with previous studies.<sup>2c,8</sup>

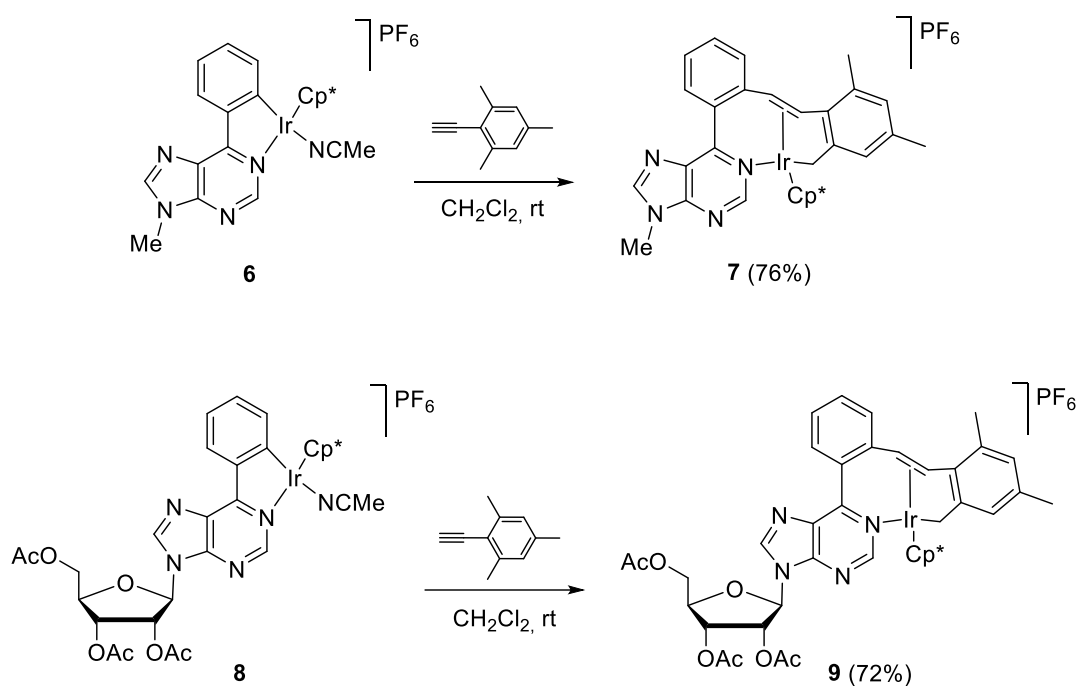
Complex **4**[BAr<sub>F</sub>] slowly evolved in CHCl<sub>3</sub> solution to a new compound **5**[BAr<sub>F</sub>] in CHCl<sub>3</sub> at room temperature, with analogous to that of **3**[BAr<sub>F</sub>]. This confirmed that the activation of the aryl-Me group occurs in a subsequent step to the C–C bond forming reaction. Thus, the analysis of the <sup>1</sup>H-NMR spectra of the solution showed the progressive appearance of two vinylic protons at 5.76 ppm and 5.54 ppm respectively (d, *J* = 10.6 Hz) together with two diastereotopic methylene protons at 2.92 ppm and 2.81 ppm respectively (d, *J* = 13.0 Hz). The evolution reached a 50% conversion after 48 h at room temperature. Heating **4**[BAr<sub>F</sub>] in refluxing DCE (1,2- dichloroethane) for 48 h led to the complete transformation into **5**[BAr<sub>F</sub>] (Scheme 2). Results in Scheme 2 provide experimental evidences indicating that compounds **3**[BAr<sub>F</sub>] and **5**[BAr<sub>F</sub>] result from a cascade process promoted by the Ir-nucleus.



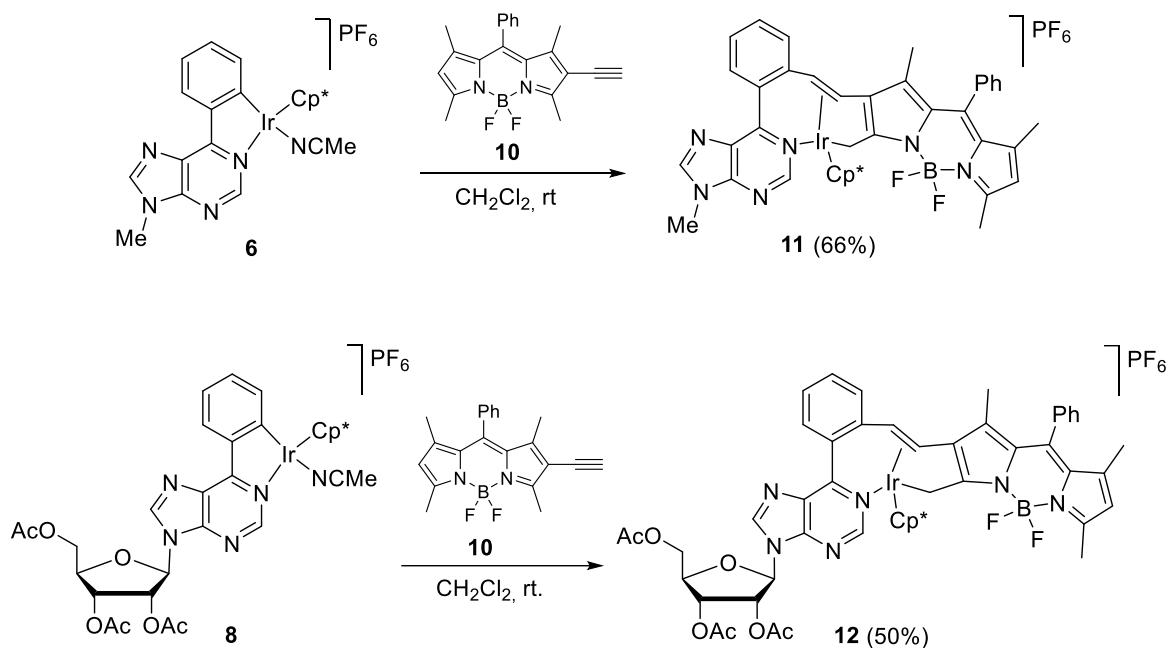
**Scheme 2**

The compatibility of the sequence from alkyne insertion to C-H activation with more functionalized substrates was tested. Since a part of our research work is devoted to the development of new strategies to incorporate transition-metal complexes into the structure of nucleosides, while maintaining the integrity of these labile compounds,<sup>8</sup> the

sequence developed herein opens the opportunity to explore new ways of reactivity for these systems. Thus, cationic Ir(III) cyclometallated purine complex **6**[PF<sub>6</sub>] was reacted with 2-ethynyl-1,3,5-trimethylbenzene in dichloromethane at room temperature. The reaction led to the almost instantaneous formation of the product of migratory alkyne insertion-C<sub>sp3</sub>-H activation **7**[PF<sub>6</sub>] as pale yellow solid in 76% yield (Scheme 3). Incorporation of the labile ribose moiety in the structure produced the same reaction outcome. Cyclometallated tri-*O*-acetyl-nucleoside **8**[PF<sub>6</sub>] (1:1 mixture of metal diastereoisomers) led to the corresponding derivative **9**[PF<sub>6</sub>] in 72% yield and also as a 1:1 diastereomeric mixture (Scheme 3).



Scheme 3



Scheme 4

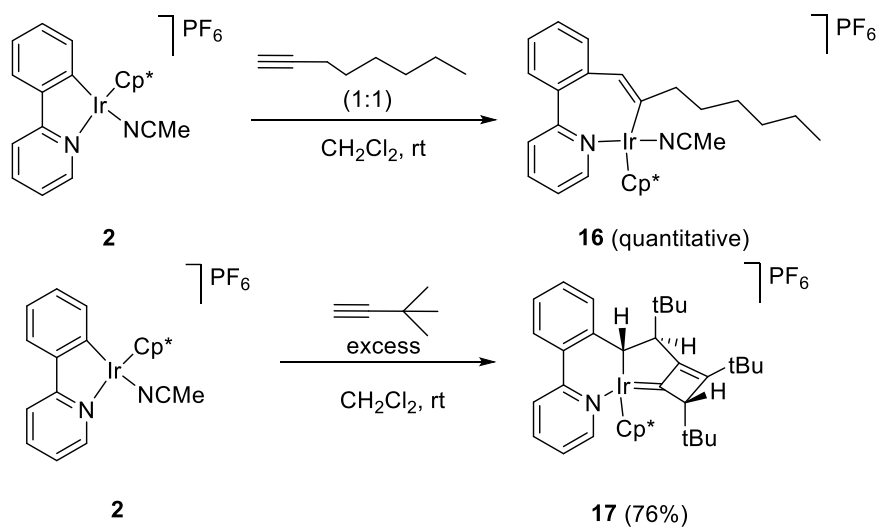
The possibility of using this methodology with other alkynes, for example to incorporate a fluorescent label in a nucleoside, was especially attractive for us. In fact, nucleosides and nucleotides comprising Ir-C bonds are excellent substrates for post-functionalization reactions and BODIPYs have become essential luminescent tags for biomolecules.<sup>14</sup> Their fluorescent properties can be tuned not just by making changes in the structure of the dye but also with the presence of other metal centers nearby.<sup>15</sup> In this regard, we tested the reaction with ethynyl-BODIPY-derivative **10**, an alkyne in which the heteroaryl methyl groups are attached to a B-bonded pyrrole ring, which may influence the C–H activation step. Nevertheless, the reaction of either cationic Ir(III)

<sup>14</sup> See for example: a) L. H. Thoresen, G-S. Jiao, W. C. Haaland, M. L. Metzker, K. Burgess *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4603. b) T. Ehrenschwender, H-A. Wagenknecht *Synthesis*, **2008**, 3657. c) R. W. Sinkeldam, N. J. Greco, Y. Tor *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2579.

<sup>15</sup> For selected recent reviews, see: a) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1202; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1184. b) N. Boens, V. Leen, W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1130; c) A. Kamkaew, S. H. Lim, H. B. Lee, L. V. Kiew, L. Y. Chung, K. Burgess, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 77; d) S. P. Shing, T. Gayathri, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 4689; e) D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2322; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290. f) N. Boens, B. Verbelen, W Dehaen, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 6577.



iridapolycycles **15**. The *E*-stereochemistry of the newly created C=C bond is defined during the reductive coupling step. Overall, the process constitutes the efficient consecutive assembly of three fundamental organometallic reactions: C-C bond formation, C<sub>sp3</sub>-H activation and reductive coupling, leading to a molecule that maintains the metal fragment in the structure (Scheme 5).



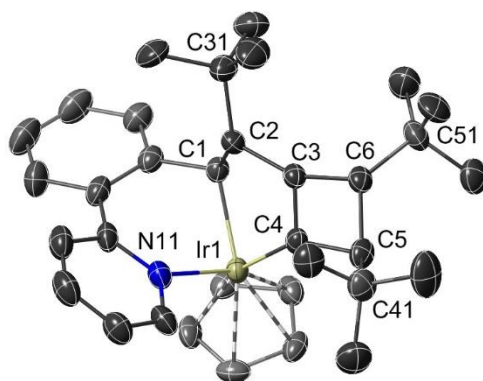
Scheme 6

The reactivity of cyclometallated Ir(III) complexes with other terminal alkynes was investigated to verify the requirement of a benzylic C–H bond in the activation step. Thus, complex **2**[PF<sub>6</sub>] was treated with a stoichiometric amount of 1-octyne. The reaction led to the quantitative formation of the alkyne insertion product **16**[PF<sub>6</sub>] (Scheme 6). Compound **16** was unstable in solution and when left to stand in dichloromethane it was progressively transformed to a complex mixture of unidentified products. Alternatively, reaction of **2**[PF<sub>6</sub>] and excess *tert*-butyl acetylene led to the

---

*Chem. Soc.* **1999**, *121*, 346; c) S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller Robert, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2001**, 2274; d) A. Kovacevic, S. Gründemann, J. R. Miecznikowski, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Chem. Commun.* **2002**, 2580; e) L. N. Appelhans, D. Zuccaccia, A. Kovacevic, A. R. Chianese, J. R. Miecznikowski, A. Macchioni, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299; f) M. A. Esteruelas, F. J. Fernández-Alvarez, A. M. López, E. Oñate, P. Ruiz-Sánchez, *Organometallics* **2006**, *25*, 5131. g) S. Park, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 640.

exclusive formation of product **17**[PF<sub>6</sub>] (76% isolated yield after chromatography) as single isomer (Scheme 6). In this case the high reactivity of the *tert*-butyl acetylene made it difficult to control the formation of the monoinsertion product under our experimental conditions.<sup>18</sup> The structure of **17** was established by 1D and 2D NMR spectroscopy and by X-ray diffraction studies. Relevant in the <sup>1</sup>H-NMR spectrum was the presence of three different CH signals, namely at 2.62 ppm (dd), coupled with a neighbor CH at 3.96 ppm (d, *J* = 11.9 Hz) and also having a long-range coupling with the third CH signal at 4.13 ppm (d, *J* = 1.3 Hz). Additionally, the presence of two highly deshielded signals at 213 ppm and 204 ppm in the <sup>13</sup>C-NMR spectra suggested the formation of Csp<sup>2</sup> atoms adjacent to the iridium center. X-ray diffraction analysis of a suitable crystal obtained from **17**[BAR<sub>F</sub>] in diethyl ether allowed for the final structural confirmation.



**Figure 2.** Molecular view of the cation of **17**[BAr<sub>F</sub>] (ellipsoids set at 30% probability level). Hydrogen atoms and methyl groups carbon atoms for the Cp\* ring were omitted for clarity. Selected bond lengths (Å) and angles (°): Ir(1)-N(11) 2.127(3), Ir(1)-C(1) 2.138(4), Ir(1)-C(4) 1.955(4), C(3)-C(4) 1.406(5), C(3)-C(6), 1.385(5), C(4)-C(5) 1.533(5), C(5)-C(6) 1.547(6) Å, C(4)···C(6) 1.916(6), C(2)-C(3) 1.494(5), C(5)-C(41) 1.552(6), C(6)-C(51) 1.516(6), C(4)-Ir(1)-N(11) 92.30(15), C(4)-Ir(1)-C(1) 78.13(16), N(11)-Ir(1)-C(1) 83.07(15), C(2)-C(1)-Ir(1) 110.4(3), C(3)-C(2)-C(1) 100.4(3), C(6)-C(3)-C(4) 86.7(3), C(6)-C(3)-C(2) 153.7(4), C(4)-C(3)-C(2) 115.5(3), C(3)-C(4)-C(5) 94.5(3), C(3)-C(4)-Ir(1) 118.5(3), C(5)-C(4)-Ir(1) 143.8(3), C(4)-C(5)-C(6) 77.0(3) and C(3)-C(6)-C(5) 94.7(3).

<sup>18</sup> Cationic complexes frequently incorporate only one molecule of the alkyne, although in some cases double-insertion products have been obtained as well, see for example ref 2b and 6b.

In the crystal structure, the metal presents a distorted octahedral hexacoordinated geometry, with the pentamethylcyclopentadienyl ligand occupying three sites of a face. The metal coordination sphere is completed by the tridentated  $\kappa^3$ -[[(cyclobutenyl)dimethylbutyl]phenyl]pyridinyl fragment that bonds to the iridium center through the benzylic carbon atom C(1), the pyridine nitrogen atom N(11), and the cyclobutenylidene carbon atom C(4). This is the first crystal structure reported for a cyclobutenylidene ligand bonded to iridium. Crystal structures for cyclobutenylidene metal complexes have been reported for Cr,<sup>19</sup> W,<sup>20</sup> Fe,<sup>21</sup> and Ru.<sup>22</sup> The  $\sigma$ -bonded methine group shows an Ir-C(1) bond distance of 2.138(4) Å. The Ir-cyclobutenylidene Ir-C(4) bond distance (1.955(4) Å) is within the 1.77–2.10 Å range found for other ylidene iridium complexes.<sup>23</sup> The cyclobutenylidene ring is strongly puckered, with a 150.2(4)° dihedral angle between the C(3)-C(4)-C(5) plane and the C(3)-C(5)-C(6) and a small transannular C(4)⋯C(6) distance (1.916(6) Å). A similar puckering has been found for tungsten cyclobutenylidene complexes.<sup>19b</sup> The cyclobutene ring bond distances C(3)-C(4), C(3)-C(6), C(4)-C(5) and C(5)-C(6) are 1.406(5), 1.385(5), 1.533(5) and 1.547(6) Å, respectively. Thus, C(3)-C(4) and C(3)-C(6) bond lengths, corresponding to C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>2</sup>) bonds, are between the values described for single and double bonds. In the cyclobutene ring, C(4)-C(5) and C(5)-C(6) bond lengths are longer, as would be expected for C(sp<sup>2</sup>)-C(sp<sup>3</sup>) single

---

<sup>19</sup> a) H. Fischer, C. C. Karl, G. Roth, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 615; b) H. Fischer, F. Leroux, G. Roth, R. Stumpf, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3723.

<sup>20</sup> a) J. Ipaktschi, J. Mohseni-Ala, A. Dülmer, S. Steffens, C. Wittenburg, H. Heck, *Organometallics*, **2004**, *23*, 4902; b) H. Fischer, O. Podschadly, A. Früh, C. Troll, R. Stumpf, A. Schlageter, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 2667.

<sup>21</sup> D. Bauer, P. Harter, E. Herdtweck, *Chem. Commun.*, **1991**, 829.

<sup>22</sup> J. H. Bowie, M. I. Bruce, M. A. Buntine, A. S. Gentleman, D. C. Graham, P. J. Low, G. F. Metha, C. Mitchell, C. R. Parker, B. W. Skelton, A. White, *Organometallics*, **2012**, *31*, 5262.

<sup>23</sup> CSD, V5.38, 151 hits analyzed.

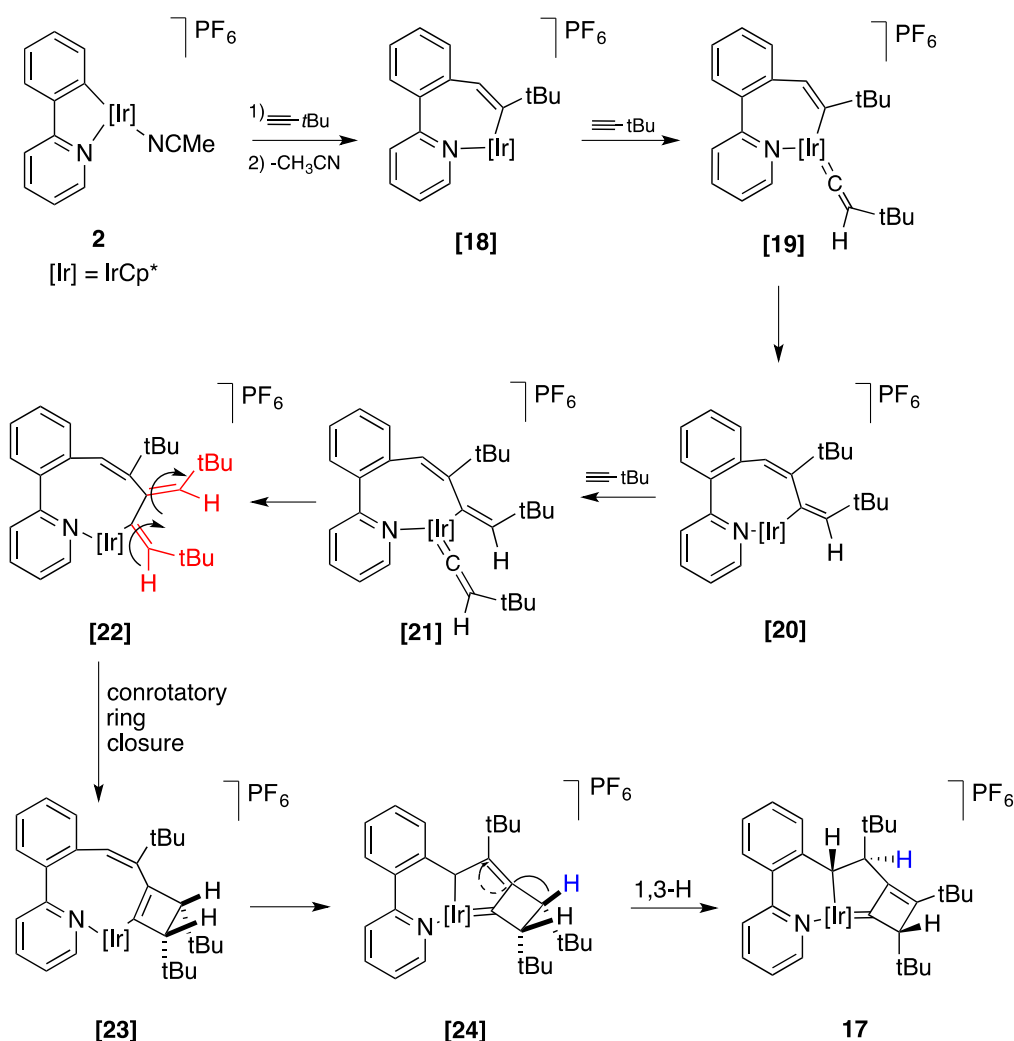
bonds. The structure in Figure 2 confirmed the presence of the iridacarbene in  $^{13}\text{C}$  NMR (213 ppm),<sup>24</sup> which is conjugated with the cyclobutene ring carbon atom (204 ppm), and unambiguously established the relative positions of the three observed CH groups in  $^1\text{H}$  NMR.

The formation of iridatricycle **17**[PF<sub>6</sub>] warrants some additional discussion, as this product results from the incorporation of three molecules of *tert*-butyl acetylene to **2**[PF<sub>6</sub>] with complete diastereoselectivity. A mechanistic proposal is depicted in Scheme 7. Considering the discussion above, the reaction should initiate by migratory insertion of the alkyne into the cationic complex **2**, followed by loss of the labile CH<sub>3</sub>CN ligand to form intermediate **[18]**. Coordination of a new molecule of *tert*-butyl-acetylene to the unsaturated metal center of **[18]** and subsequent alkyne-vinylidene tautomerization,<sup>25</sup> should generate complex **[19]**. 1,2-Migratory insertion of the vinylidene  $\alpha$ -C-atom into the Ir-alkenyl bond in **[19]** would lead to the unsaturated butadienyl intermediate **[20]**. A sequence alkyne coordination to alkyne-vinylidene tautomerization (**[21]**), followed by 1,2-migratory insertion, should yield intermediate **[22]**, which through conrotatory ring closure of the 1,4-butadiene moiety would form cyclobutene **[23]**. Isomerization of this intermediate generates the tricyclic skeleton of the iridacarbene **[24]**, which is transformed into the isolated [6,5,4]-iridacycle **17**[PF<sub>6</sub>] by 1,3-hydrogen migration.

---

<sup>24</sup> A. Vivancos, Y. A. Hernández, P. Paneque, M. L. Poveda, V. Salazar, E. Álvarez, *Organometallics* **2015**, *34*, 177.

<sup>25</sup> General: a) C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis: From Reactivity to Applications in Synthesis*, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008; selected reviews in the subject: b) M. I. Bruce, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 197; c) C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2232; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2176; d) J. M. Lynam, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8238.



Scheme 7

Remarkably **17**[ $\text{PF}_6$ ] is obtained as a single diastereoisomer, despite having a structure with several stereogenic centers. The complete diastereoselectivity of the product indicates that there is a complete stereochemical control of the different steps of the multicomponent process. Thus, the first insertion of *tert*-butyl-acetylene must exclusively give the regioisomer formed by placing the bulky *tert*-butyl group adjacent to the Ir(III) moiety (**[18]**).<sup>2c,8</sup> Also, although the metal-vinylidene bonds (in **[19]** and **[21]**) could rotate, the 1,2-migratory insertions must produce only the *trans*-metal alkenyl derivatives (**[20]** and **[22]**). In turn, the stereochemistry of the cyclobutene ring in **[23]** is determined by the substituents of the 1,4-butadiene moiety in **[22]**, as the four

membered ring results from a 4e- conrotatory ring closure, a torquoselective reaction<sup>26</sup> that should produce a single diastereoisomer for the carbon skeleton of the cycle. Finally, the rearrangement of **[24]** to iridacycle **17** should occur through a 1,3-H migration, whose antarafacial character justifies the position and relative stereochemistry of the CH bonds in the final product. The sequence in Scheme 7 is a multicomponent reaction in which the metal not only promotes the different steps but also determines the stereoselectivity of some of the processes, in an elegant example of the synergy between a metal-promoting reaction and a symmetry defined stereochemistry.

### Conclusions

Cyclometallated half sandwich Ir(III) complexes react with *ortho*-methyl-substituted aromatic alkynes leading to metallacycles resulting from the consecutive assembly of three efficient reactions: C-C bond formation, C<sub>sp3</sub>-H activation and reductive coupling. This unprecedented cascade process occurs at room temperature and allows structural variety in the alkyne reagents, permitting the incorporation of Ir(III)-C<sub>sp3</sub> bonds into highly functionalized purine derivatives. Heteroaryl alkynes such as ethynyl-BODIPY-derivatives also experience this process, leading to “hybrid” BODIPY-nucleoside derivatives containing Ir(III)-C<sub>sp3</sub> bonds in their structures. Aliphatic such as *tert*-butyl acetylene, incorporate three molecules of the alkyne leading to [6,5,4]-iridacycles with complete diastereoselectivity. The sequence is a multicomponent reaction in which the metal not just promotes the various steps but also determines the stereoselectivity of some of the processes, in an elegant example of the synergy between a metal-promoting reaction and a symmetry defined stereochemistry. Finally, simple alkynes such as 1-octyne behave normally, giving only the migratory insertion product. Further

---

<sup>26</sup> W. Kirmse, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 7989.

work to use these transformations in the labelling of functional bio-molecules is actively in progress.

## Experimental section

Flame-dried glassware was used for moisture-sensitive reactions and anhydrous solvents were taken from a Pure Solvent PS-MD-5 apparatus. In the synthesis of the carbene precursors, silica gel (Merck: 230-400 mesh) was used as stationary phases for purification of crude reaction mixtures by flash column chromatography. NMR spectra were recorded at 25 °C in CDCl<sub>3</sub> on a 300 MHz (300 MHz for <sup>1</sup>H, 75 MHz for <sup>13</sup>C) and 500 MHz (500 MHz for <sup>1</sup>H, 126 MHz for <sup>13</sup>C) spectrometers. Chemical shifts are given in ppm relative to CDCl<sub>3</sub> (<sup>1</sup>H, 7.27 ppm and <sup>13</sup>C, 77.00 ppm). IR spectra were taken on a MIR (8000-400 cm<sup>-1</sup>) spectrometer as solid films by slow evaporation of the solvent using the attenuated total reflectance (ATR) technique. HRMS experiments were conducted on an Accurate Mass Q-TOF system. Commercially available reagents were used without further purification. Compounds **2**[BAr<sub>F</sub>],<sup>27</sup> **2**[PF<sub>6</sub>],<sup>27</sup> **6**<sup>8b</sup> and **10**<sup>28</sup> were prepared according to literature methods. Through the experimental part in the NMR spectra of compounds **7**, **9**, **11**, and **12** numbering of the purine ring system has been used to denote the positions 2 and 8.

**Synthesis of 3**[BAr<sub>F</sub>]: In a flame-dry Schlenck 2-ethynyl-1,3,5-trimethylbenzene (9.6 mg, 10 μL, 0.06 mmol) was dissolved with 6.5 mL of dry dichloromethane. Complex **2**[BAr<sub>F</sub>] (93.1 mg, 0.06 mmol) was added over the solution and the reaction was stirred at room temperature for 5 minutes until complete disappearance of the alkyne by TLC. The solvent was removed under reduced pressure to yield **3**[BAr<sub>F</sub>] (100 mg, quantitative yield) as a yellow solid. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.19 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H, CH<sub>arom</sub>), 8.03-

---

<sup>27</sup> a) Y. Corre, W. Iali, M. Hamdaoui, X. Trivelli, J-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercornabe, C. N. Michon, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, *5*, 1452; b) C. Scheeren, F. Maasarani, A. Hijazi, J.-P. Djukic, M. Pfeffer, S. D. Zaric, X.-F. LeGoff, L. Ricard, *Organometallics*, **2007**, *26*, 3336.

<sup>28</sup> W. Wu, H. Guo, W. Wu, S. Ji, J. Zhao, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7056.

7.94 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.70 (bs, 8H, CH<sub>arom</sub>BAR<sub>F</sub>), 7.63-7.54 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.49 (bs, 5H, CH<sub>arom</sub>BAR<sub>F</sub>+ CH<sub>arom</sub>), 7.41-7.32 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.65 (s, 1H, CH<sub>arom</sub> Mes), 6.63 (s, 1H, CH<sub>arom</sub> Mes), 5.76 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H, CH=C), 5.64 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H, CH=C), 2.97 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.85 (d, *J* = 13.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, Mes), 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, Mes), 1.14 (s, 15H, CH<sub>3</sub>Cp\*). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 162.4, 161.9, 161.5, 161.2, 157.6, 156.9 (all C), 155.4 (CH), 139.9 (CH), 137.8 (C), 136.5 (C), 134.9 (CH), 133.6 (C), 133.2 (CH), 132.5 (C), 130.7 (CH), 130.5 (CH), 129.3 (CH), 128.9 (C-F), 127.6 (CH), 126.3 (CH), 125.7 (C), 125.2 (CH), 123.5 (C), 123.3 (CH), 117.6 (CH), 98.9 (C), 96.1 (CCp\*), 92.0 (CH=C), 71.3 (CH=C), 22.0 (CH<sub>2</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 18.1 (CH<sub>3</sub>), 7.8 (CH<sub>3</sub>Cp\*). <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -62.6 (s, BAR<sub>F</sub>) ppm. IR (Film) ν 2924, 1608, 1476, 1354, 1276, 1124, 1028, 887, 839, 761, 735, 713, 682, 670 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: Calcd for: C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>IrN [M]<sup>+</sup> 626.2394; Found: 626.2400

**Synthesis of 4[BAR<sub>F</sub>]:** In a flame-dry Schlenck 1-ethynyl-2-methylbenzene (20.1 mg, 21 μL, 0.16 mmol) was dissolved in 8 mL of dry dichloromethane. Complex 2[BAR<sub>F</sub>] (232.6 mg, 0.16 mmol) was added to the solution and the reaction was stirred at room temperature for 10 minutes until complete disappearance of the alkyne (checked by TLC). The solvent was removed under reduced pressure to yield 4[BAR<sub>F</sub>] (196 mg, quantitative yield) as an orange solid. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.51 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.85 (td, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.71 (s, 8H, CH<sub>arom</sub> BAR<sub>F</sub>), 7.62 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.53 (s, 4H, CH<sub>arom</sub> BAR<sub>F</sub>), 7.50–7.46 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.34 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.25–7.21 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.19 (s, 1H, CH=), 7.16–7.10 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 6.98 (dd, *J* = 6.0, 4.7 Hz, 3H, CH<sub>arom</sub>), 1.86 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 15H, CH<sub>3</sub>Cp\*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 152.9 (CH), 141.2, 136.9, 135.9, 135.6 (all C), 139.5 (CH), 134.9, 133.5, 132.0, 131.1, 130.3, 130.0 (all CH), 129.8 (C), 129.5 (CH), 129.3, 128.7 (C), 126.4 (C), 126.1, 125.6, 125.5, 125.4, 124.9 (CH), 122.8 (s, NCCH<sub>3</sub>), 117.6 (CH), 91.5 (CCp\*), 19.4 (CH<sub>3</sub>), 8.6 (CH<sub>3</sub>Cp\*), 2.3 (s, NCCH<sub>3</sub>) ppm. <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -62.76 (s, BAR<sub>F</sub>) ppm. IR (Film) ν 2923, 1608, 1478, 1354, 1276, 1123, 1030, 887, 839, 760, 713, 682, 670 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS *m/z*: Calcd for: C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>IrN [M-CH<sub>3</sub>CN]<sup>+</sup> 598.2080; Found: 598.2075.

**Synthesis of 5[BAr<sub>F</sub>]:** In a flame-dry flask **4**[BAr<sub>F</sub>] (100 mg, 0.06 mmol) was dissolved with 10 mL of DCE anhydrous and refluxed for 48h. The solvent was removed under reduced pressure and the product was precipitated with cold pentane to yield **5**[BAr<sub>F</sub>] in quantitative yield. <sup>1</sup>H NMR (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.21 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H, CH<sub>arom</sub>), 8.03–7.94 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.71 (bs, 8H, CH<sub>arom</sub> BAr<sub>F</sub>), 7.58 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.52 (bs, 4H, CH<sub>arom</sub> BAr<sub>F</sub>), 7.49 (s, 1H, CH<sub>arom</sub>) 7.43–7.35 (m, 4H, CH<sub>arom</sub>), 7.27–7.22 (m, *J* = 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.06–7.00 (m, 3H, CH<sub>arom</sub>), 5.84 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H, CH=C), 5.52 (d, *J* = 10.6 Hz, 1H, CH=C), 3.00 (d, *J* = 13.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.90 (d, *J* = 13.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.14 (s, 15H, Cp\*) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 161.3 (C), 158.9 (C), 157.0 (CH), 155.6 (C), 149.1 (C), 141.2 (CH), 139.6 (C), 139.4 (C), 134.7 (CH), 131.3 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 127.7 (CH), 126.3 (C), 126.0 (CH), 125.9 (CH), 125.8 (CH), 124.4 (CH), 123.5 (CH), 122.7 (C), 117.3 (CH), 98.8 (CCp\*), 82.9 (CH=C), 74.1 (CH=C), 23.9 (CH<sub>2</sub>), 7.6 (CH<sub>3</sub>Cp\*). <sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ -62.65 (s, BAr<sub>F</sub>) ppm. IR (Film) ν 2922, 1606, 1551, 1452, 1353, 1273, 1118, 1027, 895, 838, 799, 735, 674 cm<sup>-1</sup> ESI-HRMS *m/z*: Calcd for: C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>IrN [M]<sup>+</sup> 596.2057; Found: 596.2072.

**Synthesis of 7[PF<sub>6</sub>]:** To a solution of **6**[PF<sub>6</sub>] (32 mg, 0.04 mmol) in 3 mL of dry dichloromethane was added 2-ethynyl-1,3,5-trimethylbenzene (7 mg, 0.05 mmol) and the reaction was stirred for 15 min at room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure; the crude was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/diethyl ether (9:1) as eluent. Compound **7**[PF<sub>6</sub>] (25 mg, 76%) was obtained as pale yellow solid. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.68 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 8.34 (s, 1H, CH<sub>8</sub>), 7.80-7.67 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.54-7.44 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.52 (s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.44 (s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 5.63 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H, CH=C), 5.02 (d, *J* = 12.2 Hz, 1H, CH=C), 4.20 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.02 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 2.58 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.18 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 15H, CH<sub>3</sub>Cp\*). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ -141.73 (sept, *J* = 706.2 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 158.2 (C), 157.4 (C), 157.1 (CH<sub>2</sub>), 154.3 (C), 148.3 (CH<sub>8</sub>), 140.3 (C), 137.4 (CH), 136.9 (C), 135.1 (C), 132.5 (C), 132.2 (CH), 130.7 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (CH), 127.3 (C), 123.2 (CH), 96.4 (CCp\*), 92.3 (CH=C), 70.9 (CH=C), 30.5 (NCH<sub>3</sub>), 21.1 (CH<sub>3</sub>), 20.6 (CH<sub>2</sub>),

18.2 (CH<sub>3</sub>), 8.1 (CH<sub>3</sub>Cp\*). IR(KBr):  $\nu$  2905, 1592, 1510, 1452, 1404, 1340, 1209, cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS  $m/z$ : Calcd for C<sub>33</sub>H<sub>36</sub>IrN<sub>4</sub> [M]<sup>+</sup> 681.2565; Found. 681.2561.

**Synthesis of 9[PF<sub>6</sub>]:** To a solution of **8**[PF<sub>6</sub>] (see annex) (50 mg, 0.05 mmol) in 4 mL of dry dichloromethane was added 2-ethynyl-1,3,5-trimethylbenzene (7 mg, 0.05 mmol) and the reaction was stirred for 15 min at room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure; the crude was purified by flash SiO<sub>2</sub> chromatography (dichloromethane/acetonitrile, 9:1) to yield **9**[PF<sub>6</sub>] (40 mg, 72%) as yellow solid and as (1:1) diastereomeric mixture. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  8.68 (s, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 8.66 (s, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 8.59-8.53(m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 8.47 (s, 0.5H, CH<sub>8</sub>), 8.45 (s, 0.5H, CH<sub>8</sub>), 7.79-7.70 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.51-7.46 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.50 (s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.42 (s, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.40-6.35 (m, 0.5H, CH), 6.31 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 0.5H, CH<sub>anomeric</sub>), 6.01-5.97 (m, 0.5H, CH), 5.95 – 5.90 (m, 0.5H, CH), 5.59 (d,  $J$  = 12.5 Hz, 1H, CH=C), 5.59-5.55 (m, 1H, CH), 5.01 (d,  $J$  = 12.5 Hz, 1H, CH=C), 4.56-4.38 (m, 3H, CH and CH<sub>2</sub>O), 4.17 (d,  $J$  = 10.2 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 4.15 (d,  $J$  = 10.2 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.59 (d,  $J$  = 10.1 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.57 (d,  $J$  = 10.3 Hz, 0.5H, CH<sub>2</sub>), 2.19–2.10 (m, 15H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (s, 15H, CH<sub>3</sub>Cp\*). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  -141.6 (sept,  $J$  = 713.8 Hz). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  171.2 (CO), 170.7 (CO), 170.5 (CO), 157.4 (CH<sub>2</sub>), 152.6 (C), 151.9 (C), 146.6 (CH<sub>8</sub>), 146.5 (C), 138.4 (C), 137.9 (C), 136.2 (C), 135.9 (C), 135.9 (C), 135.8 (CH), 135.7 (CH), 134.2 (CH), 134.1 (CH), 133.7 (CH), 131.2 (C), 128.3 (CH), 127.9 (CH), 126.2 (CH), 125.5 (CH), 92.5 (CCp\*), 91.7 (CH), 87.6 (CH), 87.4 (CH), 81.7 (CH), 81.5 (CH), 74.2 (CH), 74.1 (CH), 71.2 (CH), 71.1 (CH), 63.8 (CH<sub>2</sub>), 63.7 (CH<sub>2</sub>), 21.6 (CH<sub>3</sub>), 21.0 (CH<sub>3</sub>), 20.9 (CH<sub>3</sub>), 20.7 (CH<sub>2</sub>), 20.6 (CH<sub>3</sub>), 8.4 (CH<sub>3</sub>Cp\*). IR(KBr):  $\nu$  2924, 2856, 1743, 1586, 1450, 1372, 1213, cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for C<sub>43</sub>H<sub>49</sub>IrN<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [M-15]<sup>+</sup> 926.3222; Found 926.3306.

**Synthesis of 11[PF<sub>6</sub>]:** To a solution of **6**[PF<sub>6</sub>] (50 mg, 0.07 mmol) in 5 mL of dry dichloromethane was added **10** (24 mg, 0.07 mmol) and the reaction was stirred for 15 min hours at room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure; the crude was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/diethyl ether (9:1) as eluent. Compound **11**[PF<sub>6</sub>] (49 mg, 66%) was

obtained as a pink-purple solid.  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  8.74 (s, 1H, CH<sub>2</sub>), 8.50–8.44 (m, 2H, CH<sub>8</sub> and CH<sub>arom</sub>), 7.64–7.58 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.58–7.52 (m, 4H, CH<sub>arom</sub>), 7.50–7.45 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.40–7.35 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.35–7.29 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.37 (d,  $J$  = 11.1 Hz, 1H, CH=C), 6.01 (s, 1H, CH-BODIPY), 5.52 (d,  $J$  = 11.1 Hz, 1H, CH=C), 3.98 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.04 (d,  $J$  = 15.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.88 (d,  $J$  = 15.5 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.50 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.39 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (s, 15H, CH<sub>3</sub>Cp\*).  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ )  $\delta$  -141.73 (sept,  $J$  = 706.3 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  175.1 (C-CH<sub>2</sub>-Ir), 159.5 (CH<sub>2</sub>), 155.5 (C), 154.7 (C), 150.6 (CH<sub>8</sub>), 143.3 (C), 143.1 (C), 137.3 (C), 136.4 (C), 135.1 (C), 134.0 (CH), 133.1 (CH), 132.8 (C), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 128.7 (CH), 125.1 (CH), 99.9 (CCp\*), 77.4 (CH=C), 77.1 (CH=C), 31.0 (NCH<sub>3</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>), 14.4 (CH<sub>3</sub>), 12.6 (CH<sub>2</sub>), 11.9 (CH<sub>3</sub>), 8.3 (CH<sub>3</sub>Cp\*). IR(KBr):  $\nu$  2922, 2855, 1596, 1545, 1512, 1465, 1405, 1365, 1338, 1311, 1262, 1198, 1160, 1106, 1064, 1024, 986, 842  $\text{cm}^{-1}$ . ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for  $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{BF}_2\text{IrN}_6$  [M]<sup>+</sup> 885.3243; Found. 885.3248.

**Synthesis of 12[PF<sub>6</sub>]:** To a solution of **8**[PF<sub>6</sub>] (see Supporting Information) (100 mg, 0.1 mmol) in 7 mL of dry dichloromethane was added **10** (40 mg, 0.11 mmol) and the reaction was stirred for 15 min at room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure; the crude material was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/diethyl ether (9:1) as eluent. Compound **12**[PF<sub>6</sub>] (64 mg, 50%) was obtained as a pink-purple solid and as (1:1) diastereomeric mixture.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  8.66–8.54 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 8.49–8.46 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.66–7.54 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.52–7.45 (m, 5H, CH<sub>arom</sub>), 7.35–7.31 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.25–7.23 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 6.44 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 0.5H, CH<sub>anomeric</sub>), 6.39 (d,  $J$  = 4.9 Hz, 0.5H, CH<sub>anomeric</sub>), 6.16 (d,  $J$  = 10.8 Hz, 1H, CH=C), 6.05–6.03 (m, 0.5H, CH), 5.97 (s, 1H, CH), 5.97–5.94 (m, 0.5H, CH), 5.51 (d,  $J$  = 11.0 Hz, 1H, CH=C), 4.56–4.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>O), 4.43–4.40 (m, 1H, CH), 2.97 (d,  $J$  = 15.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.89 (d,  $J$  = 15.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.19, 2.17, 2.16, 2.15, 2.14 (all s, 9H, COCH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.37 (s, 15H, CH<sub>3</sub>Cp\*), 1.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).  $^{31}\text{P}$  NMR (121 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  -141.72 (sept,  $J$  = 706.3 Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz):  $\delta$  170.7 (CO), 170.6 (CO), 170.1 (C-CH<sub>2</sub>-Ir), 170.0 (CO), 158.8 (CH<sub>2</sub>), 158.7 (CH<sub>2</sub>), 156.2 (C), 153.2 (C), 147.3 (CH<sub>8</sub>), 146.7 (CH<sub>8</sub>), 143.9 (C), 142.8 (C), 136.1

(CH), 136.0 (CH), 135.0 (C), 134.5 (C), 134.4 (C), 134.3 (C), 133.8 (C), 132.8 (C), 132.7 (C), 132.0 (C), 129.7 (CH), 128.8 (CH), 128.4 (CH), 129.6 (CH), 124.8 (CH), 121.4 (CH), 99.3 (CCp\*), 88.0 (CH), 87.0 (CH), 81.3 (CH), 80.9 (CH), 78.7 (CH), 77.6 (CH), 73.4 (CH), 73.2 (CH), 71.1 (CH), 70.6 (CH), 63.4 (CH<sub>2</sub>O), 63.1 (CH<sub>2</sub>O), 21.3, 21.2, 21.0, 20.9, 20.8, 20.7 (all COCH<sub>3</sub>), 14.8 (CH<sub>3</sub>), 11.9 (CH<sub>2</sub>), 11.6 (CH<sub>3</sub>), 8.4 (CH<sub>3</sub>Cp\*). IR(KBr):  $\nu$  3442, 2924, 2854, 1749, 1594, 1544, 1511, 1444, 1423, 1364, 1312, 1200, 1160, 1101, 1061, 1024, 987, 960, 843 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS  $m/z$ : calcd for C<sub>53</sub>H<sub>55</sub>BF<sub>2</sub>IrN<sub>6</sub>O<sub>7</sub> [M]<sup>+</sup> 1129.3829; Found 1129.3847.

**Compound 16[PF<sub>6</sub>]:** To a solution of **2**[PF<sub>6</sub>] (50 mg, 0.07 mmol) in 6 mL of dry dichloromethane, was added 1-octyne (8 mg, 0.07 mmol) and the mixture was stirred for 10 min at room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure to yield 60 mg (quantitative yield) of **16**[PF<sub>6</sub>] as pale yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN)  $\delta$  8.89 (d,  $J$  = 6.2 Hz, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.97 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.59–7.50 (m, 1H), 7.45–7.34 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.32 (s, 1H, CH=C), 7.25–7.20 (m, 3H, CH<sub>arom</sub>), 2.49–2.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.68 (s, 3H, NCCH<sub>3</sub>), 1.41–1.38 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.38–1.31 (m, 6H, CH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 15H, CH<sub>3</sub>Cp\*), 0.94–0.86 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

**Compound 17[PF<sub>6</sub>]:** To a solution of **2**[PF<sub>6</sub>] (50 mg, 0.07 mmol) in 6 mL of dry dichloromethane, was added *tert*-butyl acetylene (20 mg, 0.24 mmol) and the mixture was stirred for 15 min at room temperature. The solvent was evaporated under reduced pressure; the crude was purified by column chromatography on silica gel using dichloromethane/diethyl ether (9:1) as eluent. Compound **17**[PF<sub>6</sub>] (42 mg, 76%) was obtained as a pale orange solid. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  8.71 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 1H, CH<sub>arom</sub>), 8.10–7.94 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.61–7.49 (m, 1H, CH<sub>arom</sub>), 7.49–7.32 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 7.28–7.11 (m, 2H, CH<sub>arom</sub>), 4.13 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 1H, CH), 3.96 (d,  $J$  = 11.9 Hz, 1H, CH), 2.62 (dd,  $J$  = 11.9, 1.2 Hz, 1H, CH), 1.39 (s, 15H, CH<sub>3</sub>Cp\*), 1.31 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (s, 9H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (s, 9H, CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P NMR (121 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  -141.74 (sept,  $J$  = 706.4 Hz). <sup>13</sup>C NMR (176 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  213.8 (C<sub>sp2</sub>-Ir), 204.1 (C<sub>sp2</sub>C=Ir), 161.0 (CH), 160.2 (C), 146.5 (C), 141.8 (C), 141.6 (CH), 137.2 (C), 131.6 (CH), 131.1 (CH), 127.1 (CH), 126.8 (CH), 125.8

(CH), 125.0 (CH), 118.4 (C), 118.2 (C), 96.1 (CCp\*), 78.6 (CH), 63.0 (CH), 36.9 (C), 33.4 (C), 32.5 (CH<sub>3</sub>), 32.0 (CH), 30.4 (CH<sub>3</sub>), 30.3 (CH<sub>3</sub>), 30.2 (CH<sub>3</sub>), 8.6 (CH<sub>3</sub>Cp\*). IR(KBr):  $\nu$  2957, 1598, 1473, 1396, 1365, 1293, 1269, 1241, 1190, 1105, 1027, 875, 839 cm<sup>-1</sup>. ESI-HRMS  $m/z$ : Calcd for C<sub>39</sub>H<sub>53</sub>IrN 728.3804; Found 728.3826.

Experimental details for the synthesis of **8**[PF<sub>6</sub>] and **17**[BAr<sub>F</sub>], X-ray crystallographic data for compounds **3**[BAr<sub>F</sub>] and **17**[BAr<sub>F</sub>] IR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR, for all synthesized compounds, UV-vis spectra of compounds **11**[PF<sub>6</sub>], and **12**[PF<sub>6</sub>] are included in the annex.



## **Discusión de Resultados**

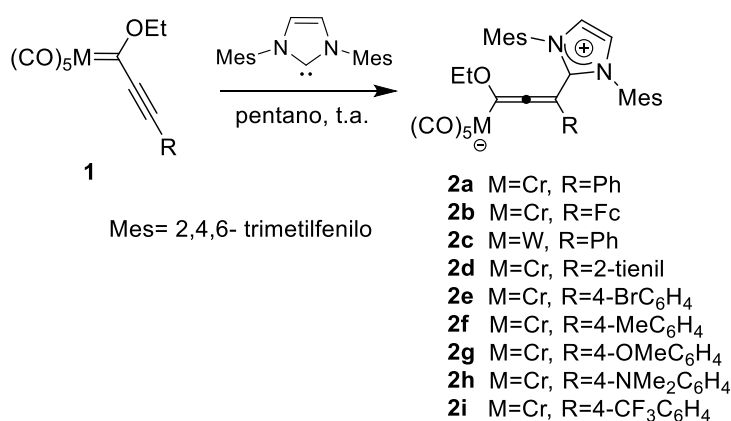


Este apartado recoge una visión global e integradora del trabajo recogido en esta memoria. Se discutirán los aspectos más relevantes de los capítulos expuestos anteriormente y se realizará una valoración crítica de la consecución de los objetivos propuestos.

## D.1. Capítulo I: Estudio de la Reactividad de Complejos metalcarbeno de Fischer $\alpha,\beta$ -insaturados con NHCs

### D.1.1. Síntesis de Complejos metal-alenilo del grupo 6

La primera parte de este capítulo estudia la reactividad de complejos alquínil carbeno de Fischer del grupo 6 con carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs). La adición de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno (IMes) a alquínil carbenos de Cr(0) y W(0) distintamente sustituidos **1** condujo a la formación de complejos metal-alenilo zwitteriónicos **2** con rendimientos cuantitativos. Estos complejos resultan de la adición conjugada del NHC sobre el carbeno  $\alpha,\beta$ -insaturado (Esquema 1).



Esquema 1

La reacción no se ve afectada por la electrofilia de la posición conjugada (C3) en el carbeno de partida, ya que la adición del NHC es cuantitativa y se produce sin cambios apreciables en los tiempos de reacción, con independencia de la naturaleza electrodonadora o electroaceptora del sustituyente en posición *para*- del anillo aromático.

La incorporación de anillos heteroaromáticos ricos en electrones (2-tienilo) o de un grupo ferrocenilo conjugados con el alquino en el carbeno de partida, tampoco tiene una influencia significativa en el curso de la reacción. La caracterización de los productos de reacción **2** se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas y difracción de rayos-X.

Dada la influencia del tamaño del anillo, del tipo y volumen estérico de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno y del ángulo N-C-N, sobre las propiedades electrónicas de los NHCs,<sup>1,2</sup> se estudiaron también otros tipos de carbenos *N*-heterocíclicos como reactivos nucleófilos. Los NHCs saturados son más básicos que sus homólogos insaturados y además el incremento del tamaño del anillo se traduce en un aumento del ángulo N-C-N y en una mayor congestión estérica.<sup>1,3</sup> La reacción de los complejos **1a**, **1e** y **1c** con 1,3 bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazolin-2-ilideno (SIMes), permitió obtener los correspondientes alenilos metálicos zwitteriónicos **3a-c** con rendimientos cuantitativos (Esquema 2). Por otra parte, la influencia del aumento del tamaño del anillo en la reactividad del NHC se determinó mediante la reacción entre el complejo **1a** y los correspondientes NHCs de seis y siete eslabones, generados *in situ* a partir de las sales correspondientes **4** y bis(trimetilsilil)amiduro potásico en

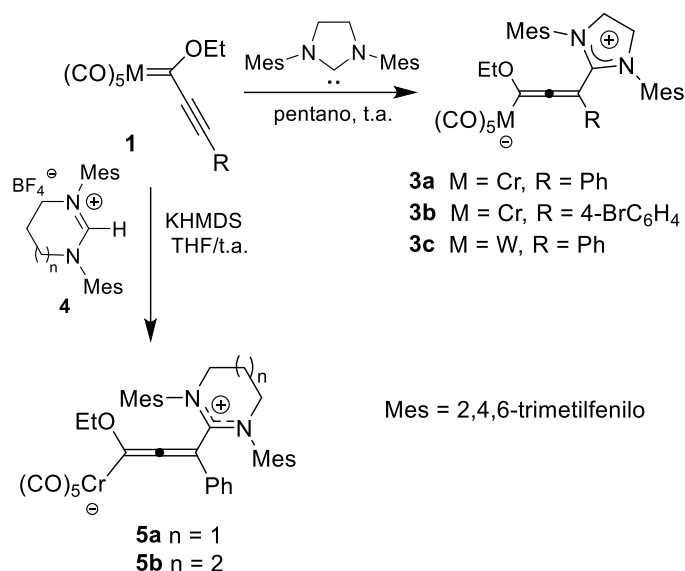
---

<sup>1</sup> a) Benhamou, L.; Chardon, E.; Lavigne, G.; Bellemin-Lapponnaz, S.; Cesar, V. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705; b) Dröge, T.; Glorius, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940; c) Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 874; d) Maji, B.; Breugst, M.; Mayr, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6915; e) Scheffler, U.; Mahrwald, R. *Chem.-Eur. J.* **2013**, *19*, 14346

<sup>2</sup> a) Arduengo, A. J. I.; Krafczyk, R. *Chem. Unserer Zeit* **1998**, *32*, 6; b) Lappert, M. F. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185; c) Herrmann, W. A.; Reisinger, C.; Spiegler, M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93; d) Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717; e) Higgins, E. M.; Sherwood, J. A.; Lindsay, A. G.; Armstrong, J.; Massey, R. S.; Alder, R. W.; O'Donoghue, A. C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1559.

<sup>3</sup> a) Lu, W. Y.; Cavell, K. J.; Wixey, J. S.; Kariuki, B. *Organometallics* **2011**, *30*, 5649; b) Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Kariuki, B.; Cavell, K. J.; Dervisi, A.; Fallis, I. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1913; c) Tukova, A. A.; Normand, A. T.; Nechaev, M. S. *Dalton Trans.* **2009**, 7015; d) Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Knight, J. C.; Ooi, L. -L.; Stasch, A.; Coles, S. J.; Male, L.; Hursthouse, M. B.; Cavell, K. J.; Dervisi, A.; Fallis, I. A. *Organometallics* **2008**, *27*, 3279; e) Iglesias, M.; Beetstra, D. J.; Stasch, A.; Horton, P. N.; Hursthouse, M. B.; Coles, S. J.; Cavell, K. J.; Dervisi, A.; Fallis, I. A. *Organometallics* **2007**, *26*, 4800.

tetrahidrofurano, a temperatura ambiente. La reacción condujo a los correspondientes alenilos metálicos **5a-b** con rendimientos cuantitativos (Esquema 2).

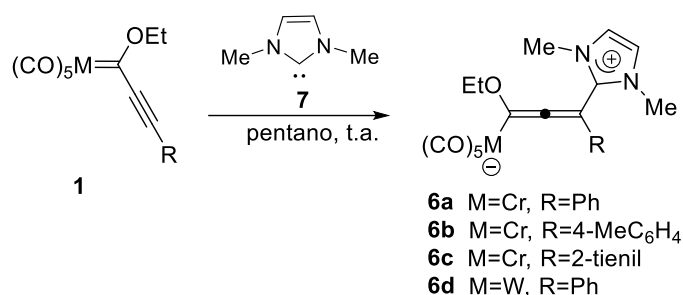


Esquema 2

Se ha estudiado también la influencia de los sustituyentes en los átomos de nitrógeno del NHC, reemplazando los voluminosos grupos mesitilo por grupos metilo. La adición del 1,3-bis(dimetil)imidazol-2-ilideno (IME<sub>2</sub>, **7**) a los alquinil carbenos de Fischer **1a**, **1d**, **1f** y **1j** dió lugar a los correspondientes alenilos metálicos zwitteriónicos **6a-d** con rendimientos excelentes (Esquema 3). No se observaron diferencias ni en tiempos de reacción ni en rendimientos utilizando el NHC libre (IME<sub>2</sub>, **7**) recientemente preparado,<sup>4</sup> o generándolo *in situ* desde el yoduro de 1,3-dimetilimidazolio e hidruro potásico en THF.<sup>5</sup>

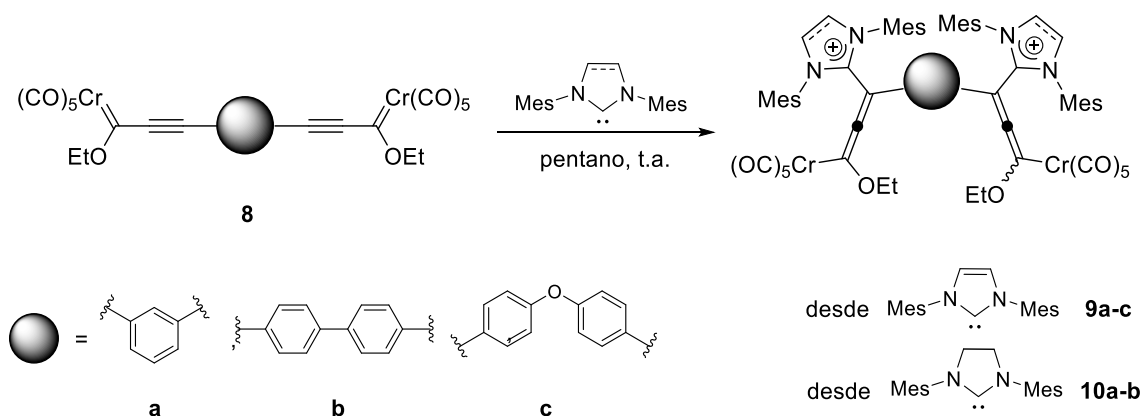
<sup>4</sup> Schaub, T.; Backes, M.; Radius, U. *Organometallics* **2006**, *25*, 4196.

<sup>5</sup> van der Eide, E. F.; Liu, T.; Camaioni, D. M.; Walter, E. D.; Bullock, R. M. *Organometallics* **2012**, *31*, 1775.



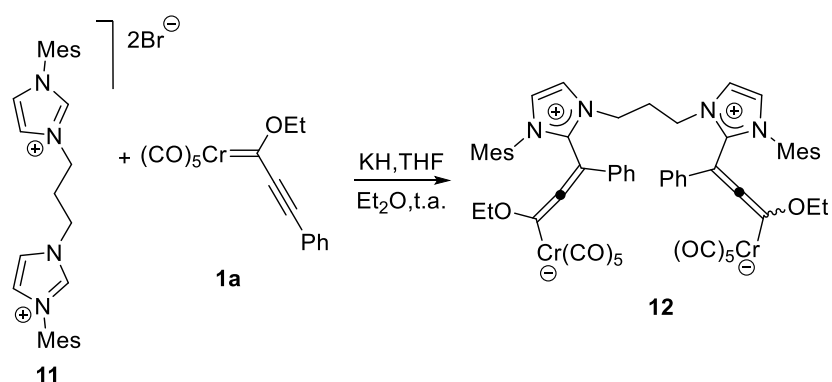
Esquema 3

Finalmente, la aplicación de la reacción para la preparación de complejos bis-alenilo metálicos se realizó mediante la doble adición nucleófila de IMes o SIMes al correspondiente biscarbeno de Fischer (**8**) (Esquema 4). Los complejos zwitteriónicos **9** y **10** se obtuvieron con rendimientos cuantitativos.



Esquema 4

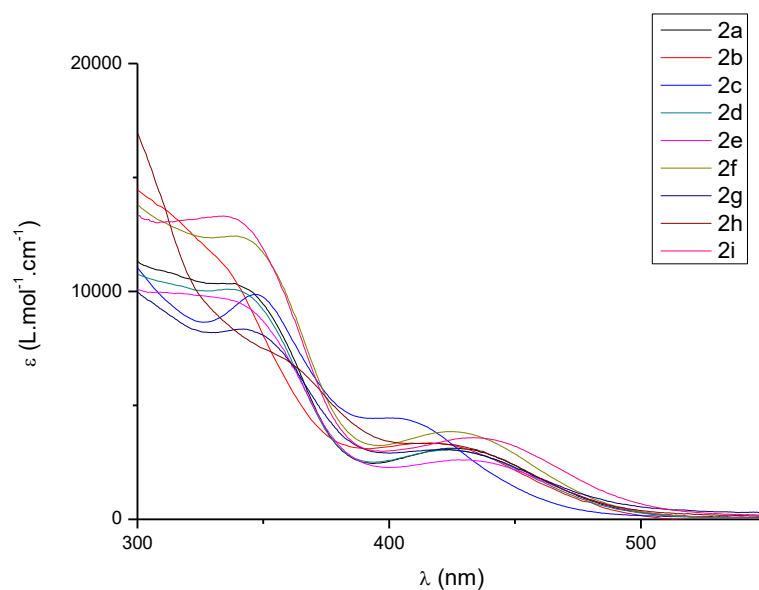
La aproximación alternativa para obtener alenilos bimetálicos a partir de biscarbenos *N*-heterocíclicos se ensayó con el complejo **12**. La reacción se llevó a cabo con excelente rendimiento (96%) a partir del carbeno de Fischer **1a** y el bis-carbeno *N*-heterocíclico, generado *in situ* desde la sal **11** y KH (Esquema 5).



Esquema 5

### D.1.2. Estructura Electrónica de los complejos metal-alenilo

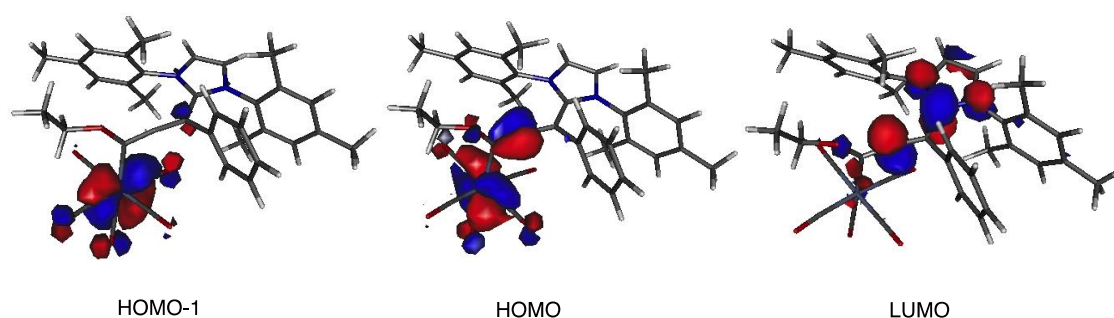
La estructura electrónica de los complejos metal-alenilo sintetizados se estudió mediante espectroscopia UV-vis (Figura 1).



**Figura 1.** Espectros de UV-vis de los complejos **2a-i** ( $\text{Et}_2\text{O}$ , concentración  $1 \times 10^{-4}\text{M}$ ).

Los complejos **2a-i**, derivados del IMes, muestran dos máximos de absorción alrededor de 340 y 430 nm (Figura 1). La asignación de las bandas de absorción se realizó

mediante cálculos DFT, usando TD-CAM-B3LYP/def2-SVP como método de cálculo. Los datos obtenidos indican que las bandas que aparecen sobre 430 nm son debidas principalmente a la promoción de un electrón desde el orbital HOMO, centrado en el metal, al orbital LUMO. Como se puede observar en la Figura 2 para el compuesto **2a**, el HOMO se puede describir como un orbital  $\pi$  principalmente localizado en el fragmento metálico, mientras que el LUMO es un orbital  $\pi^*$  centrado en la sal de imidazolio. Las bandas de absorción observadas pueden por tanto asignarse a bandas de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) con un fuerte carácter  $\pi$ - $\pi^*$ . Por otro lado, las absorciones en torno a 340 nm se pueden asignar a transiciones desde el orbital HOMO-1, centrado en el metal, al orbital LUMO. Comparados con los alquínil carbenos de Fischer de partida **1** los alenilos metálicos muestran un marcado desplazamiento hipsocrómico en la banda MLCT (desde 490 a 430 nm) y un desplazamiento batocrómico en la banda de transición intraligando (LF) (desde 290 a 340 nm).<sup>6</sup> El origen de estos desplazamientos puede ser debido a la pérdida del carácter de doble enlace M=C de los metal carbeno de partida, que se sustituye por un enlace sencillo M-C en los complejos metal-alenilo **2**. Este efecto ya ha sido observado en estudios previos de nuestro grupo de investigación en carbenos de Fischer de Cr(0) y W(0) con sustituyentes donadores y aceptores de electrones unidos al enlace M=C.<sup>7</sup>



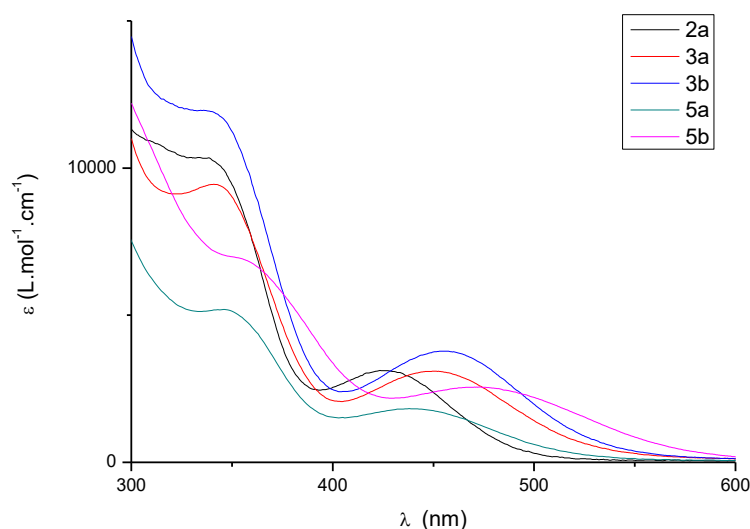
**Figura 2.** Orbitales HOMO-1, HOMO y LUMO del compuesto **2a** calculados al nivel B3LYP/def2-SVP (valor de contorno 0.04).

---

<sup>6</sup> L. Lage, M.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5253.

<sup>7</sup> Chu, G. M.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5899.

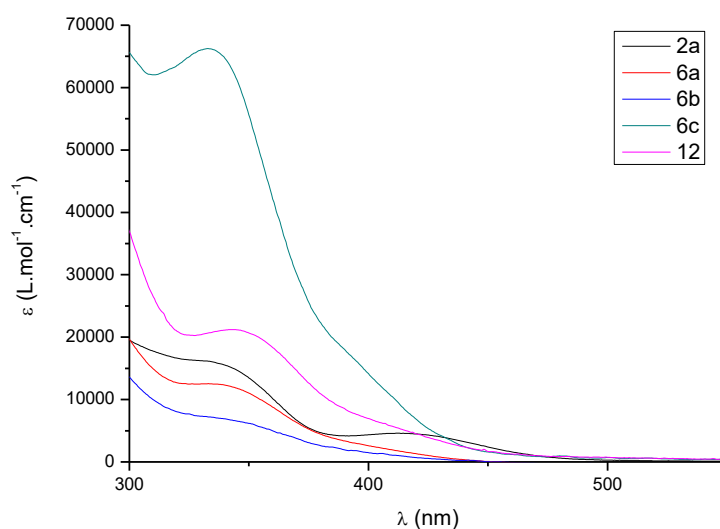
Los espectros de absorción UV-vis de los alenilos metálicos **3** y **5**, derivados de NHCs saturados (Figura 3) muestran un marcado desplazamiento batocrómico en las bandas MLCT con respecto a sus homólogos *insaturados* **2**. Este efecto es más acusado a medida que el tamaño del heterociclo se va incrementando de 5 a 6 y 7 eslabones. Los cambios en la estructura del fragmento heterocíclico cargado positivamente (imidazolinio, pirimidinio, diazepinio) afectan indudablemente a la energía del orbital LUMO de los complejos metal alenilo y son la causa de los desplazamientos hacia el rojo observados en las bandas MLCT. Finalmente, los espectros UV-vis de los complejos bimetálicos **9**, **10** y **12** muestran absorciones similares a las de los correspondientes derivados monometálicos, como era de esperar teniendo en cuenta que los dos fragmentos metálicos son electrónicamente independientes uno de otro.



**Figura 3.** Espectros UV-vis de los compuestos **3a-b** y **5a-b** ( $\text{Et}_2\text{O}$ , concentración  $1 \times 10^{-4}$  M). Se incluye el compuesto **2a** medido en las mismas condiciones por comparación.

El cambio de los grupos mesitilo (voluminosos) por grupos metilo en el fragmento imidazolio provoca cambios evidentes en el espectro de UV de los alenilos metálicos **6** comparados con los sus análogos de mesitilo **2**. Las bandas LF y MLCT observadas en los

compuestos **2** se sustituyen en los compuestos **6** por una única banda de absorción en torno a 330-340 nm (Figura 4), asignada mediante cálculos TD-DFT a una combinación de transiciones HOMO-LUMO (53%) y HOMO-1 -LUMO (29%).



**Figura 4.** Espectros UV-vis de los compuestos **6a-c** y **12** (THF, concentración  $1 \times 10^{-5}$  M). Se incluye el compuesto **2a** medido en las mismas condiciones por comparación.

### D.1.3. Síntesis de complejos metal-alqueno del grupo 6

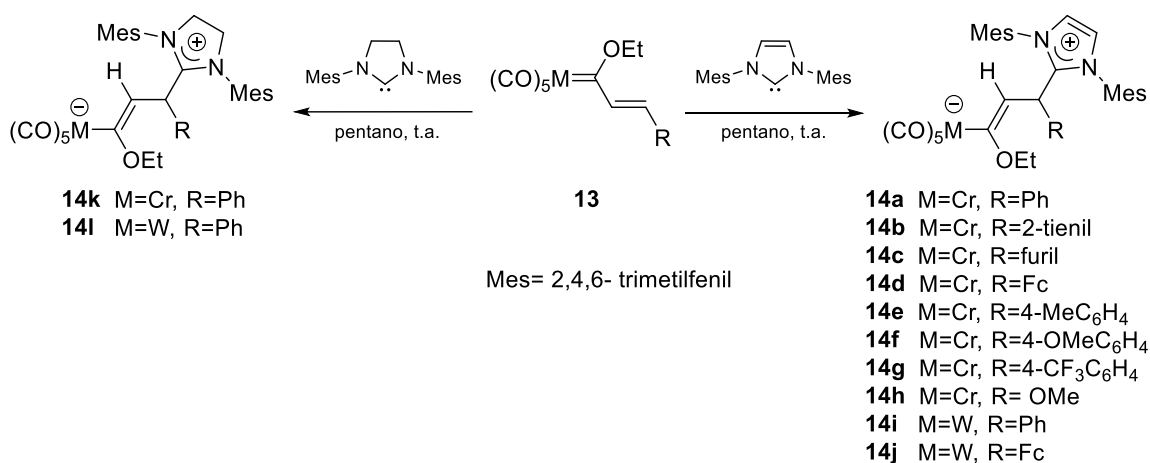
Los complejos alqueno carbeno de Fischer son muy versátiles en su reactividad frente a nucleófilos, ya que pueden dar lugar a productos de adición 1,2- o 1,4- dependiendo del tipo de reactivo, del volumen de los sustituyentes que rodean el fragmento metálico y, en ocasiones, de la temperatura.<sup>8</sup> En el caso de emplear NHCs como nucleófilos podrían también observarse reacciones de desplazamiento del ligando carbeno o de sustitución de uno de los ligandos CO del fragmento  $M(CO)_5$ , una reacción que

---

<sup>8</sup> a) Aumann, R.; Jasper, B.; Läge, M.; Krebs, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 3502; b) Alcaide, B.; Casarrubios, L.; Domínguez, G.; Sierra, M. A. *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 551; c) Barluenga, J.; Flórez, J.; Fañanás, F. J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 5.

conduciría a la obtención de un biscaleno *mixto* Fischer-Arduengo, un tipo de complejos de los que apenas existen referencias en la bibliografía.

La adición de 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-imidazol-2-ilideno (IMes) a alqueno carbenos de Cr(0) y W(0) distintamente sustituidos **13** condujo a la formación de complejos metal-alqueno zwitteriónicos **14** resultantes de la adición conjugada del NHC sobre el carbono  $\alpha,\beta$ -insaturado. La reacción transcurre con rendimientos cuantitativos y con total diastereoselectividad, observándose exclusivamente la formación del isómero *E*. (Esquema 6).



Esquema 6

La reacción condujo a resultados similares empleando un NHC *saturado* (SIMes), obteniéndose los compuestos **14k-l** con rendimientos cuantitativos (Esquema 6). La caracterización de los productos de reacción se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas y difracción de rayos-X. Los resultados obtenidos demuestran que, a pesar de los precedentes bibliográficos que indican que los complejos metal carbeno de Fischer se comportan exclusivamente como una fuente de carbonilos metálicos en presencia de NHCs (formación de enlaces NHC-M(CO)<sub>5</sub> por desplazamiento del ligando

carbeno),<sup>9</sup> la adición nucleófila en posición C-β es mucho más rápida que el desplazamiento de ligando.

Los intentos para dirigir el ataque del NHC a otras posiciones del sistema conjugado se llevaron a cabo mediante el empleo de aminocarbenos **15**,<sup>10</sup> mucho menos electrófilos que sus homólogos los alcoxi-derivados. Como era de esperar, de acuerdo con la menor reactividad de los aminocarbenos frente al ataque nucleófilo, la reacción de **15a** con IMes en *n*-pentano, a temperatura ambiente, requiere 24 horas hasta conseguir la desaparición del producto de partida, dando lugar exclusivamente a un nuevo complejo de Cr(0)-NHC-bisilideno, **16a** con 54% de rendimiento. Este producto resulta del desplazamiento de uno de los ligandos CO unidos al metal, por el NHC (Esquema 7).<sup>11,12</sup> La estructura de **16a** se estableció mediante análisis espectroscópico. Son relevantes en <sup>13</sup>C-RMN la señal a 277.8 ppm que confirma la permanencia del carbono Cr-C del aminocarbeno de partida, junto con una nueva señal a 202.6 ppm, correspondiente al carbono del carbeno *N*-heterocíclico, ahora unido al metal (NHC-Cr). La disposición *cis*- de los dos ligandos carbeno en la esfera de coordinación del metal se estableció por la presencia de cuatro bandas de CO en el espectro de IR a 1975, 1922, 1858 y 1834 cm<sup>-1</sup> respectivamente.<sup>13</sup>

---

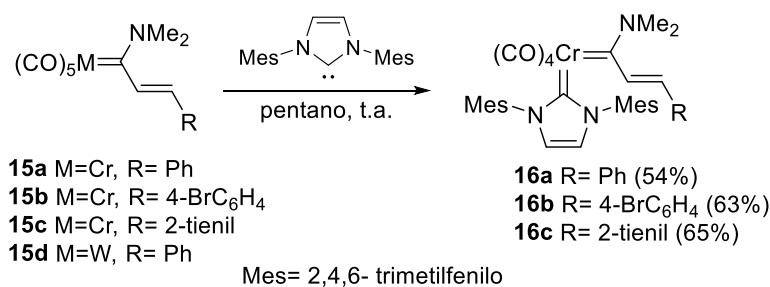
<sup>9</sup> Lee, M.-T.; Hu, C.-H. *Organometallics* **2004**, *23*, 976.

<sup>10</sup> a) Baikie, P. E.; Fischer, E. O. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 1200; b) Connor, J. A.; Fischer, E. O. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 1024; c) El efecto del sustituyente amino en la reactividad de los carbenos de Fischer ha sido descrito. Ver por ejemplo: Dötz, K. H.; Tomuschata, P. *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 187.

<sup>11</sup> a) Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, P42; b) Öfele, K.; Herberhold, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 739; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 775; c) Kreiter, C. G.; Öfele, K.; Wieser, G. W. *Chem. Ber.-Recl.* **1976**, *109*, 1749; d) Herrmann, W. A.; Fischer, J.; Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *530*, 259.

<sup>12</sup> Para el desplazamiento directo del ligando CO en complejos M(CO)<sub>6</sub> ver: e) Liu, C.-Y.; Chen, D.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *Organometallics* **1996**, *15*, 1055; f) Tafipolsky, M.; Scherer, W.; Öfele, K.; Artus, G.; Pedersen, B.; Herrmann, W. A.; McGrady, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865; g) Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Preysing, D. V.; Herdtweck, E. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 235; h) Nonnenmacher, M.; Kunz, D.; Rominger, F.; Oeser, T. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5647; i) Schaper, L.-A.; Wei, X.; Altmann, P. J.; Öfele, K.; Pöthig, A.; Drees, M.; Mink, J.; Herdtweck, E.; Bechlars, B.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7031; Ver también: j) Hahn, F. E.; Langenhahn, V.; Meier, N.; Lügger, T.; Fehlhammer, W. P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 704.

<sup>13</sup> Elschenbroich, C. en *Organometallics*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, p. 371.



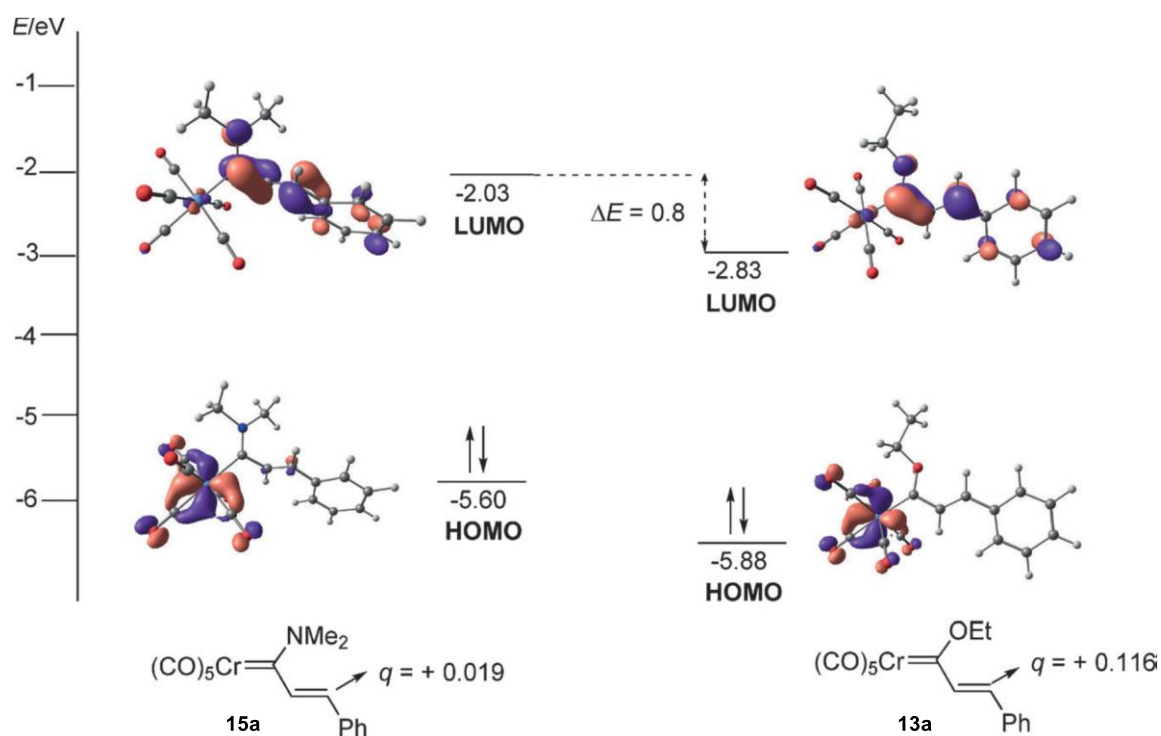
### Esquema 7

Los aminocarbenos de Cr(0) aril sustituidos **15b** y **15c**, condujeron a resultados similares, obteniéndose los bisidenos **16b** y **16c** con 63% y 65% de rendimiento, respectivamente. Sin embargo, la reacción de IMes con el complejo de W(0) **15d**, en las mismas condiciones, fue muy lenta, llegando sólo a un 8% de conversión tras 24 h a temperatura ambiente. Los intentos llevados a cabo a 40° C en tubo sellado sólo condujeron a mezclas del aminocarbeno de partida con productos de descomposición. La mayor retrodonación por parte del wolframio a los ligandos CO y, en consecuencia, la mayor fortaleza del enlace W–CO en **15d** comparado con sus homólogos de cromo **15a-c**, podría justificar la disminución de la velocidad de reacción.

La diferencia de reactividad observada entre los amino- (**15**) y alcoxicarbenos  $\alpha,\beta$ -insaturados (**13**) indica que la estructura de los complejos de partida determina la regioselectividad del ataque del nucleófilo (NHC). Los carbenos de Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados tienen tres posiciones reactivas: el fragmento metálico, el carbono carbénico y el enlace conjugado  $C\alpha=C\beta$ . El efecto que produce la sustitución del grupo OEt en **13** por el grupo dimetilamino en **15** no sólo afecta a la electronegatividad del carbono carbénico sino que, de acuerdo con nuestros resultados, también reduce drásticamente la electrofilia del enlace conjugado  $C\alpha=C\beta$ . Un estudio de los orbitales frontera (FMO) de ambas especies proporciona más información sobre esta cuestión. Como se puede apreciar en la Figura 5, los orbitales HOMO y LUMO de los (etoxi-) (**13a**) y aminocarbenos (**15a**) poseen una distribución similar, aunque tienen energías significativamente diferentes, especialmente en lo que respecta a los orbitales LUMO.

La menor electrofilia del aminocarbena **15a** está de acuerdo con la energía del orbital LUMO, 0.8 eV por encima del LUMO del (etoxi)carbena **13a**. En concordancia con los FMO, el análisis de las cargas NBO muestra la desaparición casi completa de la carga positiva en el C $\beta$  en el aminocarbena **15a**.

El nucleófilo (NHC) dirige por tanto su reactividad hacia el fragmento metálico M(CO)<sub>5</sub>, dando lugar exclusivamente a la reacción de desplazamiento del ligando CO.



**Figura 5.** Energías (eV) y cargas NBO (C $\beta$ ) calculadas (B3LYP/def2-SVP) para los orbitales HOMO y LUMO del aminocarbena **15a** (izquierda) y del etoxicarbena **13a** (derecha).

En nuestro caso, el proceso tiene lugar a temperatura ambiente. Este hecho contrasta con lo descrito previamente en la bibliografía, donde se indica que el desplazamiento del ligando CO en aminocarbenos requiere de temperaturas muy superiores a 100° C, mucho más altas que para los alcoxicarbenos. El aumento de la retrodonación por parte del metal a los ligandos carbonilo debido a la presencia de un grupo dialquilamino (donador), justifica la necesidad de recurrir a altas temperaturas en estos procesos.<sup>10c</sup>

Como se ha comentado,<sup>9,11,14</sup> la reacción de un carbeno de Fischer del grupo 6 con un NHC conduce generalmente al desplazamiento del ligando carbeno y, en consecuencia, los escasos ejemplos descritos para este tipo de bisilidenos se han obtenido siempre mediante métodos indirectos (acilación en el metal o transmetalación).<sup>14,15,16</sup> Por lo que sabemos, los compuestos **16a-c** son los primeros ejemplos de biscarbenos *mixtos* descritos en la bibliografía que se han obtenido mediante sustitución de un ligando CO por un NHC en un carbeno de Fischer.

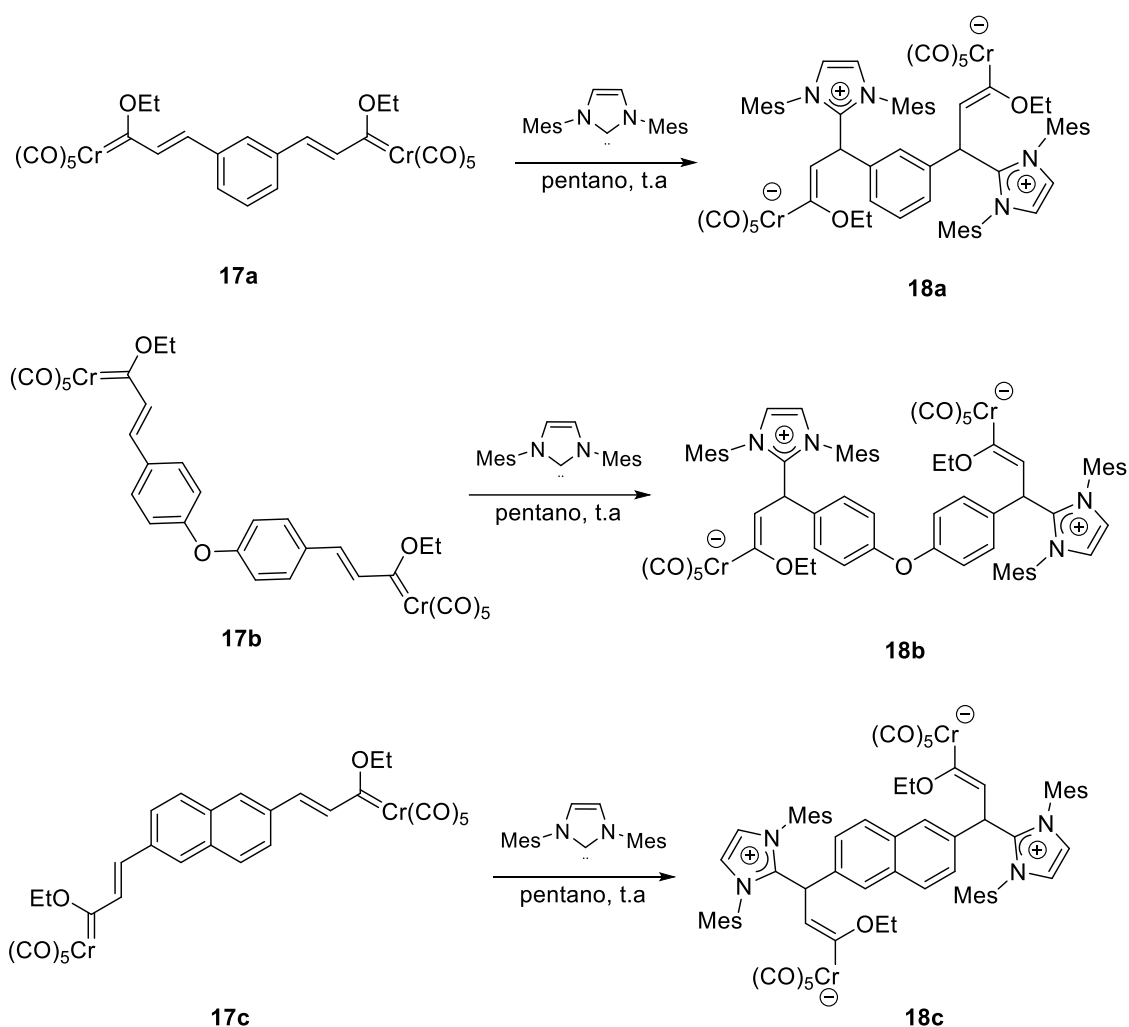
Finalmente, en este capítulo también se ha abordado la síntesis de bis-alquenos metálicos se realizó por reacción de IMes con los alcoxibiscarbenos de Fischer **17** que presentan diferentes espaciadores aromáticos (tanto rígidos como flexibles) entre los dos fragmentos metálicos (Esquema 8). En todos los casos, los productos de reacción **18** resultan de la doble adición conjugada del NHC a los complejos  $\alpha,\beta$ -insaturados **17** y se obtienen con rendimientos cuantitativos.

---

<sup>14</sup> Kim, S.; Choi, S. Y.; Lee, Y. T.; Park, K. H.; Sitzmann, H.; Chung, Y. K. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 5390.

<sup>15</sup> a) Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2160; b) Lappert, M. F.; Pye, P. L.; McLaughlin, G. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1272; c) Lappert, M. F.; Pye, P. L. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1283.

<sup>16</sup> a) Barluenga, J.; Aznar, F.; Weyershausen, B.; García-Granda, S.; Martín, E. *Chem. Commun.* **1996**, 2455; b) Barluenga, J.; Vicente, R.; López, L. A.; Tomás, M. *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 5642.

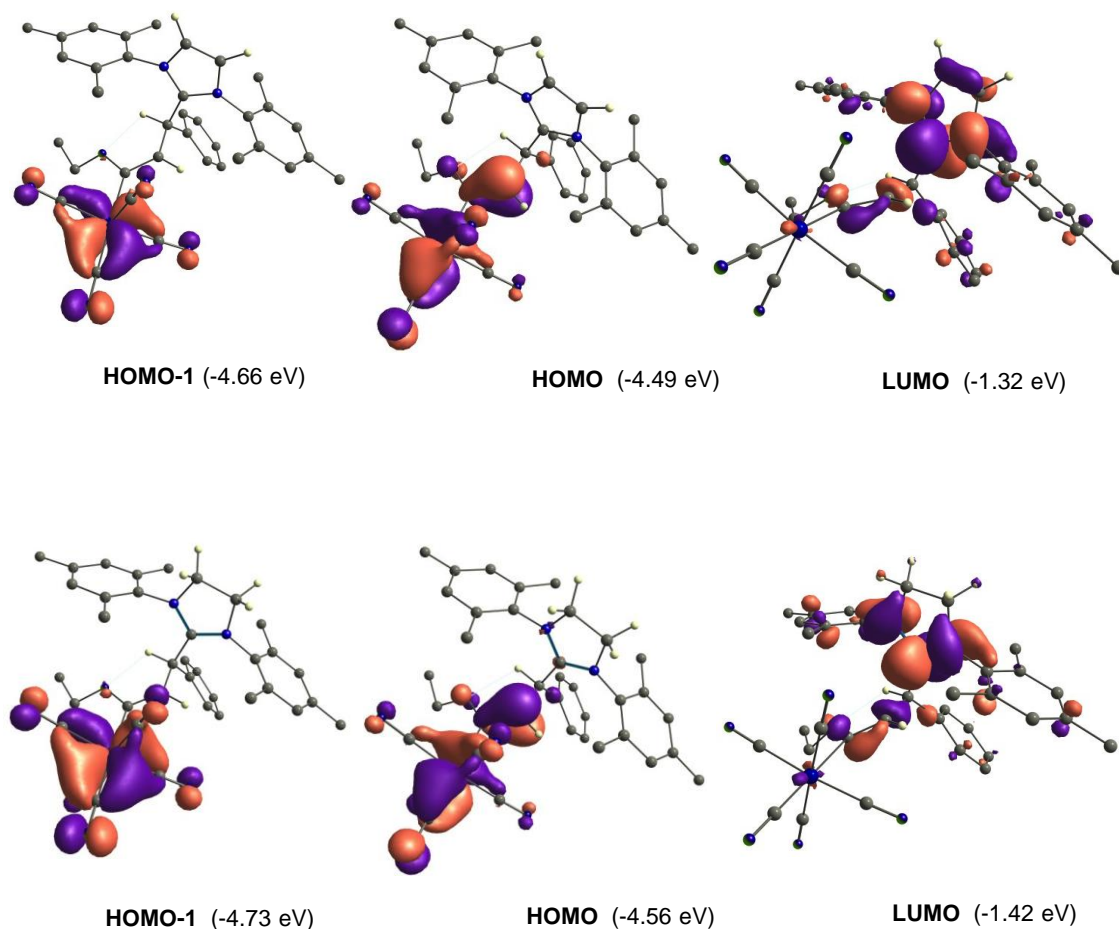


Esquema 8

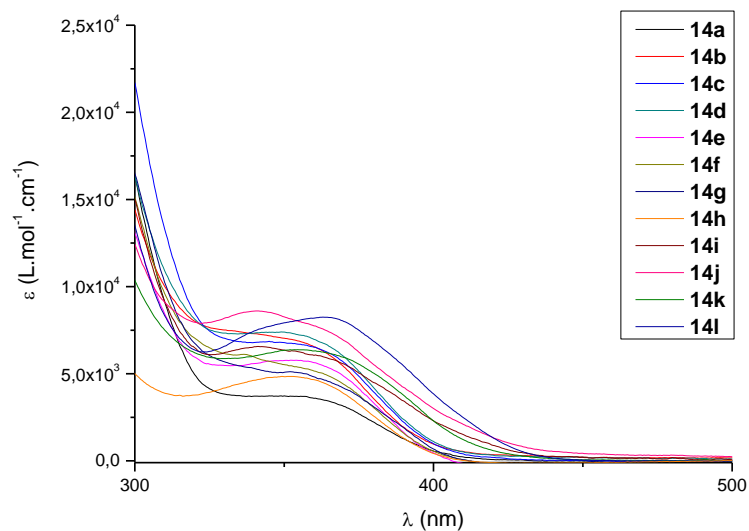
### Estructura Electrónica de los complejos metal-alqueno

La información sobre la estructura electrónica de los nuevos complejos metal alqueno de Cr(0) y W(0) preparados se obtuvo mediante un estudio de espectroscopía UV-vis (Figura 6). Todos ellos muestran una banda de absorción ancha centrada alrededor de 350 nm. Esta banda sufre un desplazamiento hipsocrómico en el caso de los complejos de W(0) y un desplazamiento batocrómico en el caso de los complejos que poseen el fragmento imidazolínico (NHC saturado). Cálculos DFT (TD-B3LYP/def2-SVP) realizados para los complejos de Cr(0) **14a** y **14k** indican que los orbitales HOMO y

HOMO-1 están muy próximos en energía y por tanto, las bandas de absorción observadas pueden resultar de la combinación de dos transiciones: una desde el orbital HOMO (centrado en el fragmento alquenil-metal) al LUMO (un orbital  $\pi^*$  distribuido principalmente en el anillo de imidazol) y la otra debida a la promoción de un electrón desde el centro metálico (HOMO-1) al LUMO (Figura 5).



**Figura 5.** Orbitales HOMO-1, HOMO y LUMO de los complejos **14a** (arriba) y **14k** (abajo) calculados al nivel B3LYP/def2-SVP. (valor de contorno 0.04). Los hidrógenos aromáticos y los de los grupos OEt se han eliminado para mayor claridad.



**Figura 6.** Espectros de UV-vis de los compuestos **14**, medidos a temperatura ambiente, en THF con una concentración de  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ .

#### D.1.4. Estudios de Reactividad de los Complejos Metal-alenilo y Metal-alquenilo: Reacciones de Transferencia Electrónica

Los complejos metal-alenilo y metal-alquenilo preparados son compuestos cargados, con la densidad electrónica localizada sobre el fragmento metálico, lo que les convierte en excelentes sustratos para estudiar su comportamiento en reacciones de transferencia electrónica frente a agentes oxidantes.

El estudio de las propiedades electroquímicas de estos complejos se realizó mediante voltamperometría cíclica, empleando perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte y usando Ag/AgCl 3M como electrodo de referencia (Tabla 1).

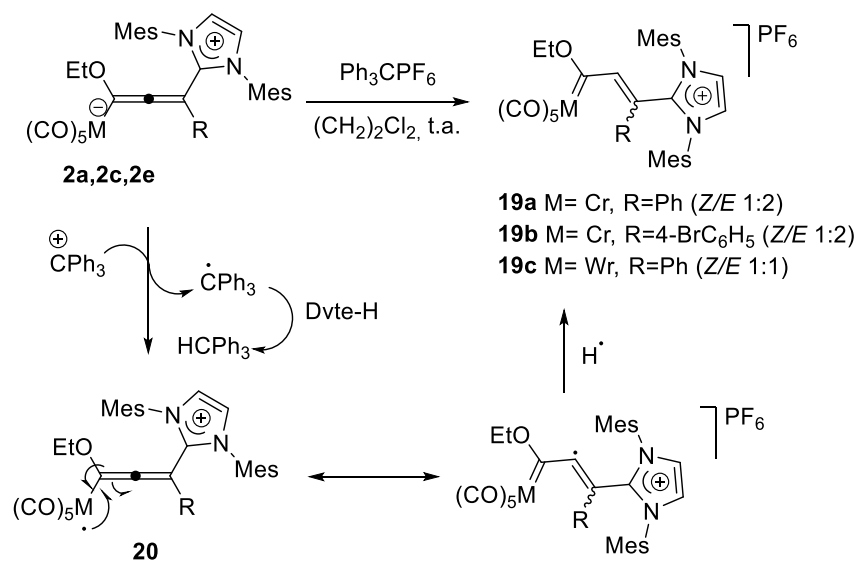
Tabla 1.

Compuesto	$E_{pa}^1$	$E_{pa}^2$	$E_{pa}^3$
<b>2a</b>	0.51	0.88 <sup>a</sup>	1.42 (sh 1.11)
<b>2c</b>	0.60	1.28	-
<b>6a</b>	0.36	0.88 <sup>a</sup>	1.43
<b>14a</b>	0.47 (0.37)	-	-
<b>14i</b>	0.57	0.94	1.07

Potenciales de oxidación medidos en disoluciones  $1 \times 10^{-3}$  M en  $\text{CH}_3\text{CN}$  con 0.1M  $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{ClO}_4$ , a 298 K, carbon vitrificado como electrodo de trabajo, Ag/AgCl 3M como referencia y Pt como electrodo (velocidad de barrido 0.1 V/s). b)  $E_{1/2}$ .

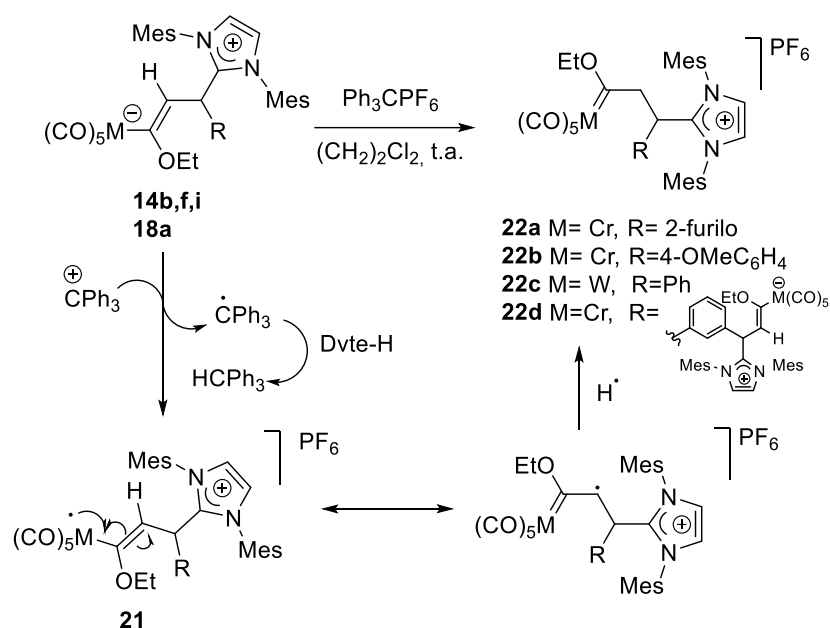
Todos ellos presentan una onda de oxidación entre 0.36 y 0.60 V, asignable a la pérdida de un electrón desde el fragmento metálico, acompañadas de otras de menor intensidad. El valor del primer potencial de oxidación nos llevó a plantear el estudio de su reactividad en procesos de transferencia electrónica, utilizando como reactivo un buen oxidante:  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ . La reacción de los complejos metal-alenilo **2a**, **2c** y **2e** con  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ , en 1,2-dicloroetano, a temperatura ambiente permitió aislar cuantitativamente los complejos metal-carbeno de Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados **19a-c**. Estos complejos se obtienen en forma de sales de imidazolio y como mezclas de isómeros *Z/E* (Esquema 9). Los productos se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas y por difracción de rayos-X.

El proceso se puede interpretar mediante la transferencia de un electrón del centro metálico en el complejo metal alenilo de partida al  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$  para dar lugar a un catión radical intermedio **20**, que evoluciona a los productos de reacción mediante la captura de un radical hidrógeno en la posición conjugada (probablemente del disolvente). El empleo de otros oxidantes como el  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  en THF, condujo a resultados similares, aunque con rendimientos más bajos debido a la oxidación extensiva de los productos de reacción.



Esquema 9

De forma análoga, la reactividad de los alquenilos metálicos **14** como dadores de electrones en reacciones de transferencia electrónica se puso a prueba con  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$  en 1,2-dicloroetano ó THF a temperatura ambiente. En estas condiciones, los complejos monometálicos **14c**, **14f** y **14i** y el complejo bimetálico **18a** se transformaron cuantitativamente en los carbenos de Fischer  $[\mathbf{21a-c}][\text{PF}_6]$  y en el biscarbeneo **22d** respectivamente (Esquema 10). Estos complejos se obtienen como sales de imidazolio y son estables si se los mantiene en atmósfera inerte. De forma análoga a lo comentado anteriormente, la reacción con  $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{PF}_6]$  en THF a temperatura ambiente permite obtener también los productos **22** aunque con menor rendimiento que con  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$  debido a la formación de productos de oxidación.



Esquema 10

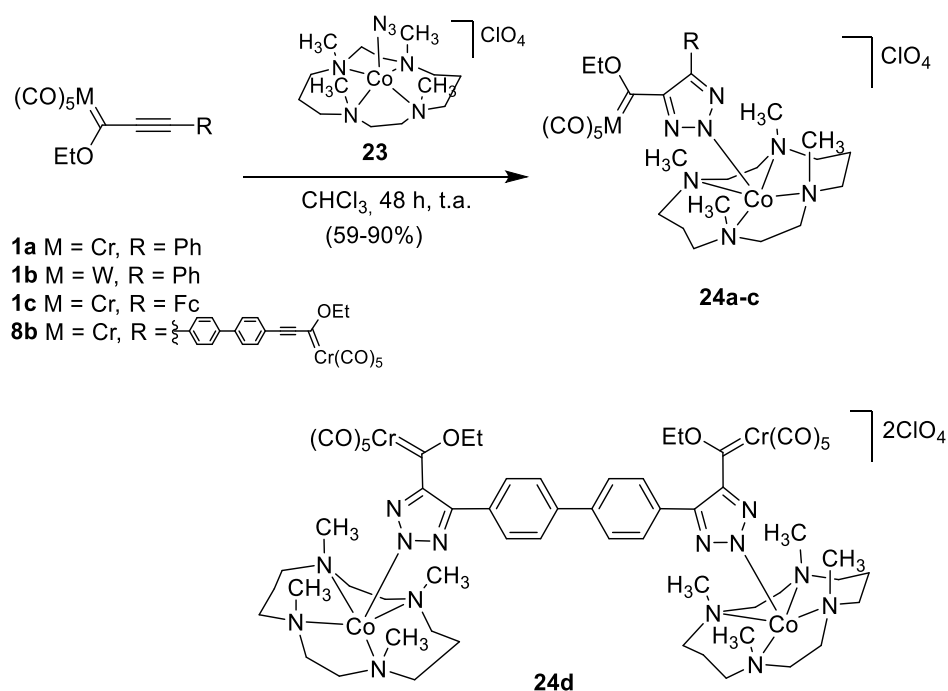
El proceso se puede interpretar por un mecanismo similar al comentado para los alenilos metálicos zwitteriónicos **2** y que se recoge en el Esquema 10. Una evidencia experimental que apoya los mecanismos de transferencia electrónica propuestos es el aislamiento y caracterización de  $\text{Ph}_3\text{CH}$  como subproducto en el crudo de reacción entre el complejo **22c** y  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{PF}_6]$ . El aislamiento de este producto elimina una posible ruta alternativa a través de un mecanismo ácido-base, consistente en la protonación del reactivo (trazas de agua en el medio) para generar  $\text{Ph}_3\text{OH}$ , que podría protonar los complejos de partida, proporcionando los complejos metal carbeno **19** y **22** observados.

## D.2. Capítulo II. Reactividad de alquínil carbenos de Fischer del grupo 6 con azidas metálicas.

En este capítulo se discute la reactividad de complejos alquínil carbeno de Fischer del grupo 6 frente azidas metálicas y el estudio del mecanismo de la reacción, formalmente una cicloadición [3+2].

### D.2.1. Reacciones con azidas metálicas

La reacción de  $[(\text{Me}_4\text{ciclam})\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)]\text{ClO}_4$  (**23**)<sup>17</sup> con una serie de complejos mono- y bis-alquínil carbeno de Fischer distintamente sustituidos **1a-d**, en  $\text{CHCl}_3$ , a temperatura ambiente, durante 48 h, dió lugar a la formación de los complejos  $\kappa^1\text{-Co(II)}$ -triazolil derivados **24a-c** como percloratos, con rendimientos entre el 59% y el 90% (Esquema 11). En el caso del complejo alquínil carbeno **1c**, con un sustituyente ferrocenilo, la reacción necesitó condiciones más energéticas (tubo sellado,  $61^\circ\text{C}$ , 48 h) para dar lugar al producto **24c** con 73% de rendimiento.



Esquema 11

La estructura de los productos de reacción se estableció mediante espectroscopía IR, por desaparición de la banda de vibración característica de la azida a  $2070\text{ cm}^{-1}$  y la aparición de las bandas de tensión características de los grupos (C=O) a  $2060$ ,  $1980$  y

<sup>17</sup> Evangelio, E.; Rath, N. P.; Mirica, L. M. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 8010.

1930  $\text{cm}^{-1}$  junto con la banda de tensión típica del triazol  $\nu$  (N=N) a 1450  $\text{cm}^{-1}$ . La confirmación estructural definitiva se obtuvo por difracción de rayos X de un cristal del compuesto **24a**.

La obtención de los complejos **24a-c** constituye el primer ejemplo descrito en la bibliografía de una reacción de cicloadición [3+2] entre una azida y un carbeno de Fischer, en disolución.<sup>18</sup> El procedimiento descrito permite construir de forma eficiente sistemas bi- ó trimetálicos (como en el caso del complejo **24c** con un ferrocenilo como sustituyente). La reacción con el biscarbeno de cromo **8b**, permitió preparar también el complejo tetrametálico **24d** con 85% de rendimiento, como bis-perclorato (Esquema 11).

El estudio se realizó también con la azida de rutenio ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ )(dppe)Ru<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>), (dppe = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) (**25**).<sup>19</sup> La reacción de este compuesto con los alquínil carbenos de Fischer **1a-c** dió lugar, tras dos horas a temperatura ambiente, en diclorometano, a los complejos  $\kappa^1$ -Ru(II)-triazolio **26a-c** con rendimientos entre el 68 y el 74% en producto aislado. La reacción de la azida **25** con el biscarbeno de cromo **8a** generó el complejo tetrametálico **26d** con 70% de rendimiento (Esquema 12). Por otra parte, la sustitución del ligando Cp ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) en la azida de partida por un ligando más voluminoso y más electrodonador Cp\* ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) causó un efecto drástico en la reactividad.<sup>20</sup> La reacción entre la azida de rutenio ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ )(dppe)Ru<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>) (**27**) y el carbeno de cromo **1a** condujo al producto de cicloadición [3+2] esperado **26e** tras 72 h de reacción a temperatura ambiente, pero con bajo rendimiento (12% en producto aislado, 60% de conversión) (Esquema 12). El aumento en los tiempos de reacción o el

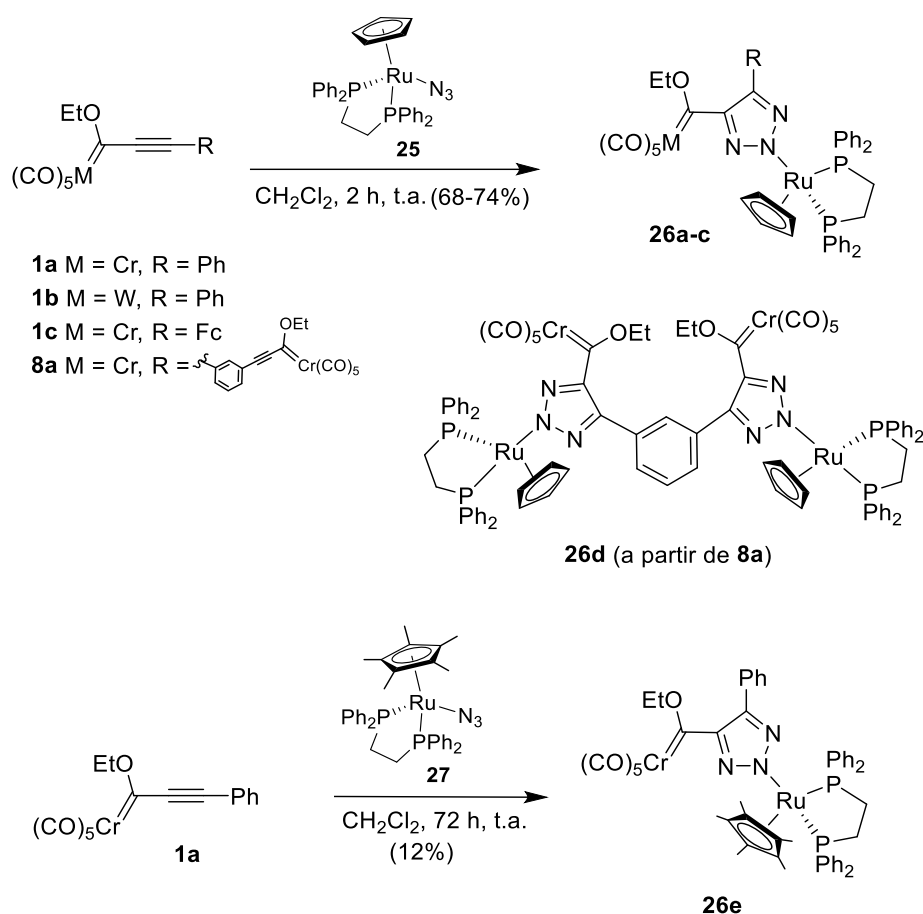
<sup>18</sup> Chakraborty, A.; Dey, S.; Sawoo, S.; Adarsh, N. N.; Sarkar, A. *Organometallics* **2010**, *29*, 6619.

<sup>19</sup> Chang, C.-W.; Lee, G.-H. *Organometallics* **2003**, *22*, 3107.

<sup>20</sup> Los efectos que causa la sustitución del ligando Cp por el Cp\* en las propiedades electrónicas de metallocenos están ampliamente estudiados. Ver por ejemplo: a) Sowa, J. R.; Angelici, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2537. b) Gassman, P. G.; Macomber, D. W.; Hershberger, J. W. *Organometallics*, **1983**, *2*, 1470. c) Gassman, P. G.; Winter, C. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6130. d) Gassman, P. G.; Sowa, J. R.; Hill, M. G.; Mann, K. R. *Organometallics* **1995**, *14*, 4879.

llevarla a cabo a reflujo de diclorometano, sólo condujo a la descomposición de los productos. El mayor volumen estérico del ligando Cp\* ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) comparado con el Cp ( $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) es probablemente la causa de la diferencia de reactividad observada.<sup>21</sup>

La estructura de los compuestos **26** se estableció mediante RMN y espectrometría de masas. La confirmación estructural definitiva se realizó mediante el estudio de difracción de rayos X de un cristal del compuesto **26b**.



Esquema 12

<sup>21</sup> Oakdale, J. S.; Sit, R. K.; Fokin, V. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11101.

Como comentario estructural, los complejos cobalto **24** y de rutenio **26** presentan el fragmento metálico  $\kappa^1$ -unido al anillo de triazol por el átomo de nitrógeno central N(2). Este comportamiento no se observa en reacciones de cicloadición [3+2] de alquinos con azidas orgánicas, pero se ha descrito previamente en reacciones de alquinos con azidas organometálicas.<sup>17</sup> El producto sustituido en N(2) es el único observado (*producto termodinámico*) y deriva del isómero N(1) (*producto cinético*) a través de un proceso de desplazamiento del fragmento metálico (*slippage*).<sup>17,22</sup>

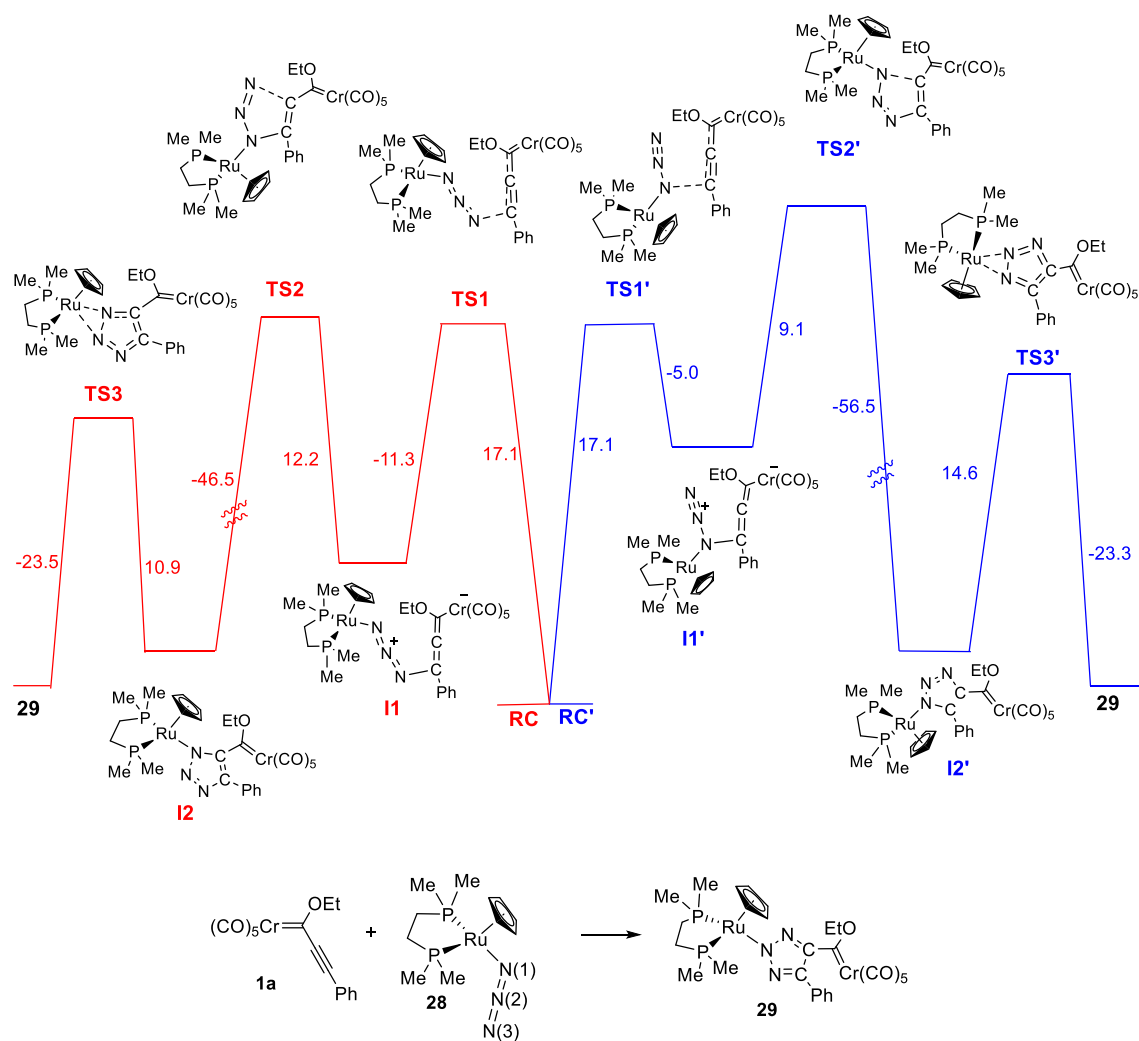
### D.2.2. Estudios Mecanísticos

Apenas se han realizado estudios mecanísticos sobre las reacciones de cicloadición [3+2] entre azidas metálicas y alquinos metálicos,<sup>23</sup> aunque en principio la reacción podría seguir tanto un mecanismo concertado como por pasos. Se ha sugerido que las reacciones de la azida [(Me<sub>4</sub>ciclam)Co<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>)]ClO<sub>4</sub> (**23**) con alquinos son procesos concertados,<sup>17</sup> sin embargo, no existe ningún estudio que aporte información sobre la naturaleza del proceso en las reacciones de la azida ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)Ru<sup>II</sup>(N<sub>3</sub>)(**25**).

Para conocer en detalle esta reacción llevamos a cabo un estudio computacional mediante cálculos DFT (B3LYP/6-311G(d,p)&LanL2dz, con DCM como disolvente), a partir del alquínil carbeno de cromo **1a** y la azida de rutenio modelo **28**, en la que se han sustituido los (voluminosos) grupos fenilo del compuesto real **25** por grupos metilo (Esquema 13). El estudio preliminar de la azida modelo **28** indicó que la distribución de carga entre los átomos de nitrógeno [Ru-N(1)=N(2)=N(3)] era de -0.44 e<sup>-</sup>, +0.23 e<sup>-</sup>, -0.36 e<sup>-</sup> respectivamente, con distancias de enlace Ru-N(1) 2.17 Å, N(1)=N(2) 1.19 Å y N(2)=N(3) 1.16 Å respectivamente. Considerando la distribución similar de carga entre las posiciones N(1) y N(3) de la azida modelo **28**, se tuvieron en cuenta en el cálculo las dos posibles aproximaciones azida-alquino (**RC** y **RC'**) (Esquema 13).

<sup>22</sup> Kemmerich, T.; Nelson, J. H.; Takach, N. E.; Boehme, H.; Jablonski, B.; Beck, W. *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 1226.

<sup>23</sup> Ver por ejemplo: Paul, P.; Nag, K. *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2969.



**Esquema 13.** Coordinada de reacción calculada (B3LYP/6-311G(d,p)&LanL2dz, con DCM como disolvente) para la reacción entre **1a** y la azida modelo **28**. Mecanismo A (línea roja) corresponde a la adición conjugada de la posición N(3) sobre el alquino. Mecanismo B (línea azul) corresponde a la adición conjugada de la posición N(1) sobre el alquino.

Los datos obtenidos indican que, la reacción no es concertada. La primera etapa consiste en la adición del átomo de nitrógeno nucleófilo [N(3) o N(1)] al alquino en posición conjugada (1,4-), a través de los estados de transición **TS1** y **TS1'**. Tras la adición,

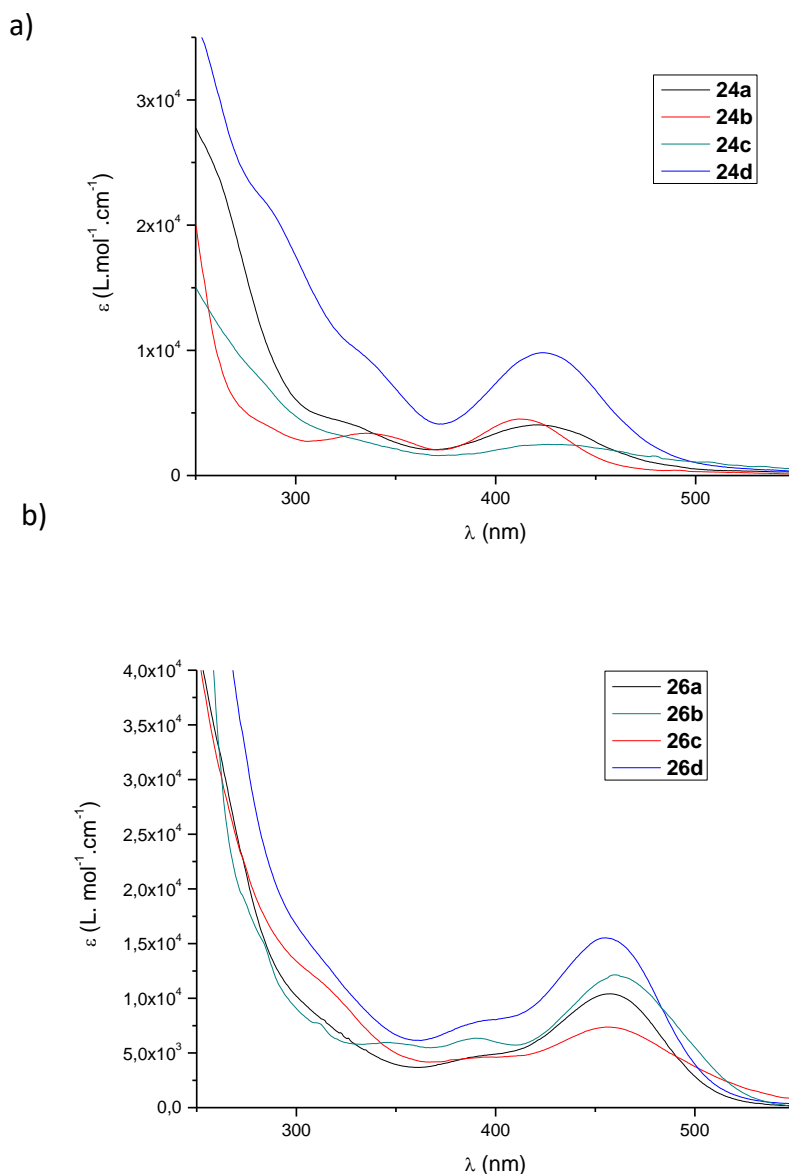
se forman los alenilos de Cr(0) zwitteriónicos intermedios **I1** y **I1'**, respectivamente.<sup>24</sup> La ciclación de estos intermedios da lugar a los triazoles regioisómericos **I2** y **I2'**, que por desplazamiento del fragmento metálico (a través de los estados de transición **TS3** y **TS3'**) generan el complejo de Ru(II)-N(2) **29**, compuesto modelo del observado experimentalmente **26a**. Los datos del Esquema 13 sugieren que las dos regioquímicas son en principio accesibles, aunque la detección de los N(1)-triazoles regioisómeros **I2** y **I2'** (*productos cinéticos*) es poco probable debido a la velocidad del proceso de desplazamiento del fragmento metálico (*slippage*), que en ambos casos daría lugar al mismo producto, el N(2)-triazol **8** (*producto termodinámicamente favorable*).

### D.2.3. Estructura electrónica y estudios de propiedades y reactividad

La información sobre la estructura electrónica de los compuestos **24** y **26** se obtuvo mediante espectroscopía UV-vis (Figura 8). Los complejos derivados de cobalto **24** muestran dos absorciones de intensidad similar en torno a 330 nm y 420 nm (Figura 8a). En el caso de los complejos derivados de rutenio **26**, también se observan dos absorciones en el espectro de UV-vis (Figura 8b), con un desplazamiento batocrómico respecto a los derivados de cobalto **24** (alrededor de 380 nm y 460 nm, respectivamente). Un estudio computacional mediante cálculos TD-DFT (TD-CAM-B3LYP/def2-SVP) sobre el compuesto **26a** asigna la absorción más intensa, la banda MLCT (455 nm) a la combinación (50%) de dos transiciones monoeléctricas desde los orbitales HOMO-1 y HOMO (orbitales próximos en energía, con un elevado carácter metálico) al orbital LUMO (un orbital antienlazante principalmente centrado en el fragmento carbeno-triazolio). Por otro lado, las transiciones desde orbitales por debajo del HOMO-1 al orbital LUMO son las responsables de las bandas de mayor energía LF (367 nm).

---

<sup>24</sup> a) Santiago, A.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; Sierra, M. A. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1112; b) Giner, E. A.; Santiago, A.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; Poulten, R. C.; Whittlesey, M. K.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 5450.



**Figura 8.** Espectros de absorción UV-vis de los compuestos **24** (Figura a) (MeOH, concentración  $1 \times 10^{-5}$  M) y **26** (Figura b) ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , concentración  $1 \times 10^{-5}$  M).

La incorporación de un fragmento metálico unido  $\kappa^1$ - a través del anillo de triazol causa una influencia indudable en las propiedades electrónicas de los carbenos de Fischer **24** y **26** comparados con los alquínil carbenos de partida. En primer lugar, las bandas MLCT en el espectro de UV-vis (420 y 455 nm) experimentan un considerable desplazamiento batocrómico si se las compara con las de los

[(etoxi)(aril)(pentacarbonil)]carbenos de Cr(0) o W(0), estructuralmente referibles (400-430 nm). Este efecto, típico de sustituyentes  $\pi$ -donadores,<sup>25</sup> es más evidente en el caso de los complejos de rutenio **26**.

En consonancia con estas observaciones está la influencia que causa el fragmento  $\kappa^1$ -metal-triazolio en el carbono carbénico (M=C) adyacente. Este hecho se percibe claramente en los espectros de <sup>13</sup>C-RMN de los complejos de Cr(0) **26a**, **26c** y **26d** que muestran las señales del carbono carbénico alrededor de 311 ppm, aproximadamente 20-40 ppm más apantalladas que en el caso de los alcoxycarbenos sencillos con sustituyentes metilo, arilo, estirilo o pirazolilo en el carbono Cr=C.<sup>26</sup> Adicionalmente, la señal del carbono carbénico en el espectro de <sup>13</sup>C-RMN del complejo de W(0) **26b** aparece a 286 ppm, alrededor de 15 ppm más apantallada que la del carbeno de Fischer estructuralmente análogo pero que carece del fragmento metálico unido al anillo de triazol. Todos estos datos espectroscópicos indican claramente que la incorporación del fragmento  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Ru}^{\text{II}}$  en la estructura de triazol provoca una notable disminución de la electrofilia en el carbono carbénico (M=C).

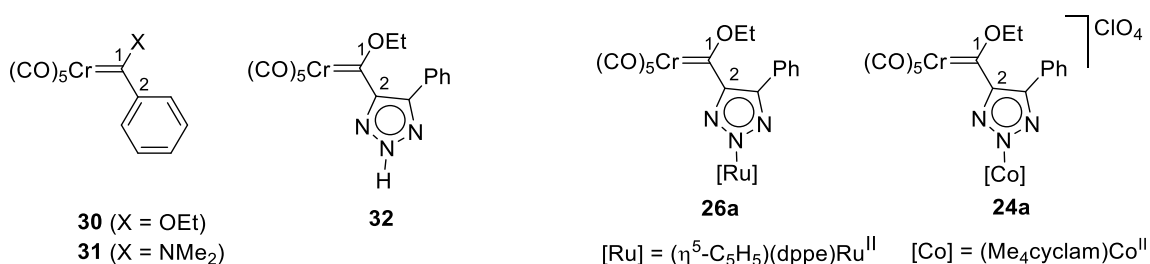
Un estudio computacional (B3LYP/6-311G(d,p)&LanL2dz) indica que la presencia del fragmento  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Ru}^{\text{II}}$  unido al anillo de triazol provoca cambios estructurales en el complejo metal-carbeno. Como se indica en la Tabla 2, el enlace Cr-C en **26a** (2.11 Å) está elongado en comparación con los de los alcoxycarbenos simples **30** y **32** (2.08 Å y 2.06 Å, respectivamente), lo que está en de acuerdo con el menor orden de enlace observado (0.73 en **26a** comparado con 0.91 y 0.83 en los compuestos **30** y **32**, respectivamente). De hecho, tanto la longitud como el orden de enlace de **26a** se parecen más a los del aminocarbeno **31** (Cr-C, 2.14 Å, orden de enlace 0.76). Además, el fuerte carácter electrodonador del fragmento  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{dppe})\text{Ru}^{\text{II}}$ -triazol se ve reflejado

<sup>25</sup> Lage, M. L.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 5253.

<sup>26</sup> Chan, K. S.; Wulff, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5229.

en el incremento del carácter de C=C del enlace carbeno-triazol (orden de enlace 1.18 en **26a** comparado con 1.08 en **30** y **32**). Aunque **26a** es formalmente un alcoxycarbeno, la ocupación del orbital *p* vacío del carbono carbénico M=C se ve más influenciada por el carácter electrodonador del anillo aromático Ru-triazol adyacente que por la contribución de los pares de electrones sin compartir del grupo OEt vecino.

Tabla 2



	<i>Cr-C1</i>		<i>C1-C2</i>		<i>C1-X</i>	
	(Å)	Orden de enlace (Wiberg)	(Å)	Orden de enlace (Wiberg)	(Å)	Orden de enlace (Wiberg)
<b>30</b>	2.08	0.91	1.49	1.08	1.31	1.22 (X = O)
<b>32</b>	2.06	0.83	1.48	1.08	1.31	1.22 (X = O)
<b>26a</b>	2.11	0.73	1.45	1.18	1.32	1.18 (X = O)
<b>24a</b>	2.08	0.78	1.47	1.11	1.31	1.22 (X = O)
<b>31</b>	2.14	0.76	1.49	1.02	1.32	1.50 (X = N)

Todas estas características estructurales se ponen de manifiesto en los estudios de reactividad. Así, a diferencia de la mayoría de los alcoxycarbenos de Fischer, el compuesto **26a** no reacciona en las condiciones estándar de transmetalación catalizada

por Pd(0),<sup>27,28,29</sup> tampoco da reacciones de fotocarbonilación con iminas<sup>30</sup> y es inerte frente a reductores fuertes como el C<sub>8</sub>K.<sup>31</sup> Este compuesto **26a** tampoco reacciona en condiciones de aminólisis con *N,N*-dimetilamina, una reacción general para cualquier alcoxycarbene de Fischer.<sup>32</sup> Por tanto, debido a la influencia electrónica que ejerce el fragmento ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(dppe)Ru<sup>II</sup> en la ocupación del orbital *p* del carbono carbénico (M=C), la reactividad de **26a** no se corresponde con la esperada para un alcoxycarbene de Fischer. Una explicación similar se ha utilizado para explicar la falta de reactividad fotoquímica del pentacarbonil[(etoxi)(ferrocenil)carbene de Cr(0), aunque en este caso la estabilización se produce por interacción entre el orbital *p* vacío del carbono carbénico y el orbital *d*-ocupado del átomo de hierro del grupo ferrocenilo adyacente.<sup>30g,33</sup>

El análisis de los FMO del complejo derivado de Co(II) **24a** se describe en la Figura 9. En este caso se observa como la incorporación del fragmento (Me<sub>4</sub>ciclam)Co<sup>II</sup> en el anillo de triazol causa un notable descenso de la energía tanto del orbital  $\alpha$ HOSO (highest occupied spin orbital) (>1.5 eV) como de los orbitales  $\alpha$  y  $\beta$ LUSOs (lowest unoccupied

<sup>27</sup> a) Sierra, M. A.; Mancheño, M. J.; Sáez, E.; del Amo, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6812. b) Sierra, M. A.; del Amo, J. C.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 851. c) Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Sierra, M. A. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 44.

<sup>28</sup> a) López-Alberca, M. P.; Mancheño, M. J.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A.; Torres, M. R. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1757. b) López-Alberca, M. P.; Mancheño, M. J.; Fernández, I.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A.; Torres, M. R. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3595. c) López-Alberca, M. P.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Casarrubios, L.; Sierra, M. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3293. e) Chu, G. M.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 865.

<sup>29</sup> del Amo, J. C.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2004**, *23*, 5021.

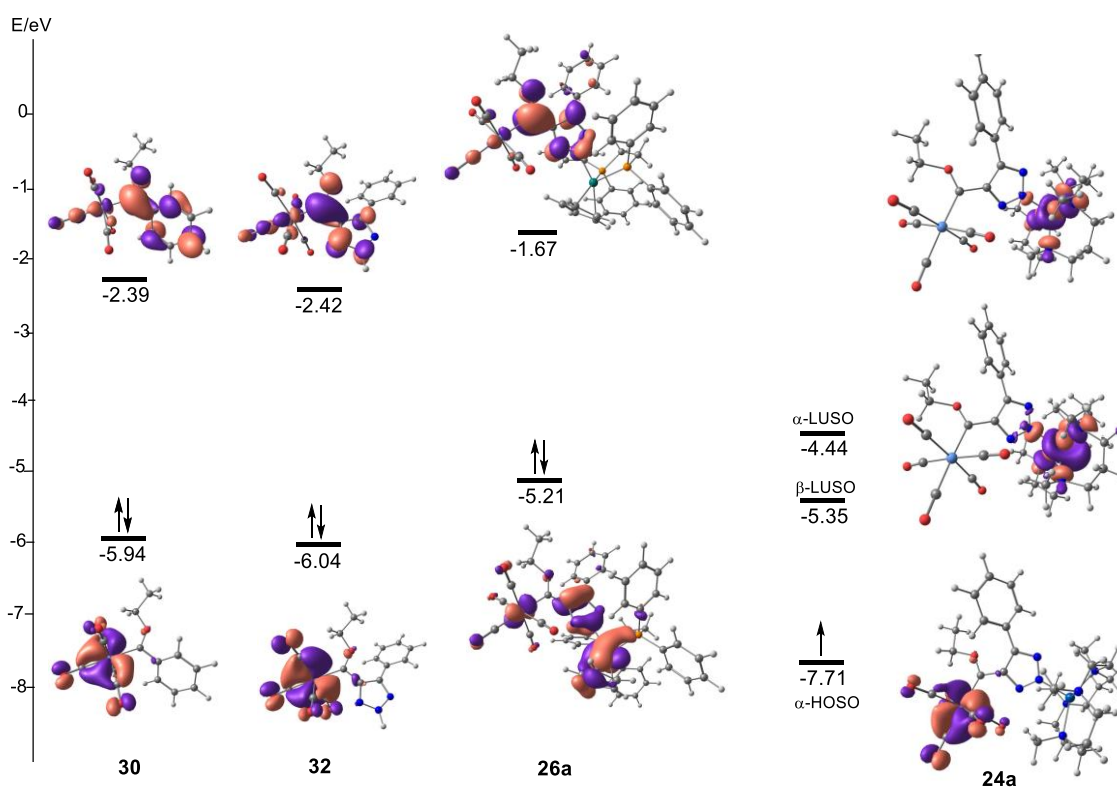
<sup>30</sup> a) Hegedus, L. S. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4105. b) Hegedus, L. S. *Acc. Chem. Res.*, **1995**, *28*, 299. c) A. Arrieta, A.; Cossío, F. P.; Gómez-Gallego, M.; Lecea, B.; Mancheño, M. J.; Sierra M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11509. d) Fernández, I.; Sierra M. A.; Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Cossío, F. P. *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 5988. e) Fernández, I.; Sierra M. A.; Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Cossío, F. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2006**, *45*, 125. f) Fernández, I.; Sierra M. A.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Cossío, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13892. g) Lage, M- L.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Sierra M. A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 593.

<sup>31</sup> Sierra, M. A.; Ramírez, P.; Gómez-Gallego, M.; Lejon, T.; Mancheño M. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **2002**, *41*, 3442.

<sup>32</sup> Wulff, W. D. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon: New York, 1995; Vol. 12.

<sup>33</sup> Lage, M- L.; Fernández, I.; Mancheño, M. J.; Gómez-Gallego, M.; Sierra M. A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6616.

spin orbitals) (>2eV) comparado con los carbenos **30** y **31**. Además, la distribución de los orbitales LUSOs es completamente distinta a la de los demás LUMOs de la Figura 9, distribuyéndose principalmente en el centro metálico de Co(II) sin participación significativa del fragmento carbeno.



**Figura 9.** Orbitales FMO (B3LYP/6-311G(d,p)&LanL2dz) de los compuestos **30**, **32**, **26a** y **24a** en Tabla 2 (valor de contorno 0.04). Energías en eV.

La presencia del fragmento  $\kappa^1$ -Co(II)Me<sub>4</sub>ciclam también afecta a la aromaticidad del anillo de triazol. De hecho, el análisis computacional del Desplazamiento Químico Independiente del Núcleo (NICS)<sup>34</sup> indica un valor de NICS(0) de -9.1 ppm (claramente aromático) para el compuesto **26a** mientras que el valor obtenido para NICS(0) del compuesto **24a** es de -5.6 ppm, lo que indica una considerable pérdida del carácter aromático del derivado de Co(II).

<sup>34</sup> Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842.

Aunque los datos estructurales de la Figura 9 para el compuesto **24a** no son muy diferentes a los de los carbenos **30** y **32**, este compuesto tampoco reacciona con *N,N*-dimetilamina en condiciones de aminólisis, lo que estaría de acuerdo con la escasa participación del carbono carbénico en los orbitales LUSO de la Figura 9.

#### D.2.4. Propiedades Redox

Los triazoles derivados de Co(II) y Ru(II) **24** y **26** son compuestos bi- y tetrametálicos que poseen varios centros redox activos. El estudio electroquímico se llevó a cabo mediante voltamperometría cíclica (CV) en acetonitrilo, empleando perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte y usando Ag/AgCl 3M como electrodo de referencia. Los complejos derivados de cobalto **24** (Tabla 3) muestran dos ondas de oxidación irreversibles. La primera ( $E_{pa}$  0.9-1.0 V) se asigna a la oxidación  $M^{0/I}$  (M= Cr, W). Los potenciales de oxidación obtenidos son similares a los de los alquinil carbenos de partida ( $E_{pa}$  0.93 V para **1a** y  $E_{pa}$  1.15 V para **1b**) y se encuentran en el rango esperado para los potenciales de oxidación de los alcoxycarbenos de Fischer descritos en la bibliografía.<sup>35,36</sup> La segunda onda de oxidación irreversible a  $E_{pa}$  1.3-1.5 V se asigna a la oxidación  $Co^{II/III}$ .

---

<sup>35</sup> a) Lage, M. L.; Mancheño, M. J.; Martínez-Álvarez, R.; Gómez-Gallego, M.; Fernández, I.; Sierra, M. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 2762; b) van der Westhuizen, B.; Swarts, P. J.; Strydom, I.; Liles, D. C.; Fernández, I.; Swarts, J. C.; Bezuidenhout, D. I. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5367; c) van der Westhuizen, B.; Swarts, P. J.; van Jaarsveld, L. M.; Liles, D. C.; Siegert, U.; Swarts, J. C.; Fernández, I.; Bezuidenhout, D. I. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6674; d) Bezuidenhout, D. I.; Fernández, I.; van der Westhuizen, B.; Swarts, P. J.; Swarts, J. C. *Organometallics* **2013**, *32*, 7334; e) Bezuidenhout, D. I.; van der Westhuizen, B.; Swarts, P. J.; Chatturgoon, T.; Munro, O. Q.; Fernández, I.; Swarts, J. C. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4974.

<sup>36</sup> Sierra, M. A.; Gómez-Gallego, M.; Mancheño, M. J.; Martínez-Alvarez, R.; Ramírez-López, P.; Kayali, N.; González, A. *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 151.

**Tabla 3.**<sup>a</sup> Datos de Voltamperometría cíclica de los compuestos **24**.

<b>Compuesto</b>	$E_{pa1}$	$E_{pc1}$	$E_{pa2}$
<b>23</b>	1.10		
<b>24a</b>	0.94	0.77	1.50
<b>24b</b>	1.04	-	1.45
<b>24c*</b>	0.93	0.82	1.30
<b>24d</b>	0.94	0.81	1.52

<sup>a</sup> Datos (V) obtenidos a partir de disoluciones  $1 \times 10^{-3}$  M en acetonitrilo, con  $[N(nBu)_4]ClO_4$  0.1 M como electrolito soporte a 20 °C. \*  $E_{1/2} Fc/Fc^+ = 0.49$  V para el compuesto **24c**.

La voltamperometría cíclica de los complejos derivados de rutenio **26** también muestra dos procesos de oxidación (Tabla 4). La primera onda de oxidación es reversible ( $E_{1/2}$  0.6 V) y se asigna al proceso  $Ru^{II/III}$ . La segunda onda de oxidación irreversible ( $E_{pa}$  0.9-1.0 V) se debe al fragmento  $M(CO)_5$ . Los valores experimentales para este proceso son prácticamente idénticos a los comentados anteriormente para las ondas de oxidación  $M^{0/I}$  (M= Cr, W).<sup>37</sup> Este hecho indica que la oxidación del metal M(0) en el fragmento  $M(CO)_5$  no se ve influenciada por la presencia de un fragmento metálico adicional en la molécula. El mismo argumento se puede aplicar a los complejos de cobalto **24** (descritos anteriormente), en los cuales la presencia del fragmento de Co(II) no es relevante para la oxidación  $M^{0/I}$  (M= Cr, W).

---

<sup>37</sup> La voltamperometría de onda cuadrada del compuesto **26b** claramente indica que la onda de oxidación a 1.02 V del CV está formada en realidad por dos procesos de oxidación (a 0.93 V y 1.07 V respectivamente). Esto también se confirma en el CV de **26b** medido en acetonitrilo con  $NH_4PF_6$  (0.1 M) como electrolito soporte.

**Tabla 4.** Datos de voltamperometría cíclica de los compuestos **26**

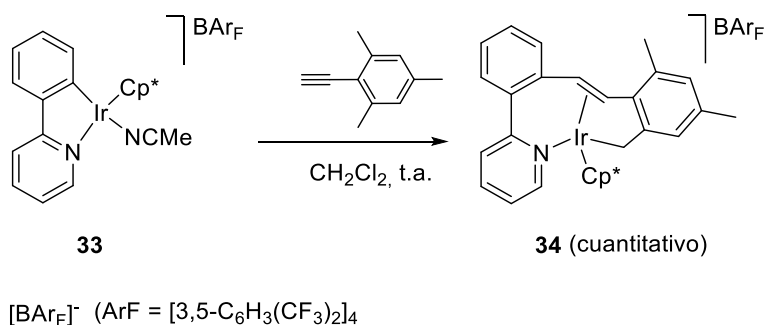
Compuesto	$E_{pa1}$	$E_{pc1} (\Delta E)$	$E_{1/2}$	$E_{pa2}$	$E_{pc2}$
<b>25</b>	0.39	0.33(0.06)	0.35	1.09	
<b>26a</b>	0.64	0.58 (0.06)	0.61	0.93	0.85
<b>26b</b>	0.65	0.58 (0.07)	0.62	0.94,1.07 (s) <sup>b</sup>	-
<b>26c*</b>	0.73	0.66 (0.07)	0.69	0.97	0.91
<b>26d</b>	0.66	0.58 (0.08)	0.62	0.95	0.85

<sup>a</sup> Datos (V) obtenidos a partir de disoluciones  $1 \times 10^{-3}$  M en acetonitrilo, conteniendo  $[N(nBu)_4]ClO_4$  0.1 M como electrolito soporte a 20 °C. <sup>b</sup> Ver referencia 35. \*  $E_{1/2} Fc/Fc^+ = 0.41$  V para el compuesto **26c**.

### D.3. Capítulo III. Reacciones tándem en complejos catiónicos ciclometalados de Ir(III)

En este apartado se discuten los resultados obtenidos en el estudio de reacciones tandem en metalaciclos de Ir(III), utilizando secuencias inserción de alquino-activación de enlaces  $C_{sp^3}-H$  o inserciones múltiples.

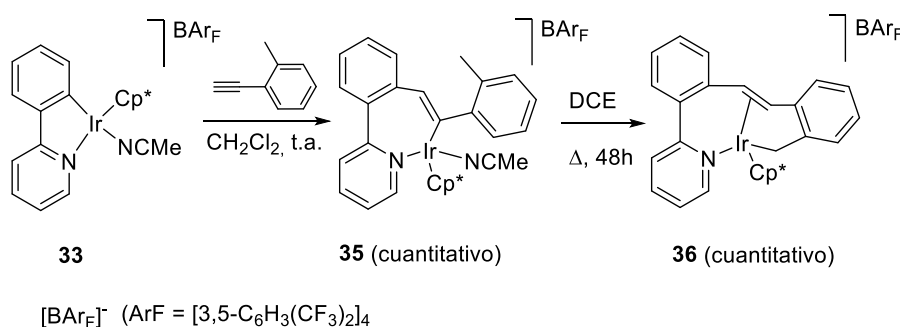
La reacción entre el complejo catiónico de Ir(III) **33** $[BAR_F]$  ( $BAR_F = [B(3,5-C_6H_3(CF_3)_2)_4]$ ) y una cantidad estequiométrica de 2-etinil-1,3,5-trimetilbenceno, en diclorometano a temperatura ambiente, dió lugar tras 10 min de agitación, al compuesto **34** $[BAR_F]$ , que se aisló como un sólido amarillo con rendimiento cuantitativo (Esquema 14).



**Esquema 14**

La asignación estructural del producto de reacción se llevó a cabo mediante técnicas espectroscópicas y difracción de rayos-X, que inequívocamente confirmaron que el compuesto **34** resulta de la inserción migratoria del triple enlace C-C del alquino seguida de activación C-H de uno de los grupos metilo en posición *orto*- del trimetilbenceno.

Para obtener evidencias sobre el curso del proceso, se llevó a cabo la reacción del compuesto **33**[BAR<sub>F</sub>] con 1-etinil-2-metilbenceno. En este caso, el grupo arilo unido al alquino no es simétrico y puede orientar el sustituyente metilo en dirección contraria al átomo de Ir, dificultándose así la etapa de activación C-H (Esquema 15). En estas condiciones, la reacción dió lugar exclusivamente al compuesto **35**[BAR<sub>F</sub>], el producto de inserción migratoria de una molécula de 1-etinil-2-metilbenceno en el enlace C<sub>sp2</sub>-Ir. El compuesto **35**[BAR<sub>F</sub>] se obtuvo con rendimiento cuantitativo y como único regioisómero. La regioquímica observada en el producto sitúa al grupo arilo junto al fragmento metálico, lo que está en concordancia con lo observado en estudios previos.<sup>38</sup>



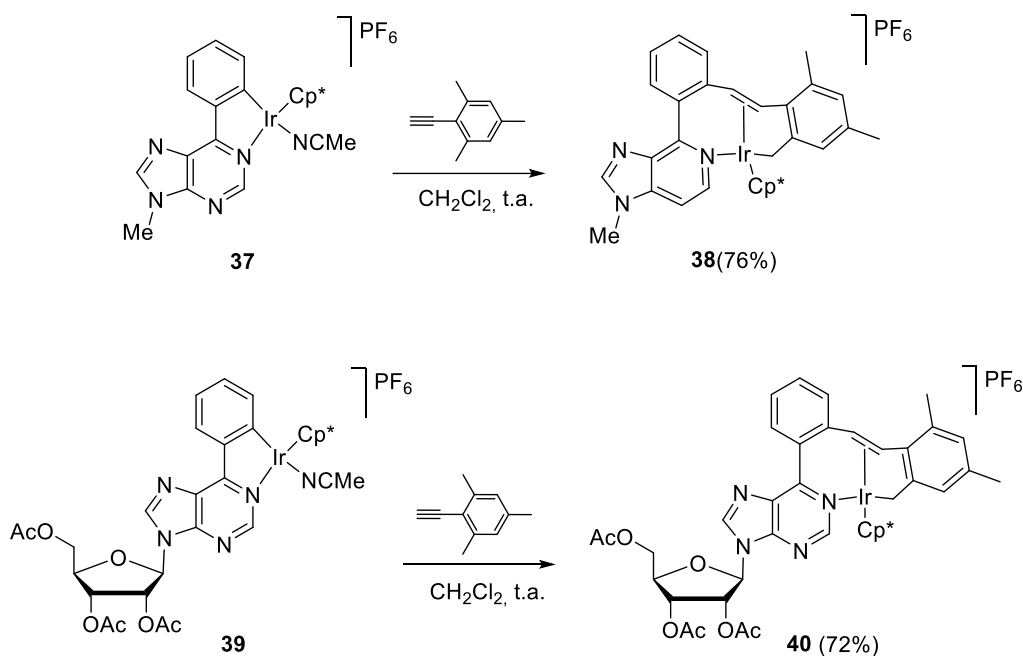
**Esquema 15**

El complejo **35**[BAR<sub>F</sub>] evoluciona lentamente en disolución de CHCl<sub>3</sub> a un nuevo compuesto **36**[BAR<sub>F</sub>], cuya estructura es similar a la del compuesto **34**[BAR<sub>F</sub>], lo que confirma que la activación del enlace C<sub>sp3</sub>-H del grupo metilo unido al anillo aromático

<sup>38</sup> a) Davies, D. L.; Al-Duaij, O.; Fawcett, J.; Singh, K. *Organometallics* **2010**, *29*, 1413; b) Martín-Ortiz, M.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; Sierra, M. A. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 12603; c) Valencia, M.; Martín-Ortiz, M.; Gómez-Gallego, M.; Ramírez de Arellano, C.; A. Sierra, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3831.

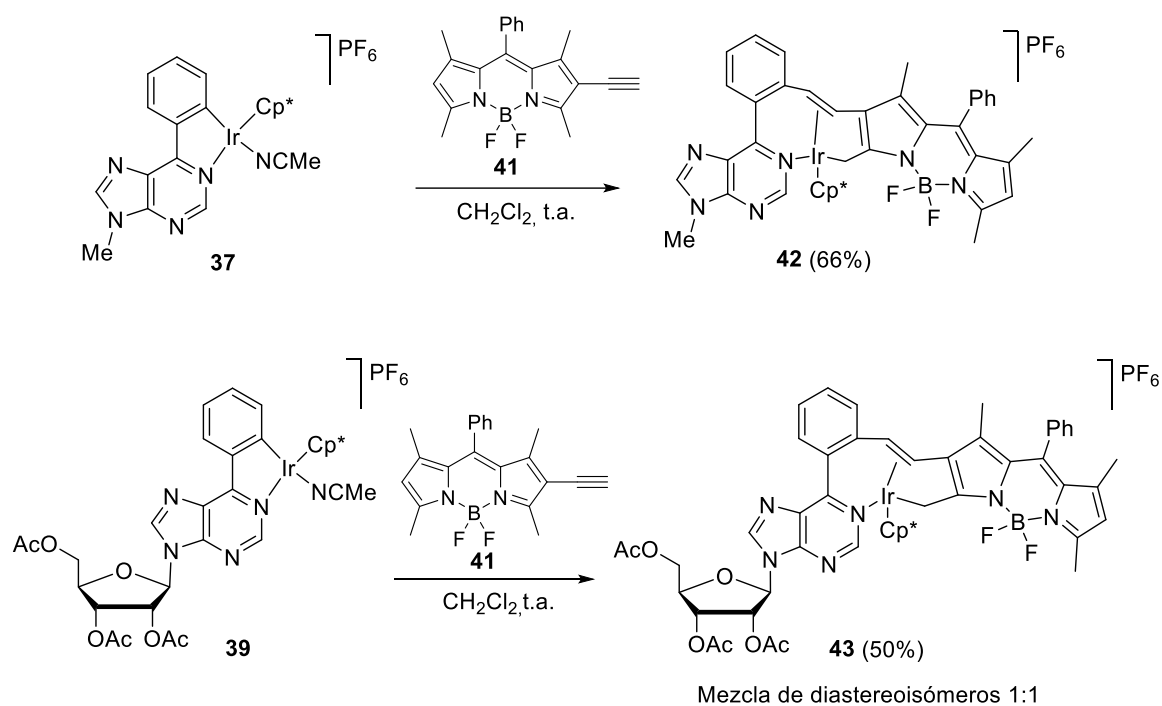
ocurre tras la formación del enlace C-C. La evolución de **35**[BAR<sub>F</sub>] a **36**[BAR<sub>F</sub>] se pudo monitorizar por <sup>1</sup>H-RMN y alcanza un 50% de conversión después de 48 h a temperatura ambiente. La calefacción a reflujo de una disolución del compuesto **35**[BAR<sub>F</sub>] en DCE durante 48h produjo la transformación completa al compuesto **36**[BAR<sub>F</sub>] (Esquema 15). Las evidencias experimentales obtenidas indican que los compuestos **34**[BAR<sub>F</sub>] y **36**[BAR<sub>F</sub>] son el resultado de un proceso en cascada llevado a cabo y promovido por el núcleo de Ir(III) (Esquema 15). La secuencia de reacciones descrita en los Esquemas 14 y 15 no tiene precedentes en la bibliografía.

Se ha explorado también la compatibilidad de la secuencia inserción migratoria de alquino-activación C-H con sustratos más funcionalizados. Una parte de nuestra investigación se basa en establecer nuevas estrategias para incorporar metales de transición en estructuras de nucleósidos, manteniendo siempre su integridad.<sup>38b,c</sup> La secuencia descrita anteriormente supone una alternativa para explorar nuevas formas de reactividad en estos sistemas.



Esquema 16

El iridaciclo catiónico derivado de 6-fenilpurina **37**[PF<sub>6</sub>] se hizo reaccionar con 2-etinil-1,3,5-trimetilbenceno en diclorometano a temperatura ambiente. La reacción dio lugar casi instantáneamente a la formación del producto de inserción migratoria de alquino-activación C<sub>sp3</sub>-H **38**[PF<sub>6</sub>] como un sólido amarillo pálido (76% de rendimiento en producto aislado) (Esquema 16). La incorporación del fragmento de ribosa en la estructura (un fragmento lábil al poseer un enlace glicosídico) no produjo ninguna modificación en el curso de la reacción. Así, el nucleósido ciclometalado tri-*O*-acetilado **39**[PF<sub>6</sub>] (mezcla de diastereoisómeros 1:1) dió lugar al derivado correspondiente **40**[PF<sub>6</sub>] con un 72% de rendimiento y como una mezcla 1:1 de diastereoisómeros (Esquema 16).



Esquema 17

La posibilidad de emplear esta metodología para incorporar marcadores fluorescentes en nucleósidos mediante la elección de un alquino adecuadamente

funcionalizado, se exploró utilizando el derivado etinil-BODIPY **41**, un alquino en el que los grupos metilo están incorporados en el esqueleto del marcador fluorescente.<sup>39</sup>

La reacción tanto del iridaciclo catiónico derivado de 6-fenilpurina **37**[PF<sub>6</sub>] como del correspondiente iridanucleósido tri-*O*-acetilado **39**[PF<sub>6</sub>] (mezcla 1:1 de diastereoisómeros) con etinil-BODIPY **41**, dió lugar a la formación de los BODIPY-iridapoliciclos **42** y **43** esperados, como sales de [PF<sub>6</sub>] y con rendimientos del 66% y 50% en producto aislado, respectivamente (Esquema 17). El iridapoliciclo **43** es el primer ejemplo de un fluoróforo-BODIPY unido a un nucleósido a través de un enlace C<sub>sp3</sub>-M (Esquema 17). Este compuesto se obtuvo como una mezcla de diastereoisómeros en relación 1:1.

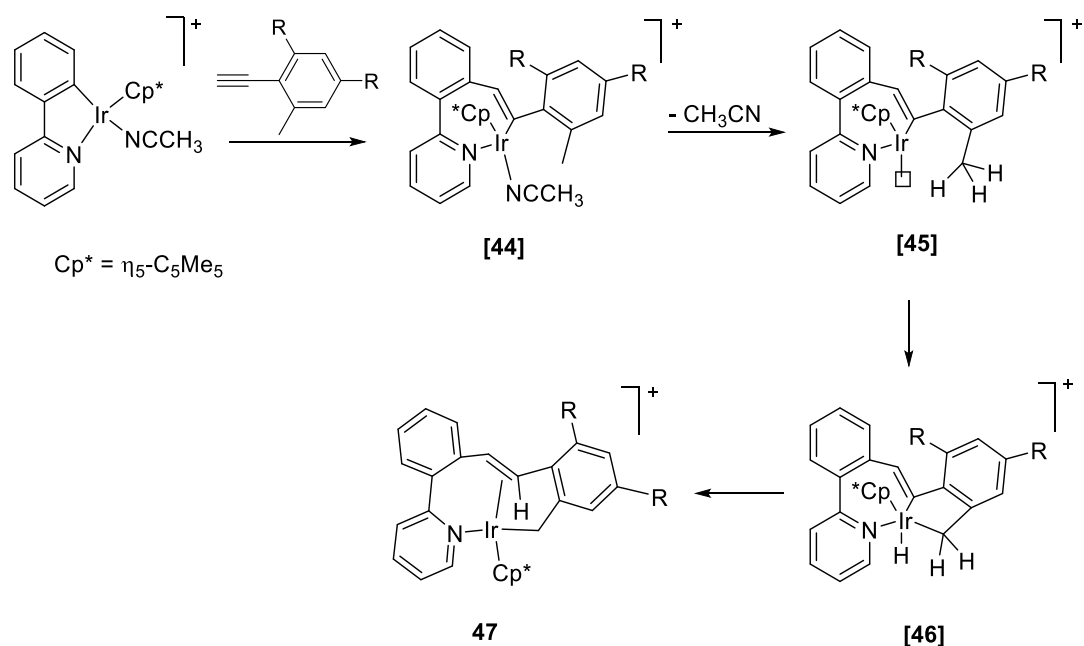
Una propuesta mecanística que explica los resultados obtenidos se describe en el Esquema 18. El proceso debe empezar con la inserción migratoria del enlace C≡C del alquino en el metalaciclo de partida, de forma totalmente regioselectiva, para formar **[44]**. Este proceso requiere la disociación del ligando acetonitrilo en el metalaciclo de partida para formar una especie de 16e<sup>-</sup> como paso previo a la inserción migratoria del enlace C≡C.<sup>40</sup> La extrusión del ligando acetonitrilo en **[44]** genera la especie intermedia de 16e<sup>-</sup> **[45]**, que tras activación del enlace C<sub>sp3</sub>-H del grupo metilo próximo debe dar lugar al intermedio de Ir(V) **[46]**,<sup>41</sup> el cual, mediante un acoplamiento reductor se

<sup>39</sup> Ver por ejemplo: a). Thoresen, L. H.; Jiao, G-S.; Haaland, W. C.; Metzker, M. L.; Burgess, K. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4603. b) Ehrenschwender, T.; Wagenknecht, H-A. *Synthesis* **2008**, 3657. c) Sinkeldam, R. W.; Greco, N. J.; Tor, Y. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2579.

<sup>40</sup> En este primer paso, la inserción migratoria del alquino en el metalaciclo catiónico requiere de una disociación del ligando NCM<sub>e</sub> para generar una especie de 16 e<sup>-</sup>, antes de que el alquino se coordine.

<sup>41</sup> Algunas referencias seleccionadas de hidruros de Ir(V): a) Gilbert, T. M.; Hollander, F. J.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3508; b) Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, A.; Paneque, M.; Poveda, M. L.; Taboada, S.; Trujillo, M.; Carmona, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 346; c) Gründemann, S.; Kovacevic, A.; Albrecht, M.; Faller Robert, J. W.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2001**, 2274; d) Kovacevic, A.; Gründemann, S.; Miecznikowski, J. R.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *Chem. Commun.* **2002**, 2580; e) Appelhans, L. N.; Zuccaccia, D.; Kovacevic, A.; Chianese, A. R.; Miecznikowski, J. R.; Macchioni, A.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299; f) Esteruelas, M. A.; Fernández-Alvarez, F. J.; López, A. M.; Oñate, E.; Ruiz-Sánchez, P. *Organometallics* **2006**, *25*, 5131. g) Park, S.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 640.

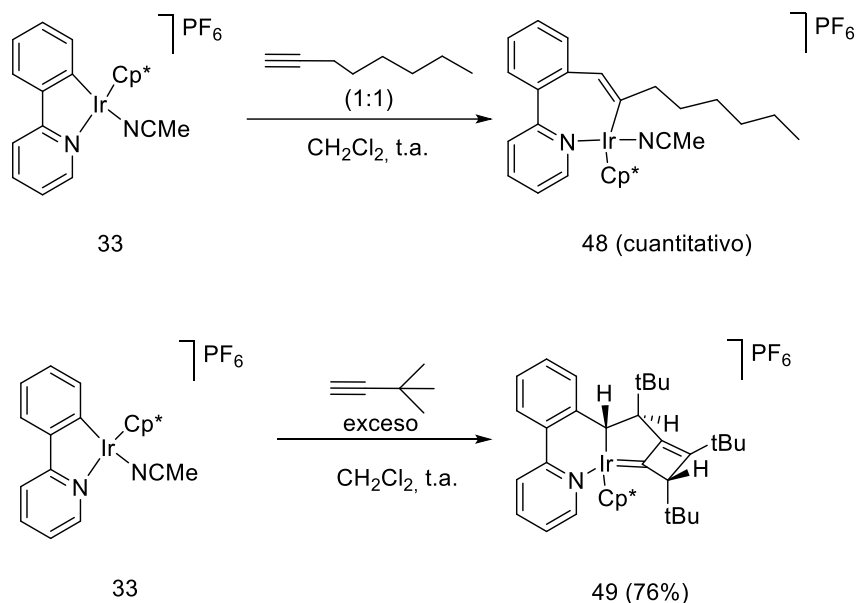
transforma en el producto final **47**. La estereoquímica *E* observada en el doble enlace C=C formado en el proceso se define durante el acoplamiento reductor. En general, el proceso supone el ensamblaje de tres reacciones fundamentales de la química organometálica, de forma consecutiva y con gran eficacia: formación de un enlace C-C, activación C<sub>sp3</sub>-H y acoplamiento reductor, para dar lugar a una molécula que mantiene el fragmento metálico en su estructura (Esquema 18).



Esquema 18

La reactividad de los metalociclos de Ir(III) con otros alquinos terminales también se ha estudiado. La reacción del complejo **33**[PF<sub>6</sub>] con una cantidad estequiométrica de 1-octino dió lugar al producto de inserción migratoria del alquino **48**[PF<sub>6</sub>] de forma cuantitativa (Esquema 19). El compuesto **48** es inestable y en disolución de diclorometano se transforma progresivamente en una mezcla compleja de productos. Paralelamente, la reacción del compuesto **33**[PF<sub>6</sub>] con un exceso de *tert*-butilacetileno produjo la formación exclusivamente el producto **49**[PF<sub>6</sub>] (76% de rendimiento en producto aislado) como un único isómero. En este caso, debido a la reactividad del *tert*-butilacetileno no es posible controlar la formación del producto de monoinsertión en

las condiciones empleadas.<sup>42</sup> La estructura de **49** se estableció mediante espectroscopía de RMN mono- y bidimensional y mediante estudios de difracción de rayos X.



### Esquema 19

La formación del iridaciclo **[49][PF<sub>6</sub>]** es el resultado de la incorporación de tres moléculas de *tert*-butilacetileno en el metalaciclo de partida **33[PF<sub>6</sub>]** con total diastereoselectividad. Una propuesta mecanística se describe en el Esquema 20. La reacción debe iniciarse por una inserción migratoria del alquino en el complejo catiónico **33**, seguida por la pérdida del ligando CH<sub>3</sub>CN, para formar el intermedio **[50]**. La coordinación de una nueva molécula de *tert*-butil acetileno al centro metálico insaturado del complejo intermedio **[50]** seguida de tautomerización alquino-

<sup>42</sup> Los complejos catiónicos a menudo incorporan sólo una molécula de alquino, a pesar de que en algunos casos los productos de doble inserción también se obtienen. Ver por ejemplo: a) Boutadla, Y.; Davies, D. L.; Al-Duaij, O.; Fawcett, J.; Jones, R. C.; Singh, K. *Dalton Trans.*, **2010**, 39, 10447; b) Lewis, J. C.; Bergman, R. G.; Ellman, J. A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1013.

vinilideno,<sup>43</sup> genera el complejo **[51]**. Posteriormente, la inserción migratoria 1,2- del Ca del vinilideno en el enlace Ir-alqueno en **[51]** debe dar lugar al intermedio butadieno insaturado **[52]**. Tras una nueva secuencia coordinación del alqueno-tautomerización alqueno-vinilideno (**[53]**), seguida de inserción migratoria 1,2-, se genera el intermedio **[54]**, el cual mediante un proceso conrotatorio de cierre de anillo del fragmento 1,4-butadieno, puede formar el ciclobuteno **[55]**. La isomerización de este intermedio genera el esqueleto tricíclico del iridacarbeno **[56]**, que se transforma en el producto aislado, el [6,5,4]-iridaciclo **49**[PF<sub>6</sub>] mediante una migración 1,3- de hidrógeno.

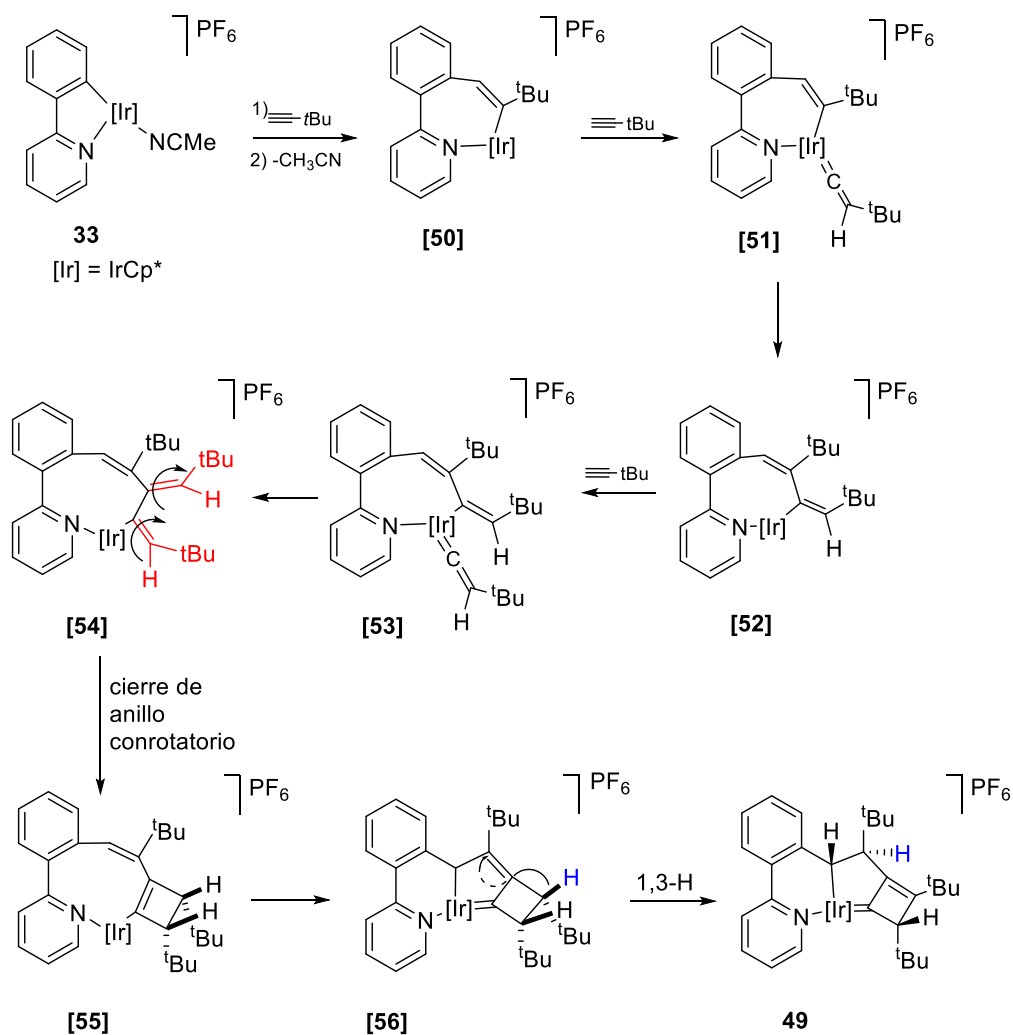
El compuesto **49**[PF<sub>6</sub>] se obtiene como un único diastereoisómero, a pesar de poseer una estructura compleja con un elevado número de centros estereogénicos. La total diastereoselectividad del producto indica que existe un control estereoquímico total en las diferentes etapas del proceso. La primera inserción del *tert*-butilacetileno debe proporcionar exclusivamente el regioisómero que sitúa el voluminoso grupo *tert*-butilo vecino al átomo de Ir(III) (**[50]**).<sup>38</sup> Por otra parte, aunque el enlace metal-vinilideno (en **[51]** y **[53]**) podría rotar, las inserciones migratorias 1,2- producen exclusivamente los *trans*-alqueno metal derivados (**[52]** y **[53]**). A su vez, la estereoquímica del anillo de ciclobuteno en **[55]** viene determinada por los sustituyentes en el fragmento 1,4-butadieno en **[56]**, ya que el anillo de cuatro miembros es el resultado de un cierre conrotatorio de 4e<sup>-</sup>, una reacción torcuoselectiva<sup>44</sup> que genera un único diastereoisómero en el esqueleto carbonado del ciclo. Finalmente, la evolución de **[56]** al iridaciclo **[49]** debe transcurrir a través de una migración 1,3- de hidrógeno, un proceso antarafacial que justifica la posición y la estereoquímica relativa de los enlaces CH en el producto final. La secuencia del Esquema 20 es una reacción multicomponente en la que el metal no sólo promueve las distintas etapas sino que también determina la

---

<sup>43</sup> General: a) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis: From Reactivity to Applications in Synthesis*, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2008; b) Bruce, M. I. *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 197; c) Bruneau, C.; Dixneuf, P. H.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2176; d) Lynam, J. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8238.

<sup>44</sup> Kirmse, W.; Rondan, N.G.; Houk, K.N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 7989.

estereoselectividad de algunos de los procesos, en un elegante ejemplo de sinergia entre una reacción promovida por un metal y una estereoquímica definida por la simetría.



Esquema 20



## **Conclusiones**



1. Los carbenos *N*-heterocíclicos (NHCs) se comportan como nucleófilos frente a alquínil carbenos de Fischer de Cr(0) y W(0), dando lugar a la formación de un nuevo tipo de complejos metal-alenilo zwitteriónicos (mono y bimetálicos) que resultan de la adición conjugada del NHC sobre el sistema  $\alpha,\beta$ -insaturado del complejo de partida.

2. La adición de NHCs a alquénil carbenos de Fischer del grupo 6 depende de la electrofilia del carbono carbénico. Los complejos alcoxocarbenos (más electrófilos) adicionan NHCs en la posición conjugada con rendimientos cuantitativos, dando lugar a complejos alquénilo zwitteriónicos (mono y bimetálicos) con total regio- y *E*-estereoselectividad. Por el contrario, los aminocarbenos (menos electrófilos) reaccionan con NHCs mediante el desplazamiento de uno de los ligandos CO del fragmento  $M(CO)_5$  del complejo de partida, dando lugar a biscarbenos *mixtos* (Fischer-Arduengo) en una reacción sin precedentes en la bibliografía.

3. Los alenilos y alquénilos metálicos zwitteriónicos reaccionan en procesos de transferencia electrónica con  $[Ph_3C][PF_6]$  y  $[Cp_2Fe][PF_6]$  formando complejos metal-carbeno de Fischer  $\alpha,\beta$ -insaturados catiónicos que se obtienen como sales de imidazolio.

4. Se ha desarrollado la reacción de azidas metálicas con alquínilcarbenos de Fischer de Cr(0) y W(0) como un método para la síntesis de sistemas polimetálicos. Las reacciones descritas en este capítulo constituyen los primeros ejemplos de cicloadición [3+2] de azidas y alquínil carbenos de Fischer en disolución, descritas en la bibliografía.

5. A partir de complejos catiónicos ciclometalados de Ir(III) derivados de 2-fenilpiridina y alquinos aromáticos *orto*-metil sustituidos, se describe la formación de metalaciclos que resultan del ensamblaje de tres reacciones consecutivas: formación de un enlace C–C, activación de un enlace  $C_{sp^3}$ –H y acoplamiento reductor. La metodología se ha extendido a complejos catiónicos derivados de 6-fenil purina lo que ha permitido la incorporación de enlaces Ir(III)- $C_{sp^3}$  en derivados de purina muy funcionalizados.

6. Otros alquinos alifáticos que poseen grupos metilo en posición contigua al triple enlace  $C\equiv C$ , como el *tert*-butilacetileno, han dado lugar a una reactividad nueva,

## ***Conclusiones***

---

generándose estructuras que incorporan sucesivamente tres moléculas de alquino, [6,5,4]-iridaciclos, con total diastereoselectividad.