

Víctor Varela Izquierdo

Reacciones de hidrofosfanación y de reducción en química de rodio

Director/es

Ciriano Lopez, Miguel Ángel
Tejel Altarriba, María Cristina

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

REACCIONES DE HIDROFOSFANACIÓN Y DE
REDUCCIÓN EN QUÍMICA DE RODIO

Autor

Víctor Varela Izquierdo

Director/es

Ciriano Lopez, Miguel Ángel
Tejel Altarriba, Maria Cristina

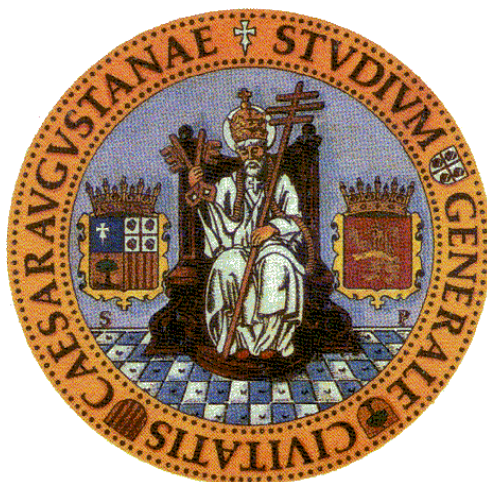
UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2020

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Facultad de Ciencias / I.S.Q.C.H.

Departamento de Química Inorgánica



‘Reacciones de hidrofosfanación y de reducción en química de rodio’

Memoria presentada por el Graduado **Víctor Varela Izquierdo** para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas con ***‘Mención de Doctorado Internacional’*** por la Universidad de Zaragoza

Zaragoza, 17 de diciembre de 2019

CRISTINA TEJEL ALTARRIBA, Investigador Científico en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (Centro Universitario Mixto Universidad de Zaragoza-CSIC) y

MIGUEL ÁNGEL CIRIANO LÓPEZ, Profesor de Investigación “Ad Honorem” en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (Centro Universitario Mixto Universidad de Zaragoza-CSIC)

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria de Tesis Doctoral titulada *‘Reacciones de hidrofosfanación y de reducción en química de rodio’* ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (I.S.Q.C.H) bajo nuestra dirección, que se ajusta en su totalidad al proyecto de tesis aprobado en su momento y que cuenta con nuestra autorización para su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral con Mención de Doctorado Internacional.

Zaragoza, 17 de diciembre de 2019.

Fdo.: Dra. Cristina Tejel Altarriba

Fdo.: Prof. Dr. Miguel A. Ciriano López

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, tanto a la Dra. Cristina Tejel como al Prof. Dr. Miguel Ángel Ciriano por la confianza depositada en mí para realizar esta Tesis. Debo daros las gracias por formarme como científico, mi evolución en estos años ha sido gracias a vuestra dedicación, apoyo y comprensión. En particular a la Dra. Cristina Tejel, por la manera de plantear interesantes retos en la química, por su pasión, por su gran atención al detalle y por todo lo que me ha enseñado tanto en conceptos químicos como en las técnicas de caracterización, estimulándome para conseguir mis metas. Al Prof. Dr. Miguel Ángel Ciriano por haber sido fuente de inspiración, por sus brillantes ideas y, además, por toda la ayuda prestada en el diseño y preparación de ligandos y reactivos. Gracias a ambos por vuestra dirección, vuestro apoyo y por transmitirme la ilusión por esta profesión durante estos años.

I would like to thank Prof. Michael Whittlesey, who received me in his research group in the University of Bath, as well as Fedor Miloserdov who both guided me while I was working there. I learnt invaluable knowledge in the three months I spent there. I specially remember Maialen, Lucía, David and Davide who made me feel at home.

I would also like to thank Prof. Dr. Bas de Bruin (Universiteit van Amsterdam) for part of the DFT calculations and EPR measurements in this Ph D Thesis.

Al Dr. José Antonio Calvo, por la resolución de las estructuras cristalinas descritas en esta memoria y parte de los cálculos DFT. Por su empeño y esfuerzo por encontrar aquellos cristales que en muchas ocasiones no eran los más propicios.

Además, agradecer a toda la gente que forma parte de este instituto, el ISQCH. Especialmente al Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza, al personal de los servicios de masas, RMN, Difracción de Rayos X y análisis de la Universidad de Zaragoza.

En otro orden de cosas, no puedo dejar de agradecer al MINECO/FEDER/AGE por la concesión de beca FPI, así como por la financiación recibida por parte de mismo (CTQ2014-53033-P y CTQ2017-83421-P), y del Gobierno de Aragón/FEDER (GA/FEDER, Inorganic Molecular Architecture Group E08_17R).

A todos aquellos que han formado parte del laboratorio 4 durante mi estancia aquí. A Sofía, Piluka y Paula por enseñarme y darme las primeras nociones en el laboratorio. A Janeth, Pablo y Luis, por vuestra paciencia y ánimos en esta última etapa.

A los de laboratorio 5, Ricardo, Álvaro y Carlos, por los buenos ratos pasados en las comidas y en los cafés.

A Alejandra y a María, que me han apoyado, ayudado y animado siempre. Han sido fundamental tanto fuera como dentro del laboratorio durante toda esta etapa y han sacado lo mejor de mí incluso en los momentos más difíciles.

A los profesores Adrián Pérez, Carlos Yélamos y Miguel Mena (Universidad de Alcalá), quienes me introdujeron por primera vez en un laboratorio de investigación.

A mis amigos de Guadalajara y Malaguilla, Laura, Sara, Álvaro, Igna, Lidia, Sebas Jorge y David. También, agradecer a mis amigos de la Universidad, Gabi, Mendiola, Cris, Maider, Irene, Kike y Mariano. A todos ellos, por animarme estos años y comprender mi dedicación a esta tesis.

A mi familia, pero especialmente a mis padres, Dori y Luis, a mi hermana Eva y a Alberto. Gracias por su apoyo, consideración y consejos. No habría llegado hasta aquí si no hubiese sido por ellos.

A mis abuelos

ÍNDICE

Abreviaturas empleadas en esta Memoria.....	1
Objectives, Methodology and Summary.....	3
1- Activación de enlaces P–H promovidas por complejos de rodio	
Introducción-I.....	17
Resultados y discusión-I.....	23
1.1- Reacciones de $[Rh(Tp)(C_2H_4)(PPh_2)]$ con PMe_3 , PMe_2Ph , PPh_2	24
1.2- Reacciones de $[Rh(Tp)(C_2H_4)(PPh_2)]$ con $PMePh_2$, PPh_3	31
1.3- Reacciones de $[Rh(Tp)(C_2H_4)(PPh_2)]$ con ligandos del tipo NHC.....	33
1.4- Comentarios sobre reacciones de $[Rh(Tp)(C_2H_4)(PPh_2)]$ con fosfanos y NHCs....	35
1.5- Reacciones de $[Rh(Tp)(C_2H_4)(PPh_2)]$ con etileno.....	38
1.6- Reacciones de activación P–H en $OPPh_2$	44
Parte Experimental-I.....	51
2- Complejos de rodio en la formación de enlaces P–C	
Introducción-II.....	67
Resultados y discusión-II.....	73
2.1- Reacciones de $[Rh(Tp)(H)(PMe_3)(PPh_2)]$ con clorocarbonos.....	73
2.2- Análisis de la reacción de $[Rh(Tp)(H)(PMe_3)(PPh_2)]$ con dimetilfumarato.....	77
2.3- Análisis de la reacción de $[Rh(Tp)(Cl)(PMe_3)(PPh_2)]$ con dimetilfumarato.....	81
2.4- Análisis de la reacción de $[Rh(Tp)(H)(PPh_2)(PPh_2)]$ con dimetilfumarato.....	82
2.5- Hidrofosfanación de olefinas catalizada por complejos de rodio.....	88
Parte Experimental-II.....	93
3- Cooperatividad del enlace Ru–Zn en la ruptura de la molécula de hidrógeno	
Introducción-III.....	109
Resultados y discusión-III.....	117
3.1- Complejos neutros con enlaces Ru–Zn.....	117
3.2- Activación de hidrógeno por los complejos con enlace Ru–Zn.....	126
Parte Experimental-III.....	133
4- Reacciones de reducción de complejos de rodio	
Introducción-IV.....	139
Resultados y discusión-IV.....	145
4.1- Reducción de carbonil complejos de rodio con el ligando carbeno IPr	145
4.2- Reducción de carbonil complejos de rodio con ligandos carbeno tipo $cAAC$	148
4.3- Reducción de complejos de rodio con cod y carbenos tipo $cAAC$ e IPr	152
4.4- Reducción de complejos de rodio con el ligando carbeno IPr y $dvtms$	160
4.5- Reacciones del complejo aniónico $K[Rh(IPr)(dvtms)]$	167
Parte Experimental-IV.....	183
Conclusions	211
Apéndices	
I. Materiales, métodos y productos de partida.....	217
II. Datos cristalográficos.....	225

ABREVIATURAS UTILIZADAS EN ESTA MEMORIA

Para facilitar la lectura de los capítulos, tablas, esquemas y figuras incluidas en esta Memoria, se incluye a continuación una ordenación alfabética de las abreviaturas más utilizadas, ya que la definición de la mayoría se encuentra a continuación de su utilización.

acac	acetilacetato
BzIm	1,3-dimetilbenzimidazol-2-ilideno
cAAC	cyclic Amino Alkyl Carbenes
cAAC ^{cy}	2-(2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃)-3,3-dimetil-2-azaespiro[4.5]dec-1-ilideno
cAAC ^{PhMe}	2-(2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃)-5-fenil-3,3,5-trimetilpirrol-1-ilideno
(cAAC ^{PhMe})'	cAAC ^{PhMe} ortometalado por el fenilo
cod	1,5-ciclooctadieno
Cp ^{Me5}	pentametilciclopentadienilo
dipp	2,6- ⁱ Pr ₂ C ₆ H ₃
dippe	1,2-bis(diisopropilfosfano)etano
dippp	1,3-bis(diisopropilfosfano)propano
dmpPH ₂	2,6-dimesitilfenilfosfano
dppe	1,2-bis(difenilfosfano)etano
dtbpe	1,2-bis(di- <i>tert</i> -butilfosfano)etano
dvtms	diviniltetrametildisiloxano
fum	dimetilfumarato
IBiox	carbeno N-heterocíclico derivado de la bisoxazolina
IMes	1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno
(IMes)'	IMes ciclometalado por uno de los metilos
(IMes)''	IMes doblemente ciclometalado por dos de los metilos
IPr	1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno
nacnac	β-dicetiminato
NHC	N-Heterocyclic Carbene
Pz	pirazolil
TP	hidrurotris(pirazolil)borato
trop	5 <i>H</i> -dibenzo[a,d]ciclohepten-5-il

OBJECTIVES

Two main objectives have been considered along this dissertation:

- The search of catalysts for the hydrophosphanation of olefins, and
- The search of reproducible synthetic procedures for low-valent rhodium complexes with low-coordination numbers.

To achieve the first one, i) a full experimental and theoretical study of the P–H bond activation reactions on rhodium complexes to find the keys that control the access to stable hydrido phosphanido compounds, ii) stoichiometric studies with these complexes in order to obtain P–C bond formation reactions, and finally iii) a catalytic screening of their activity in olefins's hydrophosphanation, have been carried out. Concerning the second one, rhodium(I) complexes with good π -acceptors as ligands, such as carbon monoxide or diolefins, and N-heterocyclic (NHC) or cyclic alkyl amino carbenes (cAAC) have been chosen to test their behavior in reduction reactions.

According to these two main objectives, the dissertation has been structured in four chapters. The first two are devoted to objective-1, whereas chapter 4 focuses on the second objective. In addition, results on hydrogen activation by heterobimetallic Ru–Zn complexes with NHC type ligands are described in chapter 3. They correspond to a stay of three months at the University of Bath. Each one of the four chapters contains its own Introduction, Results and Discussion, Experimental Part, and References. The Thesis is completed by the Conclusions and two Appendixes, one concerning to general experimental methods and starting compounds and other describing the crystallographic data of the complexes studied by X-ray methods. Selected NMR spectra of the complexes (mnova files) and DFT-calculated complexes, intermediates and transition states (pdb files) are included in a separate pendrive.

METHODOLOGY

The methodological basis used and starting points to achieve the above stated objectives has been as follows:

- Use of rhodium complexes with robust ligands, blocking three coordination positions (as hydridotris(pyrazolyl)borate) in the chemistry of phosphanides to avoid further di- or polymerization reactions, and ligands having good π -acceptor properties such as carbon monoxide, olefins and diolefins in the

search of low-valent rhodium species. Special attention has been paid to NHC and cAAC carbene type ligands in this context.

- DFT-calculations carried out by Prof. Bas de Bruin (University of Amsterdam) and Dr. José A. López (Universidad de Zaragoza) for selected complexes and reactions aimed to find key points in P–H bond activation and P–C bond formation reactions, the electronic structures of the novel low-valent complexes with low-coordination environments, as well as new mechanistic proposals for C–N bond cleavage.
- Kinetic measurements to support mechanistic proposals and monitoring reactions by NMR spectroscopy at low-temperature in order to identify reactive intermediates.
- Electrochemical studies to know the redox-behavior of electroactive species.
- X-ray diffraction studies carried out by Dr. José A. López in order to confirm the molecular structures of several complexes (crystallographic data of the solved structures are included in Apendix-II)
- Methodologic aspects from a more experimental point of view as well as standard methods for the characterization of the complexes are described in Apendix-I.

As general considerations, it is interesting to mention that all molecular structures are shown as ORTEP (50 % level) and that, generally, hydrogen atoms and selected carbon atoms have been omitted by clarity. In some instances the characterized complexes are chiral, but since both enantiomers are in the crystal, no attempts to separate them as single enantiomers have been made; this fact is not commented. To avoid misunderstandings, DFT-modeled structures are shown in a rod fashion. For both type of drawings, the code color to label the atoms and bonds has been maintained along this dissertation.

Regarding the NMR spectra, they have been registered at room temperature. Otherwise, the temperature is indicated in the caption of the figure. In all NMR spectra the asterisk denotes the residual signal of the solvent.

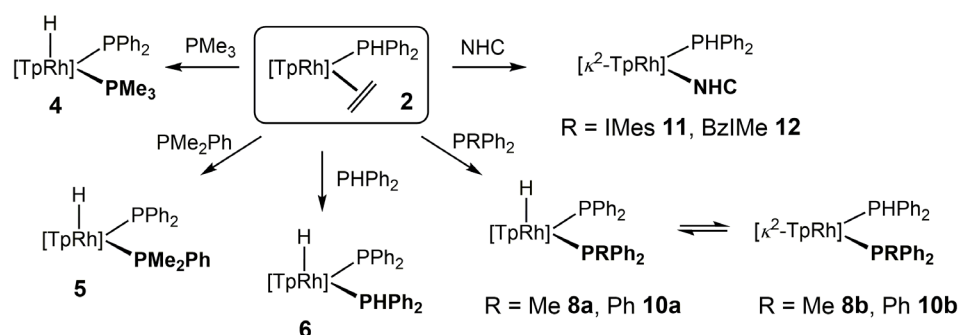
For decimal numbers, English notation is employed and, although IUPAC recommends placing ligands in complexes in alphabetic order, we have preferred maintaining a structural criterion to avoid the jumping of ligands in formulae, which could complicate the reading in many cases.

SUMMARY

The theme unifying the various research projects showcased in this dissertation is the use of rhodium complexes (and Ru–Zn in less extension) with anionic ligands, such as hydridotris(pyrazolyl)borate, to provide *fac*-M(L₃) scaffolds on which develop properties of transition metal complexes focused on their chemical reactivity and catalytic activity, as well as neutral ligands as N-heterocyclic and cyclic alkyl amine carbenes as good σ -donor ligands imposing particular electronic and steric properties to the metal atoms. These fragments have made available unique opportunities to stabilize novel coordination geometries, and the study of their chemical reactivity with application to homogeneous ‘green’ catalytic processes.

In chapter 1 the feasibility of oxidative addition of the P–H bond of PPh₂ on a series of rhodium complexes has been analyzed. Three main scenarios have been found depending on the nature of the ligand L added to [Rh(Tp)(C₂H₄)(PPh₂)] (Tp= hydridotris(pyrazolyl)borate):

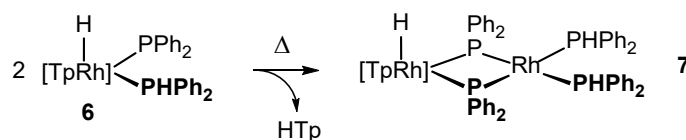
- clean and quantitative reactions giving terminal hydrido-phosphanido complexes [RhTp(H)(PPh₂)(L)] (L=PMe₃, PMe₂Ph and PPh₂),
- equilibria between Rh(I) and Rh(III) species: [RhTp(H)(PPh₂)(L)] \rightleftharpoons [RhTp(PHPh₂)(L)] (L=PMePh₂, PPh₃), and
- a simple ethylene replacement to give the rhodium(I) complexes [Rh(k^2 -Tp)(L)(PPh₂)] (L=NHC-type ligands). These results are summarized in the following scheme:



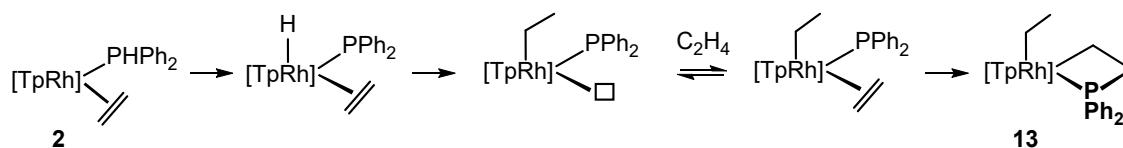
Complexes **4-6** represent the first isolated terminal phosphanido rhodium complexes resulting from the formal oxidative addition of a P–H bond to a rhodium atom.

The position of the P–H oxidative addition–reductive elimination equilibrium in the phosphane complexes is mainly determined by sterics influencing the entropy contribution of the reaction, whereas the lack of reactivity of complexes having NHCs ligands has been attributed to the particular steric requirements of these ligands that place the steric demand in a specific direction.

The original hydrido phosphanido complex **6** has been studied in detail. It proved to be a fluxional species. This dynamic behavior can be ascribed to a prototropic shift of the PH proton from the phosphane to the phosphanido and, in good agreement; a low-barrier transition state of +16.7 kcal mol⁻¹ for this shift was calculated by DFT methods. Moreover, since complex **6** contains an intact diphenylphosphane ligand, it could be appropriate for the study of the oxidative addition reaction of the P–H bond in the presence of a second rhodium center. However, on mixing equimolar amounts of [Rh(Tp)(H)(PPh₂)(PPh₂)] (**6**) and [Rh(Tp)(C₂H₄)₂] (**1**) the immediate formation of [Rh(Tp)(C₂H₄)(PPh₂)] (**2**) was observed instead. Simultaneously, the bis(hydrido) dinuclear complex [(Tp)(H)Rh(μ-PPh₂)]₂ (**3**) separated from the reaction. Furthermore, solutions of complex **6** in [D₆]-benzene transform slowly but quantitatively into the mixed-valence Rh(III)/Rh(I) dinuclear complex [(Tp)(H)Rh^{III}(μ-PPh₂)₂Rh^I(PPh₂)₂] (**7**), which is a rare example of a mixed-valent dinuclear complex bridged by two phosphanido ligands:

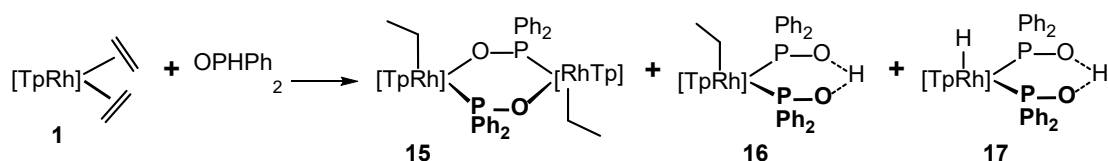


Remarkably, if ethylene was used as a ligand, the unique rhodaphosphacyclobutane complex [Rh(Tp)(η¹-Et)(κ^{C,P}-CH₂CH₂PPh₂)] (**13**) was obtained. DFT calculations revealed that the reaction proceeds through the rate limiting oxidative addition of the P–H bond, followed by a low-barrier sequence of reaction steps involving a first ethylene insertion into the Rh–H bond, coordination of a second molecule of ethylene, and a second ethylene insertion into the Rh–P bond:

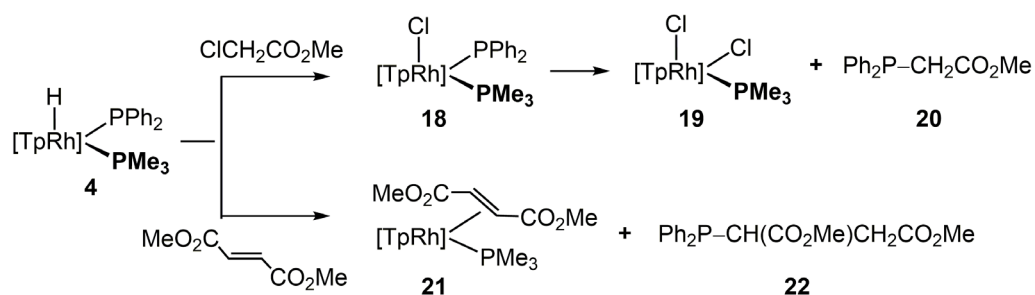


This reaction represents the first example in rhodium chemistry for P–C bond formation with ethylene, the simplest and non-activated olefin.

Oxidative addition of the P–H bond in OPhPh_2 to $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ gave the related hydride complex $[\text{RhTp}(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{POPh}_2)]$ (**14**), but a more complicated reaction was observed when adding OPhPh_2 to $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**). Thus, a mixture of three complexes: the mononuclear complex $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{OPPh}_2)(\text{OPHPh}_2)]$ (**17**), the ethyl complexes $[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Et})(\mu\text{-OPPh}_2)\}_2]$ (**15**) and $[\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\text{OPPh}_2)(\text{OPHPh}_2)]$ (**16**) resulted from ethylene insertion into the Rh–H bond:



In chapter 2, the feasibility of $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) in P–C bond formation reactions with two electrophilic reagents, $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ and dimethyl fumarate, have been examined. Quantitative formation of the free phosphanes, $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ (**20**) and $\text{Ph}_2\text{P-CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})$ (**22**), was observed. In the first case, the organometallic product is $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})_2(\text{PMe}_3)]$ (**19**), and the reaction goes through the chlorido phosphanido intermediate $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**18**), which was also isolated. Analysis of the final solutions by NMR revealed a simultaneous hydrido/chloride exchange reaction of $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ to $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Me}$ that accounts for the extra chlorido ligand found in the product. In the dimethyl fumarate case, products from the reaction were found to be **22** and the rhodium(I) complex $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{fum})(\text{PMe}_3)]$ (**21**):

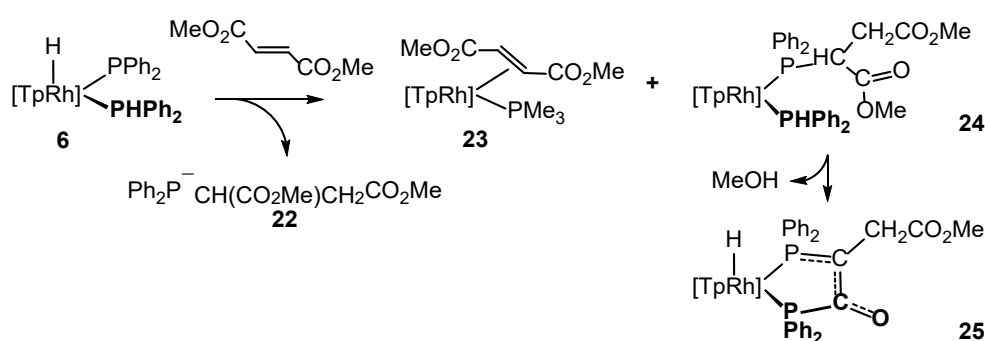


Second-order kinetics was observed for the reaction of **4** with dimethyl fumarate with complex **1**, having an activation barrier of $19.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ at 298 K. DFT-calculations revealed a novel outer-sphere single step in which both, the phosphanido

and the hydrido ligands interact in a concerted way with the α - and β -carbons of the alkene, respectively, to form a five-membered metallacycle in the transition state located at 18.1 kcal mol⁻¹. This finding is noticeable because not only the nucleophilicity of the phosphanido, but also the electrophilicity of the hydrido ligand play a relevant role in the stabilization of the transition state, which could have important implications for hydrophosphanation reactions.

The proposed mechanism is also supported by the following observations: i) reaction of [Rh(Tp)(Cl)(PMe₃)(PPh₂)] (**18**), which contains a chloride instead of a hydrido ligand, with dimethyl fumarate results in a dramatic drop of the reaction rate, and ii) using the related complex [Rh(Tp)(H)(PMe₂Ph)(PPh₂)] (**6**), which has a weaker nucleophilic phosphanido ligand than **4**, the reaction with dimethylfumarate goes faster since the hydride in **6** is more electrophilic than in **4**. Both experiments highlight the key role of the hydrido ligand in the observed reactivity.

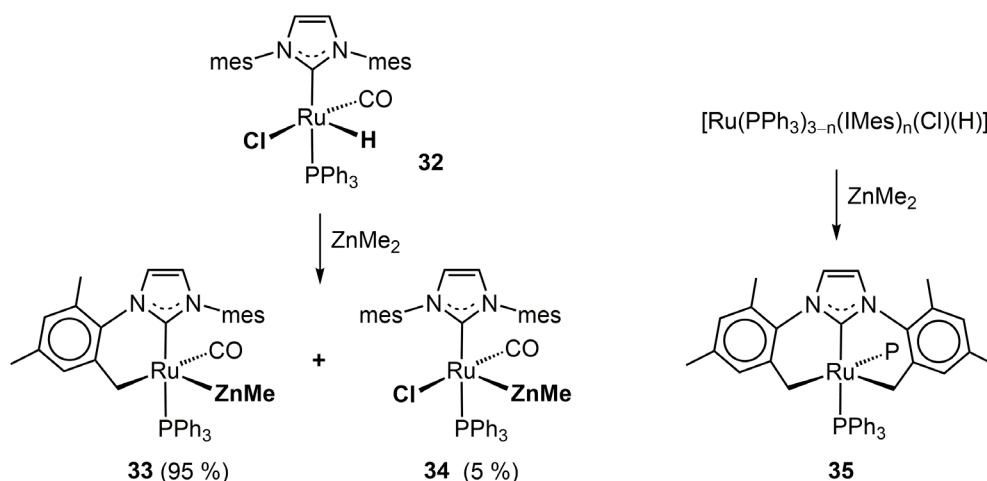
Analysis of the solutions at the end of the reaction of [Rh(Tp)(H)(PMe₂Ph)(PPh₂)] (**6**) with dimethylfumarate indicates that along the phosphane **22**, a mixture of [Rh(Tp)(fum)(PPh₂)] (**23**) and the rhodium(I) bis(phosphane) complex [Rh(Tp)(PPh₂)(Ph₂PCH(CO₂Me)CH₂CO₂Me)] (**24**) was formed. The latter was found to be unstable in solution at room temperature and underwent extrusion of methanol to give the zwitterionic complex [Rh(Tp)H(Ph₂P-C(CO)CH₂(CO₂Me)-PPh₂)] (**25**), having a rare enolate moiety connecting the P-atoms:



Under catalytic conditions, excellent yields to the phosphane **22** and high TOF values were observed with complexes **4** and **6** as catalysts. Their good activities likely arise from a catalytic cycle including three well-separated steps: i) a concerted P-C and H-C bond formation in a single step, ii) a facile replacement reaction of the functionalized phosphane by PPh₂ and iii) an easy P-H bond activation reaction that regenerates the catalysts. Other olefins such as acrylonitrile, methylacrylate,

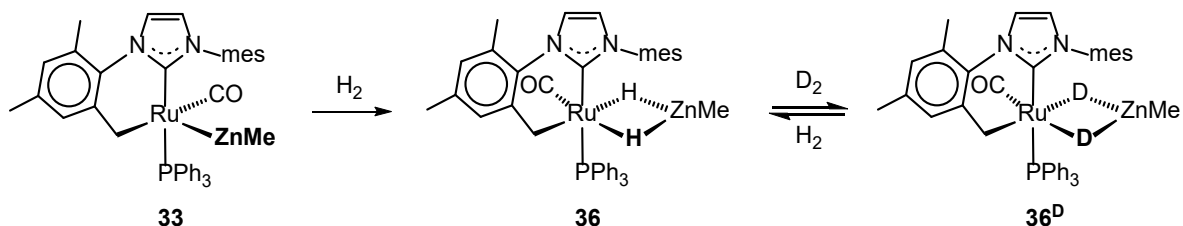
methylmetacrylate, cinnamaldehyde, 4-phenylbut-3-en-2-one or 2-cyclohexenone, also give the corresponding phosphanes in a catalytic way. Comparing our catalysts with those more studied for the hydrophosphanation of acrylonitrile with PPh_2 , complexes **4** and **6** were found to be the most robust and active catalysts reported up to date.

Along chapter-3, heterobimetallic complexes featuring a transition metal (Ru) in partnership with a Lewis acidic center (Zn) connected through a Ru–Zn bond have been prepared from the reaction of ZnMe_2 with $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{H})(\text{Cl})]$ (**32**), which has a phosphane and a NHC type ligand (IMes). The major product of the reaction was found to be $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**), featuring a cyclometallated NHC-ligand (IMes)', whereas the minor one was $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{Cl})(\text{ZnMe})]$ (**34**), the expected product from CH_4 extrusion (formed from the hydrido ligand on ruthenium and a methyl group on zinc). The related $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_{3-n}(\text{IMes})_n(\text{Cl})(\text{H})]$ ($n = 1, 2$), easily obtained from the reaction of the well-known $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})(\text{H})]$ with IMes in excess, also reacts with ZnMe_2 , but in this case a complicate reaction takes place to give the double cyclometallated complex $[\text{Ru}(\text{IMes})''(\text{PPh}_3)_2]$ (**35**):

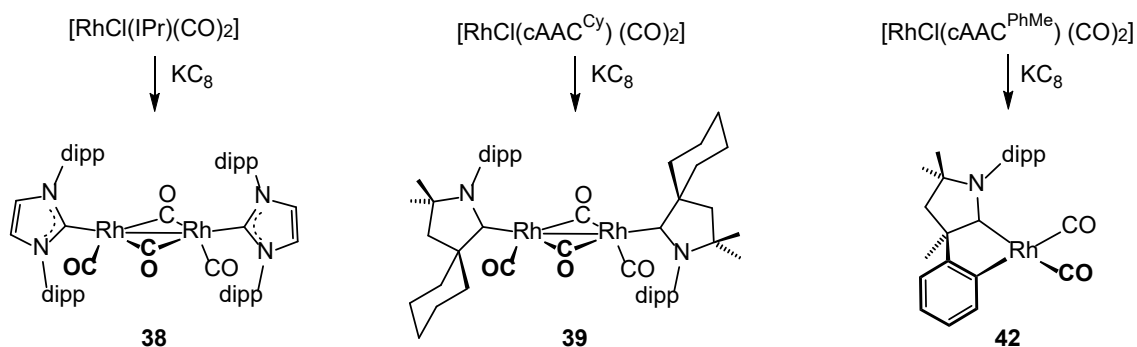


Complex **33** adds hydrogen across the Ru–Zn bond both in solution and in the solid-state to afford $[\text{Ru}(\text{IMes})'\text{PPh}_3(\text{CO})(\mu\text{-H})_2(\text{ZnMe})]$ (**36**), which possess two bridging hydrido ligands connecting ruthenium and zinc, with retention of the cyclometallation. Preliminary studies to investigate the mechanism of formation of **36** revealed that exposure of **36** to a deuterium atmosphere resulted in deuterium incorporation into both Ru–H–Zn positions, but there is no H/D exchange at the Ru– CH_2 moiety, which

excludes that the exchange takes place via a reversible reductive elimination pathway involving both Ru–H and Ru–CH₂:

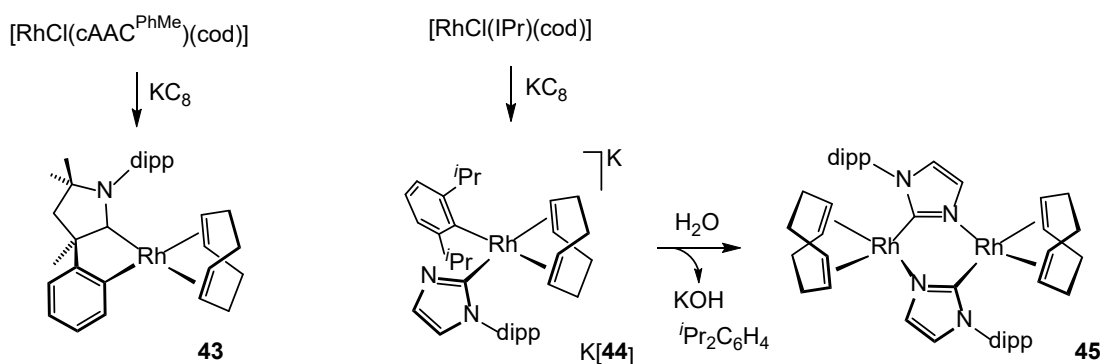


In chapter-4 efforts to reduce several rhodium(I) complexes aimed to prepare complexes in low-oxidation states with carbene ligands are described. Our attention was focused firstly on the reduction of chloro bis(carbonyl) rhodium(I) species with NHC and cAAC type ligands, because of the good π -acceptor properties of CO and the particular steric requirements of the carbenes. In this regard, reduction of [RhCl(L)(CO)₂] (L = IPr, cAAC^{Cy}) with KC₈ gave the diamagnetic dinuclear rhodium(0) complexes [{Rh(IPr)(CO)(μ -CO)}₂] (L = IPr, **38**; cAAC^{Cy}, **41**). Both feature a ‘Rh(μ -CO)₂’ core and can be described as two 15 v.e. rhodium atoms bonded through either a metal-metal bond or a 3c-2e bond involving the bridging CO ligands. Attempts to access to the Rh(–I) oxidation state, by using KC₈ in excess failed, and the products remained at the Rh(0) oxidation state. A formal change of the cyclohexyl group in the cAAC ligand by phenyl and methyl groups produced a dramatic change in the course of the reaction, and the product was found to be the *ortho*-metallated complex [Rh(cAAC^{PhMe})(CO)₂] (**42**):



In this case, the supposed mononuclear Rh(0) intermediate resulting from the reduction prefers undergoing a C–H bond activation reaction rather than the formation of a rhodium–rhodium bond.

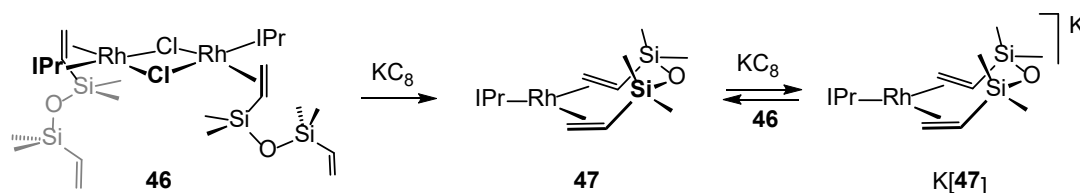
Attempts to reduce rhodium complexes with mono-olefins were disappointing since no conclusive results were obtained. Nonetheless, complexes incorporating a chelating diolefin such as cyclooctadiene undergo reduction reactions, which are very sensitive to the type of carbene attached to rhodium. Thus, whereas $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (**39**) reproduces the C–H bond activation reaction above commented to render $[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (**43**), the related $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{cod})]$ gave $\text{K}[\text{Rh}(\text{dipp})(\eta^1\text{-Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})]$ (**K[44]**), the product from the formal oxidative-addition reaction of the C–N bond to an intermediate $\text{Rh}(-\text{I})$ complex:



DFT-calculations on this unusual reaction revealed a transition state low in energy ($\Delta G = 8 \text{ kcal mol}^{-1}$) connecting the transient $\text{Rh}(-\text{I})$ complex $\text{K}[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{cod})]$ with the product, **K[44]**. This experiment provided the first evidence for the feasibility to obtain $\text{Rh}(-\text{I})$ complexes by this methodology. Complex **K[44]** was found to be highly sensitive to moisture, which produces immediately the hydrolysis to give the rhodium(I) dinuclear complex $\{[\text{Rh}(\mu\text{-Im}^{\text{dipp}}\text{-}\kappa^2\text{N}^3, \text{C}^2)(\text{cod})]_2\}$ (**45**).

Encouraged by these results, our attention was focused on a non-cyclic and more flexible diolefin than cyclooctadiene in order to create less-tensioned environments around rhodium; divinyltetramethyldisiloxane (dvtms) was chosen for this purpose. To entry in this chemistry, the precursor $\{[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-dvtms})]_2\}$ (**46**) was prepared.

Reduction of **46** with KC_8 in thf takes place in two steps to give firstly $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**47**), and then $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**K[47]**). Additionally, comproportionation of **K[47]** with **46** occurs to give **47** immediately, providing thus a second method to isolate **46** cleanly.



Complexes **47** and **K[47]** are trigonal-planar with the metals bound to the NHC ligand and to dtvms through both C=C bonds with all the carbon atoms virtually in the molecular plane. Complexes **47** and **K[47]** represent the first and unique tri-coordinate Rh(0) and Rh(-I) compounds isolated so far, and they are also the first electronic and coordinative “unsaturated” 15 and 16 v.e. low-valent rhodium compounds or $d^9\text{-ML}_3$ and $d^{10}\text{-ML}_3$ metal centers, respectively.

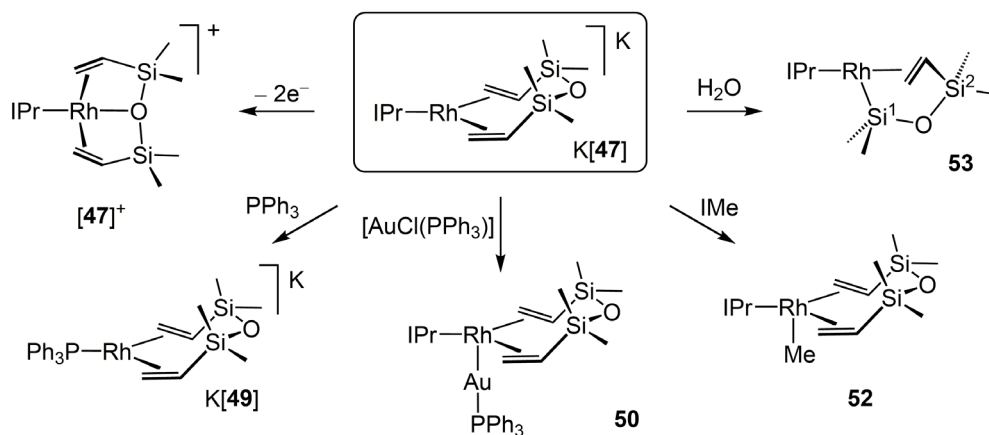
Whereas **K[47]** is diamagnetic, the Rh(0) complex **47** is paramagnetic with a magnetic moment of 1.7 μB in agreement with an $S = \frac{1}{2}$ ground state with one unpaired electron. Moreover, the EPR spectrum reveals a rhombic (nearly axial) g -tensor with large g -anisotropy. The large deviations of the g -values from g_e and the relatively large Rh hyperfine couplings (well-resolved along g_{11}) show that the unpaired electron of complex **47** resides in a mainly metal-centered SOMO. This was confirmed by supporting DFT calculations, which pointed out that the unpaired electron of **2** resides predominantly in the metal d_{z^2} orbital. Consequently, complex **47** is a genuine metal-centered radical, unknown up to date in Rh(0) chemistry.

The rhodium(-I) complex, **K[47]**, was found to be a highly reactive species. Thus, it

- undergoes a two-electron chemical oxidation to give the cationic complex $[\text{Rh}(\text{IPr})(\kappa^3\text{-dvtms})]\text{PF}_6$ (**[47]PF₆**) featuring a square-planar geometry and with a highly tensioned dtvms ligand acting as a tripodal *mer*-ligand because of an additional *O*-coordination.
- behaves as a Lewis acid, undergoing ligand exchange of IPr with PPh_3 to give $\text{K}[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})]$ (**K[49]**), a second example of a fully characterized rhodium(-I) complex.
- reacts with $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ to render the heterobimetallic complex $[(\text{IPr})(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{PPh}_3)]$ (**50**), thus behaving as a Lewis base. Complex **50** can be described as a complex possessing two interacting closed-shell atoms with a dative $\text{Rh}(-\text{I}) \rightarrow \text{Au}(\text{I})$ bond. Complex **50** undergoes an intramolecular ligand-exchange to give $[(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{IPr})]$ (**51**).

- oxidatively adds IMe to give [Rh(IPr)(dvtms)(Me)] (**52**), behaving thus as a nucleophile. Complex **52** has a trigonal pyramidal structure very rare in rhodium(I) chemistry.
- easily reacts with a source of protons to give [Rh(IPr)(SiMe₂OSiMe₂CH=CH₂)] (**53**), a tri-coordinated Rh(I) complex having a Rh–Si bond.

The reactivity of K[**47**] is summarized in the following scheme:

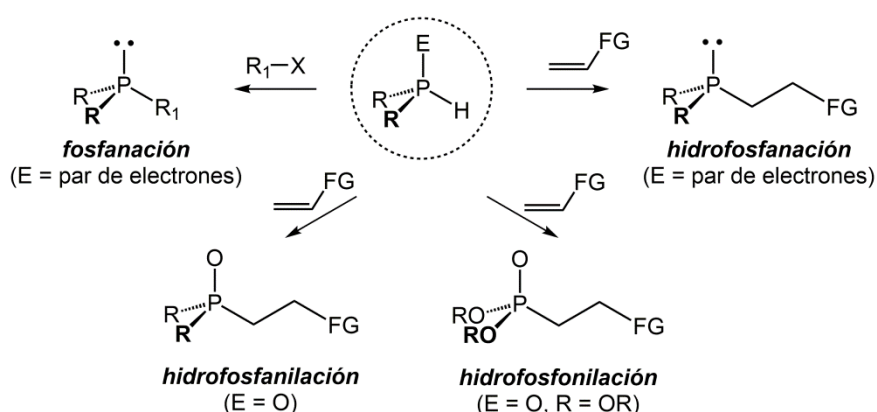


Activación de enlaces P–H

promovidas por complejos de rodio

INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento del fósforo en 1669 por el alquimista Henning Brand, la química de este elemento ha crecido exponencialmente a lo largo de los años; desde su primera acepción como ‘elemento del diablo’ debido a su uso fundamental en la fabricación de explosivos y venenos hasta la actual: fósforo, una copia del carbono. A día de hoy, la extensa variedad de compuestos organofosforados, su amplia diversidad estructural, su comportamiento electrónico específico y la reactividad única de los mismos los han convertido en reactivos versátiles para muchas transformaciones modernas, encontrando aplicaciones en química médica como antibióticos o agentes antitumorales, en química supramolecular, así como en transformaciones catalizadas por complejos metálicos y organocatálisis, por nombrar algunas de ellas.^[1] En este contexto, no es de extrañar que la construcción de enlaces carbono–fósforo haya sido objeto de numerosas investigaciones que, desde una perspectiva general, pueden clasificarse según se muestra en el esquema 1.1.



Esquema 1.1. Diferentes reacciones de formación de enlaces C–P. FG = grupo funcional.

El acoplamiento cruzado de haluros de arilo con reactivos que contienen un enlace P–H para formar fosfanos terciarios se conoce como fosfanación,^[2] mientras que las adiciones del enlace P–H de un compuesto de fósforo pentavalente a enlace múltiple C=X/C≡X (X = C, O, N) constituyen las denominadas hidrofosfanilaciones o

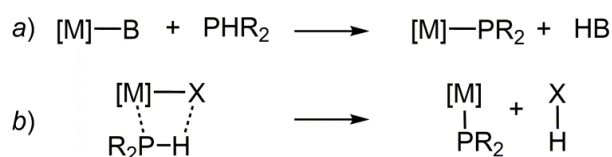
[1] a) D. W. Allen, *Organophosphorus Chem.* **2016**, *45*, 1–50; b) V. Koshti, S. Gaikwad, S. H. Chikkali, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *265*, 52–7.

[2] J. E. Kukowski, I. P. Smoliakova, *Mini-Reviews in Organic Chemistry* **2019**, *16*, 323–334.

hidrofosfonilaciones según se utilice un óxido de fosfano o un fosfito.^[3] Si el reactivo empleado es un fosfano trivalente, el resultado son hidrofosfanaciones,^[4] las cuales representan una importante herramienta sintética, tanto por su selectividad como por presentar una economía atómica del 100%, para la preparación de una plétora de compuestos conteniendo enlaces carbono–fósforo.

Una de las etapas clave en las reacciones de hidrofosfanación es la ruptura del enlace P–H, generalmente promovida por un centro metálico, que conduce a un grupo fosfanuro terminal (M–PR₂). Gracias a esta reacción, el átomo de fósforo aumenta su carácter nucleofílico y en consecuencia su reactividad.^[5]

Entre las diferentes estrategias sintéticas para la activación del enlace P–H, una de las más populares implica la transferencia del protón del fosfano a una ‘base interna’, es decir, a un grupo aceptor de protones coordinado al metal (esquema 1.2-a). Tal es el caso de las reacciones de protonólisis sobre acetato-complejos de paladio,^[6] de complejos de níquel con silanolatos^[7] o sililamidas^[8], o de complejos de hierro con el motivo Fe–CH₂SiMe₃.^[9]



Esquema 1.2. Activación de enlaces P–H a través de protonólisis y ‘ σ -bond metathesis’.

- [3] a) J.-L. Montchamp, *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 113–120; b) J. Francos, D. Elorriaga, P. Crochet, V. Cadierno, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 199–234; c) L. Chen, Y.-X. Zou, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 7544–7556; d) J.-L. Montchamp, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 77–87.
- [4] a) K. Hirano, M. Miura, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4317–4322; b) S. Bezzenine-Lafollée, R. Gil, D. Prim, J. Hannedouche, *Molecules* **2017**, *22*, 1901; c) S. A. Pullarkat, *Synthesis-Stuttgart* **2016**, *48*, 493–503; d) C. A. Bange, R. Waterman, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12598–12605; e) A. A. Trifonov, I. V. Basalov, A. A. Kissel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 19172–19193; f) P. E. Sues, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4746–4760; g) S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *43*, 145–166; h) V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *43*, 1–20; i) I. P. Beletskaya, V. P. Ananikov, L. L. Khemchyan, “Synthesis of Phosphorus Compounds via Metal-Catalyzed Addition of P–H Bond to Unsaturated Organic Molecules”, en *Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, Eds. Springer Netherlands: Dordrecht, 2011.
- [5] a) R. Waterman, *Dalton Trans.* **2009**, 18–26; b) D. S. Glueck, *Dalton Trans.* **2008**, 5276–5286; c) S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1482–1489.
- [6] Y. Xu, Z. Yang, B. Ding, D. Liu, Y. Liu, M. Sugiya, T. Imamoto, W. Zhang, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6832–6839.
- [7] S. K. Gibbons, Z. Xu, R. P. Hughes, D. S. Glueck, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2018**, *37*, 2159–2166.
- [8] R. L. Webster, *Inorganics* **2018**, *6*, 120; doi:10.3390/inorganics6040120.
- [9] a) A. K. King, K. J. Gallagher, M. F. Mahon, R. L. Webster, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9039–9043; b) M. Espinal-Viguri, A. K. King, J. P. Lowe, M. F. Mahon, R. L. Webster, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7892–7897; c) A. K. King, A. Buchard, M. F. Mahon, R. L. Webster, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15960–15963.

Un caso particular de este tipo de reactividad, especialmente adecuado para iones metálicos de configuración d^0 , son las reacciones de activación del enlace P–H a través de ‘ σ -bond metathesis’ (esquema 1.2-b), que encuentra sus máximos representantes en complejos con lantánidos^[10] como $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_4\text{-Si}(\text{Me}_2)\text{NMe}_2)(\text{CH}_2\text{PhNMe}_2)(\text{thf})]$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Lu}$), de actínidos como el complejo de torio $[\text{Th}(\text{Cp})_2\text{Me}_2]$,^[11] o de

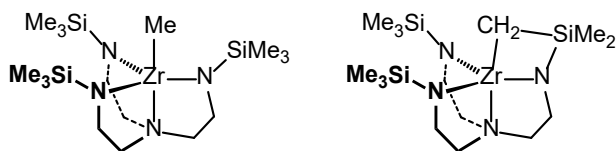
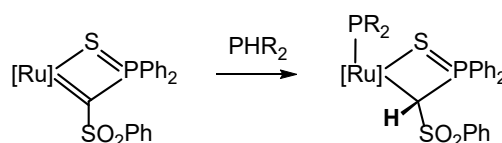


Figura 1.1.

zirconio(IV),^[12] destacando los complejos con amidas cíclicas desarrollados por Waterman que se muestran en la figura 1.1.^[13]

En términos generales, el enlace reactivo en el complejo metálico es de tipo M–C, si bien se ha descrito recientemente un complejo de samario en el que un enlace con oxígeno, Sm–O, es susceptible de experimentar la reacción de ‘ σ -bond metathesis’ con el enlace P–H del fosfano.^[14]

Por otra parte, la activación del enlace P–H a través de la cooperación metal–ligando se ha descrito para el caso de complejos de rutenio con un ligando de tipo carbeno (esquema 1.3).^[15]



Esquema 1.3.

Otra alternativa se basa en el uso de fosfanos que contengan además un grupo con capacidad coordinante, de tal manera que la unión de este grupo al metal favorece la reacción de ruptura del enlace P–H gracias al efecto quelato del mismo. Tal es el caso de ligandos del tipo fosfano-óxidos,^[16] que dan grupos fosfanuro unidos al metal embebidos en un ligando trípode (figuras 1.2-a y 1.2-b).

[10] a) J. Yuan, H. Hu, C. Cui, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5778–5785; b) X. Gu, L. Zhang, X. Zhu, S. Wang, S. Zhou, Y. Wei, G. Zhang, X. Mu, Z. Huang, D. Hong, F. Zhang, *Organometallics* **2015**, *34*, 4553–4559; c) W.-X. Zhang, M. Nishiura, T. Mashiko, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2167–2179.

[11] A. C. Behrle, L. Castro, L. Maron, R. Walensky, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14846–14849.

[12] M. Driess, J. Aust, K. Merz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2961–2964.

[13] Véase por ejemplo: a) B. T. Novas, C. A. Bange, R. Waterman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1640–1643; b) C. A. Bange, R. Waterman, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6413–6416; c) M. B. Ghebream, C. A. Bange, R. Waterman, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9240–9243; d) R. Waterman, *Organometallics* **2007**, *26*, 2492–2494.

[14] J. Li, C. A. Lamsfus, C. Song, J. Liu, G. Fan, L. Maron, C. Cui, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1368–1372.

[15] a) K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6540–6553; b) J. Weismann, L. T. Scharf, V. H. Gessner, *Organometallics* **2016**, *35*, 2507–2515.

[16] a) X. Qi, H. Zhao, H. Sun, X. Li, O. Fuhr, D. Fenske, *New J. Chem.* **2018**, *42*, 16583–16590; b) C. Martin, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Organometallics* **2014**, *33*, 571–577; c) E. J. Derrah, C. Martin, S. Mallet-Ladeira, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Organometallics* **2013**, *32*, 1121–1128.

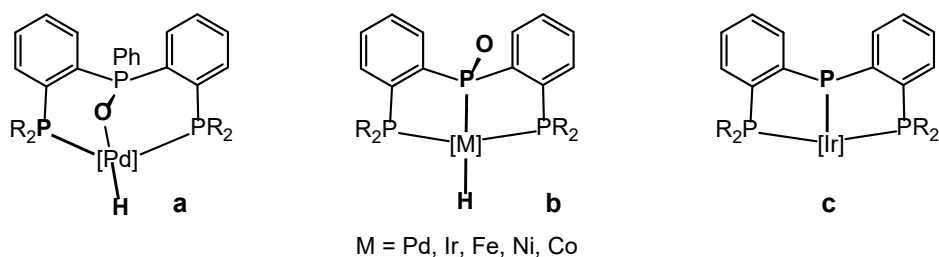


Figura 1.2. Reacciones de activación P–H a través de la asistencia de un grupo quelato.

En la misma línea, la reacción de protonólisis de $[\{\text{Ir}(\text{OMe})(\text{cod})\}_2]$ con un fosfanodifosfano resulta en un ligando pinza relacionado (figura 1.2-c).^[17]

Otra interesante metodología que no requiere ningún tipo de funcionalización previa del centro metálico es la reacción de adición-oxidante, es decir, la inserción del ión metálico en el enlace P–H que da lugar a complejos con los ligandos hidruro y fosfanuro. A pesar de su interés y relevancia, este tipo de complejos se han aislado en muy pocas ocasiones. A modo ilustrativo indicaremos que desde los trabajos pioneros de Schunn^[18] y Ebsworth^[19] en la síntesis de complejos de iridio con la agrupación H–Ir–PH₂, por activación de PH₃, tuvieron que pasar unos veinte años para encontrar la preparación de hidruro-fosfanuro complejos de iridio(III) mediante la reacción de adición oxidante de difenilfosfano.^[20] A modo de ejemplo, la figura 1.3-a muestra el resultado de esta reacción sobre el complejo dinuclear $[\{\text{Ir}(\text{ABPN}_2)(\text{CO})\}_2(\mu\text{-CO})]$ (ABPN₂ = (alil)B(Pz)₂(CH₂PPh₂)).

Otros ejemplos relevantes que también incluyen metales del final de las series de transición (*'late'*) lo constituyen complejos de platino(0)^[21] y níquel(0)^[22] que experimentan la reacción de adición oxidante del enlace P–H de fenil o difenilfosfano (figuras 1.3-b y 1.3-c, respectivamente).

[17] Y. Gloaguen, W. Jacobs, B. de Bruin, M. Lutz, J. I. van der Vlugt, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1682–1684.

[18] R. A. Schunn, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1573–1579.

[19] a) E. A. V. Ebsworth, R. A. Mayo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 477–484; b) E. A. V. Ebsworth, R. O. Gould, R. A. Mayo, M. Walkinshaw, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2831–2838; c) E. A. V. Ebsworth, R. Mayo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 68–70.

[20] a) A. L. Serrano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, B. de Bruin, J. A. López, C. Tejel, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 828–839; b) I. Mena, M. A. Casado, V. Polo, P. García-Orduña, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 1609–1619.

[21] a) I. Kovacic, D. K. Wicht, N. S. Grewal, D. S. Glueck, C. D. Incarvito, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, 19, 950–953; b) I. V. Kourkine, M. D. Sargent, D. S. Glueck, *Organometallics* **1998**, 17, 125–127; c) D. K. Wicht, I. V. Kourkine, B. M. Lew, J. M. Nthenge, D. S. Glueck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5039–5040.

[22] Y. S. Ganushevich, V. A. Miluykov, F. M. Polyancev, S. K. Latypov, P. Lönnecke, E. Hey-Hawkins, D. G. Yakhvarov, O. G. Sinyashin, *Organometallics* **2013**, 32, 3914–3919.

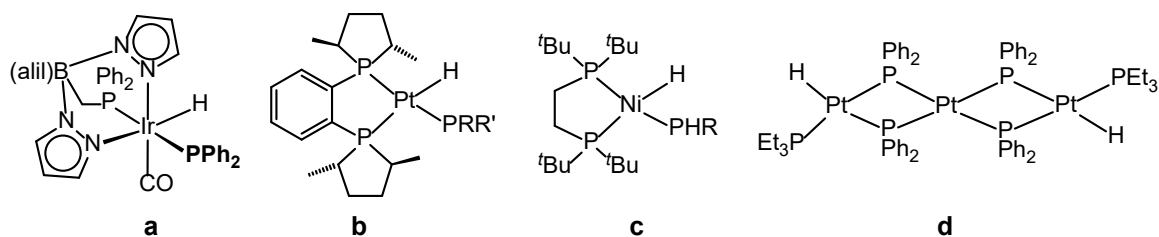


Figura 1.3. Selección de hidruro-fosfanuro complejos resultado de la adición oxidante del enlace P–H.

La influencia que los ligandos auxiliares ejercen sobre el curso de estas reacciones es realmente notoria. En este sentido podemos indicar que la reacción del complejo relacionado de níquel(I) con un ligando quelato de tipo β -dicetiminato (nacnac) se detiene al nivel de simple coordinación, dando lugar a $[\text{Ni}(\text{nacnac})(\text{PPh}_2)]$,^[23] mientras que en el caso del complejo de platino $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3]$, su reacción con PPh_2 va más allá, obteniéndose complejos di- o tri-nucleares^[24] con grupos fosfanuro puente entre los metales (figura 1.3-d). En estas circunstancias la reactividad del ligando fosfanuro puente se reduce considerablemente, ya que carece de pares de electrones libres para interactuar con un sustrato. Esta situación indeseable puede minimizarse en gran medida mediante el uso de ligandos auxiliares con elevada demanda estérica, como sucede en el caso de la reacción de $[\text{Co}(\text{dtbpe})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (dtbpe = 1,2-bis(di-*tert*-butilfosfano)etano)) con 2,6-dimesitilfenilfosfano (DmpPH_2), que da lugar a $[\text{Co}(\text{dtbpe})(\text{H})(\text{PHDmp})]$.^[25]

Este tipo de reacciones también son conocidas para complejos del principio (*'early'*) y de la mitad (*'middle'*) de las series de transición, y pueden tener lugar sobre complejos de naturaleza bien diferenciada. Tal es el caso del compuesto coordinativa- y electrónicamente insaturado $[\text{Ta}(\text{tBu}_3\text{SiO})_3]$,^[26] como de los electrónicamente saturados $[\text{Mo}(\text{Cp}^*)(\text{Cl})(\text{N}_2)(\text{PMe}_3)_2]$,^[27] y $[\text{W}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)_2]$.^[28]

[23] G. Bai, P. Wei, A. K. Das, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2006**, 1141–1146.

[24] M. Itazaki, Y. Nishihara, K. Osakada, *Organometallics* **2004**, *23*, 1610–1621.

[25] D. Wang, Q. Chen, X. Leng, L. Deng, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 15600–15609.

[26] J. B. Bonanno, P. T. Wolczanski, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11159–11160.

[27] R. T. Baker, J. C. Calabrese, R. L. Harlow, I. D. Williams, *Organometallics* **1993**, *12*, 830–841.

[28] L. D. Field, N. G. Jones, P. Turner, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *571*, 195–199.

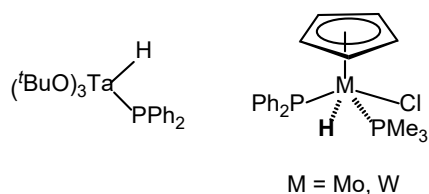


Figura 1.4.

En los tres casos se forman hidruro-fosfanuro derivados en sus reacciones con difenilfosfano (figura 1.4), si bien las reacciones con los complejos de molibdeno y wolframio requieren irradiación para disociar una molécula de nitrógeno que genera la vacante de coordinación requerida en la reacción.

En el caso de rodio, hay muy pocos complejos precedentes de la activación del enlace P–H. De especial relevancia son los hidruro-fosfanuro complejos observados por Tilley,^[29] como intermedios que evolucionan a complejos dinucleares con el corazón 'Rh₂(μ-PPh₂)', así como un complejo bis(hidruro)bis(fosfanuro) de rodio(V) propuesto por Brookhart^[30] en la reacción de acoplamiento deshidrogenante de fosfanos secundarios catalizada por este complejo (figura 1.5).

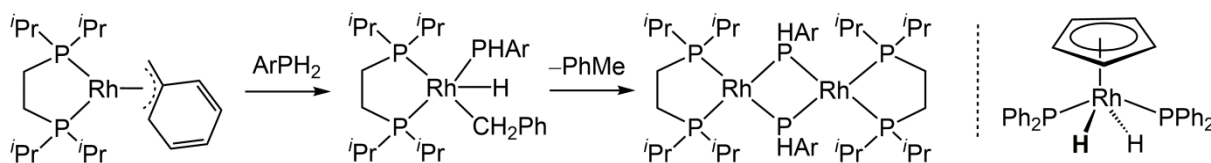


Figura 1.5. Reacciones de activación de enlaces P–H sobre complejos de rodio.

En este sentido, el único hidruro-fosfanuro complejo de rodio aislado hasta la fecha es el compuesto [Rh(Tp)(H)(PPh₂)(PMe₃)] preparado en nuestro grupo de investigación,^[31] que es, además, uno de los catalizadores más rápidos para la reacción de deshidrofosfanación: 2 PPh₂ → Ph₂P–PPh₂ + H₂.

Otros complejos mononucleares relacionados por tener una unidad fosfanuro terminal mencionables serían los preparados por Berke,^[32] del tipo [Rh(L₃)PR₂] [L₃ = ^tBuP(CH₂CH₂CH₂PPh₂)₂], mediante reacciones de metátesis de [Rh(L₃)Cl] con LiPR₂ (R=C₆H₅, C₆H₁₁), o [Rh(trop₃P)(PPh₂)] (trop₃P = (tris(5H-dibenzo[a,d]ciclohepten-5-il)fosfano), sintetizado por Grützmacher,^[33] mediante el tratamiento de [Rh(trop₃P)(HPPH₂)]OTf con KO^tBu, y que presenta uno de los enlaces Rh–P más largos conocido (2.511(1) Å).

[29] L.-B. Han, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13698–13699.

[30] V. P. W. Böhm, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4694–4696.

[31] A. M. Geer, A. L. Serrano, B. de Bruin, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 472–475.

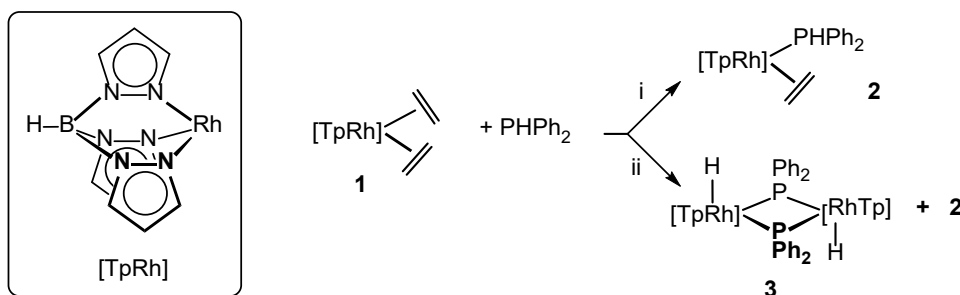
[32] L. Dahlenburg, N. Höck, H. Berke, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2083–2093.

[33] U. Fischbach, M. Trincado, H. Grützmacher, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 3443–3448.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ha quedado patente en la Introducción anterior, la química de hidruro-fosfanuro complejos de rodio se encuentra muy poco desarrollada, probablemente debido a la casi inexistencia de precursores. En consecuencia, decidimos abordar el estudio de la reacción de adición oxidante del enlace P–H a complejos de rodio en aras de encontrar las claves que determinan la formación (o no) de este tipo de complejos.

Estudios previos realizados en nuestro grupo de investigación mostraron que la adición de difenilfosfano al complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**, Tp = hidrurotris(pirazolil)borato) produce la reacción de reemplazo de etileno por el fosfano dando lugar a $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) (esquema 1.4). De estas disoluciones el complejo **2** se aisló como un sólido amarillo cristalino con muy buenos rendimientos.^[31] El complejo **2** se caracterizó completamente como una especie pentacoordinada con una geometría de bipirámide trigonal (*TBPY-5*), con el ligando etileno en posición ecuatorial y el fosfano, PPh_2 , en axial. La elevada retodonación- π del rodio al etileno, que refuerza el enlace Rh–olefina, lleva asociada su observación en el espectro de ^1H RMN como un ligando estático carente de libre rotación.

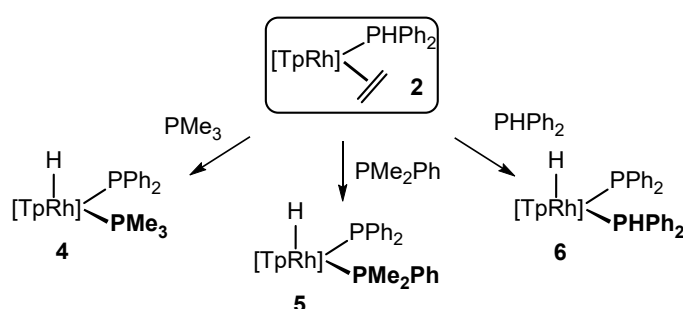


Esquema 1.4. Síntesis de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$. i) adición lenta de una disolución de PPh_2 en tolueno a $0\text{ }^\circ\text{C}$. ii) adición rápida de PPh_2 a temperatura ambiente.

Resulta interesante indicar que la reacción requiere la adición muy lenta, gota a gota, de una disolución de difenilfosfano en tolueno a $0\text{ }^\circ\text{C}$ para obtener muestras puras de **2**. De otra manera, por ejemplo una adición rápida de PPh_2 a temperatura ambiente, también conduce al complejo **2**, pero se encuentra contaminado con cantidades variables del bis(hidruro) dinuclear $[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)_2\}]$ (**3**), que se comentará más adelante (p .26).

1.1 Reacciones de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ con PMe_3 , PMe_2Ph y PPh_2

La adición de los ligandos P-dadores PMe_3 , PMe_2Ph o incluso la propia PPh_2 a disoluciones de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) en tolueno produce la adición oxidante del enlace P–H del difenilfosfano coordinado para dar lugar a los hidruro-fosfanuro complejos $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, **4**; PMe_2Ph , **5**; PPh_2 , **6**) (esquema 1.5).



Esquema 1.5. Síntesis de hidruro-fosfanuro complejos 4-6.

El seguimiento de las reacciones por espectroscopia de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN mostró que tienen lugar en unos cinco minutos y que son cuantitativas. De estas disoluciones los complejos **5** y **6** se aislaron como sólidos amarillos microcristalinos con muy buenos rendimientos, mientras que el complejo **4** con el ligando PMe_3 había sido preparado por el grupo con anterioridad.^[31] De acuerdo con su formulación, el complejo **6** puede prepararse directamente mediante la adición de PPh_2 a $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) en una relación molar 2:1.

Los complejos **4-6** representan los primeros complejos hidruro-fosfanuro de rodio obtenidos mediante la reacción de adición oxidante del enlace P–H, y fueron completamente caracterizados de acuerdo a sus datos analíticos y espectroscópicos. En el caso del complejo **5**, la señal correspondiente al ligando hidruro se aprecia claramente en el espectro de ^1H RMN a $\delta = -15.44$ ppm como un doblete de doblete de dobletes por acoplamiento con el núcleo activo ^{103}Rh y los dos átomos de fósforo. A su vez, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra dos dobletes de dobletes correspondientes a los dos átomos de fósforo inequivalentes (figura 1.6). Resulta interesante destacar que los valores de la constante de acoplamiento $J(\text{Rh},\text{P})$ son muy diferentes, de 62 Hz para el caso del ligando fosfanuro y de 138 Hz para el fosfano.

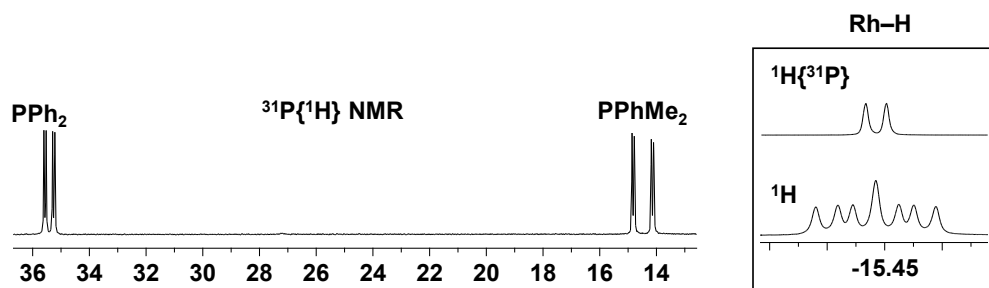


Figura 1.6. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN. El inset muestra una región seleccionada de los espectros de ^1H (abajo) y $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN (arriba) del complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PPh}_2)]$ (**5**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Esta diferencia puede atribuirse a una reducción del carácter σ del orbital con el que el fósforo del ligando fosfanuro se enlaza al rodio si se compara con el del fosfano (con una mayor componente π),^[20a] y representa una herramienta muy valiosa para la identificación de ligandos fosfanuro terminales, que será utilizada a lo largo de esta Memoria.

El complejo **6** presenta un comportamiento fluxional en disolución, si bien se puede acceder a la región de intercambio lento a $-70\text{ }^\circ\text{C}$. Las señales más relevantes en su espectro de ^1H RMN a esta temperatura son las correspondiente al ligando hidruro ($\delta = -14.79\text{ ppm}$) y al protón P–H del fosfano ($\delta = 6.46\text{ ppm}$), que muestra un acoplamiento muy grande con el átomo de fósforo $J(\text{H},\text{P}) = 391\text{ Hz}$, consecuencia del enlace directo con el mismo, y una más pequeña ($^2J(\text{H},\text{P}) = 10\text{ Hz}$) con el otro átomo de fósforo (figura 1.7, dcha).

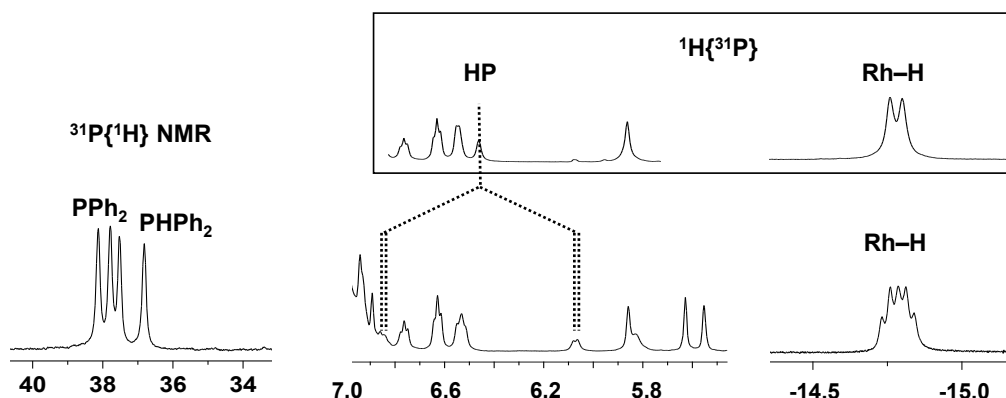


Figura 1.7. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (izda) y regiones seleccionadas de los espectros de ^1H y $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN (inset) del complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{P}(\text{H})\text{Ph}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) en $[\text{D}_8]$ -tolueno a $-70\text{ }^\circ\text{C}$.

A su vez, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN muestra dos dobletes con constantes de acoplamiento $J(\text{Rh},\text{P})$ de nuevo bien diferenciadas, de 70 Hz para el ligando fosfanuro y de 143 Hz para el fosfano (figura 1.7, izda).

Al subir la temperatura se aprecia un ensanchamiento en todas las señales de tal manera que a temperatura ambiente sólo se observa una señal para los dos átomos de fósforo que se hacen equivalentes. Este comportamiento fluxional puede atribuirse a un desplazamiento prototrópico del hidrógeno P–H del fosfano al fosfanuro y, en buen acuerdo, el estado de transición para este proceso (calculado por DFT, B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)) se encuentra sólo a 16.7 kcal mol⁻¹ sobre el complejo **6**, por lo que es accesible a temperatura ambiente (figura 1.8).

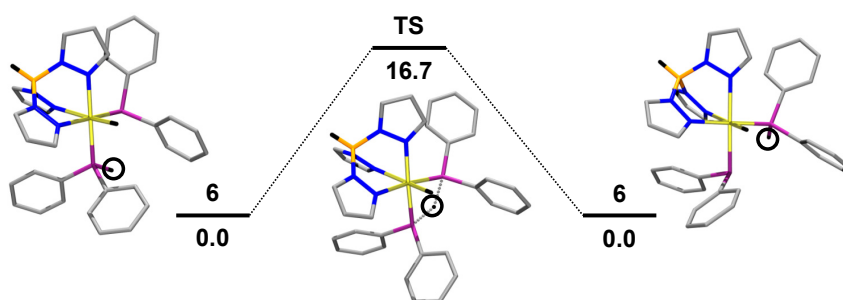
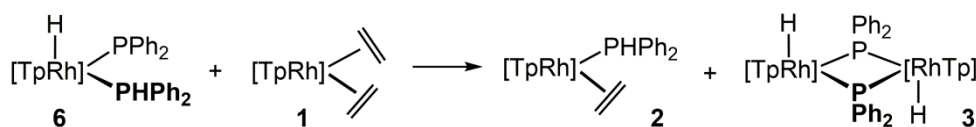


Figura 1.8. Perfil de energía para el desplazamiento del hidrógeno P–H de un fósforo a otro en el complejo **6** calculado por DFT (B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)). Valores de ΔG en kcal mol⁻¹.

El complejo **6**, que contiene un difenilfosfano coordinado, podría ser adecuado para el estudio de la reacción de adición oxidante sobre un segundo centro metálico. De hecho, los sistemas di- o poli-metálicos suelen funcionar mejor en reacciones de activación de enlaces X–H debido a la actuación cooperativa de ambos centros metálicos.^[34] En nuestro caso particular, al mezclar disoluciones del complejo [Rh(Tp)(H)(PPh₂)(PPh₂)] (**6**) con [Rh(Tp)(C₂H₄)₂] (**1**) no se produce la activación del enlace P–H sobre el centro de rodio(I) añadido, y simplemente se observó la formación del complejo [Rh(Tp)(C₂H₄)(PPh₂)] (**2**) a la vez que precipita un sólido blanco, muy poco soluble en tolueno, y que se corresponde con el bis(hidruro) dinuclear [{Rh(Tp)(H)(μ -PPh₂)₂] (**3**) mencionado anteriormente (p. 23) (esquema 1.6).



Esquema 1.6. Reacción entre los complejos **6** y **1** para dar lugar a **2** y **3**.

[34] Véase por ejemplo: a) R. Shimogawa, Y. Tsurumaki, T. Kuzutani, T. Takao, *Organometallics* **2018**, *37*, 290–293; b) G. Luo, Y. Luo, Z. Hou, *Organometallics* **2017**, *36*, 4611–4619; c) M. P. Shaver, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2005**, *24*, 1419–1427.

El complejo **3** se caracterizó de acuerdo a sus datos analíticos y espectroscópicos. En particular, su espectro IR muestra la vibración de tensión correspondiente a $\nu(\text{Rh-H})$ a 2064 (m) cm^{-1} mientras que la señal correspondiente al hidruro se observó como un doblete de tripletes ($^2J(\text{H,P}) = 22.3, J(\text{H,Rh}) = 17.8 \text{ Hz}$) a $\delta = -12.54 \text{ ppm}$ en el espectro de ^1H RMN (figura 1.9).

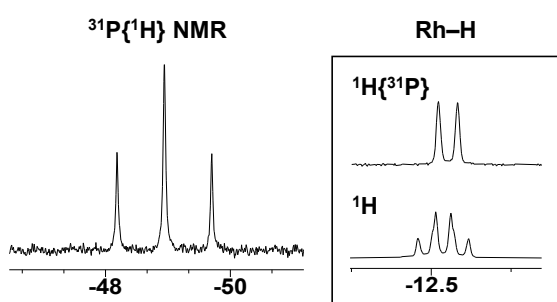


Figura 1.9. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (izda) y regiones seleccionadas de los espectros de ^1H y $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ RMN (inset) del complejo $[[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)_2\}]_2$ (**3**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

La naturaleza dinuclear del complejo queda patente de la observación de un único triplete en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN correspondiente a los dos átomos de fósforo equivalentes que se acoplan con dos átomos de rodio también equivalentes ($J(\text{P,Rh}) = 92 \text{ Hz}$). El desplazamiento químico de los átomos de fósforo a alto campo ($\delta = -48.9$ ppm) sugiere que se trata de un complejo sin

enlace metal-metal,^[35] de acuerdo con la naturaleza electrónicamente saturada del mismo (36 e.v.). Por otra parte, la simetría observada por RMN es compatible tanto con el isómero *transoide* (C_i) mostrado en los esquemas 1.4 y 1.6 como con el posible isómero *cisoide* (C_2), sin poderse discriminar entre ambos con los datos disponibles.

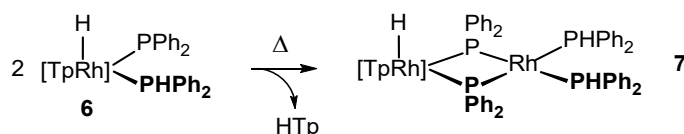
Si tenemos en cuenta el resultado mostrado en el esquema 1.6, es fácil comprender la problemática comentada anteriormente (esquema 1.4) sobre la obtención de muestras puras del complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**). Si la adición de PPh_2 se lleva a cabo de forma rápida, se generan concentraciones locales elevadas del fosfano, que por reacción con $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) pueden dar lugar al complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**). Puesto que la relación molar usada Rh/P es 1:1, el complejo **6** puede reaccionar con el complejo **1** que permanece en disolución para dar lugar, de acuerdo con el esquema 1.6, al complejo buscado $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) y cantidades variables de $[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)_2\}]_2$ (**3**). Por el contrario, una adición lenta evita estas concentraciones locales elevadas, y el complejo **2** se obtiene limpiamente.

Por otra parte, todos los ensayos encaminados a romper el corazón ' $\text{Rh}_2(\mu\text{-PPh}_2)_2$ ' en el complejo **3** con la idea de obtener hidruro-fosfanuro complejos mononucleares

[35] W. C. Fultz, A. L. Rheingold, P. E. Kretrer, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 860–863.

fueron infructuosos, probablemente debido a la elevada estabilidad del mencionado corazón.

Un último apunte referente al complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) se refiere a su estabilidad térmica en disolución, ya que al calentarlo durante 14 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$ se transforma, de forma prácticamente cuantitativa por espectroscopia de RMN, en el complejo dinuclear de valencia mixta $[(\text{Tp})(\text{H})\text{Rh}^{\text{III}}(\mu\text{-PPh}_2)_2\text{Rh}^{\text{I}}(\text{PPh}_2)_2]$ (**7**). Esta reacción tiene lugar con la extrusión de uno de los ligandos Tp (como HTP, detectado por ^1H RMN) (esquema 1.7).



Esquema 1.7. Preparación del complejo **7** por calentamiento del complejo **1** en $[\text{D}_6]$ -benceno (14 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$).

A escala preparativa el complejo **7** se preparó como un sólido naranja microcristalino con rendimientos moderados (62%). Su estructura molecular se muestra en la figura 1.10 mientras que la tabla 1.11 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. En el complejo, los dos átomos de rodio se encuentran unidos por dos ligandos fosfanuro que actúan de puente entre ambos centros metálicos.

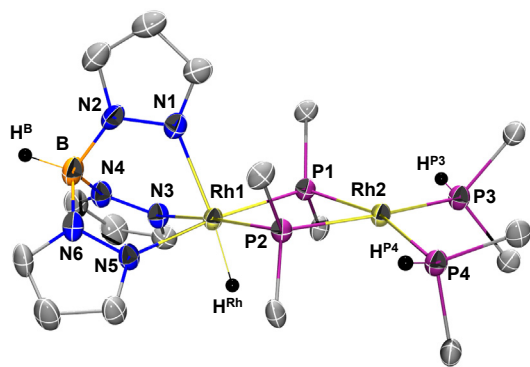


Figura 1.10. Estructura molecular de **7**.

Tabla 1.11. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más representativos de **7**.

Rh1–P1	2.291(2)	P1–Rh1–N5	172.77(8)
Rh1–P2	2.274(2)	P2–Rh1–N3	174.55(9)
Rh1–N1	2.173(3)	N1–Rh1–H ^{Rh}	174.0(15)
Rh1–N3	2.150(3)	P1–Rh2–P4	162.69(4)
Rh1–N5	2.133(3)	P2–Rh2–P3	167.61(4)
Rh–H ^{Rh}	1.55(1)	Rh1–Rh2	3.623(1)
Rh2–P1	2.338(2)	Rh2–P2	2.321(2)
Rh2–P3	2.288(2)	Rh2–P4	2.276(2)

El átomo de rodio(III) etiquetado como Rh1 presenta una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, unido a los tres átomos de nitrógeno del ligando Tp y al ligando hidruro, mientras que el de rodio(I), etiquetado como Rh2, muestra un entorno plano-cuadrado con cuatro átomos de fósforo (dos de los ligandos fosfanuro y otros dos de los difenilfosfano). Las distancias Rh1–P1 y Rh1–P2 son ligeramente más cortas que las correspondientes Rh2–P1 y Rh2–P2, lo cual es esperable del diferente estado de

oxidación de los metales. La distancia rodio-rodio de 3.623(1) Å excluye cualquier tipo de interacción metal-metal.

Sus datos espectroscópicos en disolución están de acuerdo con la estructura encontrada en estado sólido. Así, el espectro de ^1H RMN muestra la señal del ligando hidruro a $\delta = -11.45$ ppm como un doblete de tripletes por acoplamiento a dos núcleos de fósforo y al de rodio (dt, $^2J(\text{H,P}) = 22.4$, $J(\text{H,Rh}) = 18.3$ Hz), mientras que los dos protones P–H equivalentes resuenan a $\delta = 5.92$ ppm como un doblete de dobletes, con una constante acoplamiento muy grande ($J(\text{H,P}) = 347.2$ Hz) con él fósforo al que se encuentran unidos directamente y otra más pequeña con el otro átomo de fósforo ($J(\text{H,P}) = 11.3$ Hz). A su vez, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN mostró dos señales complejas a $\delta = 13.6$ (P^{A}) y -81.7 (P^{B}) ppm, que pueden interpretarse como la parte AA'MM' del sistema de espín esperado AA'MM'XY donde A, A' denotan PPh_2 ; M, M' a PPh_2 y X, Y a los dos núcleos inequivalentes de ^{103}Rh . La figura 1.11 recoge los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN obtenidos (en negro) y simulado (en rojo), así como el espectro $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -hmbc, que permitió identificar inequívocamente la señal correspondiente a los ligandos fosfanuro. Su desplazamiento a alto campo esta de acuerdo con su actuación de puente entre dos átomos de rodio sin enlace/interacción metal-metal.^[35]

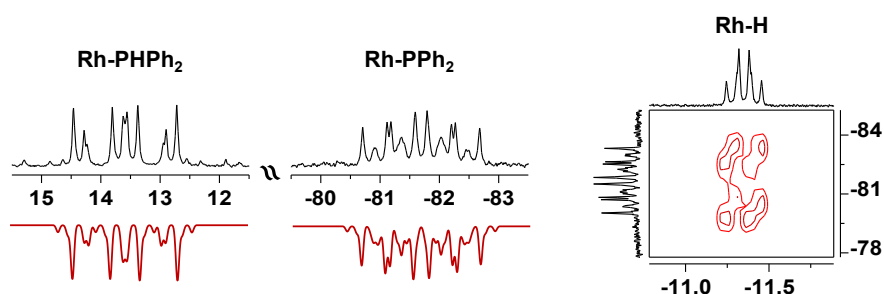


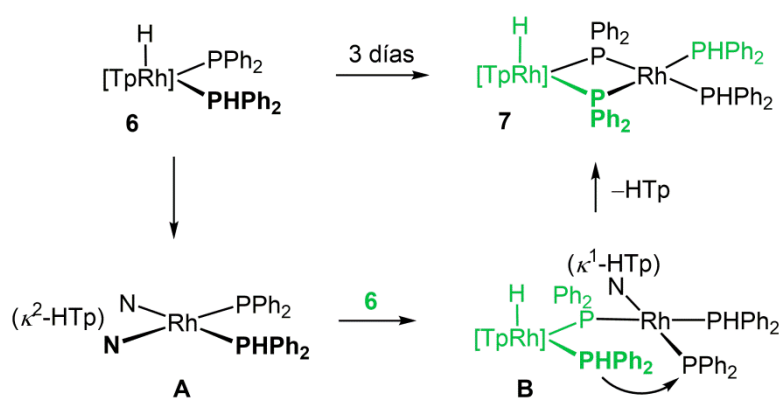
Figura 1.11. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (obtenido en negro y simulado en rojo) y $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -hmbc de **7** en $[\text{D}_6]$ -benceno.

El complejo **7** es un curioso ejemplo de un complejo dinuclear con un corazón ' $\text{Rh}_2(\mu\text{-P})_2$ ' en el que los átomos de rodio tienen diferentes estados de oxidación, ya que típicamente, su estado de oxidación es el mismo en este tipo de complejos.^[36]

[36] Véase por ejemplo: a) D. O. Downing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 375, 329–332; b) C. Tejel, M. Sommovigo, M. A. Ciriano, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2336–2339; c) K. Wang, T. J. Emge, A. S. Goldman, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 255, 395–398; d) A. M. Arif, R. A. Jones, M. H. Seeberger, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3943–3949; e) E. W. Burkhardt, W. C. Mercer, G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1779–1782; f) P. E. Kreter, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 319–326; g) R. A. Jones, T. C. Wright, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Organometallics* **1983**, 2, 470–472.

No obstante, y aunque su número es limitado, se han descrito algunos complejos de rodio de valencia mixta con ligandos fosfanuro puente como la serie de complejos descritos por Nocera,^[37] del tipo Rh(II),Rh(0), con el átomo de Rh(II) en un entorno de coordinación octaédrico y el de Rh(0) de bipirámide trigonal, mientras que Meek^[38] ha publicado un curioso complejo con un átomo de rodio plano-cuadrado y otro tetraédrico.

Con respecto a la formación del complejo **7**, y aunque cualquier propuesta mecanicista quedará en el ámbito especulativo, podemos plantear una secuencia de reacciones como la mostrada en el esquema 1.8.



Esquema 1.8. Plausible mecanismo para la formación del complejo **7** desde **6** a temperatura ambiente.

El primer paso consistiría en la eliminación reductora del hidruro con uno de los pirazolatos del Tp dando **A** con el ligando neutro HTP coordinado en modo κ^2 , una reacción conocida en hidruro-complejos de platino con el ligando Tp.^[39] A continuación, el ligando fosfanuro de una segunda molécula de **6** (en verde) podría formar un puente fosfanuro con el intermedio **A** para dar la especie dinuclear **B**, en el que el ligando HTP está coordinado de modo modo κ^1 . Desde **B**, la formación del complejo dinuclear **7** requeriría el cambio de un protón del fosfano al fosfanuro, quedándose como ligando puente y la extrusión del ligando HTP. Estos cambios de coordinación de un ligando tipo hidrotrispirazolilborato de $\kappa^3 \rightarrow \kappa^2 \rightarrow \kappa^1 \rightarrow \kappa^0$ han sido descritos por Carmona en las

[37] a) J. Kadis, Y. K. Shin, J. I. Dulebohn, D. L. Ward, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 811–817; b) J. I. Dulebohn, D. L. Ward, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4054–4056.

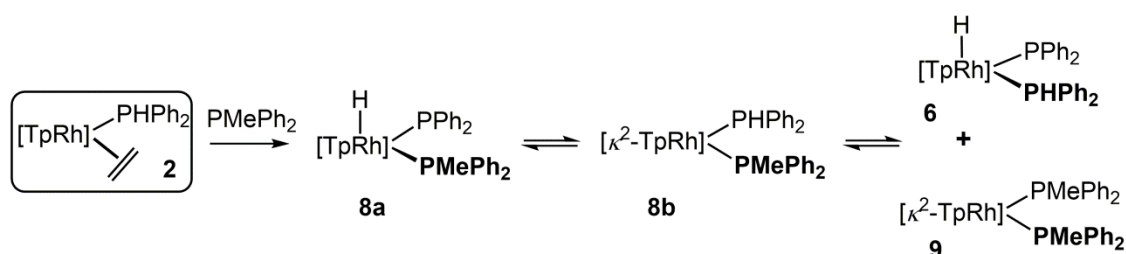
[38] D. W. Meek, P. E. Kreter, G. G. Christoph, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, C53–C58.

[39] a) S. Reinartz, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6425–6426; b) N. M. West, S. Reinartz, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2059–2066.

reacciones de $[\text{Rh}(\text{Tp}^{\text{Me}_2})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PMe}_3)]$ (Tp^{Me_2} = hidrotris(3,5-dimetilpirazolil)borato con PMe_3 , y en cierta medida avalan el mecanismo mostrado en el esquema 1.8.^[40]

1.2 Reacciones de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ con PMePh_2 , PPh_3

Interesantemente, el resultado de la reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) con el fosfano PMePh_2 es un equilibrio entre el hidruro-fosfanuro complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMePh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**8a**) y $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{PMePh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**8b**) en una relación 70:30 a temperatura ambiente (esquema 1.9). Esta relación se corresponde con un valor de la K_{eq} (**8b** \rightleftharpoons **8a**) de 2.33 y, en consecuencia, con un valor para la energía de Gibbs, $\Delta G_{298} = -0.50 \text{ kcal mol}^{-1}$.



Esquema 1.9. Reacciones del complejo **2** con PMePh_2 .

Adicionalmente, los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del seguimiento de la reacción mostraron también la formación de pequeñas cantidades de los complejos $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) y $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{PMePh}_2)_2]$ (**9**) (esquema 1.9), atribuible a una reacción de intercambio de fosfanos experimentada por el complejo de rodio(I), **8b**. Los equilibrios entre los cuatro complejos recogidos en el esquema 1.9 se confirmaron gracias al espectro de RMN $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -exsy en el que se aprecian claramente los picos de correlación (correspondientes a intercambio químico) entre el hidruro en **8a** y el P–H en **8b**, así como entre los grupos metilo de los metildifenilfosfanos presentes en los complejos **8a**, **8b** y **9** (figura 1.12).

A escala preparativa, el complejo **8** se aisló como un sólido amarillo con muy buenos rendimientos. Su espectro IR (ATR) muestra bandas a 2457 y 2082 cm^{-1} , asignables a la vibraciones de tensión $\nu(\text{B-H})$ y $\nu(\text{Rh-H})$, respectivamente, por lo que muy probablemente este sólido se corresponda con **8a**.

[40] a) M. Paneque, S. Sirol, M. Trujillo, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, E. Carmona, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 218–221; b) M. Paneque, S. Sirol, M. Trujillo, E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, M. A. Monge, C. Ruiz, F. Malbosc, C. S. Berre, P. Kalck, M. Etienne, J. Daran, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3868–3879.

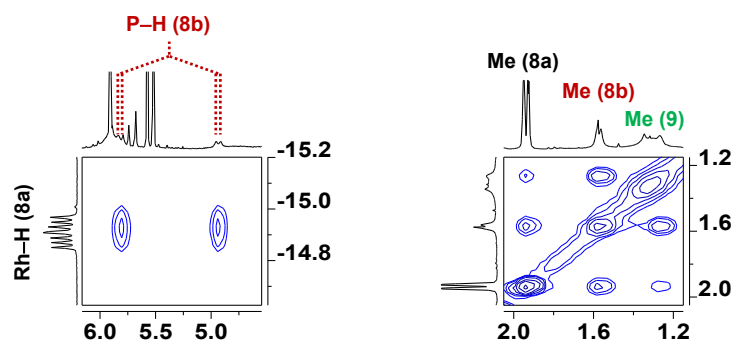


Figura 1.12. Regiones seleccionadas del espectro ^1H , ^1H -exsy RMN del seguimiento de la reacción de $\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)$ (**2**) con PMePh_2 en $[\text{D}_6]$ -benceno.

En el caso de utilizar PPh_3 como reactivo, se observó un comportamiento similar. Así, el seguimiento de la reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) con PPh_3 por RMN permitió la identificación de los complejos $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**10a**), $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**10b**), $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**), $[\{(\text{Tp})(\text{H})\text{Rh}(\mu\text{-PPh}_2)\}_2]$ (**3**), $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)]$,^[41] y trifenilfosfano libre en la mezcla de reacción (figura 1.13). En este caso, los complejos **10a/10b** se encuentran en una relación 28:72 a temperatura ambiente, que se corresponde con valores de $K_{\text{eq}} = 0.39$ (**10b** \rightleftharpoons **10a**) y $\Delta G_{298} = +0.56$ kcal mol⁻¹.

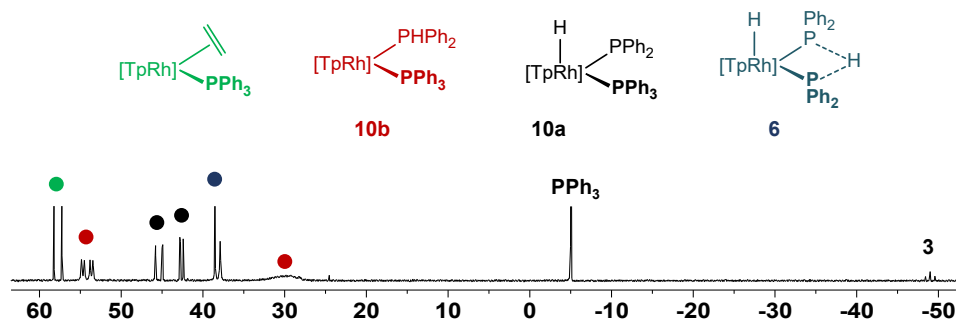


Figura 1.13. Espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de la mezcla de reacción entre $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) y PPh_3 en $[\text{D}_8]$ -tolueno.

La modelización mediante cálculos DFT (B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)) de los complejos de rodio(I) $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ ($\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ **8b**, PPh_3 **10b**) reveló que en ambos casos, el entorno de coordinación del rodio más estable es el plano-cuadrado, y que el metalacilo de seis eslabones ' $\text{Rh}(\text{N-N})_2\text{B}$ ' presenta una conformación de bote (figura 1.14). Esta estructura doblada permite la existencia de dos conformeros dependiendo de la localización del pirazolato no-coordinado, bien dentro del bolsillo de la molécula (**8b/10b-Pz-in**), o fuera del mismo (**8b/10b-Pz-out**). Ambos conformeros

[41] W. J. Oldham Jr., D. M. Heinekey. *Organometallics*, **1997**, *16*, 467–474.

son claramente observables en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ y se encuentran en un equilibrio rápido a $105\text{ }^\circ\text{C}$, como muestra la figura 1.14 para el caso de **10b**.

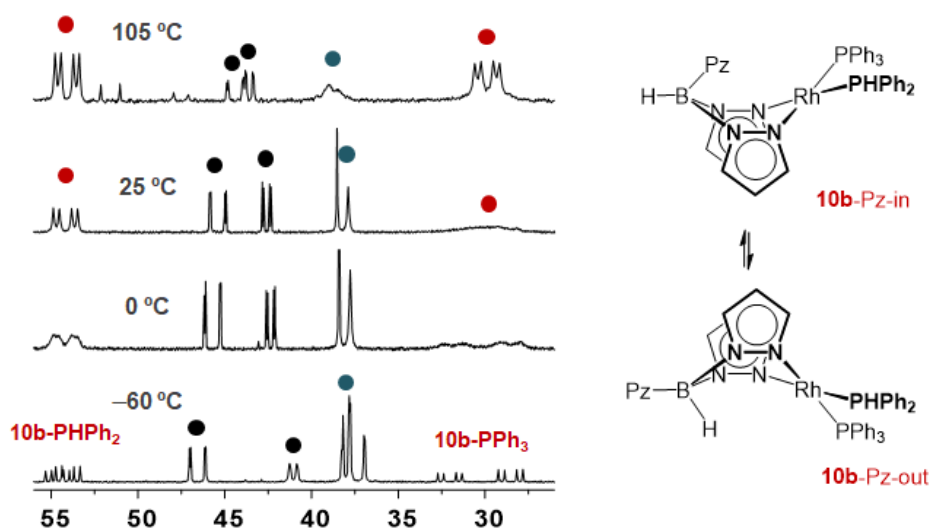
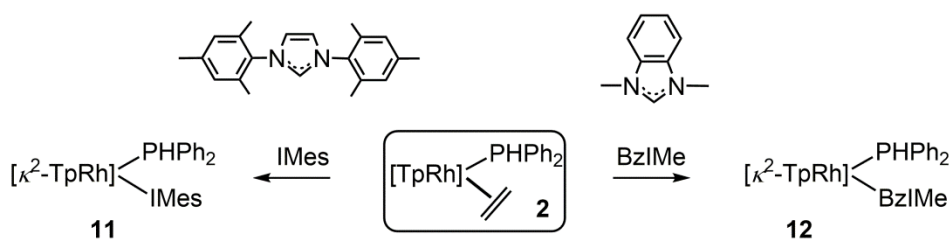


Figura 1.14. Región seleccionada de los espectros VT- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de la mezcla de reacción entre $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) y PPh_3 en $[\text{D}_8]$ -tolueno.

Además, esta inversión del metalaciclo o 'flip-flop' que equilibra ambos confórmeros da cuenta del curioso espectro que muestra el complejo **10b** a temperatura ambiente, con uno de los fósforos dando lugar a un fino doblete de dobletes y el otro a una señal muy ancha, casi indetectable.

1.3 Reacciones de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ con ligandos del tipo NHC.

Considerando las conocidas analogías entre los fosfanos y los carbenos-N-heterocíclicos (NHCs), se procedió al estudio de su capacidad para promover la reacción de adición-oxidante del enlace P-H que estamos considerando. Para este estudio se consideraron los carbenos IMes (1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno) y BzIMe (1,3-dimetilbenzilimidazol-2-ilideno), y el resultado de sus reacciones con $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) se recoge en el esquema 1.10.



Esquema 1.10. Reacciones de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) con los ligandos de tipo carbeno indicados.

En ambos casos, los productos de la reacción se corresponden con la simple reacción de reemplazo del ligando etileno por el carbeno para dar lugar a los complejos de rodio(I) $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ (L = IMes **11**, BzIme **12**), los cuales se aislaron como sólidos amarillos con muy buenos rendimientos.

Los datos analíticos y espectroscópicos de **11** y **12** confirman las formulaciones mostradas en el esquema 1.10. En particular, el protón del difenilfosfano (P–H) se observó (para ambos complejos) como un doblete de dobletes a $\delta = 5.95$ (**11**) y 6.16 (**12**) ppm con una constante de acoplamiento muy grande $J(\text{P},\text{H}) = 332.6$ y 322.6 Hz, y otra más pequeña $^2J(\text{H},\text{Rh}) = 3.0$ (**11**) y 1.4 (**12**) Hz, que confirma la presencia de difenilfosfano como ligando. Además, las elevadas constantes de acoplamiento de los átomos de fósforo con el rodio de 195 y 191 Hz, respectivamente, deben de relacionarse con la naturaleza plano-cuadrada del mismo, lo cual se confirmó definitivamente gracias a un estudio estructural sobre el complejo **11**. La figura 1.15 muestra su estructura molecular y la tabla 1.2 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. El dato más relevante de su estructura molecular es la conformación doblada del metalaciclo de seis eslabones 'Rh(N-N)₂B' y la localización del pirazolato no-coordinado fuera del bolsillo de la molécula.

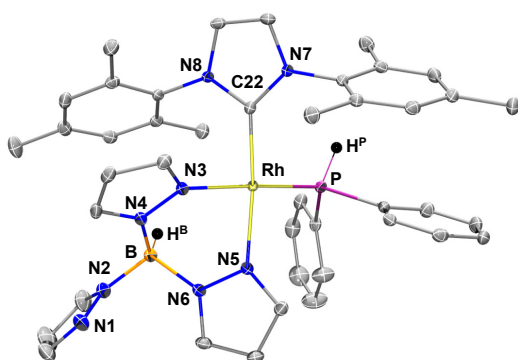


Figura 1.15. Estructura molecular de **11**.

Tabla 1.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **11**.

Rh–P	2.198(1)	P–Rh–N3	176.64(4)
Rh–N3	2.096(2)	N5–Rh–C22	173.78(6)
Rh–N5	2.101(2)	Rh–C22–N7	130.5(2)
Rh–C22	1.991(2)	Rh–C22–N78	127.0(2)
C22–N7	1.376(2)		
C22–N8	1.383(2)		

De hecho, un análisis mediante DFT (B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)) de las estabildades relativas de los conformeros (**11**-Pz-in) y (**11**-Pz-out), reveló que el segundo es más estable que el primero en unas 3.9 kcal mol⁻¹. Por el contrario, para el caso del complejo $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{BzIme})(\text{PPh}_2)]$ (**12**), que presenta un ligando NHC de menor demanda estérica, el conformero más estable es el que contiene el pirazolato no-coordinado dentro del bolsillo (**12**-Pz-in) en 4.1 kcal mol⁻¹.

En disolución, ambos complejos, **11** y **12**, presentan un comportamiento fluxional, si bien es más acentuado en el caso de **12**. De hecho, la región de intercambio rápido se encuentra a 25 °C para **12** pero a 80 °C para **11** (figura 1.16).

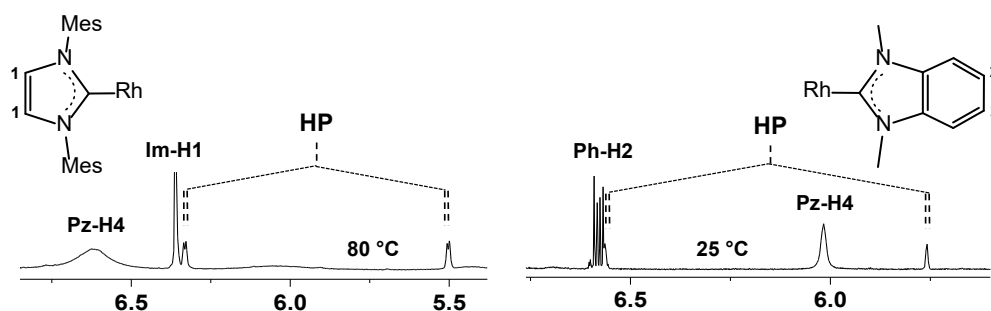


Figura 1.16. Región seleccionada de los espectros de ^1H RMN de los complejos **11** (izda, a 80 °C) y **12** (dcha, a 25 °C) en $[\text{D}_8]$ -tolueno y $[\text{D}_6]$ -benceno, respectivamente.

El proceso dinámico que experimentan ambos complejos, y que hace equivalentes los tres pirazolatos del ligando Tp, es fácilmente explicable si consideramos la participación de especies pentacoordinadas *TBPY-5* a través de un movimiento torniquete (*turnstile motion*), generalmente admitida en complejos con ligandos de tipo Tp. Dado que el acceso a estas especies pentacoordinadas requiere del confórmero con el pirazolato no-coordinado dentro del bolsillo, no es de extrañar que la barrera de activación para este proceso sea superior en el caso del complejo **11** (que necesita una inversión previa del metalaciclo) que en el caso del complejo **12**, cuya conformación más estable es **12-Pz-in**.

1.4 Comentarios sobre las reacciones de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) con fosfanos y NHCs.

Los resultados descritos hasta aquí: la obtención de hidruro-fosfanuro complejos en el caso de PMe_3 , PMe_2Ph y PPh_2 , de un equilibrio con sus congéneres de rodio(I) para PMePh_2 y PPh_3 y de la simple reacción de reemplazo para el caso de ligandos de tipo NHC requieren algunos comentarios. A primera vista, podría argumentarse que la reacción de adición-oxidante del enlace P–H en los complejos $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ (L = fosfanos, NHC) debería de estar favorecida al aumentar la densidad electrónica en el átomo de rodio. En nuestro caso, esta densidad electrónica sobre el rodio se encuentra modulada por el balance entre capacidad σ -dadora/ π -aceptora de los diferentes ligandos utilizados, y puede evaluarse fácilmente utilizando la vibración de tensión $\nu(\text{CO})$ en complejos que sólo difieran en el ligando en cuestión. Para tal propósito, se

prepararon los complejos $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{L})]$ (acac = acetilacetato, L = fosfanos, NHC) ya que presentan una única banda $\nu(\text{CO})$ y por lo tanto, son más fáciles de tratar que los de tipo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{CO})(\text{L})]$, para los que el equilibrio $\kappa^3 \rightleftharpoons \kappa^2$ del ligando Tp da lugar a espectros IR más complejos, dificultando su interpretación. Los resultados obtenidos, mostrados en la tabla 3, indican la densidad electrónica sobre el rodio sigue el orden: $\text{IMes} > \text{BzIME} > \text{PMe}_3 > \text{PMe}_2\text{Ph} > \text{PMePh}_2 > \text{PPh}_3 > \text{PPh}_2$, que encaja con valores descritos con anterioridad para el parámetro electrónico de Tolman (TEP).^[42]

Tabla 1.3. Frecuencias $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ en complejos $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{L})]$.

	IMes	BzIME	PMe₃	PMe₂Ph	PMePh₂	PPh₃	PPh₂
$\nu(\text{CO})$	1955	1962	1968	1971	1975	1980	1982

De las frecuencias obtenidas resulta evidente que los efectos electrónicos no son el factor más relevante que determina el tipo de reactividad. De hecho, para los complejos que contienen los ligandos más dadores (de menor $\nu(\text{CO})$) no se observa la reacción de activación del enlace P–H, pero tiene lugar en aquellos que contienen incluso un ligando menos dador (PMe_3 , PMe_2Ph y PPh_2), mientras que los complejos que presentan un equilibrio contienen ligandos de capacidad dadora intermedia (PMePh_2 y PPh_3). Además, para la serie de los fosfanos, la reacción de activación del enlace P–H tiene lugar con la más básica (PMe_3) y con la menos básica (PPh_2).

Interesantemente, se obtiene una mejor correlación con la reactividad mostrada si se consideran los efectos estéricos. En particular, para la serie de los fosfanos, el orden lógico de requerimiento estérico: $\text{PMe}_3 < \text{PMe}_2\text{Ph} < \text{PPh}_2 < \text{PMePh}_2 < \text{PPh}_3$ encaja como un guante en la reactividad que se observa: hidruro-fosfanuro complejos para las de menor demanda estérica (PMe_3 , PMe_2Ph y PPh_2) y un equilibrio $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{L})(\text{PPh}_2)] \rightleftharpoons [\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ para las de mayor volumen (PMePh_2 y PPh_3). Dicho de otra manera, se puede concluir que un aumento en el tamaño del ligando disminuye la estabilidad de los hidruro-fosfanuro complejos respecto de sus congéneres de rodio(I) con el ligando PPh_2 sin activar, de tal manera que se observa un equilibrio entre ambos.

Esta misma argumentación sería aplicable para el caso del complejo **11**, que al contener el ligando más voluminoso (IMes) permanecería como rodio(I) como así se

[42] a) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 763–770; b) D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, 28, 6458–6461.

observa, pero no para el complejo **12**, que contiene el ligando BzIME de menor tamaño que PPh₃, por ejemplo. Muy probablemente, el volumen del ligando 'per se' no es la componente definitiva, sino que también es importante la particular demanda estérica en una dirección específica que presentan los carbenos de tipo NHC.

Un último comentario hace referencia a la posibilidad de calcular de forma experimental los parámetros termodinámicos para la reacción de activación del enlace P–H: $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{L})(\text{PPh}_2)] \rightarrow [\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$. Dado que en el caso de los complejos **8** y **10** ambas especies son observables por RMN, estos parámetros pudieron estimarse a través de las gráficas de Van't Hoff que se muestran en la figura 1.17.

En ambos casos se obtiene una línea recta de la que fácilmente se extraen los valores de $\Delta H = -2.12 \pm 0.02$ (**8**), -2.64 ± 0.01 (**10**) kcal mol⁻¹ y $\Delta S = -5.77 \pm 0.06$ (**8**), -10.74 ± 0.05 (**10**) u.e., que proporcionan valores de ΔG a 298 K de -0.40 (**8**) y $+0.56$ (**10**) kcal mol⁻¹. Aunque ambas reacciones son exotérmicas con similares valores de entalpía, la contribución entrópica, superior en el caso del ligando más voluminoso (PPh₃), es el origen de que la reacción pase de ser ligeramente exergónica a endergónica.

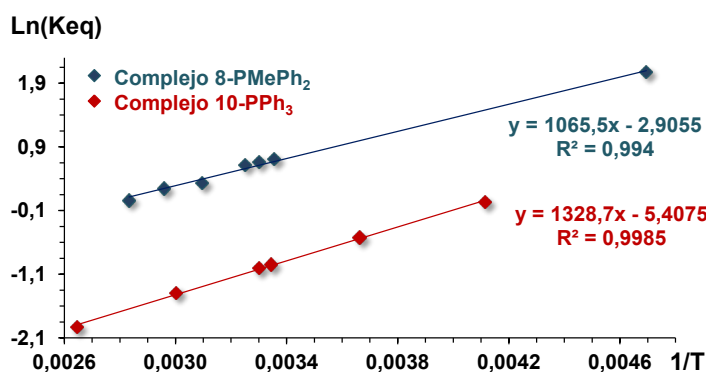
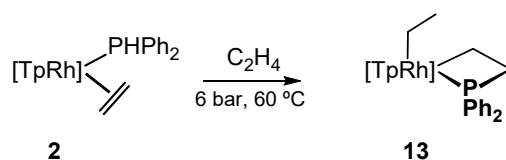


Figura 1.17. Gráficas de Van't Hoff para los equilibrios $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{L})(\text{PPh}_2)] \rightarrow [\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ (L = PMePh₂ en azul, PPh₃ en rojo).

De hecho, el cambio en el entorno de coordinación del rodio, de plano-cuadrado a octaédrico, asociado a la reacción de activación del enlace P–H da lugar a estructuras más congestionadas, para las que es fácil adivinar que serán desestabilizadas al aumentar el tamaño de los ligandos. De acuerdo con ello, los complejos con los ligandos de menor demanda estérica, PMe₃, PMe₂Ph and PPh₂, son esencialmente aquellos que dan lugar a complejos de tipo hidruro-fosfanuro de forma limpia y cuantitativa.

1.5. Reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ con etileno

En el caso de utilizar etileno como ligando se observó la lenta formación del novedoso rodafosfaciclobutano $[\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\kappa^{\text{C,P}}\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ (**13**) mostrado en el esquema 1.11, en una reacción que requiere seis días a 60 °C y una presión de 6 bares de etileno para su finalización.



Esquema 1.11. Reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) con etileno.

En esta reacción, el control de la temperatura y de la presión de etileno fueron cruciales para obtener muestras puras del complejo **13**, ya que si se trabaja a presiones más bajas de etileno o a temperaturas más altas, **13** se obtiene contaminado por cantidades variables del hidruro dinuclear $[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)_2\}]$ (**3**). A modo ilustrativo, si la reacción se lleva a cabo a 105 °C (en tolueno) y una presión de etileno de 2 bares, el tiempo de reacción se reduce a tres horas a la vez que el rendimiento en **13** baja al 45%.

De las disoluciones obtenidas, el complejo **13** se aisló como un sólido amarillo que fue caracterizado por los métodos analíticos y espectroscópicos habituales. Así, el espectro de RMN ^1H mostró los dos protones metilénicos distereotópicos del grupo etilo como multipletes a $\delta = 1.72$ y 1.41 ppm, ambos acoplados con el metilo que resuena a $\delta = 18.2$ ppm en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. Además, el valor de la constante de acoplamiento de este carbono metilénico ($J(\text{C,Rh}) = 24$ Hz), obtenido del espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$, claramente evidencia el enlace directo Rh–C (figura 1.18, azul).

Respecto de las señales correspondientes a la unidad rodafosfaciclobutano, tanto el carbono unido directamente a rodio como sus protones (figura 1.18, rojo) se encuentran desplazados a alto campo respecto del carbono (y sus protones) unido directamente a fósforo (figura 1.18, verde). En particular, la señal a $\delta = -9.5$ ppm con una constante de acoplamiento grande con el rodio ($J(\text{C,Rh}) = 20$ Hz) puede asignarse al carbono unido directamente a rodio (rojo) mientras que la de $\delta = 36.0$ ppm correspondería al carbono unido directamente a fósforo (verde).

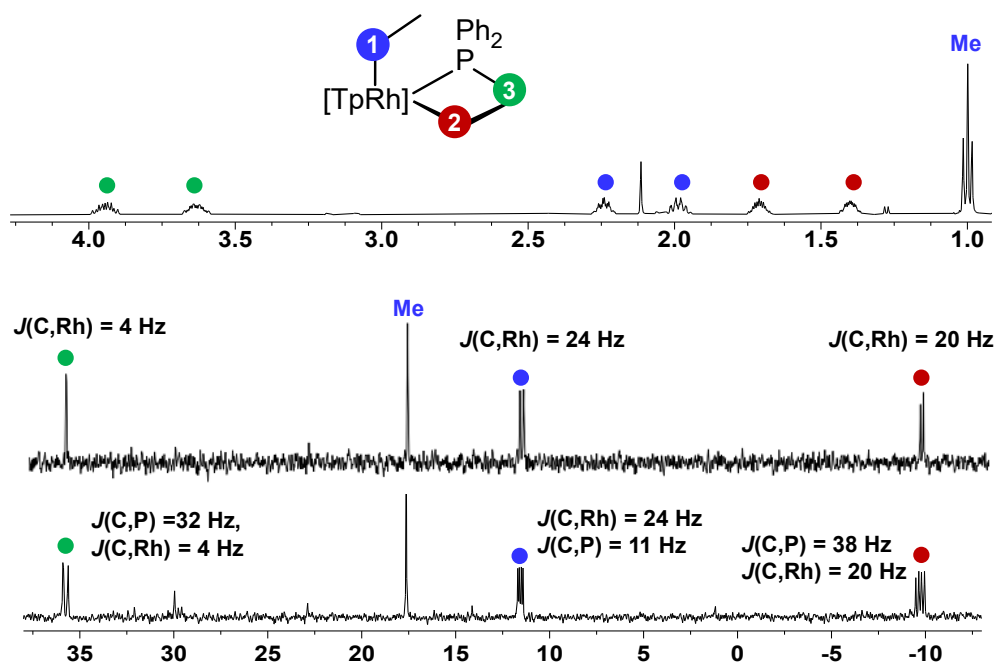


Figura 1.18. Regiones seleccionadas de los espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (abajo), $^{13}\text{C}\{^1\text{H},^{31}\text{P}\}$ (centro) y ^1H (arriba) de **13** en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Una característica interesante atribuible a la unidad rodafosfaciclobutano se encuentra en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, que muestra al átomo de fósforo como un doblete a $\delta = -36.0 \text{ ppm}$ ($J(\text{P,Rh}) = 122 \text{ Hz}$), desplazado a alto campo unas 70 ppm respecto del complejo **2** (48.1 ppm). Este desplazamiento puede considerarse como diagnóstico de un átomo de fósforo incluido en un metalacido de cuatro eslabones.^[43]

Desafortunadamente, y a pesar de los reiterados intentos para obtener monocristales para su estudio por difracción de rayos-X, todos los ensayos resultaron infructuosos. Por lo tanto, se recurrió a la modelización del complejo **13** mediante cálculos DFT (BP86, def2-TZVP, disp3).

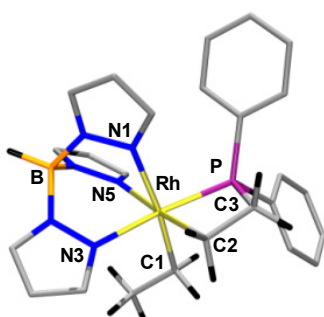


Figura 1.19. Estructura modelizada por DFT (BP86, def2-TZVP, disp3) de **13**.

En la estructura modelizada (figura 1.19), el átomo de rodio se encuentra en un entorno octaédrico. La elongación de las distancias Rh–N1 (2.240) y Rh–N5 (2.211 Å) respecto de Rh–N3 (2.118 Å), puede atribuirse a la elevada influencia *trans* de los grupos alquilo. A su vez, el metalacido de cuatro eslabones se encuentra desviado ligeramente de la planaridad, siendo el ángulo P–Rh–C el que se encuentra más tensionado (71.24°).

[43] P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 229–266.

La formación del metalaciclo de cuatro eslabones (rodafosfaciclobutano) en la reacción que estamos comentando es reseñable, ya que se trata de un tipo de estructura de la que se conocen muy pocos ejemplos; fundamentalmente preparados en la química de rutenio^[44] y paladio.^[45] En el caso de rodio, este tipo de metalaciclos es conocido, si bien se encuentra limitado a aquellos preparados por reacciones de ortometalación de trifenilfosfano.^[46] En consecuencia, el complejo **13** aquí descrito no es sólo el primer ejemplo de un rodafosfaciclobutano derivado de un alqueno en la química de rodio, sino que además, representa el también el primer ejemplo de una reacción de inserción de una olefina no-activada, como el etileno, en un enlace Rh–P. De hecho, las reacciones que conducen a la formación de enlaces C–P con olefinas no-activadas están prácticamente ausentes en la bibliografía.^{[1b],[4d],[47]} No obstante, notables ejemplos incluirían un fosfanuro de níquel que experimenta una reacción de inserción de etileno para dar lugar a un fosfirano a través de un intermedio de tipo niquelafosfaciclobutano,^[48] y [Ni(dtbpe)(H)(dmpPH)] (dtbpe = 1,2-bis(di-*tert*-butilfosfano)etano, dmpPH₂ = 2,6-dimesitilfenilfosfano) que inserta 1-hexeno en el enlace Ni–P,^[22] así como fosfanuros de rutenio que reaccionan con diversas olefinas, incluyendo etileno, para formar los correspondientes rutenafosfaciclobutanos.^[44]

Desde una perspectiva mecanicista, el camino más probable para la formación del rodafosfaciclobutano **13** es el que se muestra en el esquema 1.12, e implicaría reacciones de inserción de etileno en los enlaces Rh–H y Rh–P, ambas a través de un mecanismo de esfera interna. Tal como muestra el esquema, el primer paso consistiría en la reacción de adición-oxidante del enlace P–H para dar el hidruro-fosfanuro intermedio **A**. En el siguiente paso, la inserción de etileno puede tener lugar en el enlace Rh–H (camino verde) o en el Rh–P (camino rojo). La coordinación de etileno en los intermedios **B1/B2** daría lugar a **C1/C2**, adecuados para la segunda inserción de etileno en los enlaces Rh–P/Rh–H, respectivamente. Tanto el primer paso como las dos

[44] a) K. M. E. Burton, D. A. Pantazis, R. G. Belli, R. McDonald, L. Rosenberg, *Organometallics* **2016**, *35*, 3970–3980; b) R. G. Belli, K. M. E. Burton, S. A. Ruff, R. McDonald, L. Rosenberg, *Organometallics* **2015**, *34*, 5637–5646; c) E. J. Derrah, R. McDonald, L. Rosenberg, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4592–4594; d) E. J. Derrah, D. A. Pantazis, R. McDonald, L. Rosenberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3367–3370;

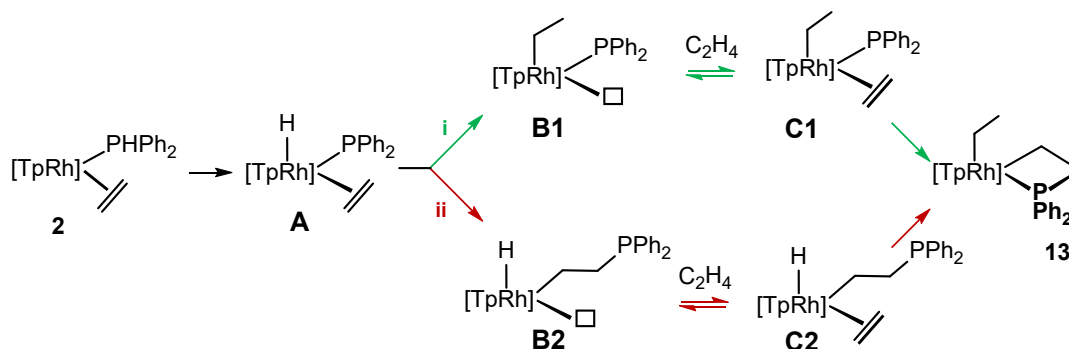
[45] H. Geissler, P. Gross, B. Guckes, “New pallada-phospha-cyclobutane compounds obtained by reacting special triorganyl-phosphane compounds with palladium salts, palladium complexes or alkali palladate salts in organic solvent”, Patent number: DE19647584-A1, 20 May 1998

[46] a) E. Igartúa-Nieves, A. J. Rivera-Brown, J. E. Cortés-Figueroa, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *21*, 43–46; b) C. Cao, T. Wang, B. O. Patrick, J. A. Love, *Organometallics* **2006**, *25*, 1321–1324; c) M. A. Bennett, S. K. Bhargava, M. Ke, A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3537–3545.

[47] L. Rosenberg, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2845–2855.

[48] R. Waterman, G. L. Hillhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13350–13351.

alternativas, en verde y rojo, que conducen a **13** han sido modelizadas mediante cálculos DFT (BP86, def2-TZVP, disp3).



Esquema 1.12. Plausibles mecanismos para la formación de **13**.

La figura 1.20 muestra el perfil de reacción para la activación del enlace P–H en el complejo **2**, que tiene lugar a través de una barrera de activación relativamente alta de unas 28.7 kcal mol⁻¹.

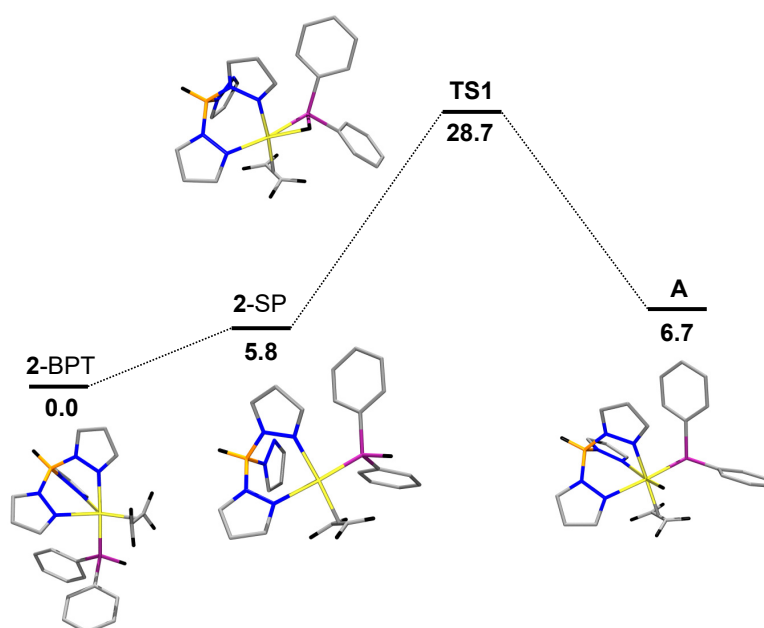


Figura 1.20. Perfil de reacción para la activación del enlace P–H que conduce al intermedio **A** calculado mediante DFT (BP86, def2-TZVP, disp3).

Dado que la reacción requiere seis días a 60 °C es posible estimar^[49] que le corresponde una barrera de unas 27.3 kcal mol⁻¹, lo cual está de acuerdo con el valor obtenido por DFT, ligeramente sobreestimado.

[49] Para la estimación de esta barrera se ha considerado una reacción de primer orden, lo cual conduce a una constante de velocidad de $k = 8.8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, que se corresponde con un valor de ΔG^\ddagger de 27.3 kcal mol⁻¹, de acuerdo con la ecuación de Eyring-Polanyi, suponiendo un coeficiente de transferencia de 1.

Los perfiles de reacción calculados por DFT (BP86, def2-TZVP, disp3) para los caminos verde y rojo del esquema 1.12 se muestran en las figuras 1.21 y 1.22, respectivamente. El camino verde a través de los intermedios **B1** y **C1** es claramente el camino preferido ya que presenta barreras de activación muy accesibles, una vez que se ha formado el intermedio **A**.

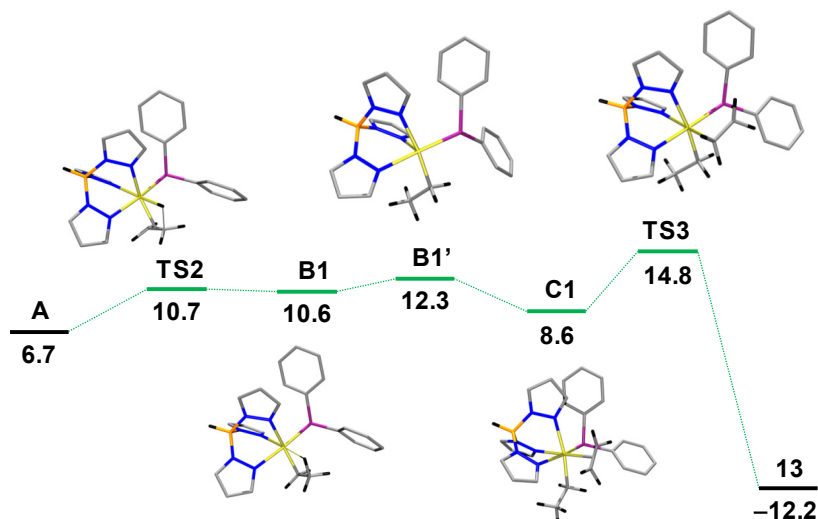


Figura 1.21. Perfil de reacción para la formación del rodafosfaciclobutano **13** a través del camino en verde en el esquema 1.12 calculado mediante DFT (BP86, def2-TZVP, disp3).

El camino alternativo (en rojo en el esquema 1.12), vía los intermedios **B2** y **C2**, presenta barreras de activación mucho más altas. En particular, la formación del intermedio **B2'**, que implica la disociación del fósforo coordinado en **B2**, muestra una barrera de activación de 31.3 kcal mol⁻¹, siendo incluso más endergónica que la calculada para TS1 (figura 1.20).

Por lo tanto, podemos indicar que el complejo **13** se forma a través del camino verde (por los intermedios **B1** y **C1**) lo cual implica una preferencia de inserción de etileno en enlace Rh–H respecto del Rh–P. Esta preferencia es la misma que la encontrada (por cálculos DFT) para reacciones de inserción de alquinos en complejos de paladio, níquel, platino y rutenio con enlaces M–H y M–P.^[50] Además, es interesante recalcar que el mecanismo que acabamos de describir (figuras 1.20 y 1.21) es diferente al descrito, por ejemplo, por Roserberg en la química de rutenio a través de una reacción de cicloadición 2+2 de un intermedio de tipo fosfanideno de rutenio (Ru=P),^[44] mientras que en nuestro caso tiene lugar a través de un hidruro-fosfanuro de rodio.

[50] V. P. Ananikov, A. V. Makarov, I. P. Beletskaya, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12623–12630; b) V. P. Ananikov, I. P. Beletskaya, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1423–1430.

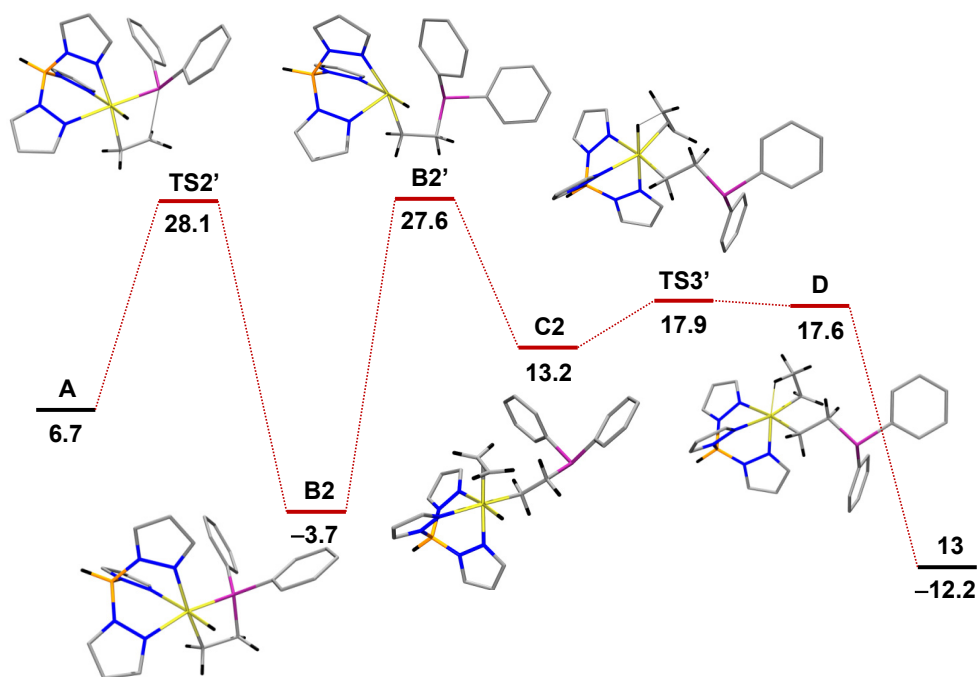


Figura 1.22. Perfil de reacción para la formación del rodafosfaciclobutano **13** a través del camino en rojo en el esquema 1.12 calculado mediante DFT (BP86, def2-TZVP, disp3).

Si observamos el intermedio **B2** en el perfil rojo (figura 1.22), podríamos suponer que tal vez sería accesible mediante la reacción de activación del enlace C–H (del metilo) en el complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PEtPh}_2)]$, el cual es fácilmente accesible por reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) con PEtPh_2 . Sin embargo, esta activación no tiene lugar (o no progresa hasta el rodafosfaciclobutano) ni siquiera calentando el complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PEtPh}_2)]$ (preparado *in situ*) a 80 °C durante varios días.

Por último, se llevaron a cabo diversas experiencias encaminadas a obtener etildifenilfosfano desde **13**, en aras de poder cerrar un posible ciclo catalítico para hidrofosfanación/hidrogenación de etileno usando PPh_2 como fuente del fragmento PPh_2 e hidrógeno. Sin embargo, aunque se obtuvieron PEtPh_2 y etano al calentar **13** en presencia de 20 mol-equiv. de PPh_2 y etileno, el rendimiento en **13** se reduce al 20%, siendo el compuesto mayoritario de la reacción $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$, el producto derivado del acoplamiento deshidrogenante de PPh_2 . En la misma línea, se obtuvo un resultado similar cuando esta reacción se llevó a cabo a 105 °C (tolueno) durante una semana.

1.6. Reacciones de activación P–H en OPhPh₂.

Considerando el interés creciente en la funcionalización de compuestos insaturados con óxidos de fosfanos (reacciones de hidrofosfanilación),^[3a,b] se estudió la posibilidad de activación del enlace P–H en OPhPh₂ con un par de complejos de rodio con el ligando Tp. La primera de ellas fue la del complejo [Rh(Tp)(C₂H₄)(PhPh₂)] (**2**) con OPhPh₂ que da lugar a [Rh(Tp)(H)(POPh₂)(PhPh₂)] (**14**), el cual fue completamente caracterizado por sus datos analíticos y espectroscópicos, incluyendo un estudio estructural por difracción de rayos-X (figura 1.23, tabla 1.4). Su estructura molecular muestra al átomo de rodio en el centro de un octaedro ligeramente distorsionado unido a los tres nitrógenos del ligando Tp, dos átomos de fósforo y un ligando hidruro.

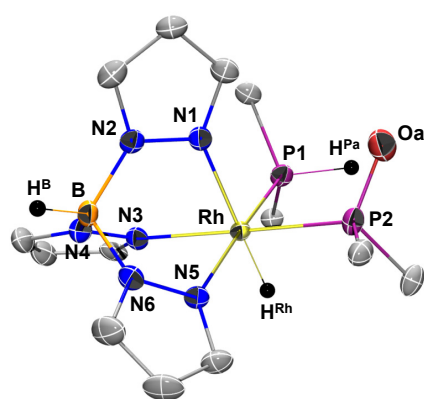


Figura 1.23. Estructura molecular de **14**.

Tabla 1.4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **14**.

Rh–P1	2.238(2)	P1–Rh–N5	174.5(2)
Rh–P2	2.268(2)	P2–Rh–N3	179.0(2)
Rh–N1	2.162(4)	N1–Rh1–H ^{Rh}	173(3)
Rh–N2	2.164(4)	P1–H ^{Pa} –O ^a	110.5
Rh–N3	2.122(4)		
Rh–H ^{Rh}	1.53 (2)	P1–H ^{Pa}	1.400
P2–O ^a	1.511(6)	P1–O ^a	3.212(6)

El protón restante (H^{Pa}) no pudo ser localizado en el mapa de Fourier debido al desorden del átomo de oxígeno sobre los dos átomos de fósforo (abundancia relativa 75.3(14)% y 24.7(14)%). Sin embargo, se encuentra enlazado al átomo de fósforo P1, como se deduce de su señal a $\delta = 7.19$ ppm ($J(\text{H,P}) = 410$, $^2J(\text{H,Rh}) = 10$ Hz) en el espectro de ¹H RMN.

Por otra parte, sus datos espectroscópicos están de acuerdo con la estructura mostrada en la figura 1.23. Así, su espectro de ³¹P{¹H} RMN muestra dos dobletes de dobletes a $\delta = 75.5$ y 33.0 ppm, siendo el que resuena a campo más alto el correspondiente al ligando difenilfosfano, de acuerdo con los experimentos de ¹H,³¹P-hmhc RMN mostrados en la figura 1.24 con tiempos de correlación de 50 y 1.25 ms (correspondientes a $J(\text{H,P}) = 10$ y 400 Hz, respectivamente). En los mismos se aprecia claramente cómo el protón P–H se encuentra fuertemente acoplado con el ligando PhPh₂ ($J(\text{H,P}) = 400$, figura 1.24, dcha) y en menor extensión con el ligando POPh₂

($J(\text{H,P}) = 10 \text{ Hz}$, figura 1.24, izda). Esta observación, junto con la estructura molecular comentada, que muestra que el átomo de rodio se encuentra unido a dos átomos de fósforo, confirma definitivamente que el ligando hidruro proviene del óxido del fosfano (OPHPh_2) y no del fosfano (PPh_2).

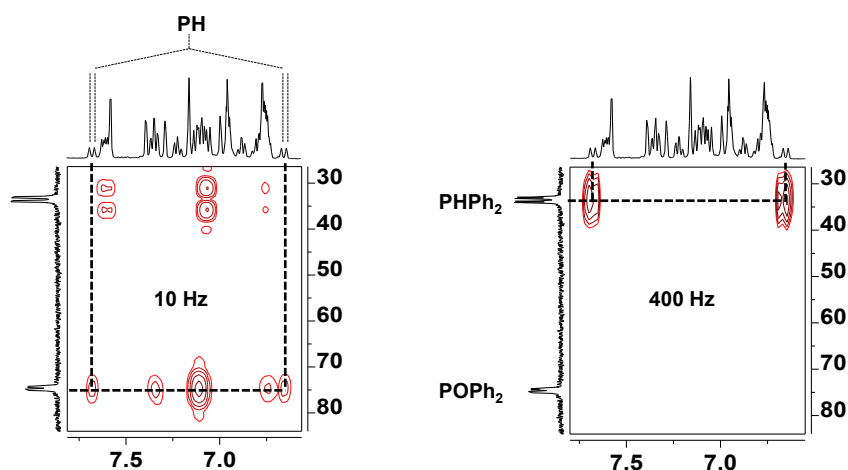
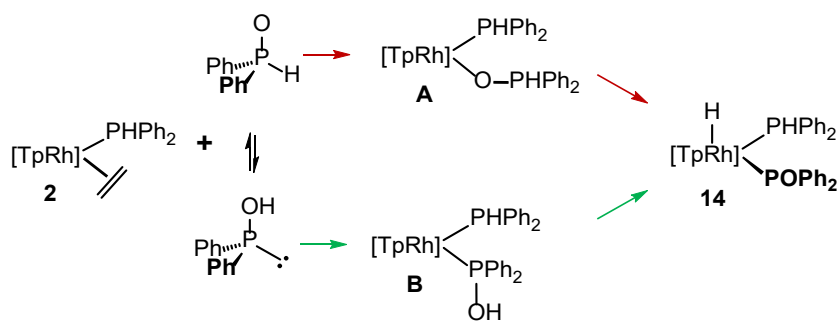


Figura 1.24. Espectros de $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -hmbc RMN con tiempos de correlación de 50 ms ($J(\text{H,P}) = 10 \text{ Hz}$) y 1.25 ms ($J(\text{H,P}) = 400 \text{ Hz}$) de **17** en $[\text{D}_6]$ -benceno.

La señal del ligando hidruro se observó a $\delta = -13.74 \text{ ppm}$ como un doblete de dobletes de dobletes, debido al acoplamiento con los dos átomos de fósforo en *cis* ($^2J(\text{H,P}) = 23.2 \text{ Hz}, 20.4 \text{ Hz}$) y al núcleo de ^{103}Rh ($J(\text{H,Rh}) = 16.0 \text{ Hz}$).

Una plausible secuencia de reacciones que conduciría a $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{POPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**14**) se muestra en el esquema 1.13. El camino en rojo se iniciaría con la coordinación de OPHPh_2 a través del átomo de oxígeno para dar lugar al intermedio **A** y estaría seguida de la reacción de activación del enlace P–H del óxido de difenilfosfano, de mayor acidez que el de difenilfosfano. De hecho, esta reacción puede racionalizarse como una simple protonación del átomo de rodio(I).

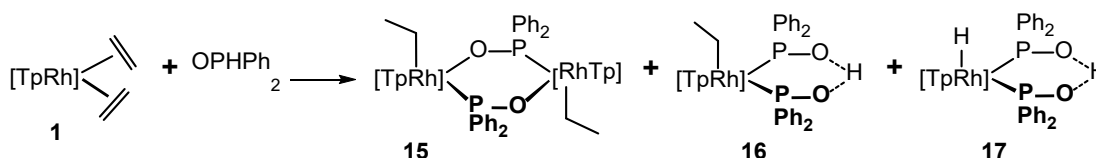


Esquema 1.13. Dos posibles caminos de reacción para la formación de **14**.

En cualquier caso, esta etapa requiere la descoordinación de uno de los brazos del ligando Tp para permitir la aproximación del enlace P–H al átomo de rodio, lo que es muy probable, ya que en los complejos de tipo bis(fosfano) comentados anteriormente, el ligando Tp se coordina en modo κ^2 .

La segunda alternativa (camino verde) implicaría la participación del tautómero hidroxidifenilfosfano para dar el intermedio **B**, seguida de la reacción de adición-oxidante del enlace O–H. Aunque la discriminación entre ambas opciones no es sencilla, si tenemos en cuenta que la diferencia de energía entre ambos tautómeros, OPHPh₂ y P(OH)Ph₂, calculada por Börner^[51] es de 2.6 kcal mol⁻¹ (fase gaseosa) podemos proponer la ruta marcada en verde, a través del tautómero hidroxidifenilfosfano, como la más probable, ya que el tipo de enlaces implicados son más fáciles de romper. De hecho, para reacciones relacionadas en complejos de rutenio con OPHPh₂ se ha propuesto la participación de hidroxidifenilfosfano basándose en estudios teóricos mediante cálculos DFT.^[15]

La segunda de las reacciones ensayadas fue la del complejo [Rh(Tp)(C₂H₄)₂] (**1**) con el óxido de difenilfosfano que da lugar a una mezcla de reacción que contiene los tres complejos mostrados en el esquema 1.14. Dada la diferente formulación de los tres productos, se ensayaron varias metodologías sintéticas encaminadas a la obtención de uno de ellos de forma mayoritaria.



Esquema 1.14. Productos de la reacción de **1** con OPPh₂.

Por ejemplo, en aras de obtener el complejo dinuclear [{Rh(Tp)(η^1 -Et)(μ -OPPh₂)}₂] (**15**), la reacción se llevó a cabo añadiendo gota a gota una disolución de OPPh₂ en tolueno sobre una disolución de **1** en relación molar 1:1, mientras que para obtener los complejos mononucleares [Rh(Tp)(η^1 -Et)(OPPh₂)(OPPh₂)] (**16**) y [Rh(Tp)(H)(OPPh₂)(OPPh₂)] (**17**), la reacción se llevó a cabo añadiendo lentamente una disolución del complejo **1** en tolueno sobre una disolución de OPPh₂ en el mismo disolvente y con una relación molar 1:2. En ambos casos se obtuvieron de nuevo los tres

[51] A. Christiansen, C. Li, M. Garland, D. Selent, R. Ludwig, A. Spannenberg, W. Baumann, R. Franke, A. Börner, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2733–2741.

complejos, si bien la mezcla de productos de la reacción se encuentra enriquecida en el complejo dinuclear en el primer caso y en los mononucleares en el segundo. De estas mezclas, solamente el complejo **15** pudo separarse como un compuesto analíticamente puro.

Los datos analíticos y espectroscópicos de $[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\mu\text{-OPPh}_2)\}_2]$ (**15**) confirman la formulación propuesta. Así, la naturaleza dinuclear del mismo queda patente por la señal compleja observada en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN que es interpretable como la parte AA' de un sistema de espín AA'XX' (A = P, X = Rh), ya que tanto los átomos de fósforo como los de rodio son magnéticamente inequivalentes (figura 1.25, izda). Además, el espectro de $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -hmbc RMN muestra claramente el acoplamiento de los protones metilénicos del grupo etilo al fósforo situado en una disposición relativa *cis* (figura 1.25, dcha).

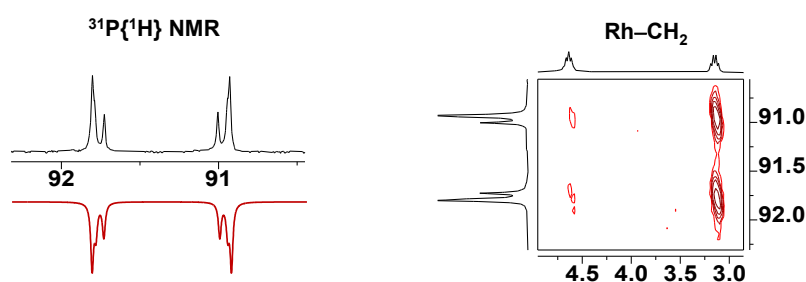


Figura 1.25. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (obtenido en negro y simulado en rojo) y región seleccionada del espectro $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -hmbc de **15** en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Al igual que sucedía en el caso del bis(hidruro) dinuclear $[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\mu\text{-PPh}_2)_2]$ (**3**), una asignación definitiva de la configuración *transoide* de los grupos etilo (esquema 1.11) no puede ser definitiva con los datos disponibles.

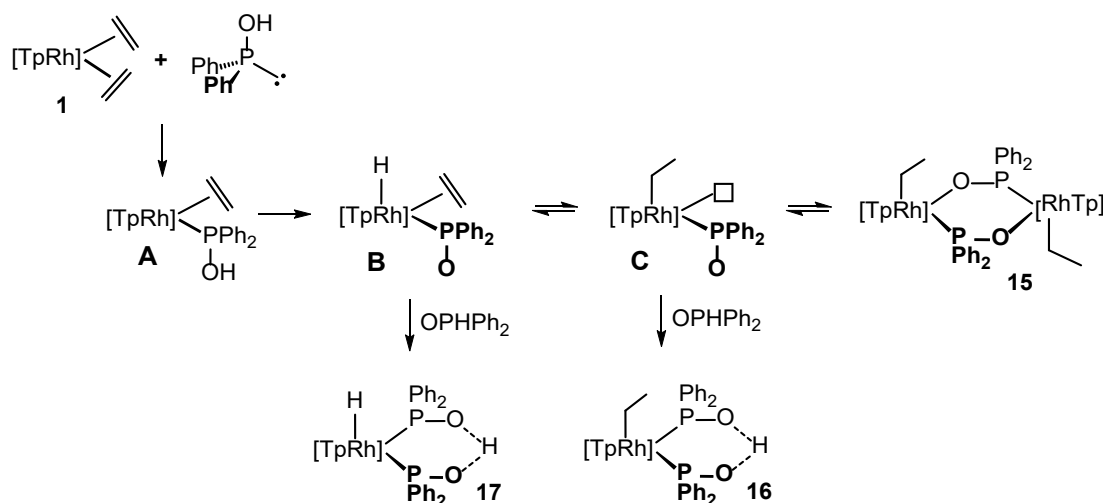
En lo que respecta a los complejos mononucleares $[\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\text{OPPh}_2)(\text{OPHPh}_2)]$ (**16**) y $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{OPPh}_2)(\text{OPHPh}_2)]$ (**17**), éstos se caracterizaron del sólido aislado que contiene ambos compuestos en una proporción 2:1. De hecho, todos los intentos de separación mediante procesos de cristalización fraccionada fueron infructuosos, e incluso el estudio de los monocristales obtenidos por difracción de rayos-X reveló que habían co-cristalizado.^[52]

En el espectro de ^1H RMN se detectó una resonancia a bajo campo, $\delta = 18.34$ ppm, como un singlete ancho y que se asigna al hidrógeno que se encuentra interactuando con

[52] J. A. López, comunicación privada.

los dos oxígenos. Por otra parte, los protones metilénicos del grupo etilo del complejo **17** se observaron a $\delta = 2.22$ ppm como un qtd por acoplamiento con el grupo metilo ($^3J(\text{H,H}) = 7.5$ Hz), dos átomos de fósforo equivalentes ($^3J(\text{H,P}) = 4.1$ Hz) y el ^{103}Rh ($^2J(\text{H,Rh}) = 1.9$ Hz). Además, el ligando hidruro del compuesto **18** se localizó a $\delta = -12.99$ ppm, como un td por acoplamiento con los dos átomos de fósforo equivalentes ($^2J(\text{H,P}) = 21.7$ Hz) y con el átomo metálico ($J(\text{H,Rh}) = 16.7$ Hz).

La obtención de los tres complejos con cualquiera de las metodologías ensayadas puede racionalizarse de acuerdo a la secuencia de reacciones que se indica en el esquema 1.15. La primera etapa consistiría en la coordinación del tautómero hidroxidifenil para dar lugar al intermedio **A**, y estaría seguida de la reacción de adición-oxidante del enlace O–H para dar **B**, como se ha comentado anteriormente para el complejo **14** (esquema 1.13). Desde **B**, la reacción de reemplazo de etileno por una nueva molécula de OPPh_2 daría lugar al hidruro complejo mononuclear $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{OPPh}_2)(\text{OPHPh}_2)]$ (**17**), mientras que una reacción competitiva de inserción de etileno en el enlace Rh–H daría lugar a **C**. Una vez formado **C**, una reacción de dimerización conduciría al complejo dinuclear $[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\mu\text{-OPPh}_2)\}_2]$ (**15**) mientras que la coordinación de OPHPh_2 daría lugar al etilo mononuclear $[\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\text{OPPh}_2)(\text{OPHPh}_2)]$ (**16**).



Esquema 1.15. Plausibles caminos de reacción para la formación de los complejos **15-17**.

Aunque las reacciones mostradas en el esquema 1.15 tienen un punto de especulación, algunos ensayos adicionales avalan la propuesta.

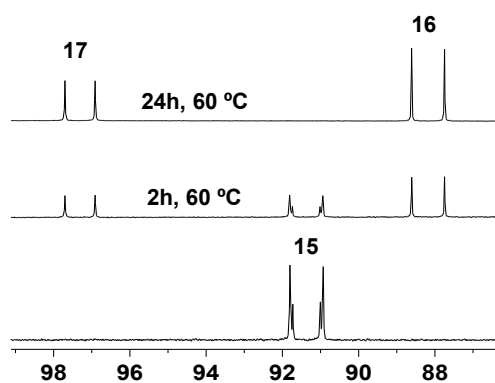


Figura 1.26. Espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del seguimiento de la reacción de **15** con 2 mol-equiv. de OPhPh_2 en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Por ejemplo, el equilibrio propuesto entre el complejo **15** y los intermedios **B** y **C** se ha verificado mediante la reacción de **15** con OPhPh_2 (relación molar 1:2), que sistemáticamente conduce a una mezcla de los complejos **16** y **17** en relación 2:1 (figura 1.26). Una vez finalizada la misma, los complejos **15** y **16** no se interconvierten, manteniendo la misma ratio incluso tras su calentamiento prolongado, lo que claramente

indica que provienen de caminos de reacción alternativos como muestra el esquema 1.15, a través de los intermedios **B** y **C**, respectivamente. Esta ratio podría representar las velocidades relativas de coordinación de OPhPh_2 a **B/C**, si se supone un rápido equilibrio $\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$, o alternatively reflejaría la ratio de los intermedios **B** y **C** en equilibrio, si la coordinación de OPhPh_2 fuese la etapa rápida. No obstante, si tenemos en cuenta los valores relativamente bajos de ΔG para las reacciones de inserción de etileno en enlaces Rh-H ,^[53] la primera posibilidad parece la más probable.

[53] A. M. Geer, J. A. López, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Organometallics* **2016**, 35, 799–808, y referencias incluidas.

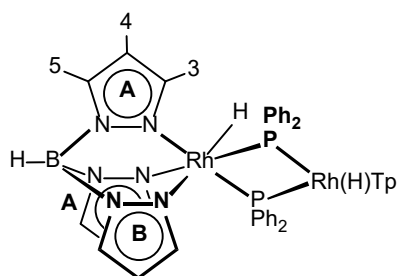
PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización de complejos.

[{Rh(Tp)(H)(μ -PPh₂)₂}] (3). La adición de [Rh(Tp)(C₂H₄)₂] (1, 9.0 mg, 0.024 mmol) a una disolución de [Rh(Tp)(H)(PPh₂)(PPh₂)] (7) (6, 16.6 mg, 0.024 mmol) en [D₆]-benceno (0.5 mL) produjo la lenta precipitación de un sólido blanco. La suspensión resultante se centrifugó, el sólido se decantó, se lavó con hexano (3 x 0.5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 7.5 mg (63%).

IR (ATR): ν (B-H)/cm⁻¹ 2485 (m), ν (Rh-H)/cm⁻¹ 2064 (m).

¹H RMN (400.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 9.91 (s ancho, 2H, PPh^{o1}), 7.68 (d,



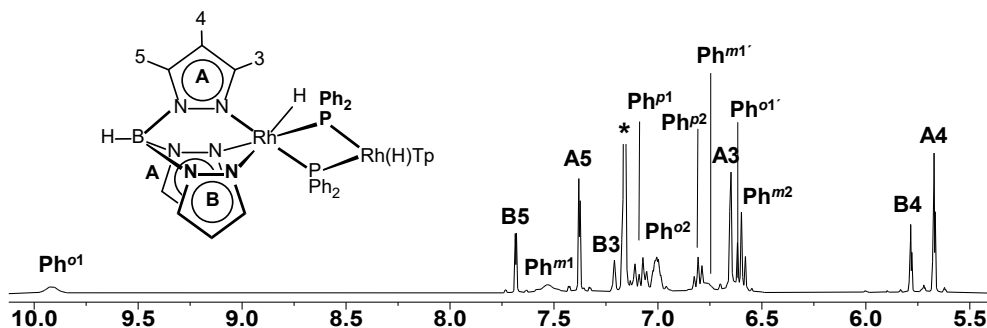
³J(H,H) = 2.3 Hz, 2H, Pz^{B5}), 7.52 (s ancho, 2H, PPh^{m1}), 7.38 (dd, ³J(H,H) = 2.4, ⁵J(H,H) = 0.7 Hz, 4H, Pz^{A5}), 7.17 (dd, ³J(H,H) = 2.4 Hz, H, Pz^{B3}), 7.07 (t, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2H, PPh^{p1}), 7.01 (m, 4H, PPh^{o2}), 6.81 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 2H, PPh^{p2}), 6.76 (s ancho, 2H, PPh^{m1'}), 6.65 (dd, ³J(H,H) = 2.0, ⁴J(H,H) = 0.7 Hz, 4H, Pz^{A3}), 6.64 (s ancho, 2H,

PPh^{o1'}), 6.60 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 4H, PPh^{m2}), 5.78 (t, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 2H, Pz^{B4}), 5.67 (t, ³J(H,H) = 2.2 Hz, 4H, Pz^{A4}), -12.54 (td, ²J(H,P) = 22.3, J(H,Rh) = 17.8 Hz, 1H, Rh-H).

³¹P{¹H} RMN (161.3 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = -48.9 (t, J(P,Rh) = 92 Hz).

¹¹B{¹H} RMN (128.4 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = -3.83 (s, BH).

Anal. calculado (%) para C₄₂H₄₂N₁₂B₂P₂Rh₂ (1004.24): C 50.23, H 4.22, N 16.74; encontrado: C 49.80, H 4.35, N 17.02.



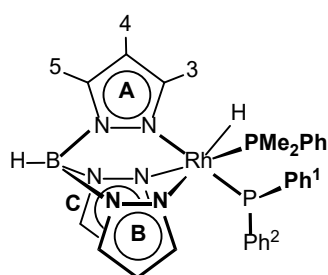
Región seleccionada del espectro ¹H RMN de [{Rh(Tp)(H)(μ -PPh₂)₂}] (3) en [D₆]-benceno.

[Rh(Tp)(H)(PMe₃)(PPh₂)] (4). Trifenilfosfano (178 μ L 1M en tolueno, 0.178 mmol) se añadió a una disolución amarilla de [Rh(Tp)(C₂H₄)(PPh₂)] (2) (94.5 mg, 0.178 mmol) produciendo un inmediato cambio de color a naranja. Después de agitar 10 min. la disolución se concentró hasta ca. 0.5 mL, se añadió una capa de hexano (6 mL) y se dejó cristalizar dos días. Los microcristales amarillos que precipitaron se separaron por decantación, se lavaron con hexano (1 x 2 mL) y se secaron a vacío. Rendimiento: 79.5 mg (89%).

[Rh(Tp)(H)(PMe₂Ph)(PPh₂)] (5). El complejo 5 se preparó de manera análoga al compuesto 4, empleando dimetilfenilfosfano (25 μ L, 0.178 mmol) y [Rh(Tp)(C₂H₄)(PPh₂)] (2) (94.5 mg, 0.178 mmol). Rendimiento: 83.4 mg (73%).

IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2460 (m), $\nu(\text{Rh-H})/\text{cm}^{-1}$ 2142 (m).

¹H RMN (500.13 MHz, [D₈]-tolueno, 25 °C): δ = 8.16 (t, ³J(H,H) = ³J(H,P) = 6.2 Hz, 2H,



PPh^{o1}), 7.57 (d, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{B5}), 7.46 (d, ³J(H,H) = 1.2 Hz, 1H, Pz^{B3}), 7.33 (d, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{A5}), 7.26 (t ancho, ³J(H,H) = ³J(H,P) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{C5}), 7.23 (m, 4H, PMe₂Ph^o + PPh^{m1}), 7.12 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, 1H, PPh^{p1}), 7.10 (s ancho, 1H, Pz^{C3}), 6.96 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 1H, PMe₂Ph^p), 6.92 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2H, PMe₂Ph^m), 6.83 (t, ³J(H,H) =

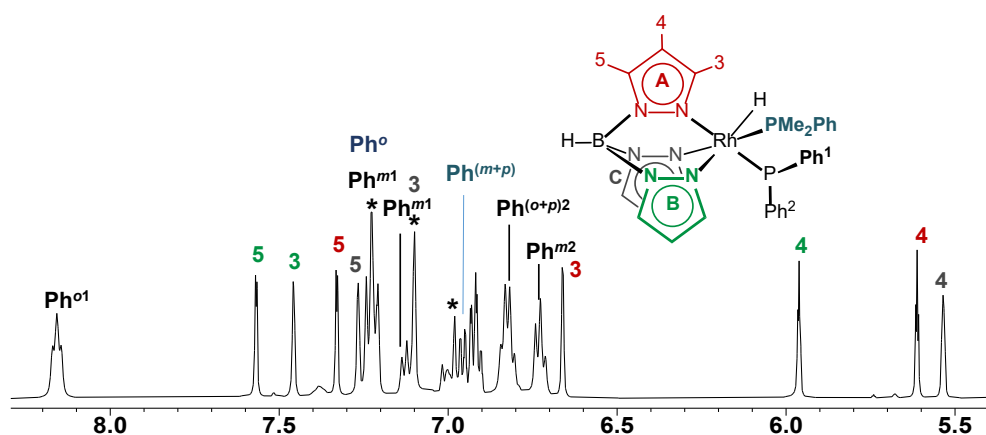
³J(H,P) = 7.2 Hz, 2H, PPh^{o2}), 6.81 (oculto, 1H, PPh^{p2}), 6.73 (t, ³J(H,H) = 7.3, 2H, PPh^{m2}), 6.66 (d, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{A3}), 5.96 (t, ³J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, Pz^{B4}), 5.61 (t, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{A4}), 5.53 (m, 1H, Pz^{C4}), 4.57 (d ancho, $J(\text{H,B}) = 135.1$ Hz, 1H, HB), 1.64 (d, $J(\text{H,P}) = 9.6$ Hz, 3H, PMe), 1.45 (d, $J(\text{H,P}) = 9.6$ Hz, 3H, PMe), -15.44 (ddd, ²J(H,P) = 27.1, 9.6 Hz, $J(\text{H,Rh}) = 16.0$ Hz, Rh-H).

³¹P{¹H} RMN (202.5 MHz, [D₈]-tolueno, 25 °C): δ = 35.4 (dd, $J(\text{P,Rh}) = 62$ Hz, ²J(P,P) = 16 Hz, 1P, PPh₂), 14.5 (dd, $J(\text{P,Rh}) = 138$ Hz, ²J(P,P) = 16 Hz, 1P, PMe₂Ph).

¹¹B{¹H} RMN (160.5 MHz, [D₈]-tolueno, 25 °C): δ = -3.44 (s, BH).

HR-MS: m/z calculado para C₂₉H₃₃BN₆P₂Rh [$M+H$]⁺ 641.1390; encontrado: 641.1397 (error (mD) = -0.7).

Anal. calculado (%) para C₂₉H₃₂N₆BP₂Rh (640.27): C 54.40, H 5.04, N 13.13; encontrado: C 54.12, H 4.87, N 12.99.

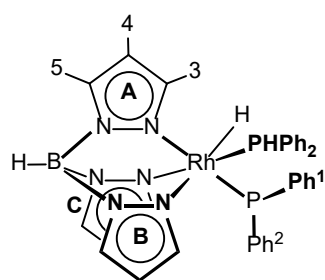


Región seleccionada del espectro de ^1H RMN de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PPh}_2)]$ (**5**) en $[\text{D}_8]$ -tolueno.

$[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (6**).** Difencilfosfano (26 μL , 0.148 mmol) se incorporó a una disolución amarilla de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**, 78.8 mg, 0.148 mmol) en tolueno (4 mL) produciendo un inmediato cambio de color a amarillo oscuro. Después de agitar 10 min, la disolución se concentró hasta un volumen de 0.5 mL, y la posterior adición de hexano produjo la cristalización de un sólido amarillo que se aisló, se lavó con hexano (3 x 1 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 82.0 mg (81%).

IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2462 (m), $\nu(\text{P-H})/\text{cm}^{-1}$ 2310 (m), $\nu(\text{Rh-H})/\text{cm}^{-1}$ 2117 (m).

^1H RMN (400.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, -70°C): δ = 8.19 (s, 1H, $\text{Pz}^{\text{C}3}$), 8.08 (s ancho, 2H,



$\text{PPh}^{\text{o}1}$), 7.75 (s ancho, 2H, $\text{PPh}^{\text{o}2}$), 7.61 (t ancho, $^3J(\text{H,H}) = ^3J(\text{H,P}) = 7.4$ Hz, 2H, $\text{HPPh}^{\text{o}1}$), 7.46 (s, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}5}$), 7.37 (s, 2H, $\text{Pz}^{\text{A}5+\text{C}5}$), 7.16 (s, 2H, $\text{PPh}^{\text{m}1}$), 6.97 (m, 7H, $\text{PPh}^{(\text{m}+\text{p})2} + \text{HPPh}^{(\text{m}+\text{p})1} + \text{PPh}^{\text{p}1}$), 6.89 (s, 1H, $\text{Pz}^{\text{A}3}$), 6.76 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 1H, $\text{HPPh}^{\text{p}2}$), 6.63 (t, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 2H, $\text{HPPh}^{\text{m}2}$), 6.53 (t, $^3J(\text{H,H}) = ^3J(\text{H,P}) = 6.9$ Hz, 2H, $\text{HPPh}^{\text{o}2}$), 6.46 (dd, $J(\text{H,P}) =$

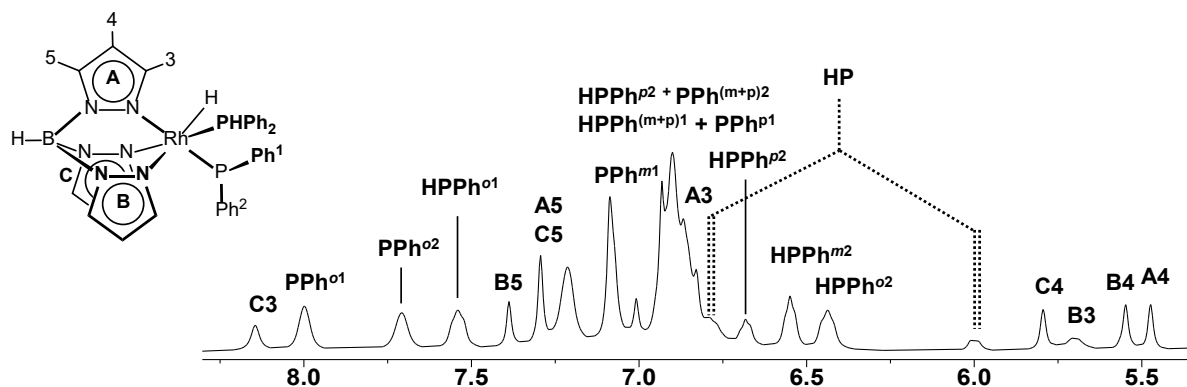
391.0 Hz, $^3J(\text{H,Rh}) = 10.0$ Hz, 1H, PPh_2), 5.85 (s ancho, 1H, $\text{Pz}^{\text{C}4}$), 5.83 (s ancho, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}3}$), 5.63 (s ancho, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}4}$), 5.55 (s ancho, 1H, $\text{Pz}^{\text{A}4}$), -14.79 (dt, $^2J(\text{H,P}) = 26.8$, $^2J(\text{H,P}) = J(\text{H,Rh}) = 13.0$ Hz, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.0 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, -70°C): δ = 37.9 (d ancho, $J(\text{P,Rh}) = 70$ Hz, 1P, PPh_2), 37.1 (d ancho, $J(\text{P,Rh}) = 143$ Hz, 1P, HPPh_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (128.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, -70°C): δ = -3.77 (s, BH).

HR-MS: m/z calculado para $C_{33}H_{33}BN_6P_2Rh$ $[M+H]^+$ 689.1390; encontrado: 689.1368 (error (mD) = 2.2).

Anal. calculado (%) para $C_{33}H_{32}N_6BP_2Rh$ (687.30): C 57.58, H 4.69, N 12.21; encontrado: C 56.95, H 5.05, N 12.64.



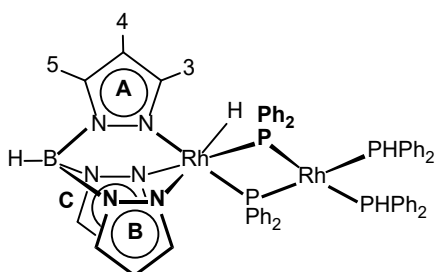
Región seleccionada del espectro de 1H RMN de $[Rh(Tp)(H)(PPh_2)(PPh_2)]$ (**6**) en $[D_8]$ -tolueno a -70 °C.

$[(Tp)(H)Rh^{III}(\mu-PPh_2)_2Rh^I(PPh_2)_2]$ (7**).** Difenilfosfano (20 μ L, 0.114 mol) se añadió a una disolución de $[Rh(Tp)(C_2H_4)(PPh_2)]$ (**2**, 60.5 mg, 0.114 mmol) en tolueno (5 mL). Tras mantener la reacción en agitación tres días a temperatura ambiente, la disolución se filtró por kieselguhr y el extracto se concentró ca. 0.5 mL. Posteriormente se añadió una capa de hexano (6 mL) y se dejó cristalizar dos días. Los cristales naranjas se separaron de la disolución, se lavaron con hexano (1 x 2 mL) y se secaron a vacío. Rendimiento: 49.1 mg (74%).

IR (ATR): $\nu(B-H)/cm^{-1}$ 2477 (m), $\nu(Rh-H)/cm^{-1}$ 2064(m).

1H RMN (300.13 MHz, $[D_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 8.38 (t, $^3J(H,H) = ^3J(H,P) = 7.2$, 4H, PPh^{o1}),

8.03 (t, $^3J(H,H) = 7.2$ Hz, 4H, PPh^{o2}), 7.37 (d, $^3J(H,H) = 2.1$ Hz, 1H, Pz^{B5}), 7.35 (m, 4H, $HPPh^{o1}$), 7.34 (dd, $^3J(H,H) = 2.3$ Hz, 2H, Pz^{A5}), 7.07 (d, $^3J(H,H) = 1.8$ Hz, 2H, Pz^{A3}), 7.03 (t, $^3J(H,H) = 7.6$ Hz, 4H, PPh^{m2}), 6.94 (m, 16H, $HPPh^{o2} + PPh^{m1} + PPh^{p2} + HPPh^{(m+p)1}$), 6.84 (m, $HPPh^{(m+p)2} + PPh^{p1}$), 6.14 (d, $^3J(H,H) = 1.9$ Hz, 1H, Pz^{B3}), 5.92 (t, $J(H,P) = 347.2$ Hz, 8H, $^2J(H,Rh) = 11.3$ Hz, 1H, HP), 5.70 (t, $^3J(H,H) = 2.1$ Hz, 2H, Pz^{A4}), 5.47 (t, $^3J(H,H) = 2.1$ Hz, 1H, Pz^{B4}), 4.55 (d ancho, $J(H,B) = 130.9$ Hz, 1H, HB), -11.45 (td, $^2J(H,P) = 22.4$, $J(H,Rh) = 18.3$ Hz, 1H, Rh-H).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): parte AA'MM' de un sistema de spin AA'MM'XY (A, A' = PPh₂; M, M' = PPh₂; X, Y = ^{103}Rh); $\delta(\text{P}^{\text{A}}) = \delta(\text{P}^{\text{A}'}) = 13.6$ ppm, $\delta(\text{P}^{\text{M}}) = -81.7$ ppm, $^2J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{A}'}) = 30$ Hz, $^2J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{M}}) = ^2J(\text{P}^{\text{A}'}, \text{P}^{\text{M}'}) = 20$ Hz, $^2J(\text{P}^{\text{A}}, \text{P}^{\text{M}'}) = ^2J(\text{P}^{\text{A}'}, \text{P}^{\text{M}}) = 265$ Hz, $^2J(\text{P}^{\text{M}}, \text{P}^{\text{M}'}) = 100$ Hz, $J(\text{P}^{\text{A}}, \text{Rh}^{\text{X}}) = J(\text{P}^{\text{A}'}, \text{Rh}^{\text{X}}) = 160$ Hz, $J(\text{P}^{\text{M}}, \text{Rh}^{\text{Y}}) = J(\text{P}^{\text{M}'}, \text{Rh}^{\text{Y}}) = 120$ Hz, $J(\text{P}^{\text{M}}, \text{Rh}^{\text{X}}) = J(\text{P}^{\text{M}'}, \text{Rh}^{\text{X}}) = 100$ Hz.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (96.3 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = -3.68$ (s, BH).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{57}\text{H}_{54}\text{BN}_6\text{P}_4\text{Rh}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 1163.1567; encontrado: 1163.1610 (error (mD) = -4.3).

Anal. calculado (%) para $\text{C}_{57}\text{H}_{53}\text{N}_6\text{BP}_4\text{Rh}_2$ (1162.59): C 58.89, H 4.60, N 7.23; encontrado: 56.93, H 4.80, N 7.99.

Reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (2) con PMePh_2 (8a y 8b). Metildifenilfosfano (20 μL , 0.107 mmol) se añadió a una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (2, 57.0 mg, 0.107 mmol) en tolueno (5 mL). Después de agitar durante 20 minutos, la disolución se concentró a vacío hasta un volumen de 0.5 mL. La adición de hexano produjo la precipitación de un sólido amarillo que se separó por decantación, se lavó con hexano y se secó a vacío. Rendimiento: 60.8 mg (80%).

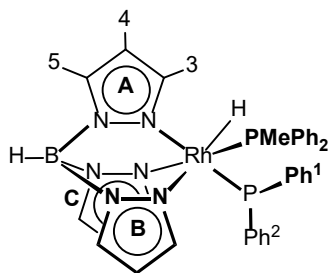
IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2457 (m), $\nu(\text{Rh-H})/\text{cm}^{-1}$ 2082 (m).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{BN}_6\text{P}_2\text{Rh}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 703.1547; encontrado: 703.1561 (error (mD) = -1.4).

Anal. calculado (%) para $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{BP}_2\text{Rh}$ (702.32): C 58.14, H 4.88, N 11.97; encontrado: C 57.41, H 4.89, N 12.22.

$[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMePh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (8a, 70%).

^1H RMN (500.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, 25 °C): $\delta = 8.05$ (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = ^3J(\text{H}, \text{P}) = 6.3$ Hz, 2H,



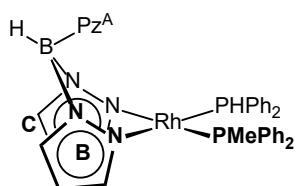
$\text{PPh}^{\text{O}1}$), 7.62 (t, $^3J(\text{H}, \text{H}) = ^3J(\text{H}, \text{P}) = 7.6$ Hz, 2H, $\text{PMePh}_2^{\text{O}1}$), 7.59 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 1.9$ Hz, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}5}$), 7.46 (s ancho, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}3}$), 7.38 (d, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 2.0$ Hz, 1H, $\text{Pz}^{\text{A}5}$), 7.26 (t ancho, $^3J(\text{H}, \text{H}) = ^3J(\text{H}, \text{P}) = 1.9$ Hz, 1H, $\text{Pz}^{\text{C}5}$), 7.18 (m, 2H, $\text{PMePh}_2^{\text{M}1}$), 7.10 (s ancho, 1H, $\text{Pz}^{\text{C}3}$), 7.03 (m, 6H, $\text{PPh}^{(\text{m}+\text{p})1} + \text{PMePh}_2^{\text{O}2} + \text{PMePh}_2^{\text{P}1}$), 6.90 (td, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 7.2$, $^4J(\text{H}, \text{H}) = 1.3$ Hz, 1H, $\text{PMePh}_2^{\text{P}2}$), 6.79 (m,

4H, $\text{PPh}^{o2} + \text{PMePh}_2^{m2}$), 6.67 (m, 3H, $\text{PPh}^{(m+p)2}$), 6.61 (d, $^3J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz, 1H, $\text{Pz}^{\text{A}3}$), 5.91 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}4}$), 5.57 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2.0$ Hz, 1H, $\text{Pz}^{\text{A}4}$), 5.52 (t ancho, $^3J(\text{H,H}) = 1.9$ Hz 1H, $\text{Pz}^{\text{C}4}$), 4.62 (d ancho, $J(\text{H,B}) = 128.5$ Hz, 1H, HB), 1.94 (d, $J(\text{H,P}) = 9.2$ Hz, $J(\text{H,Rh}) = 1.4$ Hz, 3H, PMe), -14.90 (ddd, $^2J(\text{H,P}) = 24.3, 7.7$ Hz, $J(\text{H,Rh}) = 15.0$ Hz, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, 25 °C): $\delta = 38.6$ (dd, $J(\text{P,Rh}) = 65$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 10$ Hz, 1P, PPh_2), 29.6 (dd, $J(\text{P,Rh}) = 141$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 10$ Hz, 1P, PMePh_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (128.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, 25 °C): $\delta = -3.71$ (s, BH).

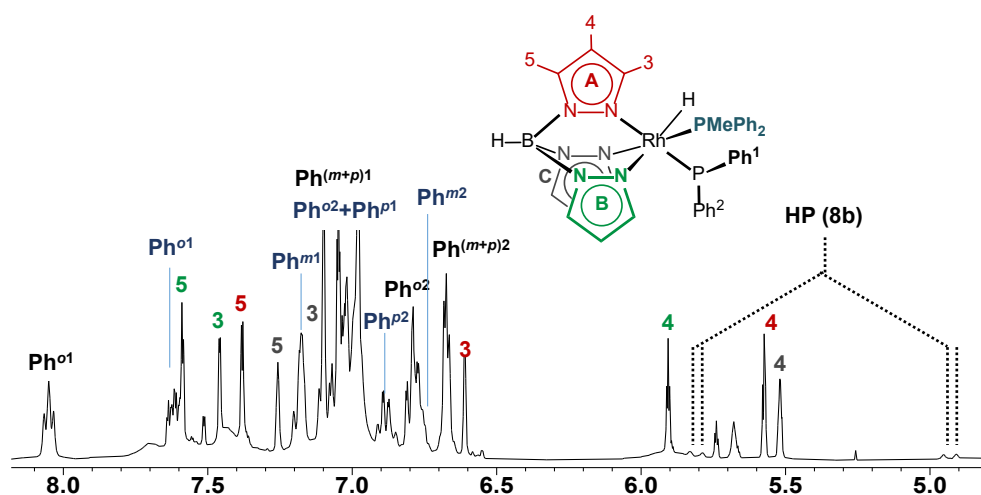
[Rh(Tp)(PMePh₂)(PPh₂)] (8b, 30%):



Señales seleccionadas del espectro ^1H RMN (400.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, 35 °C): $\delta = 5.38$ (dd, $J(\text{H,P}) = 352.0$, $^3J(\text{H,Rh}) = 18.1$ Hz, 1H, PPh_2), 1.58 (d, $J(\text{H,P}) = 8.4$ Hz, 3H, PMePh_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (161.3 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, 80 °C): $\delta = 38.8$ (dd, $J(\text{P,Rh}) = 167$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 60$ Hz, 1P, PMePh_2), 28.7 (dd, $J(\text{P,Rh}) = 176$ Hz, $^2J(\text{P,P}) = 60$ Hz, 1P, PPh_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (128.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, 25 °C): $\delta = -1.66$ (s, BH).



Región seleccionada del espectro de ^1H RMN de **8a** y **8b** en $[\text{D}_8]$ -tolueno.

[Rh(Tp)(PMePh₂)₂] (9). Se añadió PMePh_2 (96.5 μL , 0.519 mmol) a una disolución amarilla de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**, 96.5 mg, 0.259 mmol) en tolueno (5 mL), lo que produjo un cambio de color a amarillo más oscuro. Después de agitar durante 20 minutos, la disolución se concentró a vacío hasta un volumen de 0.5 mL. La adición de hexano

produjo la precipitación de un sólido amarillo que se separó por decantación, se lavó con hexano y se secó a vacío. Rendimiento: 126.4 mg (67%).

IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2459 (m)

^1H RMN (500.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 7.84 (s ancho, 3H, Pz), 7.65 (s ancho, 8H, PMePh_2^o), 6.99 (s ancho, 15H, Pz+ PMePh_2^{m+p}), 5.92 (s ancho, 3H, Pz), 1.29 (td, $J(\text{H,P})$ = 3.8 Hz, $J(\text{H,Rh})$ = 1.1 Hz, 1H).

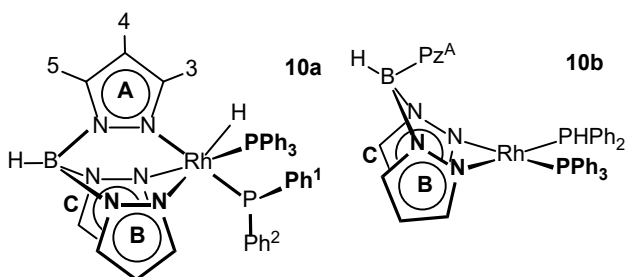
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 32.5 (d, $J(\text{P,Rh})$ = 175 Hz, PMePh_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (160.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = -1.56 (s, BH).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{BN}_6\text{P}_2\text{Rh}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 716.1624; encontrado: 716.1625 (error (mD) = 0.1).

Anal. calculado (%) para $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{BP}_6\text{Rh}$ (716.38): C 58.68, H 5.07, N 11.73; encontrado: C 58.61, H 4.95, N 11.17.

Reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (2**) con PPh_3 .** En un tubo de RMN se mezclaron el complejo **2** (15.9 mg, 0.03 mmol), PPh_3 (7.9 mg, 0.03 mmol) y $[\text{D}_8]$ -tolueno (0.5 mL). Posteriormente, la reacción se monitorizó por RMN.



Selección de señales de ^1H RMN de **10a** y **10b** (400.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, 25 °C): δ = -14.45 (ddd, $^2J(\text{H,P})$ = 22.5, $^2J(\text{H,P})$ = 6.6, $J(\text{H,Rh})$ = 13.4 Hz, 1H, Rh-H, **10a**), 5.38 (dd, $J(\text{H,P})$ = 355.5

Hz, $^3J(\text{H,Rh})$ = 16.1 Hz, 1H, PPh_2 , **10b**).

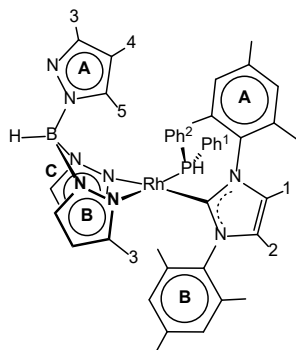
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.0 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, -60 °C) para $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**10a**) δ = 46.6 (dd, $J(\text{P,Rh})$ = 141, $^2J(\text{P,P})$ = 12 Hz, 1P, PPh_3), 41.1 (dd, $J(\text{P,Rh})$ = 68, $^2J(\text{P,P})$ = 12 Hz, 1P, PPh_2); para $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**10b-Tp-in**) δ = 54.0 (dd, $J(\text{P,Rh})$ = 169, $^2J(\text{P,P})$ = 58 Hz, 1P, PPh_3), 28.5 (dd, $J(\text{P,Rh})$ = 171, $^2J(\text{P,P})$ = 58 Hz, 1P, PPh_2); para $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{PPh}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**10b-Tp-out**) δ = 54.6 (dd, $J(\text{P,Rh})$ = 168, $^2J(\text{P,P})$ = 55 Hz, 1P, PPh_3), 32.0 (dd, $J(\text{P,Rh})$ = 171, $^2J(\text{P,P})$ = 55 Hz, 1P, PPh_2).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (128.4 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, 25 °C): δ = -3.90 (s, BH, **10a**), -2.05 (s, BH, **10b**).

[Rh(κ^2 -Tp)(IMes)(PPh₂)] (11). A una disolución amarilla del compuesto **2** (77.8 mg, 0.150 mmol) en tolueno (5 mL) se le añadió IMes (25.5 mg, 0.147 mmol). La disolución resultante se mantuvo en agitación 30 minutos y se concentró a vacío ca. 0.5 mL. La adición de hexano produjo la precipitación de un sólido naranja que se decantó, se lavó con hexano (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 84.1 mg (71%).

IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2433 (m).

¹H RMN (400.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 8.07 (s ancho, 1H, Pz^{A5}), 7.91 (s ancho, 1H, Pz^{A3}), 7.84 (d, ³J(H,H) = 2.4 Hz, 1H, Pz^{C5}), 7.69 (d, ³J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, Pz^{B5}), 7.43 (s ancho, 1H, Pz^{B3}), 7.38 (t ancho, ³J(H,H) = ³J(H,P) = 8.6 Hz, 2H, HPPh^{o1}), 7.30 (m, 2H, HPPh^{o2}), 7.00 (s ancho, 4H, HPPh^{m2+p1+p2}), 6.91 (t, ³J(H,H) = 7.2 Hz, HPPh^{m1}), 6.86 (s, 1H, Ar^A), 6.84 (s, 1H, Ar^B), 6.76 (d, ³J(H,H) = 1.9 Hz, 1H, Pz^{C3}), 6.50 (t ancho, ³J(H,H) = 1.8 Hz, Pz^{A4}), 6.43 (s, 1H, Ar^B), 6.39 (s, 1H, Ar^A), 6.23 (d, ³J(H,H) = 1.9 Hz, Im¹), 6.19 (d, ³J(H,H) = 1.9 Hz, Im²), 5.95 (d, *J*(H,P) = 332.5 Hz, ³*J*(H,Rh) = 3.3 Hz, 1H, PPh₂), 5.87 (s ancho, 1H, Pz^{B4}), 5.47 (t, ³J(H,H) = 2.2 Hz, 1H, Pz^{C4}), 3.05 (s, 3H, Me^{oA}), 2.23 (s, 3H, Me^{oB}), 2.18 (s, 3H, Me^{pB}), 2.04 (s, 3H, Me^{pA}), 2.00 (s, 3H, Me^{oA}), 1.59 (s, 3H, Me^{oB}).

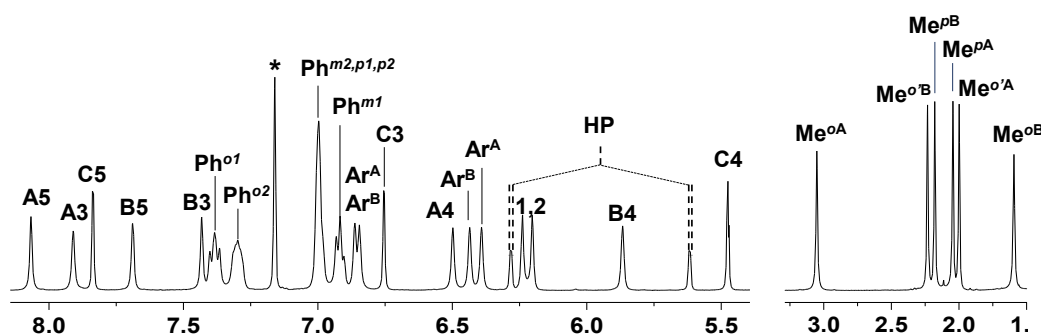


³¹P{¹H} RMN (162.0 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 21.1 (d, *J*(P,Rh) = 195 Hz, 1P, HPPh₂).

¹¹B{¹H} RMN (128.4 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = -2.55 (s, BH).

HR-MS: *m/z* calculado para C₄₂H₄₅BN₈PRh [*M*]⁺ 806.2654; encontrado: 806.2691 (error (mD) = -3.7).

Anal. calculado (%) para C₄₂H₄₅N₈BPRh (806.55): C 62.54, H 5.62, N 13.89; encontrado: C 62.91, H 5.52, N 13.28.

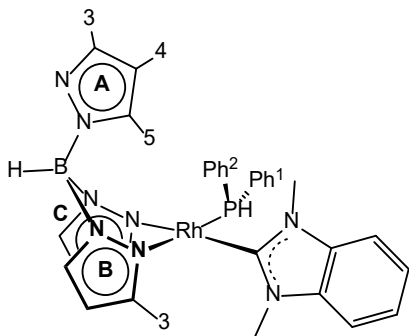


Espectro de ¹H RMN de [Rh(κ^2 -Tp)(IMes)(PPh₂)] (**11**) en [D₆]-benceno.

[Rh(κ^2 -Tp)(BzIme)(PPh₂)] (12). Se preparó siguiendo una metodología similar al complejo **11** empleando BzIme (12.8 mg, 0.088 mmol) y [Rh(Tp)(C₂H₄)(PPh₂)] (**2**, 46.4 mg, 0.088 mmol). Rendimiento: 34.1 mg (60%).

IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2468 (m).

¹H RMN (400.13 MHz, [D₈]-tolueno, 65 °C): δ = 7.64 (d, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 3H, Pz⁵), 7.36



(ddd, ³J(H,P) = 11.1, ³J(H,H) = 7.8, 1.7 Hz, 4H, HPPh^o), 7.26 (ancho, 3H, Pz³), 6.86 (m, 6H, HPPh^{m+p}), 6.81 (m, 2H) y 6.58 (m, 2H, A₂B₂ sistema de espín, BzIm), 6.16 (dd, J(H,P) = 322.7, ²J(H,Rh) = 1.1 Hz, 1H, HPPh₂), 6.02 (s ancho, 3H, Pz⁴), 3.59 (s, 6H, Me).

³¹P{¹H} RMN (162.0 MHz, [D₈]-tolueno, 65 °C): δ = 26.0

(d, J(P,Rh) = 192 Hz, 1P, HPPh₂).

¹¹B{¹H} RMN (128.4 MHz, [D₈]-tolueno, 25 °C): δ = -1.93 (s, BH).

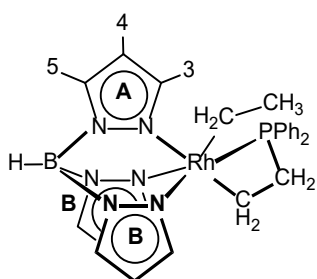
HR-MS: *m/z* calculado para C₃₀H₃₀BN₈PRh [M-H]⁺ 647.1479; encontrado: 647.1492 (error (mD) = -1.3).

Anal. calculado (%) para C₃₀H₃₁N₈BPRh (648.31): C 55.58, H 4.82, N 17.28; encontrado: C 52.83, H 4.54, N 16.47.

[Rh(Tp)(η^1 -Et)($\kappa^{C,P}$ -CH₂CH₂PPh₂)] (13). En un tubo de RMN se introdujo [RhTp(PPh₂)C₂H₄] (26.8 mg, 0.051 mmol) y [D₆]-benceno (0.6 mL). La atmósfera de argón se sustituyó por etileno (6.0 bar) y la reacción se calentó a 60 °C durante 8 días para dar una disolución amarilla. La disolución se evaporó a sequedad y el residuo se secó a vacío para aislar **13**, como un sólido amarillo pálido. Rendimiento: 22.0 mg (78%).

IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2460 (m).

¹H RMN (500.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 7.74 (d, ³J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, Pz^{A3}), 7.65



(d, ³J(H,H) = 2.2 Hz, 2H, Pz^{C3}), 7.651 (d, ³J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, Pz^{A5}), 7.56 (dd, ³J(H,H) = 2.3 Hz, ⁴J(H,H) = 0.7 Hz, 1H, Pz^{B5}), 7.51 (ddd, ³J(H,P) = 9.9 Hz, ³J(H,H) = 7.5 Hz, ⁴J(H,H) = 1.7 Hz, 2H, PPh^{o1}), 7.49 (d, ³J(H,H) = 1.7 Hz, 1H, Pz^{C5}), 7.19 (dd, ³J(H,P) = 10.6 Hz, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2H, PPh^{o2}), 7.04 (m, 3H, PPh^{(p+m)1}), 6.87 (d, ³J(H,H) = 1.5 Hz, 1H, Pz^{B3}), 6.84 (t, ³J(H,H) = 7.5 Hz, 1H,

PPh^{p2}), 6.71 (t, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 2H, PPh^{m2}), 6.09 (t, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{A4}), 5.94 (ancho, 1H, Pz^{C4}), 5.77 (t, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{B4}), 3.95 (dtd, ²J(H,H) = 15.0 Hz, ³J(H,H) = ²J(H,P) = 10.9 Hz, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 1H, H^{3A}), 3.64 (dtd, ²J(H,H) = 15.0 Hz, ³J(H,H) = ²J(H,P) = 10.6 Hz, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, H^{3B}), 2.23 (pd, ³J(H,H) = ²J(H,Rh) = 7.8 z, ²J(H,H) = 3.8 Hz, 1H, H^{1B}), 2.00 (pd, ³J(H,H) = ²J(H,Rh) = 7.7, ²J(H,H) = 3.8 Hz, 1H, H^{1A}), 1.72 (dddd, ³J(H,P) = 14.0 Hz, ³J(H,H) = 10.4 Hz, ²J(H,Rh) = 6.9 Hz, ³J(H,H) = 3.9 Hz, 1H, H^{2B}), 1.41 (dddd, ³J(H,P) = 13.3 Hz, ³J(H,H) = 10.8 Hz, ²J(H,Rh) = 7.8 Hz, ³J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, H^{2A}), 1.00 (t, ³J(H,H) = 7.8 Hz, 3H, Me).

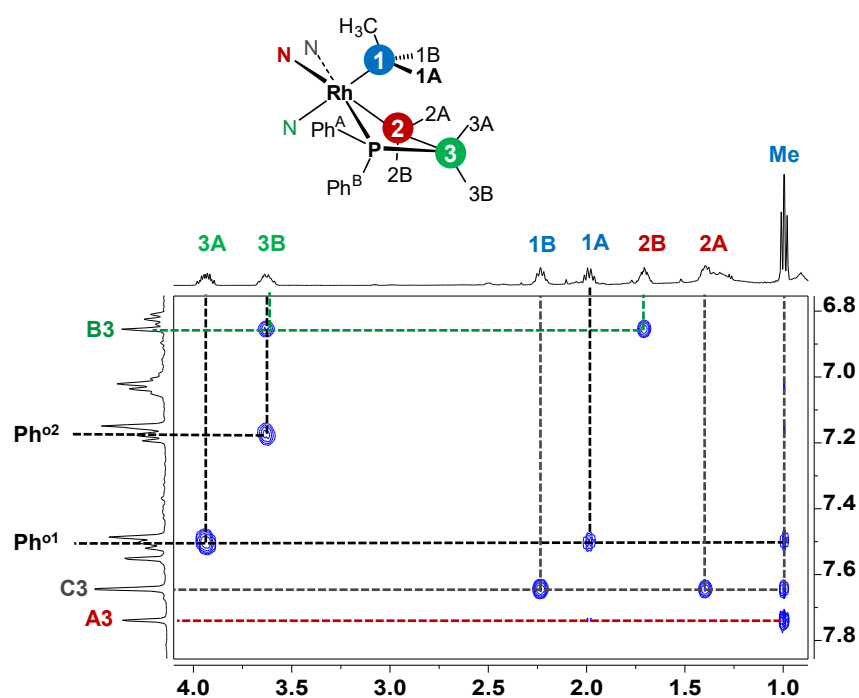
³¹P{¹H} RMN (202.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = -36.1 (d, J(P,Rh) = 122 Hz, 1P, PPh₂).

Selección de señales del espectro de ¹³C{¹H}-apt RMN (125.8 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 36.0 (dd, J(C,P) = 32 Hz, J(C,Rh) = 4 Hz, C³) 18.2 (Me), 11.8 (dd, J(C,Rh) = 24 Hz, J(C,P) = 11 Hz, C¹), -9.5 (d, J(C,P) = 38 Hz J(C,Rh) = 20 Hz, C²).

¹¹B{¹H} RMN (160.5 MHz, [D₆]-benceno, 25°C): δ = -3.52 (s, BH).

MS(ESI⁺) m/z (%): 558.3 (100), [M]⁺.

Anal. calculado (%) para C₂₅H₂₉N₆BPRh (558.23): C 53.79, H 5.24, N 15.05; encontrado: C 52.47, H 5.09, N 15.00.

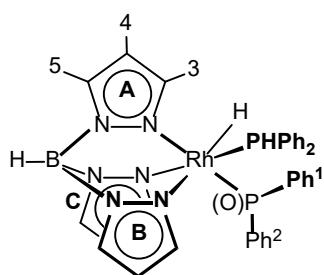


Espectro de ¹H, ¹H-noesy RMN de [Rh(Tp)(Et)(κ^{C,P}-CH₂CH₂PPh₂)] (**13**) en [D₆]-benceno.

[Rh(Tp)(H)(POPh₂)(PPhPh₂)] (14). A una disolución amarilla de [Rh(Tp)(C₂H₄)(PPhPh₂)] (**2**, 112.0 mg, 0.211 mmol) en tolueno (7 mL) se le añadió óxido de difenilfosfano (42.7 mg 0.211mmol), produciendo un cambio de color de amarillo a incoloro tras 10 minutos de reacción. Posteriormente, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco resultante se lavó con hexano (6 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 135.2 mg (91%).

IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2464(m), $\nu(\text{Rh-H})/\text{cm}^{-1}$ 2114(m).

¹H RMN (500.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 8.52 (dd, ³J(H,P) = 10.7 Hz, ³J(H,H) = 7.1 Hz, 2H, POPh^{o1}), 8.36 (d, ³J(H,H) = 1.9 Hz, 1H, Pz^{B3}), 7.61 (m, 2H, PPh^{o1}), 7.58 (d, ³J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, Pz^{B5}), 7.39 (d, ³J(H,H) = 2.6 Hz, 1H, Pz^{C5}), 7.35 (td, ³J(H,H) = 7.6 Hz, ⁴J(H,P) = 2.1 Hz, 2H, POPh^{m1}), 7.29 (d, ³J(H,H) = 2.2 Hz, 1H, Pz^{A5}), 7.22 (ddt, ³J(H,H) = 8.8, ⁴J(H,H) = 6.8 Hz, ⁵J(H,P) = 1.5 Hz, 1H, POPh^{p1}), 7.17 (dd, $J(\text{H,P}) = 410.2$ Hz, ³J(H,P) = 10.5 Hz, 1H, PPhPh₂), 7.09 (m, 4H, POPh^{o2} + PPh^{o2}), 6.99 (d, ³J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, Pz^{A3}), 6.95 (m, 3H, PPh^{(m+p)1}), 6.88 (td, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.9 Hz, 1H, PPh^{p2}), 6.78 (m, 6H, POPh^{(m+p)2} + PPh^{m2}), 6.77 (d, ³J(H,H) = 1.9 Hz, 1H, Pz^{C3}), 5.87 (t, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{B4}), 5.62 (td, ³J(H,H) = 2.2 Hz, ⁵J(H,P) = 1.0 Hz, 1H, Pz^{C4}), 5.52 (td, ³J(H,H) = 1.8 Hz, ⁵J(H,P) = 0.9 Hz, 1H, Pz^{A4}), -13.73 (ddd, ²J(H,P) = 23.2 Hz, 20.3 Hz, $J(\text{H,Rh}) = 16.2$ Hz, 1H, Rh-H).

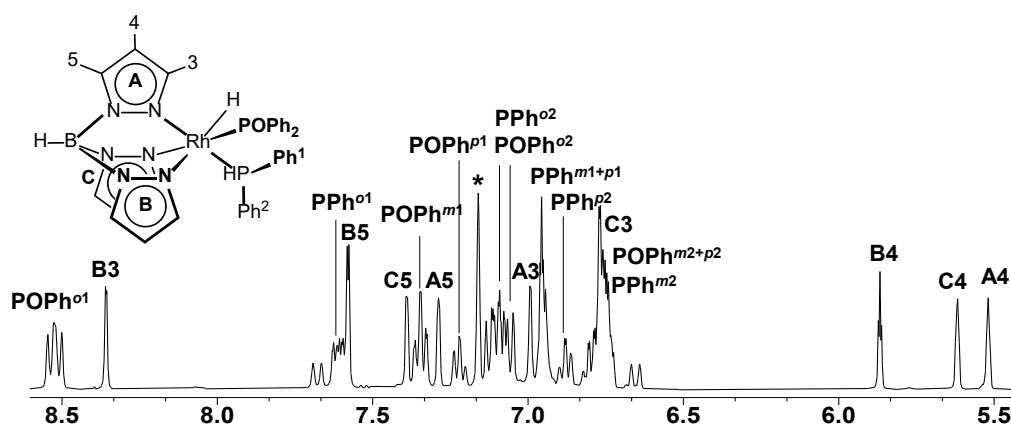


³¹P{¹H} RMN (202.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 75.7 (dd, $J(\text{P,Rh}) = 105$ Hz, ²J(P,P) = 40 Hz, 1P, OPhPh₂), 33.5 (dd, $J(\text{P,Rh}) = 140$ Hz, ²J(P,P) = 40 Hz, 1P, PPh₂).

¹¹B{¹H} RMN (160.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = -3.68 (s, BH).

HR-MS: m/z calculado para C₃₃H₃₃N₆BOP₂Rh [M+H]⁺ 705.1339; encontrado: 705.1332 (error (mD) = 0.8).

Anal. calculado (%) para C₃₃H₃₂N₆BOP₂Rh (704.31): C 56.28, H 4.58, N 11.93; encontrado: 56.54, H 4.74, N 11.80.

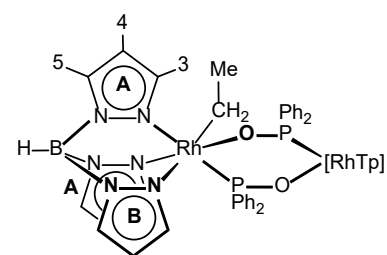


Región seleccionada del espectro de ^1H RMN de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{POPh}_2)(\text{PPhPh}_2)]$ (**14**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

$[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\mu\text{-OPPh}_2)\}_2]$ (15**).** A una disolución amarilla de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**, 112.9 mg, 0.303 mmol) en tolueno (5 mL) se le añadió óxido de difenilfosfano (61.3 mg, 0.303 mmol) disuelta en tolueno (7 mL) gota a gota durante 45 minutos, produciendo un cambio de color de amarillo a amarillo pálido. Posteriormente, la disolución se llevó a sequedad y el sólido blanco resultante se lavó con acetona (3 x 1 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 75.3 mg (46%).

IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2485 (m).

^1H RMN (400.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 8.02 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 2.1 Hz, 1H, Pz^{A3}), 8.00



(m, 2H, POPh^{o1}), 7.57 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.3 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.6 Hz, 1H, Pz^{B5}), 7.46 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 2.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 0.8 Hz, 1H, Pz^{C5}), 7.38 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 2.3 Hz, 1H, Pz^{A5}), 7.20 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.1 Hz, 2H, POPh^{m1}), 7.16 (oculto, 1H, Pz^{B3}), 7.14 (m, 3H, POPh^{o2} + POPh^{p1}), 6.99 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 2.2 Hz, 1H, Pz^{C3}), 6.79 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.8, 6.0 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.4 Hz, 1H,

POPh^{p2}), 6.61 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.3 Hz, 2H, POPh^{m2}), 5.75 (td, $^3J(\text{H,H})$ = 2.1 Hz, $^5J(\text{H,P})$ = 1.1 Hz, 1H, Pz^{A4}), 5.71 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 2.3 Hz, 1H, Pz^{C4}), 5.67 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 2.1 Hz, 1H, Pz^{B4}), 4.64 (p, $^3J(\text{H,H})$ = $^2J(\text{H,H})$ = 8.7 Hz, 1H, CH₂), 3.17 (h, $^3J(\text{H,H})$ = $^2J(\text{H,H})$ = $^3J(\text{H,P})$ = 8.7 Hz, 1H, CH₂), 1.15 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 3H, Me).

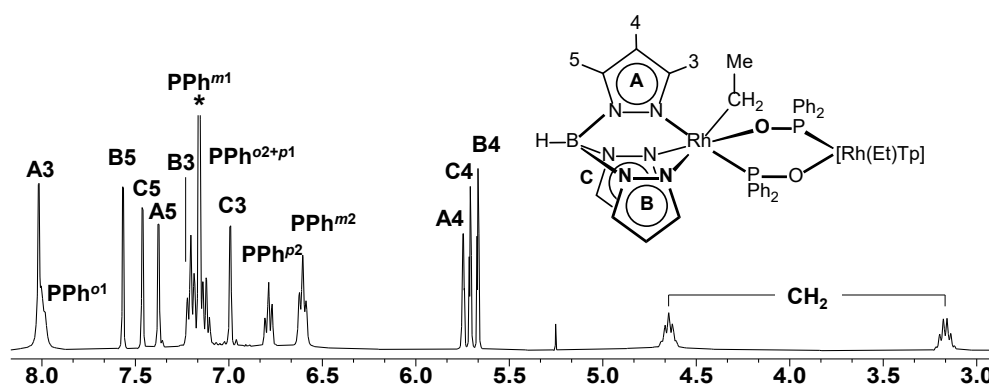
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.0 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): parte AA' de un sistema de espín AA'XX' (A, A' = ^{31}P ; X, X' = ^{103}Rh , OPPh₂); $\delta(\text{P}^{\text{A}})$ = 91.4 ppm, $J(\text{P}^{\text{A}},\text{Rh}^{\text{X}})$ = $J(\text{P}^{\text{A}'},\text{Rh}^{\text{X}'})$ = 135 Hz, $^3J(\text{P}^{\text{A}},\text{P}^{\text{A}'})$ = 7 Hz, $^2J(\text{P}^{\text{A}},\text{Rh}^{\text{X}'})$ = $^2J(\text{P}^{\text{A}'},\text{Rh}^{\text{X}})$ = 5 Hz, $J(\text{Rh}^{\text{X}},\text{Rh}^{\text{X}'})$ = 0.6 Hz.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN (125.8 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C), selección de resonancias del espectro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc: $\delta = 20.1$ (CH_2), 18.1 (Me).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (128.8 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = -3.1$ (s, BH).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{BN}_6\text{PORh}$ [$M/2+H$] $^+$ 547.1052; encontrado: 547.1012 (error (mD) = 4.0).

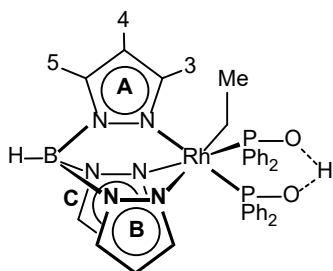
Anal. calculado (%) para $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{B}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Rh}_2$ (1092.35): C 50.58, H 4.61, N 15.39; encontrado: C 49.94, H 4.72, N 15.16.



Región seleccionada del espectro de ^1H RMN de $[\{\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\mu\text{-OPPh}_2)\}_2]$ (**15**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

$[\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\text{OPPh}_2)(\text{OPHPh}_2)]$ (16**) y $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{OPPh}_2)(\text{OPHPh}_2)]$ (**17**).** Óxido de difenilfosfano (17.0 mg, 0.084 mmol) se añadió a una suspensión amarilla pálida de $[\{\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})\text{Rh}(\mu\text{-OPPh}_2)\}_2]$ (**15**, 46.0 mg, 0.0421 mmol) en tolueno (6 mL). La suspensión resultante se mantuvo en agitación a 60 °C durante 14 horas obteniendo así una disolución incolora. Posteriormente, se eliminaron los componentes volátiles a presión reducida y el residuo se machacó con hexano (5 mL) y se lavó con hexano (2 x 1 mL) para obtener un sólido blanco que contenía los complejos **16** y **17**. Rendimiento: 60.9 mg (98%).

$[\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\text{POPh}_2)(\text{POHPh}_2)]$ (16**, 67%):**



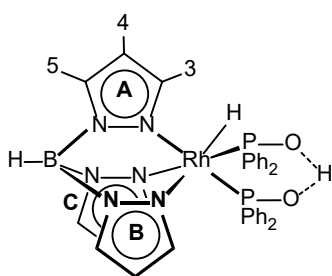
^1H RMN (500.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 18.34$ (s ancho, 1H, POH), 7.92 (dddd, $^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H,P}) = 5.7$, $^4J(\text{H,H}) = 3.7$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.6$ Hz, 4H, $\text{POPh}^{\text{o}1}$), 7.55 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 4H, $\text{Pz}^{\text{A}3,\text{A}5}$), 7.36 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.3$ Hz, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}5}$), 7.12 (m, 4H, $\text{POPh}^{\text{m}1}$), 7.09 (m, 2H, $\text{POPh}^{\text{o}1}$), 6.91

(dddd, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,P}) = 5.2$, $^4J(\text{H,H}) = 3.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.4 \text{ Hz}$, 4H, POPh^{o2}), 6.82 (m, 4H, POPh^{m2}), 6.75 (m, 2H, POPh^{p2}), 6.74 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}3}$), 5.84 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2.2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{Pz}^{\text{A}4}$), 5.21 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}4}$), 2.22 (qtd, $^3J(\text{H,H}) = 7.5$, $^3J(\text{H,P}) = 4.1 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H,Rh}) = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, CH_2), 0.52 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.5 \text{ Hz}$, 3H, Me).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 88.2$ (d, $J(\text{P,Rh}) = 140 \text{ Hz}$, 2P).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (160.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = -4.24$ (s, BH).

$[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{POPh}_2)(\text{POHPh}_2)]$ (17, 33%).

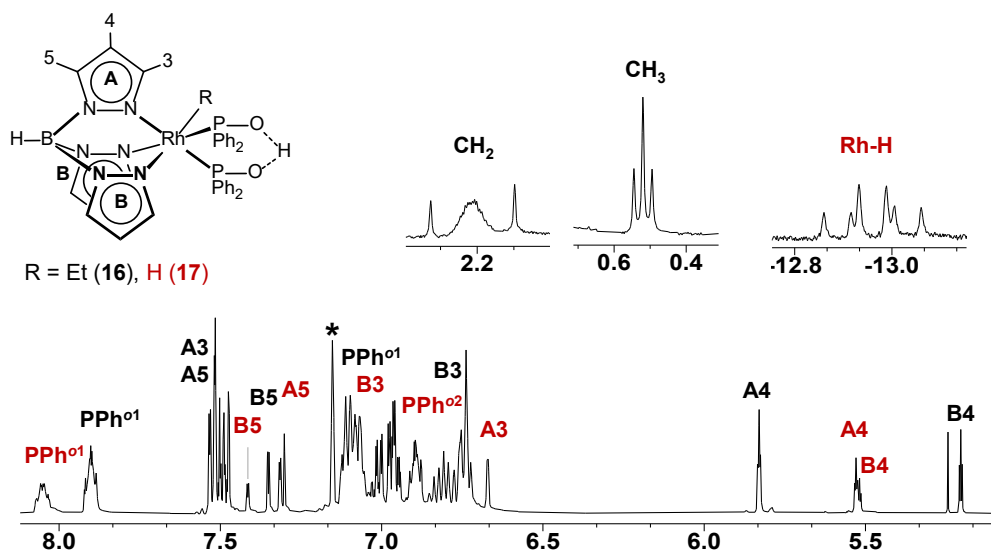


^1H RMN (500.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 8.07$ (td, 2H, $^3J(\text{H,H}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,P}) = 4.9$, $^3J(\text{H,H}) = 2.1 \text{ Hz}$, 2H, PPh^{o1}), 7.42 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}5}$), 7.32 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.4 \text{ Hz}$, 2H, $\text{Pz}^{\text{A}5}$), 7.09 (m, 7H, $\text{Ph}^{(m2+p2)}$, $\text{Pz}^{\text{B}3}$), 6.78 (m, 6H, $\text{Ph}^{(m2+p2)}$), 6.67 (d, $^3J(\text{H,H}) = 2.1 \text{ Hz}$, 2H, $\text{Pz}^{\text{A}3}$), 5.53 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2.2 \text{ Hz}$, 2H, $\text{Pz}^{\text{A}4}$), 5.51 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2.2 \text{ Hz}$, 1H, $\text{Pz}^{\text{B}4}$), -12.96

(td, $^2J(\text{H,P}) = 21.7 \text{ Hz}$, $J(\text{H,Rh}) = 16.7 \text{ Hz}$, 1H, Rh-H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 97.3$ (d, $J(\text{P,Rh}) = 128 \text{ Hz}$, 2P).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ RMN (160.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = -4.24$ (s, BH).



Espectro de ^1H RMN de la mezcla de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\text{POPh}_2)(\text{POHPh}_2)]$ (16, 67 %) y $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{POPh}_2)(\text{POHPh}_2)]$ (17, 33 %) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Complejos de rodio
en la formación de enlaces P–C

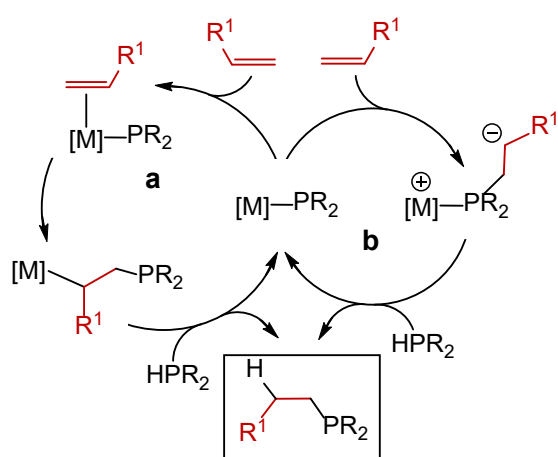
INTRODUCCIÓN

La formación de enlaces carbono–fósforo es una de las etapas clave en la preparación de organofosfanos, los cuales juegan un papel prominente como ligandos para complejos metálicos, en organocatálisis, como bloques de construcción en el ámbito de la química médica y supramolecular además de una gran variedad de aplicaciones comerciales.^[1] Sin embargo, las metodologías clásicas para la preparación de estos compuestos padece de una cierta problemática en lo que a la seguridad se refiere, ya que en muchas ocasiones se requiere el uso de compuestos inflamables o corrosivos. Además, la necesidad de utilizar grupos protectores en muchas de las preparaciones descritas introduce etapas sintéticas adicionales. Si a ello unimos la falta de selectividad y el alcance limitado de muchas de estas preparaciones,^{[1d],[2]} no es de extrañar que exista un interés creciente en el desarrollo de estrategias sintéticas más eficientes, entre las cuales, la adición neta de la unidad P–H a un sustrato insaturado es una de las más atractivas debido a la seguridad, selectividad y 100% de economía atómica.^{[1b],[3]} En particular, la hidrofosfanación de alquenos/alquinos es una poderosa herramienta sintética para crear una plétora de compuestos que contienen enlaces C–P, tales como fosfanos secundarios o terciarios con nuevos sustituyentes alquílicos.^[4]

-
- [1] a) D. W. Allen, *Organophosphorus Chem.* **2016**, *45*, 1-50; b) I. P. Beletskaya, V. P. Ananikov, L. L. Khemchyan, "Synthesis of Phosphorus Compounds via Metal-Catalyzed Addition of P–H Bond to Unsaturated Organic Molecules" en *Phosphorus Compounds: Advanced Tools in Catalysis and Material Sciences*, M. Peruzzini, L. Gonsalvi, Eds. Springer, Netherlands: Dordrecht, 2011; pp 213–264; c) L. Chen, Y.-X. Zou, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 7544–7556; d) J.-L. Montchamp, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 77–87.
- [2] a) J.-L. Montchamp, *Pure Appl. Chem.* **2019**, *91*, 113–120; b) I. Wauters, W. Debrouwer, C. V. Stevens, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1064–1096.
- [3] S. Greenberg, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1482–1489.
- [4] a) A. N. Selikhov, G. S. Plankin, A. V. Cherkasov, A.S. Shavyrin, E. Louyriac, L. Maron, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 5325–5334; b) B. T. Novas, C. A. Bange, R. Waterman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 1640–1643; c) Y. Zhang, Li. Qu, Y. Wang, D. Yuan, Y. Yao, Q. Shen, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 139–149; d) B. J. Ackley, J. K. Pagano, R. Waterman, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2774–2776; e) S. Bezzenine-Lafollée, R. Gil, D. Prim, J. Hannedouche, *Molecules* **2017**, *22*, 1901; f) K. Hirano, M. Miura, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 4317–4322; g) C. A. Bange, R. Waterman, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12598–12605; h) A. A. Trifonov, I. V. Basalov, A. A. Kissel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 19172–19193; i) Y. Okugawa, K. Hirano, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13558–13561; j) C. A. Bange, R. Waterman, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6413–6416; k) S. A. Pullarkat, *Synthesis-Stuttgart* **2016**, *48*, 493–503; l) V. Koshti, S. Gaikwad, S. H. Chikkali, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *265*, 52–73; m) M. B. Ghebreab, C. A. Bange, R. Waterman, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9240–9243; n) S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Top. Organomet. Chem.* **2013**, *43*, 145–166.

En este contexto, los complejos que contienen una unidad fosfanuro terminal ($M-PR_2$) son intermedios clave,^[5] cuya participación es variada y dependiente del tipo de ciclo catalítico en el que participa.

Desde una perspectiva mecanicista, se han propuesto dos tipos generales de mecanismos que dan cuenta de la etapa crítica correspondiente a la formación del enlace P-C, y que pueden definirse como de esfera interna o externa. El primero de ellos requiere la coordinación del alqueno/alquino y suele ir seguido de la inserción del mismo en el enlace M-P para dar lugar a complejos con grupos alquilo/alqueno (esquema 2.1, a).



Esquema 2.1. Representación esquemática de mecanismos de esfera interna (a) y externa (b).

El segundo se basa en la alta nucleofilia del fósforo al estar coordinado al metal, que lo hace adecuado para atacar al sustrato insaturado sin necesidad de la coordinación previa del mismo al centro metálico (esquema 2.1, b). Esta alternativa es muy probable en alquenos/alquinos que contienen grupos atractores de electrones (electron withdrawing groups, EWG), ya que de esta manera se aumenta la elec-

trofilia del carbono que va a ser atacado por el fosfanuro. Este tipo de reacciones, conocidas como de tipo Michael en general, han quedado acuñadas en este contexto como reacciones de tipo 'fosfa-Michael'. El resultado de este ataque suele ser un carbanión que queda estabilizado al deslocalizarse la carga negativa del mismo sobre el grupo EWG adyacente. En ambos casos, a y b en el esquema 2.1, el cierre del ciclo catalítico tiene lugar a través de una reacción de protonólisis del fragmento orgánico (con HPR_2) para dar lugar al fosfano funcionalizado y regeneración del catalizador por coordinación del anión $[PPh_2]^-$ formado tras la pérdida del protón.

Algunos ejemplos representativos de catalizadores de hidrofosfanación que siguen la secuencia coordinación/inserción/protonólisis (a, esquema 2.1) incluirían complejos

[5] a) L. Rosenberg, *ACS Catal.* **2013**, 3, 2845–2855; b) D. S. Glueck, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, 31, 65–100; c) R. Waterman, *Dalton Trans.* **2009**, 18–26; d) D. S. Glueck, *Dalton Trans.* **2008**, 5276–5286.

de calcio u organolantánidos,^[6] la familia de compuestos derivados de la versátil plataforma 'Zr(N(CH₂CH₂NSiMe₃)₃)',^[7] así como complejos de hierro^[8] (figura 2.1).

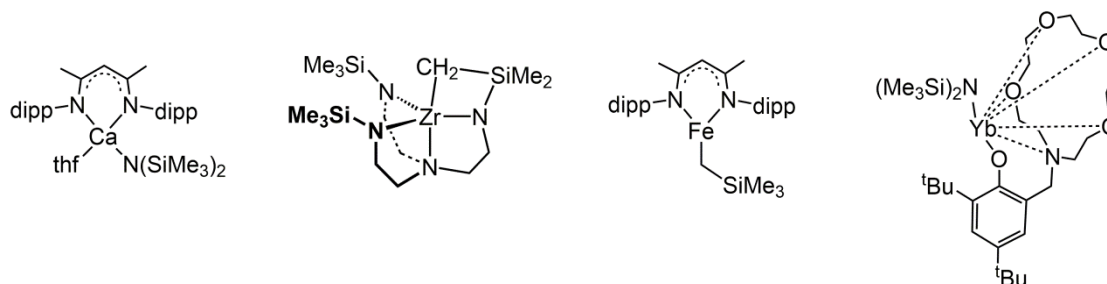


Figura 2.1. Precursores de catalizador para la hidrofosfanación de olefinas que siguen la secuencia coordinación/inserción/protonólisis.

Junto con los anteriores, son también destacables los complejos de rutenio^[9] que

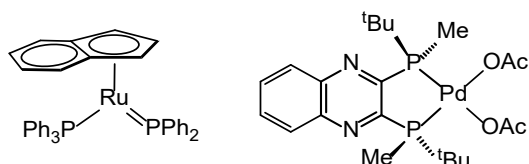


Figura 2.2. Precursores de catalizador de Ru y Pd.

contienen un doble enlace Ru=P, para los que son viables ambas alternativas, y complejos de paladio^[10] con difosfanos quirales, activos en hidrofosfanación asimétrica que conducen a fosfanos quirales

con elevados valores de exceso enantiomérico (e.e.) (figura 2.2).

Por otra parte, los complejos con la unidad fosfanuro terminal como [RuCp(difosfano)(PR₂)] o [Pd(L)(PR₂)] (L = ligando tipo pinza) así como [Ni(nacnac)(PR₂)] (nacnac = β-dicetaminidato) han sido descritos como catalizadores de

- [6] a) I. V. Lapshin, I. V. Basalov, K. A. Lyssenko, A. V. Cherkasov, A. A. Trifonov, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 459–463; b) I. V. Lapshin, O. S. Yurova, I. V. Basalov, V. Y. Rad'kov, E. I. Musina, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, A. A. Karasik, A. A. Trifonov, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2942–2952; c) J. Yuan, H. Hu, C. Cui, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 5778–5785; d) I. V. Basalov, B. Liu, T. Roisnel, A. V. Cherkasov, G. K. Fukin, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, A. A. Trifonov, *Organometallics* **2016**, *35*, 3261–3271; e) B. Liu, T. Roisnel, J.-F. Carpentier, Y. Sarazin, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13445–13462; f) M. R. Crimmin, A. G. M. Barrett, M. S. Hill, P. B. Hitchcock, P. A. Procopiu, *Organometallics* **2007**, *26*, 2953–2956; g) M. R. Douglass, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10221–10238.
- [7] a) Y. Zhang, X. Wang, Y. Wang, D. Yuan, Y. Yao, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9090–9095; b) C. A. Bange, M. A. Conger, Br. T. Novas, E. R. Young, M. D. Liptak, R. Waterman, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6230–6238; c) C. A. Bange, M. B. Ghebreab, A. Ficks, N. T. Mucha, L. Higham, R. Waterman, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1863–1867; d) A. J. Roering, S. E. Leshinski, S. M. Chan, T. Shalumova, S. N. MacMillan, J. M. Tanski, R. Waterman, *Organometallics* **2010**, *29*, 2557–2565;
- [8] a) A. K. King, K. J. Gallagher, M. F. Mahon, R. L. Webster, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 9039–9043; b) M. Espinal-Viguri, A. K. King, J. P. Lowe, M. F. Mahon, R. L. Webster, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 7892–7897; c) M. Itazaki, S. Katsube, M. Kamitani, H. Nakazawa, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3163–3166; d) M. Kamitani, M. Itazaki, C. Tamiya, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11932–11935.
- [9] R. G. Belli, K. M. E. Burton, S. A. Rufh, R. McDonald, L. Rosenberg, *Organometallics* **2015**, *34*, 5637–5646.
- [10] a) Z. Lu, H. Zhang, Z. Yang, N. Ding, L. Meng, J. Wang, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1457–1463; b) D. Dub, W.-L. Duan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11101–11103; c) M.-J. Yang, Y.-J. Liu, J.-F. Gong, M.-P. Song, *Organometallics* **2011**, *30*, 3793–3803

hidrofosfanación que siguen la secuencia intermolecular ‘fosfa-Michael’/protonólisis^[11] (figura 2.3).

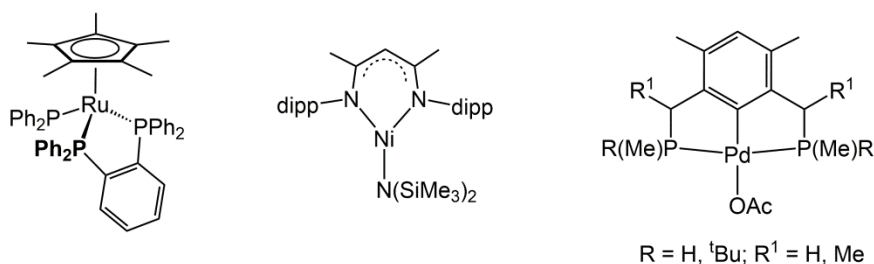
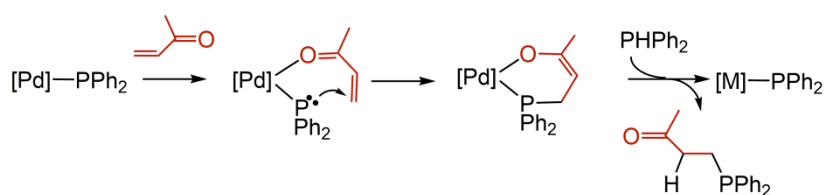


Figura 2.3. Precursores de catalizador para la hidrofosfanación de olefinas que siguen la secuencia ‘fosfa-Michael’/protonólisis. dipp = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃.

Adicionalmente, y para el caso particular de enonas como sustratos, se ha considerado una alternativa muy relacionada con las anteriores, que siendo de esfera interna, implica el ataque nucleofílico del fosfanuro a la olefina y que se correspondería con la secuencia intramolecular ‘fosfa-Michael’/protonólisis^[12] (esquema 2.2).



Esquema 2.2. Secuencia intramolecular ‘fosfa-Michael’/protonólisis para sustratos de tipo enona.

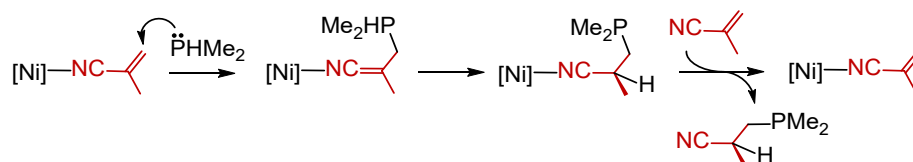
Resulta interesante indicar que los mecanismos de esfera externa que estamos considerando se basan en lo que podríamos denominar ‘activación del fosfanuro’ (por coordinación al centro metálico), y que la opción contraria ‘activación de la olefina’ es también factible. En este sentido es destacable la propuesta de Togni^[13] en la hidrofosfanación de acrilonitrilo con complejos de níquel. Como se aprecia en el esquema 2.3 la coordinación de metacrilonitrilo por el átomo de nitrógeno aumenta la

[11] a) R. L. Webster, *Inorganics* **2018**, *6*, 120; doi:10.3390/inorganics6040120; b) Y.-C. Song, G.-F. Dai, F. Xiao, W.-L. Duan, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 2990–2993; c) Y. Xu, Z. Yang, B. Ding, D. Liu, Y. Liu, M. Sugiyama, T. Imamoto, W. Zhang, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6832–6839; d) P. E. Sues, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4746–4760; e) X.-Q. Hao, J.-J. Huang, T. Wang, J. Lv, J.-F. Gong, M.-P. Song, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 9512–9530; f) D. Du, Z.-Q. Lin, J.-Z. Lu, C. Li, W.-L. Duan, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 392–394.

[12] a) X.-Y. Yang, Y.-X. Jia, W. S. Tay, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13449–13455; b) R. J. Chew, X.-R. Li, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4800–4804; c) R. J. Chew, K. Y. Teo, Y. Huang, B.-B. Li, Y. Li, S. A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8768–8770; d) Y. Huang, S. A. Pullarkat, Y. Li, P.-H. Leung, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 2533–2540; e) Y. Huang, R. J. Chew, Y. Li, Sumod A. Pullarkat, P.-H. Leung, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5862–5865; f) Y. Huang, S. A. Pullarkat, Y. Li, P.-H. Leung, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6950–6952.

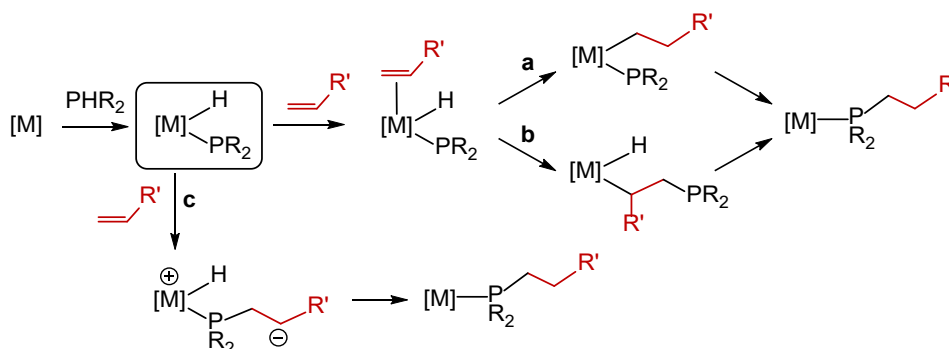
[13] a) A. D. Sadow, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17012–17024; b) A. D. Sadow, I. Haller, L. Fadini, A. Togni, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14704–14705.

electrofilia de la olefina haciéndola susceptible del ataque nucleofílico de una molécula externa de dimetilfosfano. La transferencia del protón al carbono contiguo al CN, seguida del reemplazo del fosfano por metacrilonitrilo completaría el ciclo catalítico.



Esquema 2.3. Secuencia intermolecular 'fosfa-Michael'/protonólisis basada en 'activación de la olefina'.

Una particularidad de estas propuestas es que no se produce un cambio del estado de oxidación del centro metálico a lo largo del ciclo catalítico. No obstante, otra alternativa muy interesante implica la participación de una primera etapa en la que tiene lugar la reacción de adición-oxidante del enlace P-H, particularmente adecuada para metales del final de las series de transición. Esta reacción da lugar a hidruro fosfanuro complejos para los que se han descrito las tres opciones que se muestran en el esquema 2.4.



Esquema 2.4. Reacciones de hidruro fosfanuro complejos con sustratos insaturados en el caso particular de olefinas.

La coordinación del alqueno/alquino seguida de la inserción del mismo bien en el enlace M-H^[14] (ruta a) o en el enlace M-P^[15] (ruta b) dan alquil-complejos. El ataque nucleofílico del fosfano al sustrato insaturado (ruta c) da lugar a complejos de tipo

[14] a) J. Rajpurohit, P. Kumar, P. Shukla, M. Shanmugam, M. Shanmugam, *Organometallics* **2018**, *37*, 2297–2304; b) M. O. Shulyupin, M. A. Kazankova, I. P. Beletskaya, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 761–763; c) E. Costa, P. G. Pringle, K. Worboys, *Chem. Commun.* **1998**, 49–50; d) E. Costa, P. G. Pringle, M. B. Smith, K. Worboys, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4277–4282; e) P. G. Pringle, M. B. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1701–1702.

[15] a) I. Kovacic, D. K. Wicht, N. S. Grewal, D. S. Glueck, C. D. Incarvito, I. A. Guzei, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2000**, *19*, 950–953; b) D. K. Wicht, I. V. Kourkine, I. Kovacic, D. S. Glueck, T. E. Concolino, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5381–5394; c) D. K. Wicht, I. V. Kourkine, B. M. Lew, J. M. Nthenge, D. S. Glueck, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5039–5040.

zwiterionico.^[16] A partir de aquí, una reacción de eliminación reductora (rutas a y b) o la transferencia del hidruro al carbanión (ruta c) darían lugar a complejos con el fosfano funcionalizado coordinado. La reacción de reemplazo de este fosfano por el reactivo (PHR₂) seguida de la adición-oxidante del enlace P–H completaría el ciclo catalítico. Algunos precursores de catalizador que encajan en este escenario se muestran en la figura 2.4.

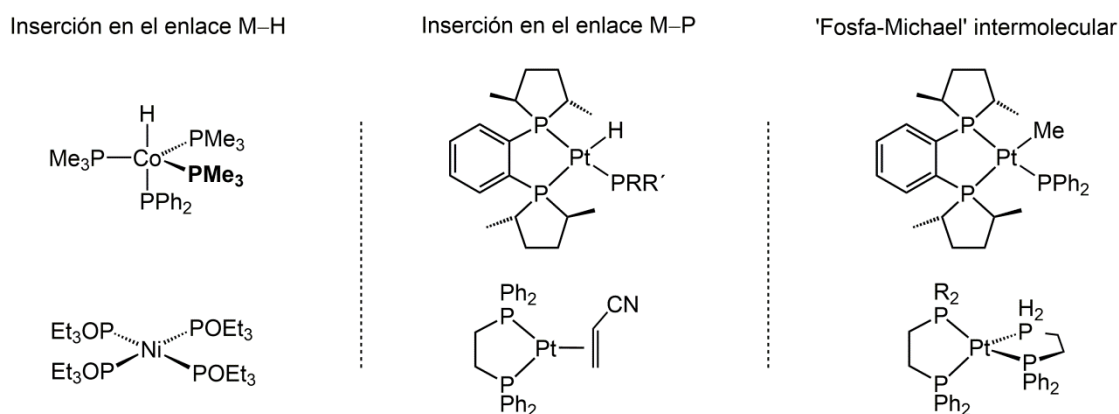


Figura 2.4. Precursores de catalizador que encajan en la ruta hidruro-fosfanuro.

En este contexto, los complejos de rodio han sido muy poco estudiados. Como se ha comentado en la introducción del capítulo anterior, sólo se ha propuesto la participación de intermedios de tipo hidruro-fosfanuro de rodio(III)^[17] en reacciones de acoplamiento fósforo-azufre y de intermedios de rodio(V) en la reacción de acoplamiento deshidrogenante de fosfanos secundarios,^[18] mientras que nuestro grupo preparó y caracterizó el primer hidruro fosfanuro complejo de rodio(III) que es un buen catalizador para la preparación de Ph₂P–PPh₂.^[19] Más recientemente, se ha descrito que complejos de rodio con ligandos de tipo NHC son catalizadores eficientes para la doble hidrofosfanación de alquinos.^[20]

[16] a) A. C. Chadwick, M. A. Heckenast, J. J. Race, P. G. Pringle, H. A. Sparkes, *Organometallics* **2019**, *38*, 3871–3879; b) C. Scriban, D. S. Glueck, L. N. Zakharov, W. S. Kassel, A. G. DiPasquale, J. A. Golen, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2006**, *25*, 5757–5767; c) I. Kovacic, C. Scriban, D. S. Glueck, *Organometallics* **2006**, *25*, 536–539; d) C. Scriban, I. Kovacic, D. S. Glueck, *Organometallics* **2005**, *24*, 4871–4874.

[17] L.-B. Han, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13698–13699.

[18] a) V. P. W. Böhm, M. Brookhart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4694–4696.

[19] A. M. Geer, A. L. Serrano, B. de Bruin, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 472–475.

[20] A. Di Giuseppe, R. De Luca, R. Castarlenas, J. J. Pérez-Torrente, M. Crucianelli, L. A. Oro, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5554–5557.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A lo largo del capítulo anterior se ha descrito la preparación de diversos hidruro fosfanuro complejos de rodio(III) que son candidatos idóneos para el análisis de su potencialidad en la formación de enlaces carbono-fósforo. Esta potencialidad se ha analizado mediante el estudio de su reactividad frente a dos tipos de compuestos electrofílicos: clorocarbonos y olefinas con sustituyentes de tipo EWG. La elección de los primeros no es casual, ya que es conocida su capacidad para experimentar reacciones de tipo S_N^2 frente a nucleófilos, siendo mucho más baratos que los correspondientes yodocarbonos si bien son menos reactivos que estos últimos. En lo que respecta a las olefinas con grupos de tipo EWG, también conocidas como olefinas 'activadas', su elección se debe a que son susceptibles de experimentar reacciones tipo Michael, 'fosfa-Michael' en este caso, como se ha comentado en la introducción anterior. El estudio de ambos reactivos, así como los ensayos catalíticos en los casos más favorables, se comenta a continuación.

2.1. Reacciones de $[Rh(Tp)(H)(PMe_3)(PPh_2)]$ con clorocarbonos.

La nucleofilia del ligando fosfanuro en el complejo $[Rh(Tp)(H)(PMe_3)(PPh_2)]$ (**4**) se evaluó en primer lugar mediante el estudio de su respuesta frente a $ClCH_2CO_2Me$, un reactivo típico para experimentar reacciones de tipo S_N^2 ya que contiene un buen grupo EWG y está poco impedido al tratarse de un carbono secundario.

La reacción se siguió por espectroscopia de RMN de la que una selección de espectros de $^{31}P\{^1H\}$ RMN se muestra en la figura 2.5. Tras 60 min de reacción se observó la formación mayoritaria de un nuevo complejo, posteriormente caracterizado como $[Rh(Tp)(Cl)(PMe_3)(PPh_2)]$ (**18**), el cual evoluciona a los productos mayoritarios de la reacción que son $[Rh(Tp)(Cl)_2(PMe_3)]$ (**19**) y el fosfano $Ph_2P-CH_2CO_2Me$ (**20**) que se obtienen calentar la mezcla de reacción durante 12 h a 60 °C. El fosfano libre (**20**) fue fácilmente caracterizado por el singlete a $\delta = -16.7$ ppm, desplazamiento químico similar al descrito en la bibliografía.^[21]

[21] B. Demerseman, C. Renouard, R. Le Lagadec, M. Gonzalez, P. Crochet, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 229–239.

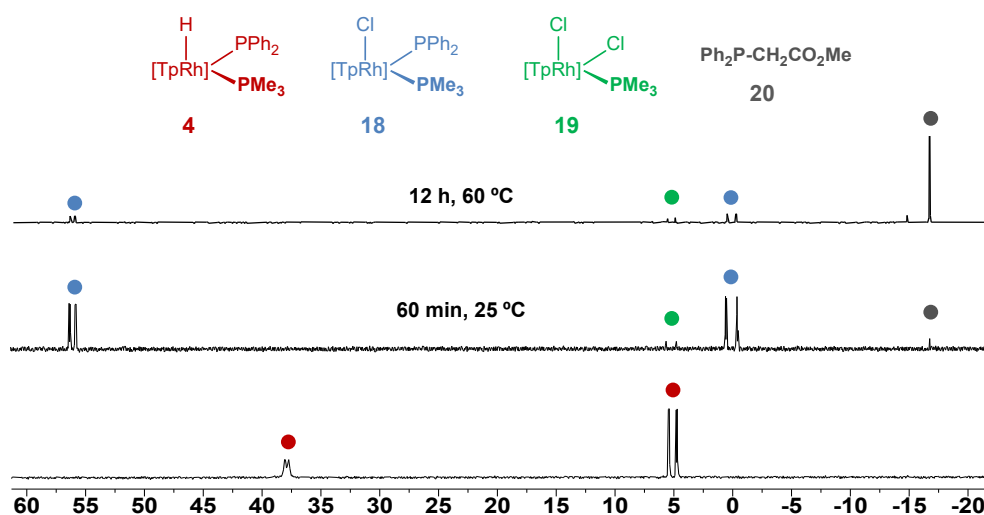
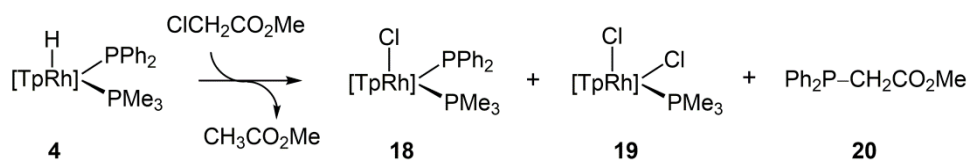


Figura 2.5. Selección de espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN correspondientes al seguimiento de la reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) con $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ en $[\text{D}_6]$ -benceno.

De acuerdo con su formulación, el complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})_2(\text{PMe}_3)]$ (**19**) presenta un doblete ($J(\text{P,Rh}) = 106$ Hz) (figura 2.5, verde) mientras que $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**18**) muestra dos dobletes de dobletes correspondientes a los ligandos difenilfosfanuro y trimetilfosfano (figura 2.5, azul). El menor valor de la constante de acoplamiento ($J(\text{P,Rh}) = 61$ Hz) del ligando fosfanuro al compararla con la correspondiente al ligando PMe_3 ($J(\text{P,Rh}) = 119$ Hz) está de acuerdo con la diferente naturaleza de los dos átomos de fósforo, y, como se ha comentado en el capítulo anterior, es un buen diagnóstico para la identificación del ligando fosfanuro terminal.

Interesantemente, los espectros de ^1H RMN correspondientes revelaron la transformación de $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ en $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Me}$, el cual se identificó por la presencia de dos singletes de igual intensidad a $\delta = 3.28$ and 1.61 ppm, que correlacionan con carbonos a $\delta = 170.1$ (CO), 50.7 (OMe) y 19.7 (CH_3) ppm en el espectro de RMN de $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hmbc. Este intercambio H/Cl da cuenta de los ligandos cloruro en los complejos **18** y **19**.

La reacción global que estamos comentando se muestra en el esquema 2.5:



Esquema 2.5. Reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) con $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$.

De estas disoluciones los complejos **18** y **19** se aislaron como sólidos cristalinos de color naranja y amarillo-pálido, respectivamente, tal y como se describe en la parte experimental. Ambos han sido completamente caracterizados de acuerdo con sus datos analíticos y espectroscópicos y estudios estructurales por difracción de rayos-X.

La figura 2.6 recoge la estructura molecular de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**18**), que muestra al átomo de rodio en un entorno de coordinación octaédrico ligeramente distorsionado unido a los tres nitrógenos del ligando Tp, al átomo de cloro y a los dos átomos de fósforo de los ligandos PPh_2 y PMe_3 , respectivamente.

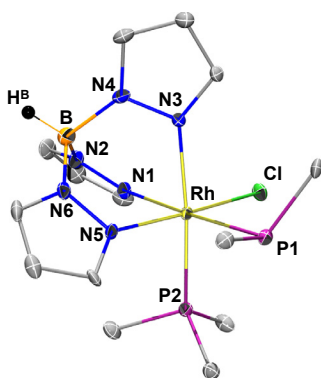


Figura 2.6. Estructura molecular de **18**.

Tabla 2.1. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace más representativos de **18**.

Rh-P1	2.404(2)	P1-Rh-N1	176.7(2)
Rh-P2	2.283(2)	P2-Rh-N3	174.2(2)
Rh-Cl	2.355(2)	Cl-Rh-N5	174.4(2)
Rh-N1	2.180(6)		
Rh-N3	2.132(6)		
Rh-N5	2.076(7)		

La geometría del átomo de fósforo P1 del ligando fosfanuro revela que el par de electrones no se encuentra interactuando con el átomo de rodio y, por tanto, el enlace P-Rh es sencillo y de tipo σ (tabla 2.1). Es decir, el entorno del P1 es piramidal ($\Sigma^0 = 314.68^{\circ}$) con un valor ligeramente inferior al esperado para un tetraedro ($\Sigma^0 = 328.5^{\circ}$) debido, probablemente, a la repulsión ejercida por el par electrónico solitario.

Por otro lado, la figura 2.7 muestra la estructura molecular de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})_2(\text{PMe}_3)]$ (**19**), mientras que la tabla 2.2 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. En su conjunto, es muy similar a la anteriormente descrita para **18**.

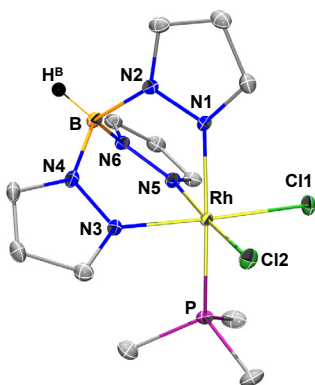
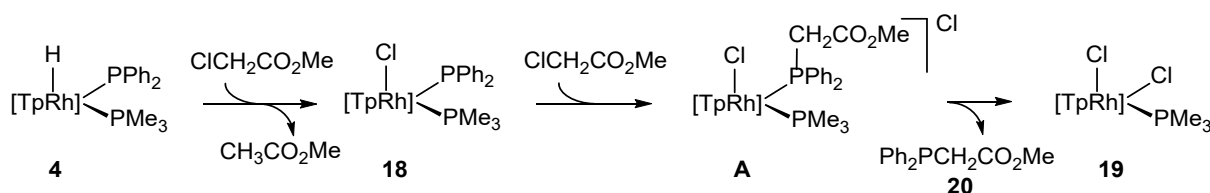


Figura 2.7. Estructura molecular de **19**.

Tabla 2.2. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace más representativos de **19**.

Rh-P	2.284(1)	P-Rh-N1	177.2(1)
Rh-Cl1	2.345(1)	Cl1-Rh-N3	177.6(1)
Rh-Cl2	2.346(1)	Cl2-Rh-N5	175.0(1)
Rh-N1	2.113(2)		
Rh-N3	2.036(2)		
Rh-N5	2.044(2)		

La obtención de los complejos **18** y **19** por reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) con $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ puede racionalizarse de acuerdo con la secuencias de reacciones que se recogen en el esquema 2.6. En un primer paso tendría lugar una rápida reacción de intercambio hidruro/cloruro que da cuenta de la transformación del hidruro complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) en el cloro complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**18**), mientras que un ataque nucleofílico del ligando fosfanuro en **18** a $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ daría lugar al intermedio catiónico $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)(\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})]\text{Cl}$ (**A**). Esta reacción puede considerarse consecuencia del aumento de la nucleofilia del fosfanuro por coordinación al átomo de rodio, y ha sido observada previamente, por ejemplo, en complejos de níquel,^[22] cobre,^[23] o iridio.^[24]



Esquema 2.6. Secuencia de reacciones para la formación del complejo **19** y el fosfano **20**.

El último paso consistiría en la extrusión del fosfano en el intermedio **A** y coordinación del cloruro, que daría lugar a los productos mayoritarios de la reacción **19** y **20**. Esta reacción no deja de ser curiosa sobre todo si tenemos en cuenta la gran afinidad de los complejos de rodio(III) por los ligandos de tipo fosfano y puede ser atribuida a la baja polaridad del disolvente empleado (tolueno) que favorecería la formación de especies neutras.

Otros reactivos clorados como diclorometano o cloroformo también reaccionan con $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**). En particular, CH_2Cl_2 se identificó en las reacciones con cloroformo. Sin embargo, en ambos casos se obtuvieron mezclas muy complicadas de productos que no pudieron resolverse.

[22] S. K. Gibbons, Z. Xu, R. P. Hughes, D. S. Glueck, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2018**, *37*, 2159–2166.

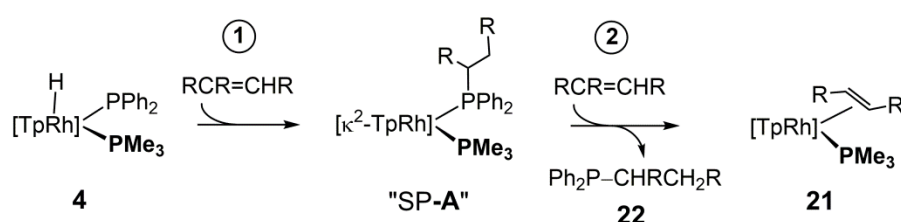
[23] G. Wang, S. K. Gibbons, D. S. Glueck, C. Sibbald, J. T. Fleming, L. J. Higham, Arnold L. Rheingold, *Organometallics* **2018**, *37*, 1760–1772.

[24] A. L. Serrano, M.A. Casado, M. A. Ciriano, B. de Bruin, J. A. López, C. Tejel, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 828–839.

2.2. Análisis de la reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ con dimetilfumarato.

El complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) es también adecuado para formar el deseado enlace carbono-fósforo con una olefina activada como dimetilfumarato (fum, *trans*- $\text{MeO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Me}$). La elección de esta olefina no es casual, y se seleccionó para simplificar los cálculos DFT ya que los dos carbonos olefínicos son equivalentes.

La reacción requiere dos moles de dimetilfumarato para completarse y los productos de la misma son $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{fum})(\text{PMe}_3)]$ (**21**) y el fosfano funcionalizado $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})$ (**22**) (esquema 2.7).



Esquema 2.7. Secuencia de reacciones para la formación del complejo **21** y el fosfano **22**. R = CO_2Me .

El complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{fum})(\text{PMe}_3)]$ (**21**) se caracterizó de acuerdo con sus datos analíticos y espectroscópicos; además de ser preparado de forma independiente por reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) con trimetilfosfano y adición de dimetilfumarato a los 5 min de reacción. Se trata de un complejo pentacoordinado con una geometría de bipirámide trigonal (*TBPY-5*), con la olefina en posición ecuatorial y el fosfano PMe_3 en axial. La elevada retodonación- π del rodio a dimetilfumarato, que refuerza el enlace Rh-olefina, lleva asociada su observación en el espectro de ^1H RMN como un ligando estático carente de libre rotación (dos señales diferenciadas para los protones 1 y 2, figura 2.8).

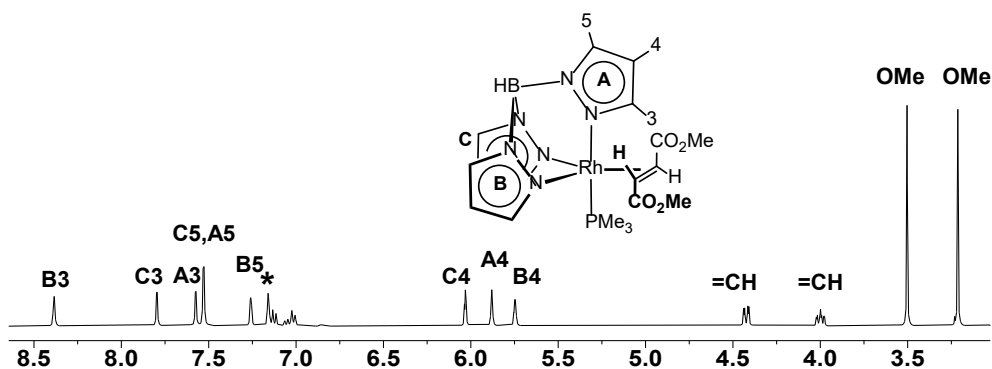


Figura 2.8. Espectro de ^1H RMN de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{fum})(\text{PMe}_3)]$ (**21**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

A su vez, el fosfano $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})$ (**22**) se caracterizó por sus datos espectroscópicos y por comparación del espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN con el descrito en la bibliografía.[25]

Muy probablemente, la reacción que estamos comentando tiene lugar en dos etapas diferenciadas (esquema 2.7), a través de un intermedio de tipo bis(fosfano) de rodio(I), que hemos denominado SP-A para indicar la geometría plano-cuadrada del átomo de rodio como se ha descrito para complejos relacionados en el capítulo anterior. En un segundo paso, este intermedio experimentaría una reacción de intercambio del fosfano funcionalizado por dimetilfumarato para dar lugar al complejo **21** y el fosfano libre **22**.

Resulta interesante indicar que si la reacción de **4** con dimetilfumarato se lleva a cabo en relación 1:1, ésta solo progresa hasta un 50%, quedando la mitad del producto de partida (**4**) sin reaccionar. Esta observación es una evidencia muy clara de que la etapa determinante de la velocidad es la primera. Además, cálculos DFT (B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)) indicaron que ambas etapas son espontáneas, con valores de $\Delta G_{298} = -3.5$ and -3.3 kcal mol $^{-1}$, respectivamente, que arrojan un valor de $\Delta G_{298} = -6.8$ kcal mol $^{-1}$ para la reacción en su totalidad.

Con la certeza de que el primer paso (etapa 1, esquema 2.7) es el paso determinante de la velocidad, la reacción se siguió por espectroscopia de ^1H RMN en aras de determinar el valor de k_{obs} a esta temperatura. Algunos espectros seleccionados se muestran en la figura 2.9.

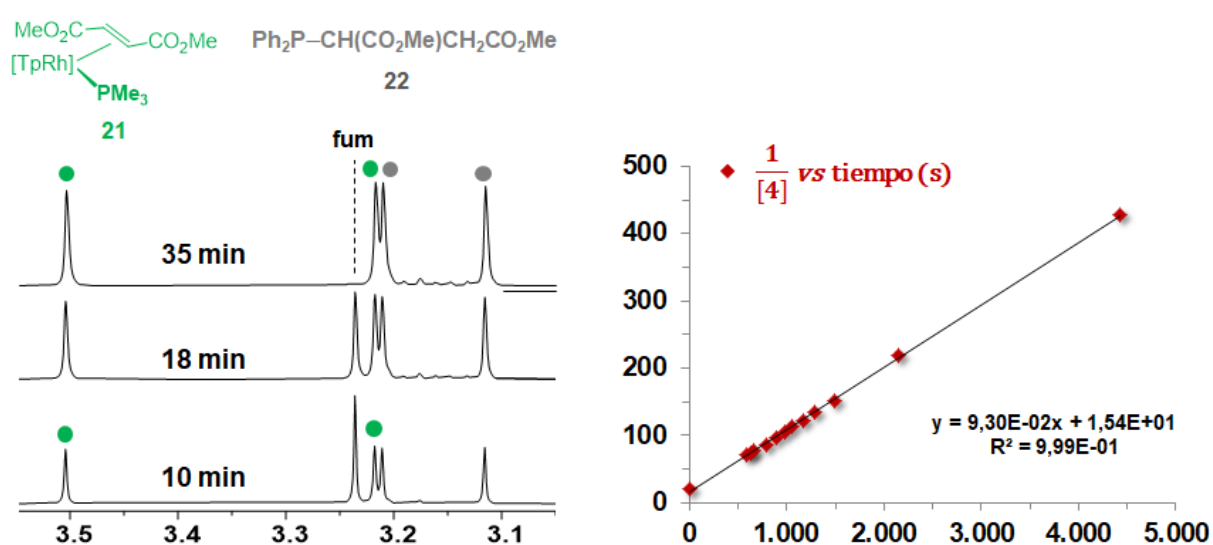
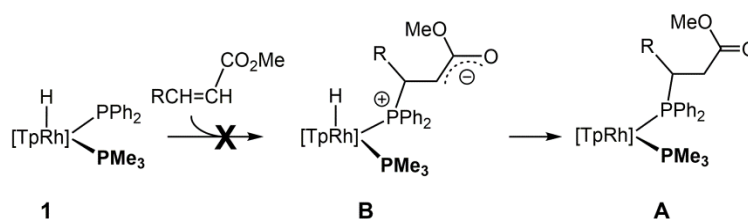


Figura 2.9. Región seleccionada de algunos espectros de ^1H RMN del seguimiento de la reacción de **4** + 2 fum (resonancias correspondientes a los grupos OMe) en $[\text{D}_6]$ -benceno y plot de $1/[\mathbf{4}]$ versus tiempo (s).

[25] K. Heesche-Wagner, T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 99–106.

La reacción sigue una cinética de segundo orden, ya que el mejor ajuste a una línea recta se obtuvo de la representación gráfica de $1/[4]$ vs tiempo (figura 2.9). Puesto que la pendiente de esta recta (k_{obs}) se corresponde con $2k$ en nuestro caso,^[26] se obtiene un valor para la constante de velocidad para la reacción de **4** + 2 fum de $0.0465 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, al que le corresponde un valor de ΔG^\ddagger de $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ a 25°C según la ecuación de Eyring-Polanyi.

Como se ha comentado en la introducción, se han considerado dos alternativas fundamentales para la etapa clave correspondiente a la formación del enlace C-P, bien a través de una reacción de inserción de la olefina coordinada sobre el enlace Rh-H/Rh-P o bien a través de un ataque nucleofílico del ligando fosfanuro a la olefina a través de un mecanismo de esfera externa. En nuestro caso, la primera alternativa parece poco probable, algo fundamentalmente debido tanto al carácter electrónico- y coordinativamente saturado del complejo **4**, como a la baja afinidad de los complejos de rodio(III) a coordinar olefinas. En consecuencia, una reacción de tipo 'fosfa-Michael' para dar lugar al hipotético complejo zwitterionico **B** (esquema 2.8) parece mucho más plausible. Desde este intermedio, la transferencia del hidruro al carbanión daría lugar al intermedio bis(fosfano) **A**.



Esquema 2.8. Reacción of **4** con dimetilfumarato para dar el intermedio **A** a través del hipotético complejo zwitterionico **B**. R = CO₂Me.

Sin embargo, todos los intentos de modelizar el intermedio zwitterionico **B**, con el fosfano incorporando el carbanión estabilizado con el grupo C=O adyacente, fueron infructuosos, pero, interesantemente, revelaron un estado de transición muy accesible, situado a $18.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ respecto de **4** + dimetilfumarato (**TS1**, figura 2.10). Este valor encaja bastante bien con el experimentalmente estimado de $19.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

[26] En las condiciones experimentales: $[\text{fum}] = 2 \times [\mathbf{4}]$ en cualquier punto de la reacción debido a que el segundo paso es más rápido que el primero. Por tanto, $k_{\text{obs}} = 2k$

A través de este estado de transición el hidruro complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) y dimetilfumarato se transforman directamente en el intermedio bis(fosfano) de rodio(I), "SP-A", en una única etapa (figura 2.10).

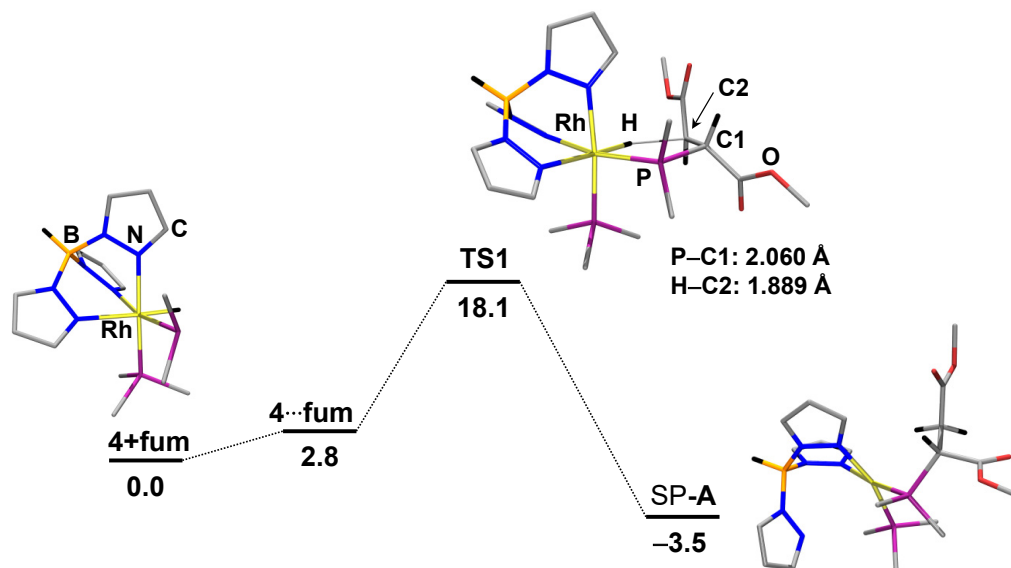


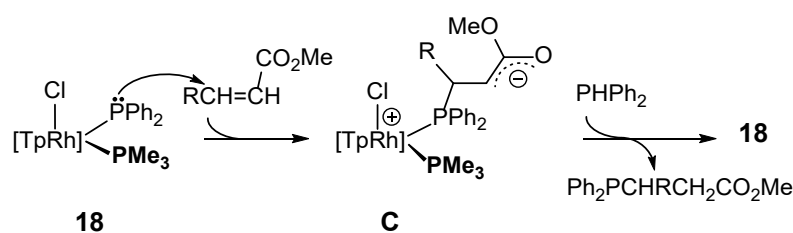
Figura 2.10. Perfil de la reacción $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) con dimetilfumarato calculado mediante DFT (B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)). Los valores de ΔG se dan en kcal mol^{-1} . Sólo se representa el C^{ipso} del fosfanuro por claridad.

Los parámetros métricos más relevantes de **TS1** son la distancias P–C1 (2.060 Å) y H–C2 (1.889 Å), junto con un metalacido Rh–P–C1–C2–H estrictamente plano. Además, la suma de los tres ángulos alrededor del átomo C2 es de $\Sigma^0 = 356.4^\circ$, valor considerablemente alejado del esperado para un tetraedro en un auténtico carbanión, pero muy próximo a los 360° correspondientes a un carbono con hibridación sp^2 . Cabe destacar la particular orientación del orbital p del carbono C2 que apunta directamente hacia el ligando hidruro, que junto con la corta distancia C2–H, indica una clara interacción entre ambos que estabilizaría el conjunto de la molécula.

Este resultado es de gran interés, ya que claramente manifiesta que no sólo la nucleofilia del átomo de fósforo, sino que también la electrofilia del hidruro juegan ambos un papel relevante en la estabilización del estado de transición que conecta **4+fum** con **SP-A**. En este sentido, en la búsqueda bibliográfica realizada, no hemos encontrado ningún precedente de un mecanismo que implique una reacción de esfera externa, en una única etapa concertada, para la reacción de formación del enlace P–C.

2.3. Análisis de la reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ con dimetilfumarato.

En aras de confirmar el prominente papel del ligando hidruro en esta reacción, se ensayó la misma con el complejo relacionado $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**18**), en el que se ha producido la sustitución formal del hidruro por un ligando cloruro. En este caso, la reacción de **18** con dimetilfumarato (relación molar 1:2) se llevó a cabo en presencia de dos mol-equiv. de PPh_2 , para conseguir la protonólisis del supuesto carbanión, que regenera al complejo **18** (esquema 2.9).



Esquema 2.9. Reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**18**) con dimetilfumarato y PPh_2 . $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$.

La reacción tiene lugar, pero requiere unas 15 h a 60°C para completarse (figura 2.11). Este experimento definitivamente confirma el papel beneficioso del ligando hidruro en la fácil hidrofosfanación de dimetilfumarato con el hidruro complejo **4**. Además, el análisis NBA reveló que la densidad electrónica sobre los átomos de fósforo en los compuestos **4** y **18** es muy similar, incidiendo de nuevo en la relevancia del hidruro.

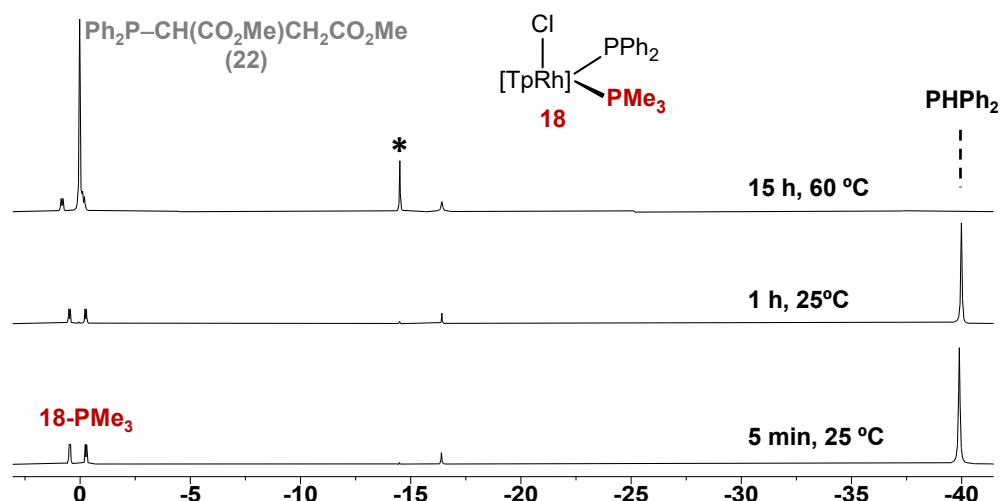
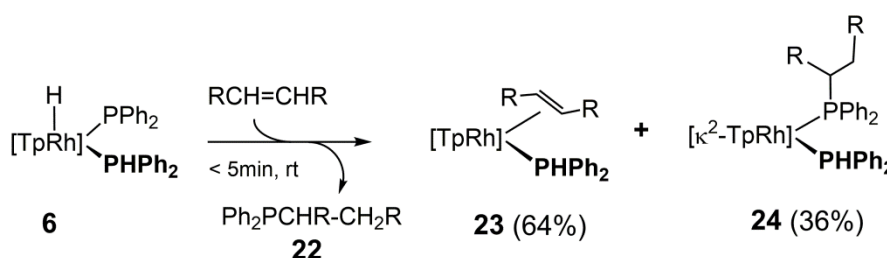


Figura 2.11. Región seleccionada de los espectros de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN correspondientes al seguimiento de la reacción de **18** con dimetilfumarato y PPh_2 en relación molar 1:2:2 en $[\text{D}_6]$ -benceno. El asterisco denota $\text{Ph}_2\text{P}-\text{PPh}_2$ formado en pequeñas cantidades.

2.4. Análisis de la reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ con dimetilfumarato.

En este nuevo escenario, decimos estudiar la reactividad del complejo relacionado $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) en la hidrofosfanación de dimetilfumarato. En comparación con $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**), es fácil suponer que el ligando fosfanuro en **6** tenga una menor nucleofilia que en **4**, ya que el fosfano que contiene, PPh_2 , es menos básico que PMe_3 , y en consecuencia, es de esperar que el centro de rodio sea más rico (y por ende el fosfanuro) en **4** que en **6**. Por lo tanto, se puede suponer que desde una perspectiva de una pura reacción de tipo S_N^2 el complejo **4** sea más activo que **6**.

Bajo las mismas condiciones (relación molar 1:2) y a temperatura ambiente, la reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) con dimetilfumarato tiene lugar de manera inmediata, es decir, en menos de 5 min que es el tiempo mínimo requerido para registrar un espectro de RMN. En este caso, los productos de la reacción fueron el fosfano $\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})$ (**22**), junto con el complejo de rodio(I) $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{fum})(\text{PPh}_2)]$ (**23**) y el bis(fosfano) de rodio(I) $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{PPh}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})]$ (**24**) (Esquema 2.10).



Esquema 2.10. Reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) con dimetilfumarato. $\text{R} = \text{CO}_2\text{Me}$.

El complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{fum})(\text{PPh}_2)]$ (**23**) se caracterizó por comparación de sus propiedades espectroscópicas con muestras puras preparadas por reacción de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) con difenilfosfano seguida de la adición de dimetilfumarato a los 5 min de reacción. Al igual que se ha descrito para $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{fum})(\text{PMe}_3)]$ (**21**), el complejo **23** es pentacoordinado con una geometría de bipirámide trigonal (*TBPY-5*), con la olefina en posición ecuatorial y el fosfano PPh_2 en axial, y en el que la retrodonación- π del rodio a la olefina dificulta la rotación de la misma (figura 2.12).

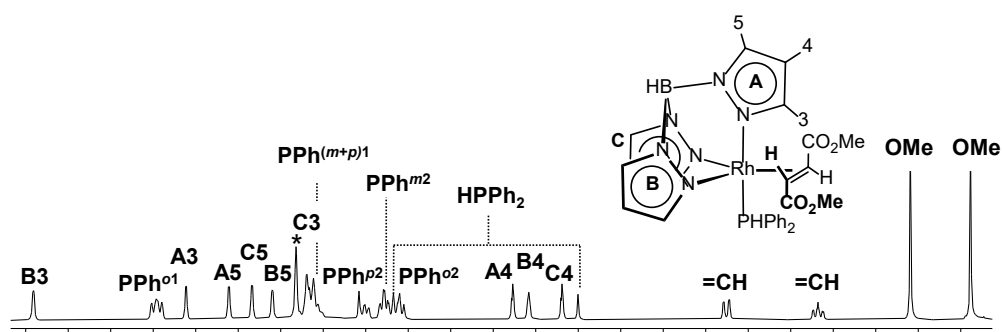


Figura 2.12. Espectro de ^1H RMN de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{fum})(\text{PPh}_2)]$ (**23**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

El complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{PPh}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})]$ (**24**) se caracterizó 'in situ' a baja temperatura no sólo por ser fluxional, sino porque además, evoluciona a un nuevo complejo a temperatura ambiente, como se comentará más adelante. De acuerdo a su formulación, su espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN presenta dos señales doblete de dobletes bien diferenciadas, a $\delta = 63.2$ y 29.4 ppm. La de alto campo correlaciona con el doblete correspondiente al protón P–H en el espectro $^1\text{H},^{13}\text{P}$ -hmbc ($J(\text{H},\text{P}) = 400$ Hz, figura 2.13, izda) por lo que se trata del fósforo de difenilfosfano. La de bajo campo correlaciona con dos protones metilénicos ($J(\text{H},\text{P}) = 8$ Hz, figura 2.13, dcha) por lo que corresponde al fosfano **22** coordinado al átomo de rodio.

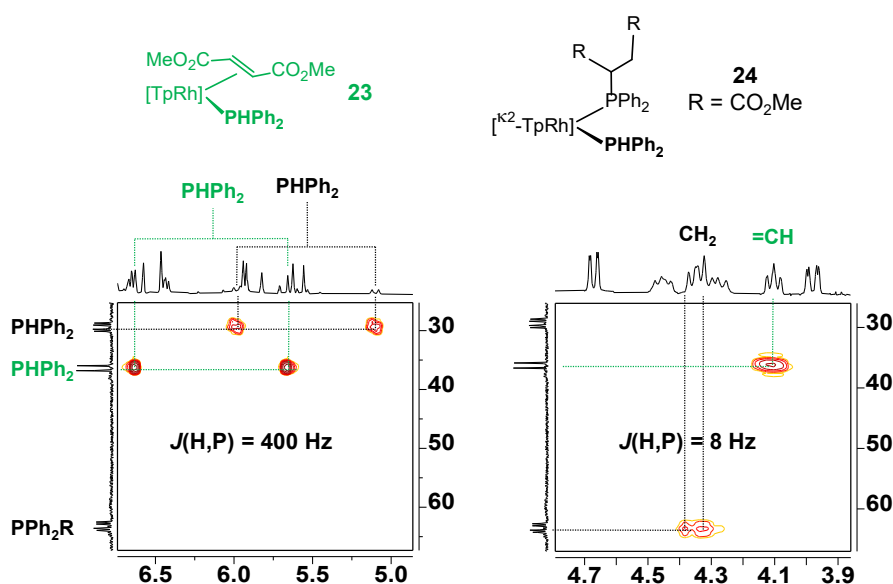


Figura 2.13. Espectros de $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -hmbc RMN con tiempos de correlación de 62.5 ms ($J(\text{H},\text{P}) = 8$ Hz) y 1.25 ms ($J(\text{H},\text{P}) = 400$ Hz) de **23** y **24** en $[\text{D}_8]$ -tolueno a -60 °C.

Resulta interesante indicar que el aumento en la velocidad de reacción al utilizar el complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) en lugar de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) es

destacable y claramente indica, de nuevo, que la nucleofilia del fósforo (mayor en **4** que en **6**) no es el único factor relevante a ser considerado en esta reacción.

En este caso, la modelización del perfil de reacción por cálculos DFT (B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)) reveló dos estados de transición muy próximos en energía, **TS1a** y **TS1b** (figura 2.14). **TS1b** se encuentra localizado a 16.3 kcal mol⁻¹ por encima del aducto [**6**⋯fum] y sus parámetros métricos son muy similares a los anteriormente comentados para **TS1** (figura 2.10). Más interesante resultó ser **TS1a**, ligeramente más estable que **TS1b** en 0.7 kcal mol⁻¹, ya que presenta distancias P–C y H–C contrarias a **TS1b**, es decir, la distancia H–C2 es ahora relativamente corta (1.300 Å) mientras que la P–C1 es más considerablemente larga (2.633 Å), figura 2.14. Esta situación sugiere que la reacción puede iniciarse también por la interacción del hidruro con el carbono, además de la generalmente aceptada inicial formación del enlace P–C. En cualquier caso, la diferencia de energía entre **TS1a** y **TS1b** es lo suficientemente pequeña como para que la reacción pueda transcurrir a través de cualquiera de los dos estados de transición.

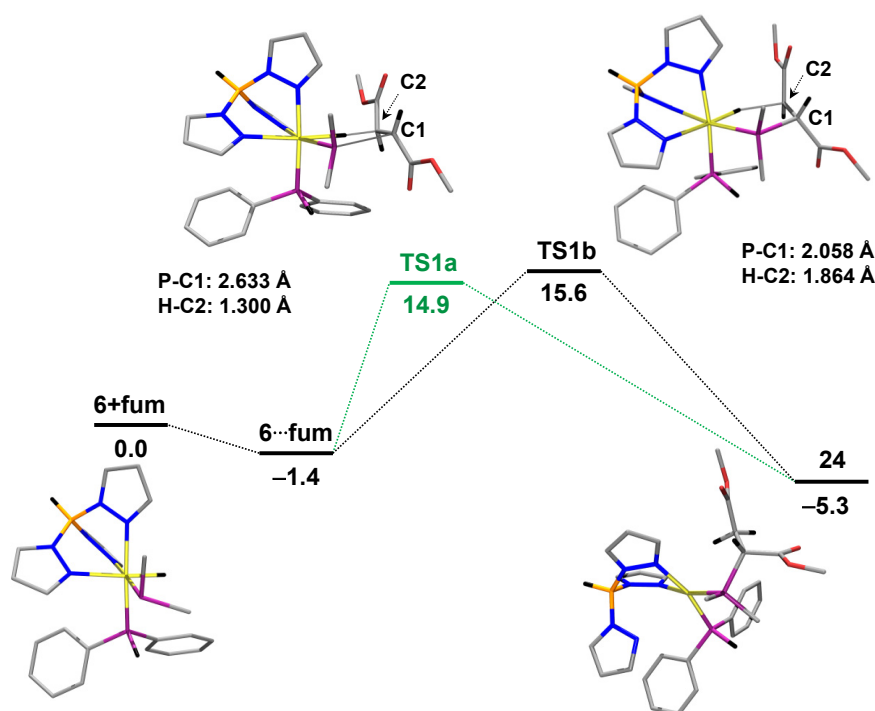
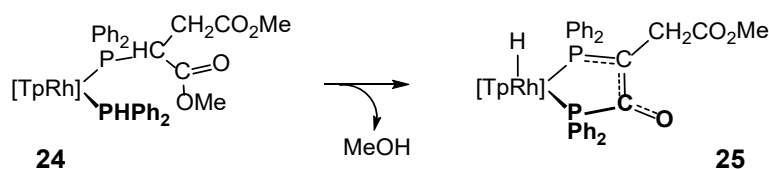


Figura 2.14. Perfil de la reacción [Rh(Tp)(H)(PPh₂)(PPh₂)] (**6**) con dimetilfumarato calculado mediante DFT (B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)). Los valores de ΔG se dan en kcal mol⁻¹. Sólo se representa el C^{ipso} del fosfanuro por claridad.

El menor valor para la barrera de activación encontrada en el caso del complejo [Rh(Tp)(H)(PPh₂)(PPh₂)] (**6**) (a través de **TS1a/TS1b**, figura 2.14) comparada con la obtenida en la reacción con el complejo [Rh(Tp)(H)(PMe₃)(PPh₂)] (**4**) (a través de **TS1**,

figura 2.10) está en completo acuerdo con la observación de una reacción más rápida con el complejo **6**. Además, puesto que la sustitución formal de PMe_3 por PPh_2 al pasar de **4** a **6** debe de disminuir la nucleofilia del fósforo a la vez que aumenta la electrofilia del hidruro, debe de ser éste último efecto el responsable de la mejor reactividad del complejo **6**. En otras palabras, los perfiles de reacción examinados indican que el ataque nucleofílico del fosfanuro propuesto hasta ahora, debe considerarse un ataque concertado del hidruro fosfanuro a cada uno de los carbonos del doble enlace de la olefina, a través de un estado de transición que se asemeja al de las reacciones de cicloadición [3+2]. Esta conclusión representa un importante punto en hidrofosfanación, en particular en aquellos casos en los que está implicada una reacción de adición oxidante del enlace P–H.

Como se ha anunciado con anterioridad, el complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{PPh}_2)(\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})]$ (**24**) no es estable a temperatura ambiente y evoluciona de forma cuantitativa a un nuevo compuesto no fluxional, $[\text{Rh}(\text{Tp})\text{H}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}(\text{CO})\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})-\text{PPh}_2)]$ (**25**), en unas cuatro horas de reacción. Esta transformación es una reacción compleja que implica la extrusión de metanol, el cual se detectó espectroscópicamente (esquema 2.11).



Esquema 2.11. Transformación de **24** en **25**. R = CO_2Me .

De estas disoluciones, el complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})\text{H}(\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}(\text{CO})\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Me})-\text{PPh}_2)]$ (**25**) no pudo aislarse como un compuesto analíticamente puro. No obstante, pudo prepararse como una muestra pura al llevar a cabo la reacción directa de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**) con $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$, si bien con rendimientos moderados (véase parte experimental).

Los datos analíticos y espectroscópicos de **25** confirmaron la formulación mostrada en el esquema 2.11. Los datos más relevantes del espectro de ^1H RMN son la señal correspondiente al ligando hidruro a $\delta = -14.29$ ppm, la presencia de un único grupo OMe a $\delta = 3.43$ ppm y las dos señales correspondientes a los protones metilénicos que correlacionan con un carbono a $\delta = 34.3$ ppm en el espectro de RMN $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc (figura

2.15). A su vez, los carbonos incluidos en el fragmento enolato ($C1=C2-O$) se detectaron a $\delta = 86.6$ and 179.6 ppm, respectivamente, en espectro de $^{13}C\{^1H\}$ RMN.

Además, los dos átomos de fósforo (ambos acoplados a rodio con $J(P,Rh)$ de 115 y 118 Hz, respectivamente) y entre sí ($J(P,P) = 39$ Hz) se observaron a $\delta = 58.2$ y 42.5 ppm, respectivamente, en el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN.

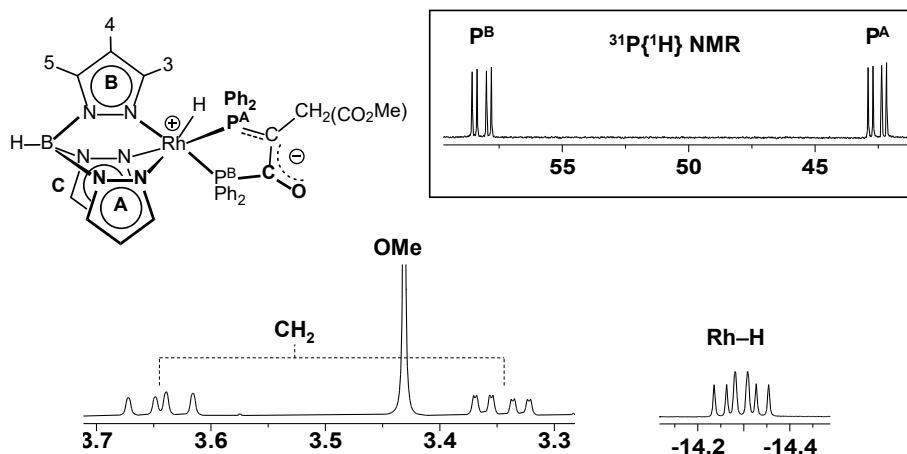


Figura 2.15. Dos regiones seleccionadas del espectro de 1H RMN de **25** en $[D_6]$ -benceno. El inset muestra el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN en el mismo disolvente.

La estructura modelizada de **25**•HOMe por DFT (B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)) es -9.8 kcal mol $^{-1}$ más estable que el complejo **24**, mostrando que la reacción de extrusión de metanol al ir de **24** a **25** es una reacción espontánea. En esta estructura modelizada (figura 2.16) la distancia C1–O1 (1.240 Å) es ligeramente

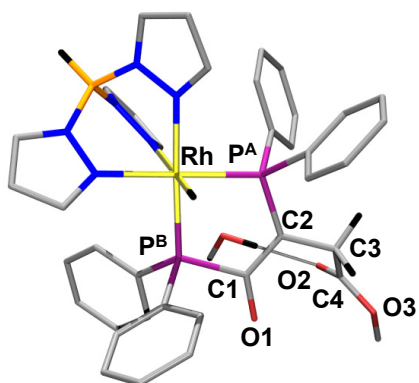


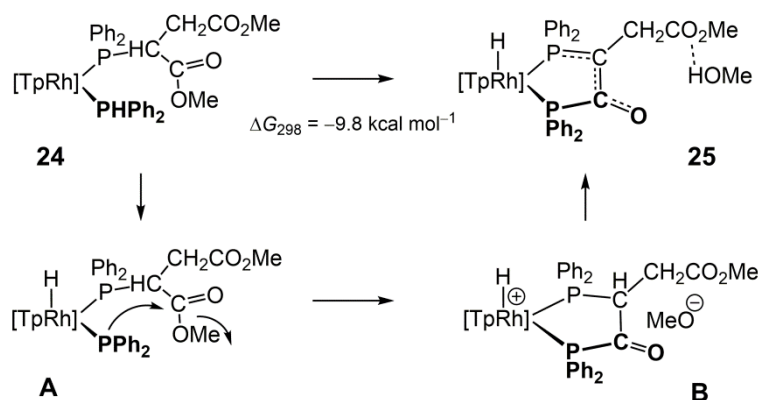
Figura 2.16. Estructura modelizada de **25**•HOMe por DFT (B3LYP-D3, 6-311G(d,p)/LanL2TZ(f)).

más larga que la correspondiente al enlace C4–O2 (1.215 Å), pero más corta que la encontrada para el enlace sencillo C–O (C4–O3, 1.338 Å), mientras que la distancia C1–C2 (1.396 Å) es más corta que la correspondiente a un enlace sencillo carbono–carbono (C2–C3, 1.511 Å), indicando una considerable deslocalización de la carga negativa en el fragmento enolato, $C2=C1-O1$. Además, la distancia P^A-C2 (1.763 Å) es más corta que la corres-

pondiente a P^B-C1 (1.903 Å), sugiriendo que el átomo de fósforo P^A está también implicado en la deslocalización de la carga negativa como se muestra en el esquema 2.11. De acuerdo con ello, la distancia $Rh-P^A$ (2.312 Å) es más larga que $Rh-P^B$ (2.293 Å). En consecuencia, podemos concluir que una buena descripción del complejo **25** es la que

muestra el esquema 2.11, un complejo de Rh(III) zwitteriónico con la carga parcial positiva centrada en el metal y la negativa deslocalizada entre el fósforo P^A y el fragmento enolato.

Por último, el esquema 2.12 muestra una posible secuencia de reacciones para la transformación de **24** en **25**. El primer paso consistiría en la adición oxidante del enlace P–H en el bis(fosfano) **24** que daría lugar al hidruro intermedio **A**. Esta reacción debe de ser fácil, de acuerdo con los resultados descritos en el apartado anterior. El siguiente paso consistiría en el ataque nucleofílico intramolecular del ligando fosfanuro al carbonilo próximo, lo cual daría lugar a **B**, y finalmente, la abstracción del protón del metalacilo por el grupo metoxo generado daría lugar al complejo **25** y una molécula de metanol.



Esquema 2.12. Plausibles etapas elementales para la transformación de **24** en **25**.

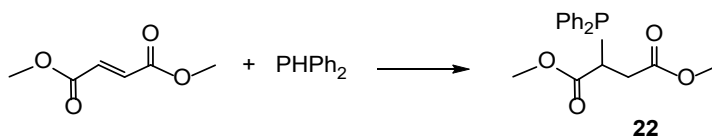
En este contexto, no hemos encontrado ningún precedente de una reactividad de este tipo que conduzca a un ligando difosfano aniónico como el que contiene el complejo **25** o similar.

2.5. Hidrofosfanación de olefinas catalizada por complejos de rodio.

La actividad catalítica de los complejos $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$ **4**, PMe_2Ph **5**, PPh_2 **6**), $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMePh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**8a**), $[\text{Rh}(\kappa^2\text{-Tp})(\text{IMes})(\text{PPh}_2)]$ (**11**) y $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{POPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**14**) en hidrofosfanación de olefinas con difenilfosfano se ensayó en primer lugar utilizando dimetilfumarrato como sustrato con cargas del catalizador del 5 mol%. Las reacciones se siguieron por espectroscopia de RMN en $[\text{D}_6]$ -benceno y los resultados se muestran en la tabla 2.3.

Para el caso de los complejos $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$ **4**, PPh_2 **6**), los tiempos para completar la catálisis fueron similares a los observados a nivel estequiométrico, 35 min y < 5 min, respectivamente. A su vez, el complejo **5**, con un fosfano ligeramente menos básico que PMe_3 , mostró una actividad similar a la que presenta el complejo **4**.

Tabla 2.3. Hidrofosfanación de dimetilfumarrato con PPh_2 catalizada por complejos de rodio.^[a]



Catalizador	Tiempo (m)	Conv. (%) ^[b]
$[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (4)	35	>99
$[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{PPh}_2)]$ (5)	42	99.6
$[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (6)	<5	>99
$[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMePh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (8a)	<5	>99
$[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{IMes})(\text{PPh}_2)]$ (11)	4320	>99
$[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{POPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (14)	4320	>99

[a] Condiciones de reacción: PPh_2 y dimetilfumarrato (0.48 mmol), cat. (0.024 mmol, 5 mol%), 0.5 mL de $[\text{D}_6]$ -benceno, a temperatura ambiente.

[b] Determinado por espectroscopia de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN.

El complejo $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMePh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**8a**) mostró una actividad similar a la observada para el complejo **6**, lo cual puede fácilmente atribuirse a la presencia de **6** en la mezcla de complejos que se forma al disolver **8a** en $[\text{D}_6]$ -benceno (esquema 1.9, p. 31), que sería la especie realmente activa.

El complejo de rodio(I) con el carbeno IMes (**11**) resultó prácticamente inactivo y la actividad residual que presenta puede fácilmente atribuirse a la presencia de trazas del complejo **6** en la mezcla catalítica. Lo mismo puede aplicarse al complejo

[Rh(Tp)(H)(POPh₂)(PPh₂)] (**14**), si tenemos en cuenta que ambos requieren tiempos similares. En estos dos casos, la dificultad del complejo **11** en experimentar la reacción de adición-oxidante del enlace P–H y la ausencia de un ligando fosfanuro en **14** son, probablemente, la razón que justifica su falta de actividad; lo que por otra parte confirma la necesidad de la unidad H–[Rh]–PPh₂ en la especie catalíticamente activa.

Para el caso de los complejos más activos, **4** y **6**, el análisis de las disoluciones al final de las catálisis reveló la presencia del propio complejo **4** en el primer caso, mientras que en el segundo la mezcla de reacción contenía mayoritariamente el complejo [Rh(Tp)H(Ph₂P–C(CO)CH₂(CO₂Me)–PPh₂)] (**25**). En un experimento independiente se analizó la actividad catalítica de **25** en la hidrofosfanación de dimetilfumarato con difenilfosfano, que resultó ser completamente inactivo. Ello nos permite concluir que aunque el complejo [Rh(Tp)(H)(PPh₂)(PPh₂)] (**6**) es más rápido que [Rh(Tp)(H)(PMe₃)(PPh₂)] (**4**), éste último es más robusto, permitiendo la reutilización de la disolución catalítica. Así, una vez terminada la primera catálisis se añadieron (al mismo tubo de RMN) 0.24 moles de dimetilfumarato y 0.24 moles de PPh₂ y la reacción catalítica se volvió a seguir por RMN, observándose una actividad similar (figura 2.17). Este proceso se repitió hasta 6 veces, ya que en este último ciclo se empezó a observar una cierta pérdida de actividad, debido a la accidental formación del complejo **25**.

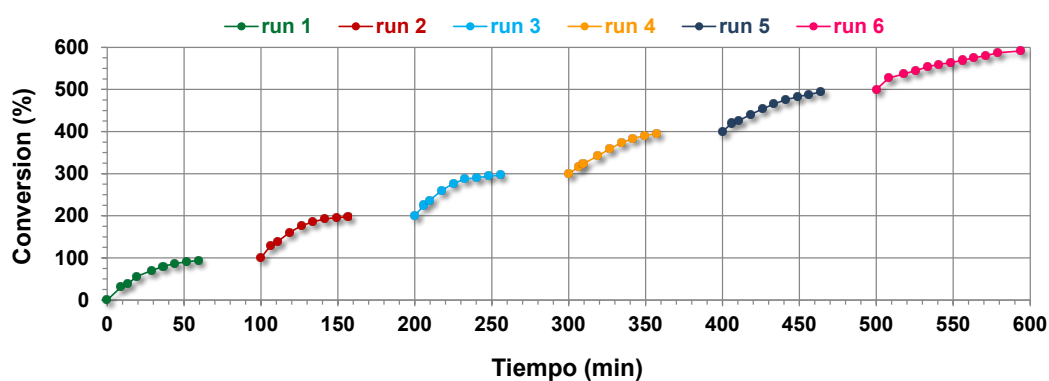
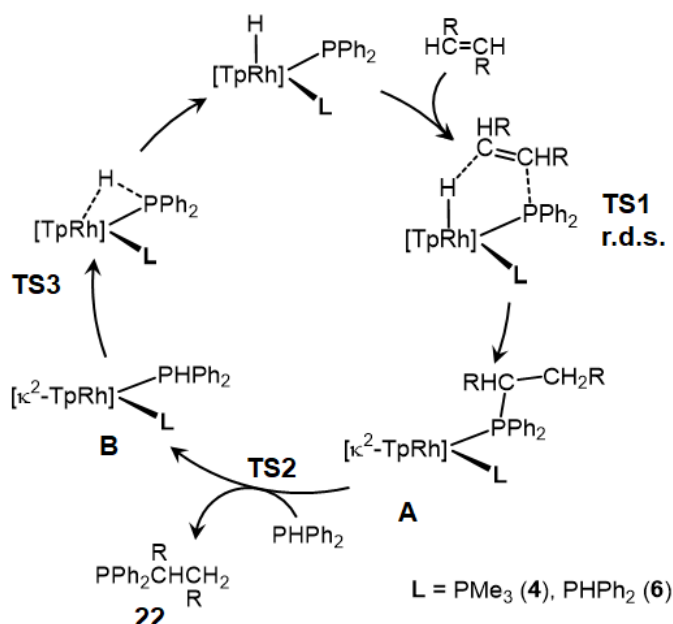


Figura 2.17. Gráficas de conversión (%) respecto tiempo (min) tras recargas de sustratos en la hidrofosfanación de dimetilfumarato con PPh₂ catalizada por el complejo **4**.

Un posible ciclo catalítico para la hidrofosfanación de dimetilfumarato con PPh₂ catalizada por los complejos **4** y **6** se muestra en el esquema 2.12. La primera etapa sería la reacción de los hidruro complejos con dimetilfumarato para dar el intermedio **A**, que de acuerdo con los estudios estequiométricos, tendría lugar a través de una reacción de

esfera externa concertada (en la que tanto el hidruro como el fosfanuro interaccionan cada uno de ellos con uno de los carbonos olefínicos), y que sería la etapa limitante/determinante de la velocidad (rate determining step, r.d.s.).




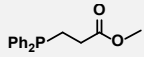

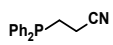
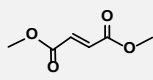
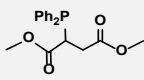
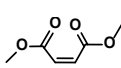
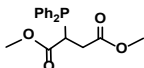

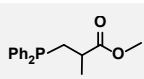
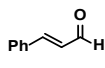
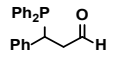
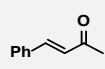
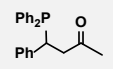

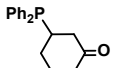
Esquema 2.12. Propuesta de ciclo catalítico para la hidrofosfanación de dimetilfumarato con PPh_2 catalizada por los complejos **4** ($L = PMe_3$) y **6** ($L = PPh_2$).

La segunda etapa consistiría en una sencilla reacción de intercambio del fosfano funcionalizado **22** por PPh_2 , que conduce al intermedio plano-cuadrado **B**, en el que tendría lugar la reacción de adición oxidante del enlace P–H, que de acuerdo con lo descrito en el capítulo anterior, es una reacción prácticamente inmediata.

La efectividad de los complejos **4** y **6** en la hidrofosfanación de otras olefinas se estudió con los substratos que se indican en la tabla 2.4. Las catálisis se llevaron a cabo en un tubo de RMN utilizando $[D_6]$ -benceno como disolvente y tolueno como estándar interno, y las conversiones se midieron por integración de señales seleccionadas en los espectros de 1H RMN. La repetición de las mismas a escala preparativa permitió el aislamiento de los fosfanos, que fueron purificados por cromatografía, con muy buenos rendimientos (72 – 99 %).

En todos los casos las catálisis presentaron muy buenas selectividades y son prácticamente cuantitativas hacia el fosfano derivado de la adición *anti*-Markovnikov, lo que está de acuerdo con el ciclo catalítico mostrado en el esquema 2.12 en un escenario en el que el carbono- β interaccionaría con el fosfano y el carbono- α lo haría con el hidruro.

Tabla 2.3. Hidrofosfanación de olefinas con PPh_2 catalizada por complejos $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$ **4**, PPh_2 **6**).^[a]

Entrada	Alqueno	Producto	Tiempo (min) (conv. %) ^[b]		Rendimiento ^[c]
			4	6	
1			< 5 (> 99)	< 5 (> 99)	98
2			22 (99)	< 5 (> 99)	97
3			35 (>99)	< 5 (> 99)	98
4			30 (> 99)	< 5 (> 99)	98
5			566 (> 86)	92 (> 91)	99
6			25 (85)	30 (77)	72
7			255 (95)	650 (94)	89
8			263 (95)	446 (90)	82

[a] Condiciones de reacción: PPh_2 y dimetilfumarato (0.48 mmol), cat. (0.024 mmol, 5 mol%), 0.5 mL de $[\text{D}_6]$ -benceno, a temperatura ambiente.

[b] Determinado por espectroscopia de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN.

[c] Rendimiento del fosfano aislado.

La hidrofosfanación de olefinas monosustituidas como acrilato de metilo (entrada 1) y acrilonitrilo (entrada 2) así como de dimetilfumarato (entrada 3) y su isómero *cis*, dimetilmaleato (entrada 4), se lleva a cabo en menos de 5 min con el complejo **6** como catalizador, mientras que el complejo **4** es ligeramente más lento, en particular con dimetilfumarato/maleato como sustratos. No se observó influencia alguna de la isomería *cis/trans* en la velocidad de las reacciones.

En el caso de acrilonitrilo (entrada 2), la catálisis es algo más lenta que para metilmetilacrilato, en especial en el caso de utilizar **4** como catalizador, a pesar de que el grupo nitrilo es mejor EWG que el éster metílico. No obstante, tanto en **TS1** (figura 2.10) como en **TS1a/TS1b** (figura 2.14) es el carbono contiguo al CN/CO₂Me el que interaccionaría con el hidruro, por lo que pudiera ser que una mayor deslocalización de la carga negativa hacia el CN desestabilizara en cierta medida los estados de transición.

La incorporación de un metilo en el carbono- α , que es el caso de metilmetacrilato (entrada 5), disminuye considerablemente la velocidad de las reacciones, lo cual puede atribuirse tanto al mayor impedimento estérico como a la disminución de la carga parcial positiva sobre el carbono- β .

La reacción es también tolerante con otros grupos funcionales como aldehídos (entrada 6) o metilcetonas (entrada 7). Una comparación entre ambos sugiere una mayor influencia de los efectos electrónicos (el grupo aldehído es más electroatrayente que la metilcetona) ya que tanto con **4** como con **6**, las catálisis se ralentizan considerablemente en el caso de la metilcetona como sustrato.

Ambos catalizadores son también activos con una enona alquílica como ciclohexenona (entrada 8). Sin embargo, son inactivos con olefinas menos activadas como estireno o 2,3-dimetilbuteno.

Con el objeto de poder comparar la actividad de **4** y **6** en hidrofosfanación con la actividad de otros catalizadores descritos en la literatura, se llevó a cabo la hidrofosfanación de acrilonitrilo (el sustrato más estudiado) con PPh_2 con cargas de catalizador inferiores (1 mol%). En estas condiciones se obtuvieron valores de TOF (tras 1 h de reacción) de 55.5 y 50.1 h^{-1} para **4** y **6**, respectivamente, valores similares a los descritos por Morris^[11d] (TOF = 60 h^{-1} , 1 h de reacción, 1 mol% cat, max. conv. 60%), si bien en nuestro caso no se observó ni la formación del fosfano Markovnikov, ni la descomposición del catalizador. Otros catalizadores han sido descritos como menos activos. A modo ilustrativo, se puede indicar que peores valores de TOF de 10 y 2 h^{-1} han sido descritos por Glueck^[15b] ($[\text{Pt}(\text{dppe})(\text{H}_2\text{C}=\text{CHCN})]$, 10 mol% cat, 50 °C) y Hey-Hawkins^[27] ($[\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{PH}_2\text{Fc})]$, 10 mol% cat, 66 °C), respectivamente y que los basados en zirconio de Waterman,^[4b] de rutenio de Rosenberg^[9] o de níquel de Webster,^[10a] requieren entre 18 y 24 h de reacción con cargas de catalizador del 5-10 mol%. En consecuencia, podemos concluir que los complejos **4** y **6** son los más rápidos para la hidrofosfanación de olefinas de los descritos hasta la fecha.

[27] J. R. F. Pritzwald-Stegmann, P. Lönnecke E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 2208–2217.

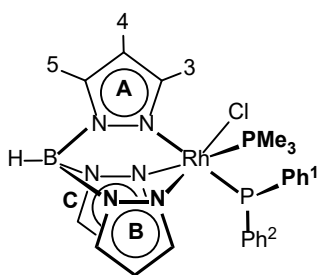
PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización de los complejos.

[Rh(Tp)(Cl)(PMe₃)(PPh₂)] (18). ClCH₂CO₂Me destilado (60.6 μL, 0.692 mmol) se añadió a una disolución naranja de [Rh(Tp)(H)(PMe₃)(PPh₂)] (**4**, 80.0 mg, 0.138 mol) en tolueno (5 mL). La reacción se mantuvo en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente produciendo el cambio de color de la disolución a naranja-rojizo. Posteriormente, la suspensión se filtró por kieselguhr para eliminar pequeñas cantidades del complejo **19**. A continuación, la disolución se concentró hasta ca. 2 mL, se añadió una capa de hexano y se dejó cristalizar dos días. Las agujas naranjas se decantaron, se lavaron con hexano (2 x 2 mL) y se secaron a vacío. Rendimiento: 52.6 mg (62%, pureza: >91%). Adicionalmente, el sólido amarillo pálido remanente del complejo **19** se disolvió en CD₂Cl₂ y se caracterizó por espectroscopía de RMN como el complejo [Rh(Tp)(Cl)₂(PMe₃)]. Monocristales adecuados de **19** para su estudio por difracción de rayos-X se obtuvieron de la disolución saturada del tubo de RMN en CD₂Cl₂.

IR (ATR): ν(B–H)/cm⁻¹ 2490(m).

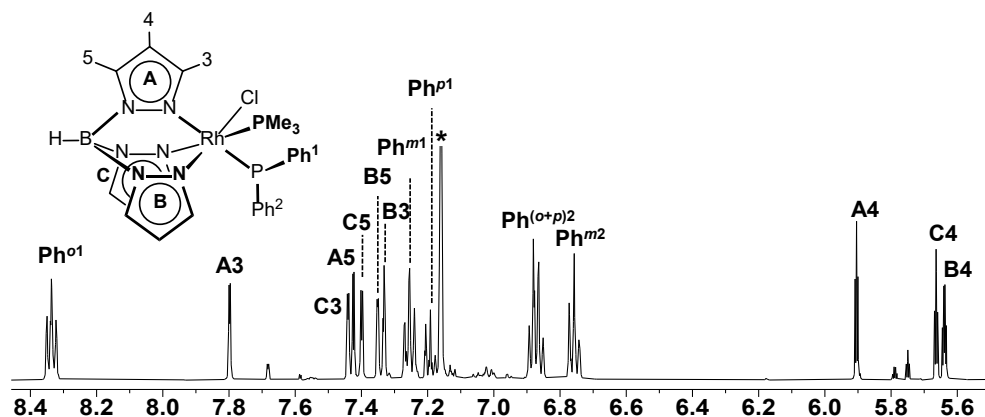
¹H RMN (500.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 8.34 (ddd, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ³J(H,P) = 6.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 2H, PPh^{o1}), 7.80 (dd, ³J(H,H) = 1.9 Hz, ⁴J(H,H) = 0.7 Hz, 1H, Pz^{A3}), 7.44 (d, ³J(H,H) = 1.9 Hz, 1H, Pz^{C3}), 7.42 (dd, ³J(H,H) = 2.3 Hz, ⁴J(H,H) = 0.7 Hz, 1H, Pz^{A5}), 7.40 (d, ³J(H,H) = 2.5 Hz, 1H, Pz^{C5}), 7.35 (dt, ³J(H,H) = 1.9 Hz, ⁴J(H,H) = ⁵J(H,P) = 0.8 Hz, 1H, Pz^{B5}), 7.33 (ddd, ³J(H,H) = 2.4 Hz, ⁴J(H,P) = 1.6 Hz, ⁴J(H,H) = 0.8 Hz, 1H, Pz^{B3}), 7.25 (m, 2H, PPh^{m1}), 7.20 (m, 2H, PPh^{p1}), 6.87 (m, 3H, PPh^{(o+p)2}), 6.76 (m, 2H, PPh^{m2}), 6.44 (d, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{A4}), 5.66 (td, ³J(H,H) = 2.3 Hz, ⁵J(H,P) = 0.5 Hz, 1H, Pz^{C4}), 5.64 (td, ³J(H,H) = 2.2 Hz, ⁴J(H,P) = 1.5 Hz, 1H, Pz^{B4}), 4.56 (d ancho, *J*(H,B) = 127.4 Hz, 1H, BH), 1.13 (ddd, ²J(H,P) = 10.7 Hz, ⁴J(H,P) = 1.0 Hz, ³J(H,Rh) = 0.6 Hz, 9H, PMe₃).



³¹P{¹H} RMN (202.47 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 56.3 (dd, *J*(P,Rh) = 61 Hz, *J*(P,P) = 10 Hz, 1P, PPh₂), 0.18 (dd, *J*(P,Rh) = 119 Hz, *J*(P,P) = 10 Hz, 1P, PMe₃).

HR-MS: m/z calculado para $C_{24}H_{30}BClN_6P_2Rh$ $[M+H]^+$ 613.0844; encontrado: 613.0865 (error (mD) = -2.1).

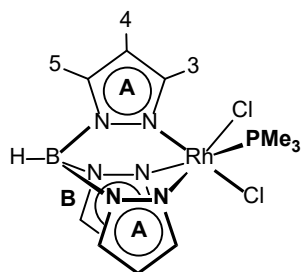
Anal. calculado (%) para $C_{24}H_{29}N_6BCIP_2Rh$ (612.64): C 47.05, H 4.77, N 13.72; encontrado: C 46.73, H 4.46, N 13.66.



Región seleccionada del espectro de 1H RMN del complejo $[Rh(Tp)(Cl)(PMe_3)(PPh_2)]$ (**18**) en $[D_6]$ -benceno.

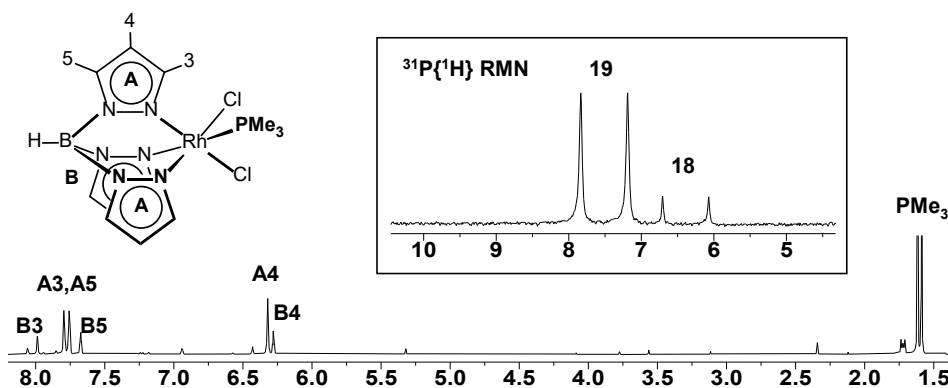
$[Rh(Tp)(Cl)_2(PMe_3)]$ (**19**).

1H RMN (500.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 7.99 (d, $^3J(H,H) = 2.0$ Hz, 1H, Pz^{B3}), 7.79 (d, $^3J(H,H) = 2.5$ Hz, 2H, Pz^{A3}), 7.76 (d, $^3J(H,H) = 2.2$ Hz, 2H, Pz^{A5}), 7.67 (t, $^3J(H,H) = ^5J(H,P) = 2.0$ Hz, 1H, Pz^{B5}), 6.32 (t, $^3J(H,H) = 2.4$ Hz, 8H, 2H, Pz^{A4}), 6.28 (q, $^3J(H,H) = ^5J(H,P) = 2.1$ Hz, 1H, Pz^{B4}), 1.60 (d, $^2J(H,P) = 11.8$ Hz, 9H, PMe_3).

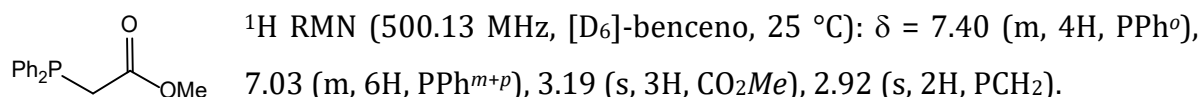


$^{31}P\{^1H\}$ RMN (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 7.5 (d, $J(P,Rh) = 105$ Hz).

Anal. calculado (%) para $C_{12}H_{19}N_6BCl_2PRh \cdot 0.33(C_7H_8)$ (493.63): C 34.80, H 4.42, N 17.03; encontrado: C 34.48, H 4.21, N 17.35.



Región seleccionada del espectro de 1H RMN de $[Rh(Tp)(Cl)_2(PMe_3)]$ (**19**) en CD_2Cl_2 . El inset muestra el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN.

Ph₂P-CH₂CO₂Me (20)

³¹P{¹H} RMN (202.47 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = -16.7 (s).

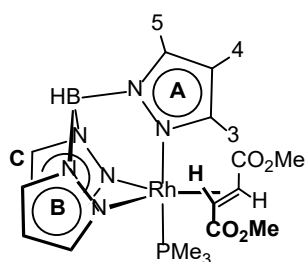
Selección de señales de ¹³C{¹H} RMN (125.8 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C) obtenido del espectro ¹H,¹³C-hsqc: δ = 50.5 (CO₂Me), 35.2 (PCH₂).

HR-MS: *m/z* calculado para C₁₅H₁₅NaO₂P [M+Na]⁺ 281.0702; encontrado: 281.0673 (error [mDa] = -2.9).

[Rh(Tp)(PMe₃)(fum)] (21). Trimetilfosfano (1M en tolueno, 483 μL, 0.483 mmol) se añadió a una disolución de [Rh(Tp)(C₂H₄)₂] (**1**, 179.7 mg, 0.483 mmol) en tolueno (5 mL). Posteriormente, se incorporó al medio de reacción dimetilfumarato (69.6 mg, 0.483 mmol). Tras agitar 30 min, la disolución amarilla se llevó a sequedad para dar un sólido amarillo que se lavó con hexano (2 x 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 233.1 mg (90%).

IR (ATR): ν(B-H)/cm⁻¹ 2465(m), ν(CO₂Me)/cm⁻¹ 1697(f), 1684(f).

¹H RMN (300.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 8.37 (t, ⁴J(H,P) = ³J(H,H) = 1.7 Hz, 1H,



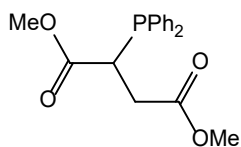
Pz^{B3}), 7.80 (d, ³J(H,H) = 1.6 Hz, 1H, Pz^{C3}), 7.57 (d, ³J(H,H) = 1.7 Hz, 1H, Pz^{A3}), 7.53 (d, ³J(H,H) = 1.7 Hz, 2H, Pz^{C5+A5}), 7.26 (t, ⁴J(H,P) = ³J(H,H) = 1.2 Hz, 1H, Pz^{B5}), 6.03 (t, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{C4}), 5.88 (t, ³J(H,H) = 2.1 Hz, 1H, Pz^{A4}), 5.74 (td, ³J(H,H) = 2.2 Hz, ⁴J(H,P) = 1.4 Hz, 1H, Pz^{B4}), 4.40 (dd, ³J(H,H) = 9.5 Hz, ²J(H,Rh) = 2.3 Hz, 1H, H¹), 3.98 (ddd, ³J(H,H) = 9.4 Hz, ³J(H,P) =

6.8 Hz, ²J(H,Rh) = 2.1 Hz, 1H, H²), 3.50 (s, 3H, OMe^A), 3.21 (s, 3H, OMe^B), 0.82 (d, ²J(H,P) = 10.4 Hz, 9H, PMe₃).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 11.2 (d, *J*(P,Rh) = 135 Hz, PMe₃).

HR-MS: *m/z* calculado para C₁₈H₂₇N₆BNaO₄PRh [M+Na]⁺ 559.0875; encontrado: 559.0913 (error [mDa] = -4.3).

Anal. calculado (%) para C₁₈H₂₇N₆BO₄PRh(0.5C₇H₈) (582.23): C 44.32, H 5.45, N 14.42; encontrado: C 44.05, H 5.35, N 14.85.

Ph₂P–CH(CO₂Me)CH₂CO₂Me (22)

¹H RMN (300.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C) δ = 7.55 (m, 2H, PPh^{o1}), 7.48 (m, 2H, PPh^{o2}), 7.03 (m, 6H, PPh^{(m+p)1} + PPh^{(m+p)2}), 4.00 (dd, ³J(H,H) = 11.7, 3.7 Hz, ²J(H,P) = 1.2 Hz 1H, CH), 3.62 (s, 3H, CH₂CO₂Me), 3.18 (ddd, ²J(H,H) = 17.2 Hz, ³J(H,H) = 11.7 Hz, ³J(H,P) = 6.2 Hz, 1H, CH₂), 3.12 (s, 3H, CHCO₂Me), 2.51 (ddd, ²J(H,H) = 17.2 Hz, ³J(H,H) = 3.7 Hz, ³J(H,P) = 6.8 Hz, 1H, CH₂).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = -0.15 (s).

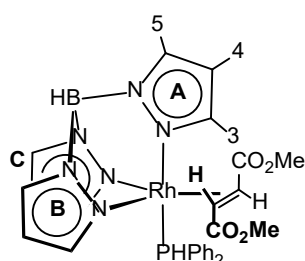
¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 172.2 (d, ³J(C,P) = 4 Hz, CH₂C=O), 172.0 (d, ²J(C,P) = 15 Hz, CHC=O), 135.7 (d, J(C,P) = 17 Hz, PPhⁱ¹), 135.5 (d, J(C,P) = 17 Hz, PPhⁱ²), 134.1 (d, ²J(C,P) = 21 Hz, PPh^{o1}), 133.8 (d, ²J(C,P) = 21 Hz, PPh^{o2}), 129.5 (d, ⁴J(C,P) = 7 Hz, PPh⁽¹⁺²⁾), 128.9 (d, ³J(C,P) = 19 Hz, PPh^{m1}), 128.7 (d, ³J(C,P) = 20 Hz, PPh^{m2}), 51.39 (CH₂CO₂Me), 51.37 (2C, CHCO₂Me), 40.6 (d, J(C,P) = 25 Hz, CH), 34.8 (d, ²J(C,P) = 22 Hz, CH₂).

HR-MS: *m/z* calculado para C₁₈H₁₉NaO₄P [M+Na]⁺ 353.0913; encontrado: 353.0920 (error [mDa] = -0.7).

[Rh(Tp)(PPh₂)(fum)] (23) fue preparado de manera análoga al complejo **21** empleando [Rh(Tp)(C₂H₄)₂] (**1**, 57.9 mg, 0.156 mmol), difenilfosfano (27.1 μL, 0.156 mmol) y dimetilfumarato (22.5 mg, 0.156 mmol). Tras agitar 30 min, la disolución amarilla se llevó a sequedad para dar un sólido amarillo claro que se lavó con pentano (1 x 0.5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 79.1 mg (79%).

IR (ATR): ν(B–H)/cm⁻¹ 2467(m), ν(CO₂Me)/cm⁻¹ 1698 (f), 1682 (f).

¹H RMN (400.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 8.69 (d, ³J(H,H) = 2.7 Hz, 1H, Pz^{B3}), 7.98



(ddt, ³J(H,H) = 11.2 Hz, ³J(H,P) = 5.9 Hz, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 2H, PPh^{o1}), 7.80 (d, ³J(H,H) = 1.8 Hz, 1H, Pz^{A3}), 7.56 (dd, ³J(H,H) = 2.4 Hz, ⁵J(H,P) = 0.7 Hz, 1H, Pz^{A5}), 7.42 (dd, ³J(H,H) = 2.4 Hz, ⁵J(H,P) = 0.7 Hz, 1H, Pz^{C5}), 7.30 (dt, ³J(H,H) = 2.3 Hz, ⁴J(H,H) = ⁴J(H,P) = 1.1 Hz, 1H, Pz^{B5}), 7.10 (d, ³J(H,H) = 2.0 Hz, 1H, Pz^{B3}),

7.06 (m, 3H, PPh^(m1+p1)), 6.76 (tq, ³J(H,H) = 6.9 Hz, ⁴J(H,H) = ⁵J(H,P) = 1.6 Hz, 1H, PPh^{p2}), 6.65 (m, 2H, PPh^{m2}), 6.57 (m, 2H, PPh^{o2}), 6.15 (d, J(H,P) = 386.8 Hz, 1H, PH), 5.89 (t,

$^3J(\text{H,H}) = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, Pz^{A4}), 5.79 (td, $^3J(\text{H,H}) = 2.3 \text{ Hz}$, $^5J(\text{H,P}) = 1.2 \text{ Hz}$, 1H, Pz^{B4}), 5.60 (t, $^3J(\text{H,H}) = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, Pz^{C4}), 4.62 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 9.7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H,Rh}) = 2.1 \text{ Hz}$, 1H, H¹), 4.39 (s ancho, 1H, BH), 4.08 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 9.7 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,P}) = 7.6$, $^2J(\text{H,Rh}) = 2.0 \text{ Hz}$, 1H, H²), 3.55 (s, 3H, OMe^A), 3.20 (s, 3H, OMe^B).

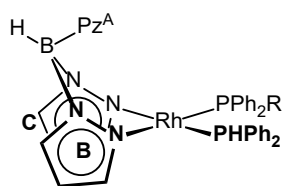
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.0 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): $\delta = 36.4$ (d, $J(\text{P,Rh}) = 138 \text{ Hz}$, PPh₂).

HR-MS: m/z calculado para C₂₇H₂₉N₆BNaO₄PRh [$M+\text{Na}$]⁺ 669.1032; encontrado: 669.1033 (error [mDa] = 0.1).

Anal. calculado (%) para C₂₇H₂₉N₆BO₄PRh (646.25): C 50.18, H 4.52, N 13.00; encontrado: C 51.29, H 4.60, N 12.99.

[Rh(Tp)(PPh₂)(Ph₂PCH(CO₂Me)CH₂(CO₂Me)] (24). Se preparó *in situ* adicionando dimetilfumarato (3.5 mg, 0.024 mmol) a una disolución amarilla de [Rh(Tp)(H)(PPh₂)(PPh₂)] (6) (16.5 mg, 0.024 mmol) en [D₈]-tolueno (0.5 mL), lo cual produjo un cambio inmediato de color a naranja brillante. La disolución se estudió inmediatamente por espectroscopia de RMN a -60 °C debido a que el compuesto **24** además de ser fluxional, es inestable a temperatura ambiente. Los productos de la reacción encontrados fueron Ph₂P-CH(CO₂Me)CH₂(CO₂Me) (**22**, 31%), [Rh(Tp)(PPh₂)(fum)] (**23**, 31%) y el complejo **24** (38%).

^1H RMN (400.13, [D₈]-tolueno, -60 °C): señales seleccionadas del isómero mayoritario



R = CH(CO₂Me)CH₂(CO₂Me)

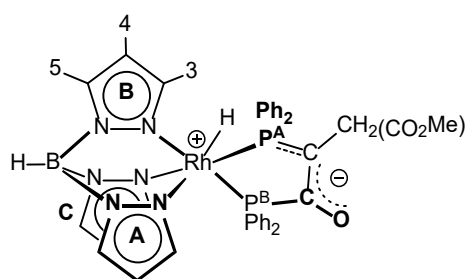
de **24**: $\delta = 5.52$ (dd, $J(\text{H,P}) = 351.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,P}) = 16.6 \text{ Hz}$, 1H, PH), 4.43 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 17.7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H,H}) = 12.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,P}) = 8.6 \text{ Hz}$, 1H, CH₂), 4.32 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 12.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,P}) = 8.1 \text{ Hz}$, 1H, CH₂), 4.27 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 17.7 \text{ Hz}$, $^2J(\text{H,P}) = 10.8 \text{ Hz}$, 1H, CH), 3.07 (s, 3H, OMe^A), 2.85 (s, 3H, OMe^B).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.0 MHz, [D₈]-tolueno, -60 °C): $\delta = 63.2$ (dd, $J(\text{P,Rh}) = 174 \text{ Hz}$, $J(\text{P,P}) = 56 \text{ Hz}$, 1H, Ph₂P-CH(CO₂Me)CH₂(CO₂Me), 29.4 (dd, $J(\text{P,Rh}) = 170.0 \text{ Hz}$, $J(\text{P,P}) = 56 \text{ Hz}$, 1P, PPh₂).

[Rh(Tp)H(Ph₂P–C(CO)CH₂(CO₂Me)–PPh₂)] (25). Una disolución de PPh₂ (49.1 μ L, 0.282) en tolueno (3 mL) se añadió gota a gota sobre una disolución amarilla de [Rh(Tp)(C₂H₄)₂] (**1**, 105.1 mg, 0.282 mmol) en tolueno (5 mL). Tras 10 minutos de reacción el C₂H₄ se eliminó a presión reducida y se añadió Ph₂P–CH(CO₂Me)CH₂(CO₂Me) sólido (**22**, 98.0 mg, 0.297 mmol). Después de agitar 48 horas, la disolución incolora se concentró hasta ca. 1 mL y se añadió hexano (5 mL). El sólido blanco precipitado se decantó, se lavó con hexano (2 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 178.1 mg (79%).

IR (ATR): $\nu(\text{B-H})/\text{cm}^{-1}$ 2494 (m), $\nu(\text{C-O})/\text{cm}^{-1}$ 1552(f), $\nu(\text{CO}_2\text{Me})/\text{cm}^{-1}$ 1736(m), 1722(m).

¹H RMN (500.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 8.10 (ddd, ³J(H,H) = 11.8 Hz, ³J(H,P) = 8.2



Hz, ⁴J(H,H) = 1.3 Hz, 2H, PPh^{Bo1}), 8.01 (ddd, ³J(H,H) = 12.1 Hz, ³J(H,P) = 8.0 Hz, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 2H, PPh^{Ao1}), 7.85 (ddd, ³J(H,H) = 10.0 Hz, ³J(H,P) = 8.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 2H, PPh^{Bo2}), 7.40 (ddd, ³J(H,H) = 11.4 Hz, ³J(H,P) = 8.2 Hz, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 2H, PPh^{Ao2}), 7.33 (dt, ³J(H,H) = 2.3 Hz, ⁴J(H,H) = ⁵J(H,P)

= 0.8 Hz, 1H, Pz^{B5}), 7.30 (dt, ³J(H,H) = 2.4 Hz, ⁴J(H,H) = ⁵J(H,P) = 0.9 Hz, 1H, Pz^{C5}), 7.24 (dt, ³J(H,H) = 2.4 Hz, ⁴J(H,H) = ⁵J(H,P) = 0.6 Hz, 1H, Pz^{A5}), 7.16 (solapado con el [D₆]-benceno, 1H, Pz^{C3}), 7.15 (td, ³J(H,H) = 7.4 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 2H), PPh^{Bm1}), 7.07 (m, 3H, PPh^{Bp1}+Ph^{A(m+p)1}), 6.90 (d, ³J(H,H) = 1.9 Hz, 1H, Pz^{B3}), 6.87 (m, 1H, PPh^{Bp2}), 6.83 (tdd, ³J(H,H) = 6.9 Hz, ⁴J(H,P) = 2.4 Hz, ⁴J(H,H) = 0.9 Hz, 2H, PPh^{Bm2}), 6.80 (m, 1H, PPh^{Ap2}), 6.77 (m, 2H, PPh^{Am2}), 5.94 (d, ³J(H,H) = 2.3 Hz, 1H, Pz^{A3}), 5.62 (td, ³J(H,H) = 2.2 Hz, ⁵J(H,P) = 0.7 Hz, 1H, Pz^{B4}), 5.60 (td, ³J(H,H) = 2.2 Hz, ⁵J(H,P) = 1.0 Hz, 1H, Pz^{C4}), 5.30 (t, ³J(H,H) = 2.5 Hz, ⁵J(H,P) = 2 Hz, 1H, Pz^{A4}), 4.46 (s ancho, 1H, BH), 3.64 (ddd, ²J(H,H) = 16.4 Hz, ³J(H,P) = 11.8 Hz, ⁴J(H,P) = 1.1 Hz, 1H, CH₂), 3.43 (s, 3H, OMe), 3.35 (ddd, ²J(H,H) = 16.4, ³J(H,P) = 7.1 Hz, ⁴J(H,P) = 1.5 Hz, 1H, CH₂), -14.29 (ddd, ²J(H,P) = 18.1 and 16.7 Hz, ³J(H,Rh) = 13.5 Hz, 1H, Rh–H).

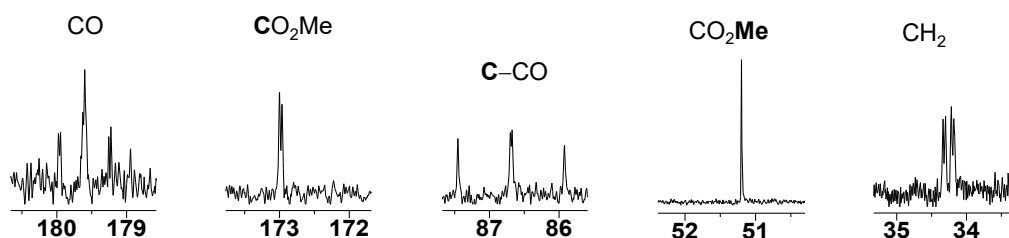
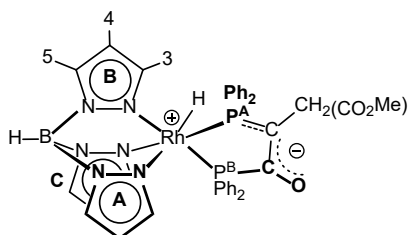
³¹P{¹H} RMN (202.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 58.2 (dd, ¹J(P,Rh) = 115 Hz, ¹J(P,P) = 40 Hz, 1P, P^B), 58.2 (dd, ¹J(P,Rh) = 108 Hz, ¹J(P,P) = 40 Hz, 1P, P^A).

Selección de señales del espectro de ¹³C{¹H} RMN (128.8 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 179.6 (ddd, ¹J(C,P) = 47 Hz, ²J(C,P) = 44 Hz, ²J(C,Rh) = 4 Hz, C–CO), 173.0 (dd, ³J(C,P) = 5.1,

$^4J(\text{C,P}) = 1.5 \text{ Hz}$, CO_2CH_3), 86.6 (dd, $J(\text{C,P}) = 98 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C,P}) = 95 \text{ Hz}$, $^2J(\text{C,Rh}) = 1 \text{ Hz}$, C-CO), 51.2 (OMe), 34.3 (dd, $^2J(\text{C,P}) = 15 \text{ Hz}$, $^3J(\text{C,P}) = 5 \text{ Hz}$, CH_2).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{BO}_3\text{P}_2\text{Rh}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 801.1552; encontrado: 801.1560 (error (mD) = -0.8).

Anal. calculado (%) para $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{BO}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (800.40): C 57.02, H 4.53, N 10.50; encontrado: C 57.29, H 4.32, N 10.26.



Regiones seleccionadas del espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **25** en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Ensayos catalíticos de la reacción de hidrofosfanación de olefinas con PPh_2 .

1. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) (14.0 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadió acrilato de metilo (44.2 μL , 0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μL , 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del >99% al fosfano libre $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$.
2. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) (14.0 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadió acrilonitrilo (31.4 μL , 0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μL , 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 70% mientras que a los 22 minutos se observó una conversión del >99% al fosfano libre $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

3. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) (14.0 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron dimetilfumarato/maleato (0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μL , 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 50% mientras que a los 35 minutos se observó una conversión del >99% al fosfano libre $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$.
4. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) (14.0 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron metilmetacrilato (51.3 μL , 0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μL , 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 10% mientras que a las 9.5 horas se observó una conversión del 86% al fosfano libre $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{CO}_2\text{Me})$.
5. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) (14.0 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron cinamaldehído (60.4 μL , 0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μL , 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 65% mientras que a los 25 minutos se observó una conversión del 85% al fosfano libre $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{COH}$.
6. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) (14.0 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron bencilidenacetona (69.5 mg, 0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μL , 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 36%, mientras que a las 4 horas una conversión del 95% al fosfano libre $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{COMe}$.
7. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) (14.0 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron ciclohexenona (46.3 μL , 0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μL , 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 13%, mientras que a las 4.5 horas una conversión del 95% al fosfano libre 3-(difenilfosfano)ciclohexanona.
8. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) (16.5 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron acrilato de metilo, acrilonitrilo o dimetil-

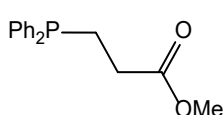
- fumarato/maleato (0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μ L, 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del >99% al fosfano libre correspondiente.
9. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) (16.5 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron metilmetacrilato (51.3 μ L, 0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μ L, 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 25% mientras que a las 1.5 horas se observó una conversión del 91% al fosfano libre $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})(\text{CO}_2\text{Me})$.
 10. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) (16.5 mg, 0.024 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron cinamaldehído (60.4 μ L, 0.48 mmol) y difenilfosfano (83.1 μ L, 0.48 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 35%, mientras que a los 30 minutos una conversión del 77% al fosfano libre $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{COH}$.
 11. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) (8.0 mg, 0.012 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron bencilidenacetona (33.9 mg, 0.23 mmol) y difenilfosfano (44.5 μ L, 0.23 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 25%, mientras que a las 11 horas una conversión del 94% al fosfano libre $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{COMe}$.
 12. A una disolución de $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) (8.0 mg, 0.012 mmol) en $[\text{D}_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadieron ciclohexenona (22.4 μ L, 0.23 mmol) y difenilfosfano (44.5 μ L, 0.23 mmol). El tubo de RMN se agitó vigorosamente manualmente. Después de 5 min los espectros de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicaron una conversión del 6%, mientras que a las 7.5 horas una conversión del 90% al fosfano libre 3-(difenilfosfano)ciclohexanona.

Método general para la síntesis de fosfanos funcionalizadas

A un tubo de RMN que contenía el complejo **4** (14.0 mg, 0.024 mmol) o el complejo **6** (16.5 mg, 0.024 mmol) en $[D_6]$ -benceno (0.5 mL) se le añadió el alqueno correspondiente (0.48 mmol) (entradas **1-8** de la tabla 2.3) y PPh_2 (83.5 μL , 0.48 mmol). La reacción se siguió por espectroscopia de ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN, observándose la formación de fosfano libre. El catalizador y las trazas de óxido se separaron del producto de la catálisis mediante una cromatografía con sílica gel utilizando éter etílico como eluyente. Finalmente, los productos se obtuvieron como sólidos o aceites una vez eliminado el disolvente a presión reducida.

$\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ (**26**)

Rendimiento: 98%. (descrita en CDCl_3).^[28]

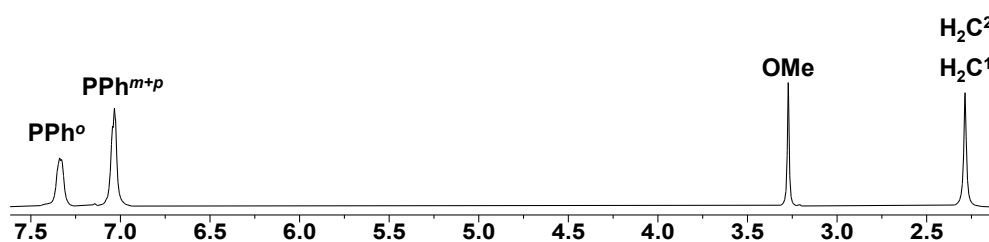


^1H RMN (300.13 MHz, $[D_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 7.34$ (td, $^3J(\text{H,H}) = ^4J(\text{H,P}) = 7.4$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2.2$ Hz, 4H, PPh^o), 7.08 (m, 6H, PPh^{m+p}), 3.32 (s, 3H, OMe), 2.30 (m, 4H, CH_2CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, $[D_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = -16.0$ (s).

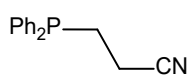
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, $[D_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 172.9$ (d, $^3J(\text{C,P}) = 15$ Hz, $\text{C}=\text{O}$), 138.6 (d, $J(\text{C,P}) = 14$ Hz, PPh^o), 133.0 (d, $^2J(\text{C,P}) = 19$ Hz, PPh^o), 129.0 (PPh^p), 128.8 (d, $^3J(\text{C,P}) = 7$ Hz, PPh^m), 51.4 (OMe), 30.7 (d, $^2J(\text{C,P}) = 20$ Hz, COCH_2), 23.3 (d, $J(\text{C,P}) = 13$ Hz, PCH_2).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NaO}_2\text{P}$ $[M+\text{Na}]^+$ 295.0858; encontrado: 295.0905 (error [mDa] = 4.7).



Espectro de ^1H RMN de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ (**26**) en $[D_6]$ -benceno.

[28] M. Riondato, D. Camporese, D. Martín, J. Suades, A. Alvarez-Larena, U. Mazzi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 4048–4055.

Ph₂P–CH₂CH₂CN (27)Rendimiento: 97%. (descrita en CDCl₃).^[29]

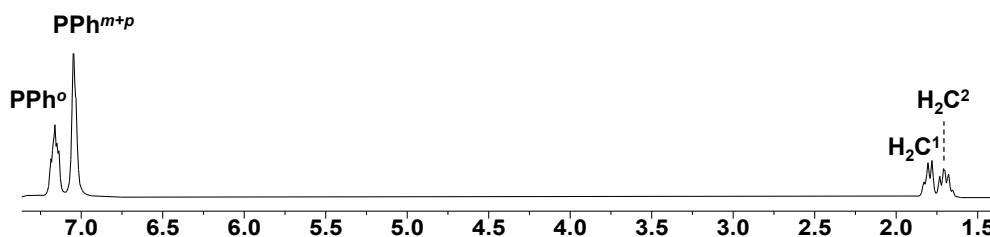
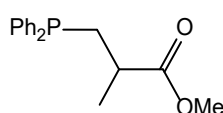
¹H RMN (300.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 7.20 (td, ³J(H,H) = ³J(H,P) = 7.5 Hz, ⁴J(H,H) = 3.0 Hz, 4H, PPh^o), 7.08 (m, 6H, PPh^{m+p}), 1.83 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2H, PCH₂), 1.74 (q, ³J(H,H) = ³J(H,P) = 7.6

Hz, 2H, CH₂CN).

³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = –16.5 (s).

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 137.4 (d, J(C,P) = 14 Hz, PPhⁱ), 133.0 (d, ²J(C,P) = 19 Hz, PPh^o), 129.2 (PPh^p), 128.9 (d, ³J(C,P) = 7 Hz, PPh^m), 119.2 (d, ³J(C,P) = 15 Hz, CN), 24.2 (d, J(C,P) = 16 Hz, PCH₂), 13.8 (d, ²J(C,P) = 24 Hz, NCCH₂).

HR-MS: *m/z* calculado para C₁₅H₁₄NNaP [M+Na]⁺ 262.0756; encontrado: 262.0755 (error [mDa] = –0.1).

Espectro de ¹H RMN de Ph₂P–CH₂CH₂CN (27) en [D₆]-benceno.**Ph₂P–CH₂CH(Me)CO₂Me (28)**Rendimiento: 98%. (descrita en CDCl₃).^[25]

¹H RMN (300.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 7.40 (m, 4H, PPh^{o1+o2}), 7.05 (m, 6H, PPh^{(m+p)1+PPh^{(m+p)2}), 3.29 (s, 3H, OMe), 2.56 (m, 2H, PCH₂ + CHMe), 2.07 (td, ²J(H,P) = ²J(H,H) = 9.6, ³J(H,H) =}

3.0, Hz 1H, PCH₂), 1.21 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, Me).

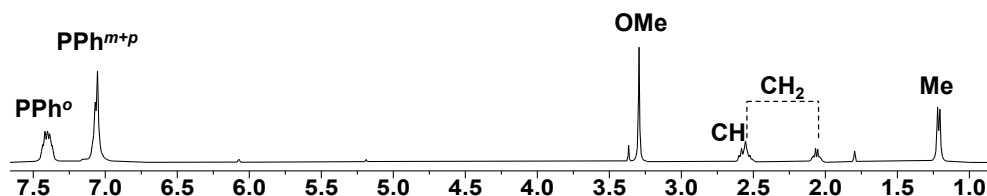
³¹P{¹H} RMN (121.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = –19.4 (s).

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 175.9 (d, J(C,P) = 7 Hz, C=O), 139.4 (d, J(C,P) = 14 Hz, PPhⁱ¹), 138.7 (d, J(C,P) = 14 Hz, PPhⁱ²), 133.3 (d, ²J(C,P) = 10 Hz, PPh^{o1}), 133.0 (d, ²J(C,P) = 10 Hz, PPh^{o2}), 128.9 (d, ³J(C,P) = 6 Hz, PPh^{m1}), 128.8 (d, ³J(C,P) = 7 Hz,

[29] M. Hayashi, Y. Matsuura, Y. Watanabe, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9248–9251.

$\text{PPh}^{(m+p)2} + \text{PPh}^{p1}$, 51.3 (OMe), 37.4 (d, ${}^2J(\text{C},\text{P}) = 18$ Hz, CH), 33.3 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 14$ Hz, CH_2), 18.7 (d, ${}^3J(\text{C},\text{P}) = 10$ Hz, Me).

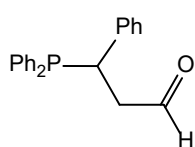
HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NaO}_2\text{P}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 309.1015; encontrado: 309.1009 (error [mDa] = -0.6).



Espectro de ${}^1\text{H}$ RMN de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{Me})\text{CO}_2\text{Me}$ (**28**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

$\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CHO}$ (**29**)

Rendimiento: 72%. (descrita en CDCl_3).^[30]



${}^1\text{H}$ RMN (300.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 9.11$ (ddd, ${}^4J(\text{H},\text{P}) = 3.0$ Hz, ${}^3J(\text{H},\text{H}) = 1.9$ Hz, ${}^3J(\text{H},\text{P}) = 1.0$ Hz, 1H, CHO), 7.58 (m, 2H, PPh^{o1}), 7.18 (m, 4H, PPh^{o2} , Ph^o), 7.12 (m, 3H, $\text{PPh}^{(m+p)1}$), 7.01 (m, 2H, Ph^m), 6.90 (m, 4H, Ph^p , $\text{PPh}^{(m+p)2}$), 4.11 (ddd, ${}^3J(\text{H},\text{H}) = 10.9$ Hz,

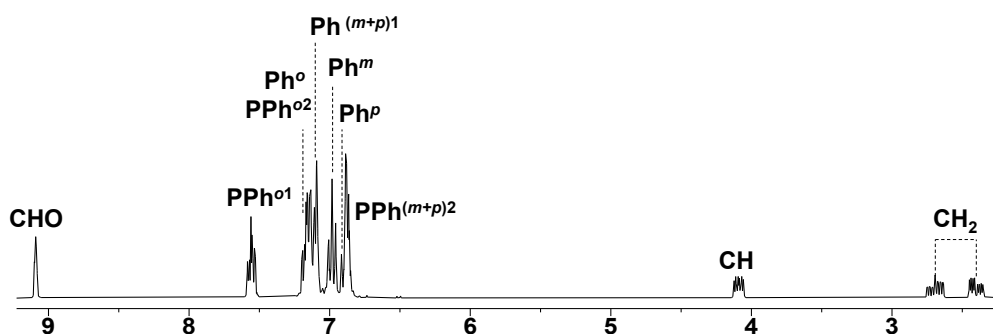
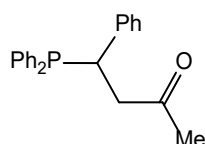
${}^2J(\text{H},\text{H}) = 3.4$ Hz, ${}^3J(\text{H},\text{P}) = 5.4$ Hz, 1H, PCH), 2.72 (dddd, ${}^3J(\text{H},\text{H}) = 17.9$ Hz, ${}^2J(\text{H},\text{H}) = 11.0$ Hz, ${}^3J(\text{H},\text{H}) = 1.9$ Hz, ${}^3J(\text{H},\text{P}) = 5.2$ Hz, 1H, CH_2CO), 2.42 (dddd, ${}^3J(\text{H},\text{H}) = 17.9$ Hz, ${}^2J(\text{H},\text{H}) = 3.4$ Hz, ${}^3J(\text{H},\text{H}) = 1.1$ Hz, ${}^3J(\text{H},\text{P}) = 7.7$ Hz, 1H, CH_2CO).

${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = -0.5$ (s).

${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 199.1$ (d, ${}^3J(\text{C},\text{P}) = 12$ Hz, C=O), 140.8 (d, ${}^2J(\text{C},\text{P}) = 9$ Hz, Ph^i), 136.8 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 16$ Hz, PPh^{i1}), 136.6 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 17$ Hz, PPh^{i2}), 134.4 (d, ${}^2J(\text{C},\text{P}) = 21$ Hz, PPh^{o1}), 133.6 (d, ${}^2J(\text{C},\text{P}) = 19$ Hz, PPh^{o2}), 129.7 (d, ${}^4J(\text{C},\text{P}) = 1$ Hz, PPh^{p1}), 129.4 (d, ${}^3J(\text{C},\text{P}) = 8$ Hz, PPh^{m1}), 129.0 (d, ${}^3J(\text{C},\text{P}) = 7$ Hz, Ph^o), 128.8 (PPh^{p2}), 128.7 (d, ${}^4J(\text{C},\text{P}) = 1$ Hz, Ph^m), 128.3 (d, ${}^3J(\text{C},\text{P}) = 7$ Hz, PPh^{m2}), 126.8 (d, ${}^5J(\text{C},\text{P}) = 2$ Hz, Ph^p), 47.5 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 20$ Hz, PCH), 38.9 (d, ${}^2J(\text{C},\text{P}) = 14$ Hz, COCH_2).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaOP}$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 319.1246; encontrado: 319.1167 (error [mDa] = -7.9).

[30] D. V. Moiseev B. O. Patrick B. R. James, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11467–11474.

Espectro de ^1H RMN de $\text{Ph}_2\text{P-CH(Ph)CH}_2\text{CHO}$ (**29**) en $[\text{D}_6]$ -benceno. **$\text{Ph}_2\text{P-CH(Ph)CH}_2\text{COMe}$ (**30**)**Rendimiento: 89%. (descrita en CDCl_3).^[31]

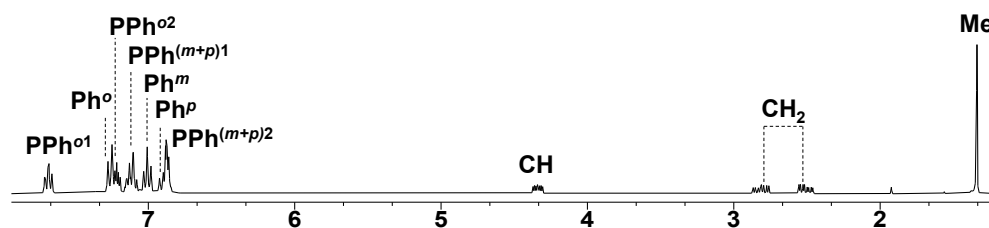
^1H RMN (300.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 7.68 (ddt, $^3J(\text{H,H})$ = 5.6, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, $^3J(\text{H,P})$ = 8.8 Hz, 2H, $\text{PPh}^{\text{o}1}$), 7.24 (m, 4H, Ph^{o} , $\text{PPh}^{\text{o}2}$), 7.11 (m, 3H, $\text{PPh}^{(\text{m+p})1}$), 7.01 (m, 2H, Ph^{m}), 6.88 (m, 4H, Ph^{p} , $\text{PPh}^{(\text{m+p})2}$), 4.34 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.6 Hz, $^2J(\text{H,H})$ = 3.0 Hz, $^3J(\text{H,P})$ = 5.9 Hz, 1H, PCH), 2.81 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 17.0 Hz, $^2J(\text{H,H})$ = 10.7 Hz, $^3J(\text{H,P})$ = 4.5 Hz, 1H, CH_2CO), 2.51 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 17.0 Hz, $^2J(\text{H,H})$ = 3.1 Hz, $^3J(\text{H,P})$ = 8.4 Hz, 1H, CH_2CO), 1.34 (s, 3H, Me).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = -1.1 (s).

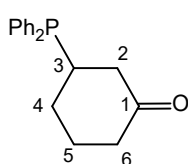
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 204.7 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 12 Hz, C=O), 146.6 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 17 Hz, Ph^{i}), 137.3 (d, $J(\text{C,P})$ = 17 Hz, $\text{PPh}^{\text{i}1}$), 137.2 (d, $J(\text{C,P})$ = 17 Hz, $\text{PPh}^{\text{i}2}$), 134.4 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 21 Hz, $\text{PPh}^{\text{o}1}$), 133.6 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 19 Hz, $\text{PPh}^{\text{o}2}$), 129.6 (d, $^3J(\text{C,P})$ = 8 Hz, Ph^{o}), 129.0 (d, $J(\text{C,P})$ = 7 Hz, $\text{PPh}^{(\text{m+p})1}$), 128.7 (d, $^4J(\text{C,P})$ = 14 Hz, Ph^{m}), 128.2 (d, $J(\text{C,P})$ = 7 Hz, $\text{PPh}^{(\text{m+p})2}$), 126.6 (d, $^5J(\text{C,P})$ = 2 Hz, Ph^{p}), 47.3 (d, $^2J(\text{C,P})$ = 20.8 Hz, CH_2CO), 40.17 (d, $J(\text{C,P})$ = 12.4 Hz, PCH), 30.21 (d, $^4J(\text{C,P})$ = 12.4 Hz, Me).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NaOP}$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 355.1222; encontrado: 355.1224 (error [mDa] = 0.2).

[31] B. Demerseman, R. Le Lagadec B. Guilbert, C. Renouard; P. Crochet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **1994**, *13*, 2269–2283.

Espectro de ^1H RMN de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{COMe}$ (**30**) en $[\text{D}_6]$ -benceno. **$\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$ (**31**)**

Rendimiento: 82%.

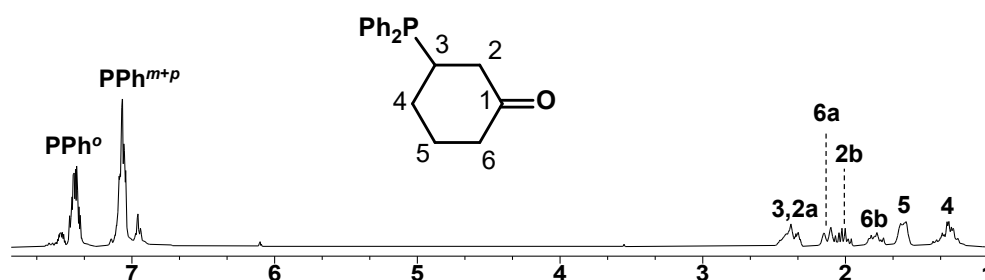


^1H RMN (400.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 7.43$ (m, 4H, PPh^o), 7.09 (m, 6H, PPh^{m+p}), 2.40 (m, 2H, CH^{2a+3}), 2.16 (m, 1H, CH^{6a}), 2.04 (m, 1H, CH^{2b}), 1.82 (m, 1H, CH^{6b}), 1.62 (m, 1H, CH_2^5), 1.31 (m, 1H, CH_2^4).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = -3.8$ (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): $\delta = 208.0$ (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 11.7$ Hz, $\text{C}=\text{O}$), 136.8 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 14.8$ Hz, Ph^i), 136.2 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 14.8$ Hz, Ph^i), 133.8 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 16.3$ Hz, PPh^{o1}), 134.0 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 16.3$ Hz, Ph^{o2}), 129.2 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 9.6$ Hz, PPh^{m1+m2}), 128.8 (d, $^4J(\text{C},\text{P}) = 7.2$ Hz, PPh^{p1+p2}), 44.3 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 14.0$ Hz, CH_2^2), 41.32 (CH_2^6), 35.9 (d, $J(\text{C},\text{P}) = 13.3$ Hz, CH_2^3), 28.3 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 16.3$ Hz, CH_2^5), 26.7 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 12.6$ Hz, CH_2^4).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NaOP}$ $[M]^+$ 305.1071; encontrado: 305.1137 (error [mDa] = 6.6).

Espectro de ^1H RMN de $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$ (**31**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

**Cooperatividad del enlace Ru–Zn
en la ruptura de la molécula de hidrógeno**

INTRODUCCIÓN

A lo largo de los capítulos 1 y 2 se ha descrito la activación de enlaces P–H y formación de enlaces P–C mediante la utilización de precursores adecuados que contienen centros de rodio(I) electrónicamente ricos. Otra alternativa para la activación de enlaces E–X (X = H, N, Si, etc) se basa en la denominada ‘*metal-ligand cooperativity*’, estrategia muy utilizada en este tipo de activaciones, así como en la transformación catalítica de moléculas pequeñas.^[1] En este contexto son destacables complejos que contienen ligandos electrónicamente flexibles capaces de experimentar procesos de aromatización/desaromatización desarrollados por Milstein^[2] o combinaciones que incluyen un metal de transición (TM) y una base de Lewis (LB), TM–LB, con heteroátomos como nitrógeno,^[3] o azufre.^[4]

En la misma dirección, combinaciones del tipo TM–LA (LA = ácido de Lewis) han emergido con fuerza recientemente,^[5] debido en gran medida a su capacidad para llevar a cabo reacciones tan diversas como la ruptura de la molécula de hidrógeno^[6] y la activación de enlaces C–H o de los más polares E–H (E = N, O, P),^[7] así como a su participación en diversos procesos catalíticos.

-
- [1] a) J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273; b) G. Bouhadir, D. Bourissou, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1065–1079.
- [2] a) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602; b) C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024–12087; c) K.-S. Feichtner, V. H. Gessner, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6540–6553.
- [3] a) C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñiz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490–13503; b) P. Maire, T. Büttner, F. Breher, P. Le Floch, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6318–6323; c) A. Friedrich, M. Drees, J. Schmedt auf der Günne, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17552–17553; d) R. H. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1494–1502; e) S. Zhang, A. M. Appel, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7376–7387; f) P. A. Dub, J. C. Gordon, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6635–6655; g) P. A. Dub, J. C. Gordon, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 396–408; h) R. H. Morris, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10809–10826.
- [4] a) F. Olechnowicz, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, R. F. Jordan, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9922–9930; b) L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1258–1269.
- [5] a) A. Maity, T. S. Teets, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8873–8911; b) G. R. Owen, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10712–10726; c) R. C. Cammarota, L. J. Clouston, C. C. Lu, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *334*, 100–111; d) P. Steinhoff, R. Steinbock, A. Friedrich, B. G. Schieweck, C. Cremer, K.-N. Truong, M. E. Tauchert, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10439–10442; e) J. T. Goettel, H. Braunschweig, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 184–200.
- [6] a) N. Tsoureas, Y.-Y. Kuo, M. F. Haddow, G. R. Owen, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 484–486; b) W. H. Harman, T.-P. Lin, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1081–1086; c) Y. Li, C. Hou, J. Jiang, Z. Zhang, C. Zhao, A. J. Page, Z. Ke, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1655–1662.
- [7] a) M. Devillard, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 730–732; b) M. Devillard, R. Declercq, E. Nicolas, A. W. Ehlers, J. Backs, N. Saffon-Merceron, G. Bouhadir, J. C. Slootweg, W. Uhl, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4917–4926.

Entre ellos son destacables los sistemas desarrollados por Peters (TM = Ni, Fe, Co; LA = B)^[8] activos en reacciones de hidroxilación e hidrosililación de alquenos o los de Szymczyk (Ru–B),^[9] y Lu (Rh–Al)^[10] en hidrogenaciones selectivas de alquinos a *cis*-alquenos mientras que sistemas que combinan paladio con cinc^[11] o aluminio^[12] son activos en la hidroxililación de dióxido de carbono. Adicionalmente, este tipo de entidades son también activas en hidrogenación de dióxido de carbono (Ni–Ga),^[13] borilaciones de trietilamina (Rh–Al),^[14] o hidrogenación de olefinas (Ni–Ga).^[15]

Resulta interesante indicar que una cuestión fundamental que deriva de estos estudios es si el ácido de Lewis (LA) actúa realmente de forma cooperativa con el metal de transición (TM) para unir al sustrato y activarlo o si su participación es indirecta modulando las propiedades estéricas y electrónicas del metal de transición al que se encuentra enlazado.^[5c] En consecuencia, no es de extrañar el interés adicional que presentan los estudios de la reactividad este tipo de sistemas.

Desde una perspectiva sintética, este tipo de complejos son fácilmente accesibles por condensación de complejos de metales de transición (TM) aniónicos con haluros de elementos de los grupos principales (LA), en reacciones que llevan asociada la eliminación de la sal correspondiente.^[16] Se trata de un método sintético muy versátil debido al gran número de fragmentos TM y LA que pueden ser condensados de esta manera, si bien tiene el inconveniente de que uno de ellos (si no ambos) queda coordinativamente saturado, lo cual reduce en gran medida la reactividad de la entidad bimetalica resultante frente a reacciones de activación de enlaces.

-
- [8] a) S. N. MacMillan, W. H. Harman, J. C. Peters, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 590–597; b) M. A. Nesbit, D. L. M. Suess, J. C. Peters, *Organometallics* **2015**, *34*, 4741–4752.
- [9] K.-N. T. Tseng, J. W. Kampf, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10378–10381.
- [10] S. P. Desai, J. Ye, J. Zheng, M. S. Ferrandon, T. E. Webber, A. E. Platero-Prats, J. Duan, P. Garcia-Holley, D. M. Camaioni, K. W. Chapman, M. Delferro, O. K. Farha, J. L. Fulton, L. Gagliardi, J. A. Lercher, R. L. Penn, A. Stein, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15309–15318.
- [11] P. Steinhoff, M. Paul, J. P. Schroers, M. E. Tauchert, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 1017–1022.
- [12] J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6074–6077.
- [13] R. C. Cammarota, M. V. Vollmer, J. Xie, J. Ye, J. C. Linehan, S. A. Burgess, A. M. Appel, L. Gagliardi, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14244–14250.
- [14] T. Nakamura, K. Suzuki, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17763–17766.
- [15] R. C. Cammarota, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12486–12489.
- [16] J. A. B. Abdalla, S. Aldridge, en *Molecular Metal-Metal Bonds: Compounds, Synthesis, Properties*, ed. S. T. Liddle, Wiley-VCH, Weinheim, 2015, pp. 455–484.

Otra alternativa, bastante menos frecuente, consiste en la eliminación de un alcano entre un hidruro metálico y un derivado alquílico del ácido de Lewis.^[17] El mayor inconveniente de esta ruta es que requiere compuestos trialquílicos de elementos del grupo 13 (que son altamente pirofóricos) o de elevado coste (como GaMe₃ o InMe₃), pero tiene la gran ventaja de converger en complejos heterometálicos insaturados en ambos centros, lo que deja una puerta abierta al estudio de su reactividad en el contexto de una auténtica cooperación TM–LA en la activación de enlaces. A través de esta ruta se han descrito, por ejemplo, complejos heterometálicos dinucleares de rodio,^[18] con ‘cores’ del tipo ‘Rh₂(μ-H)₂(μ-ZnBz)₂’ o mononucleares de iridio con enlaces Ir–In, Ir–Al o Ir–Ga (figura 3.1).^[19]

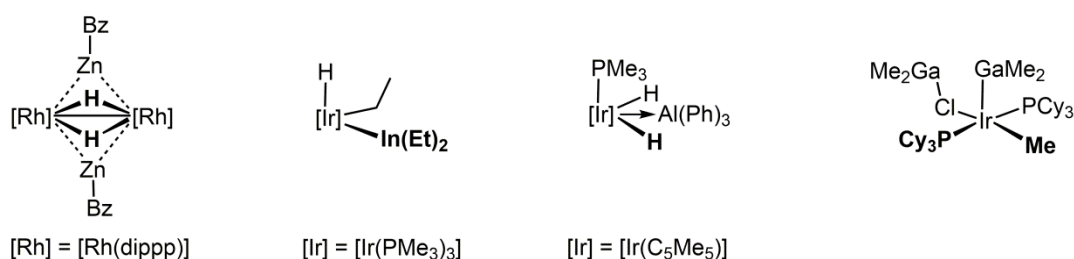
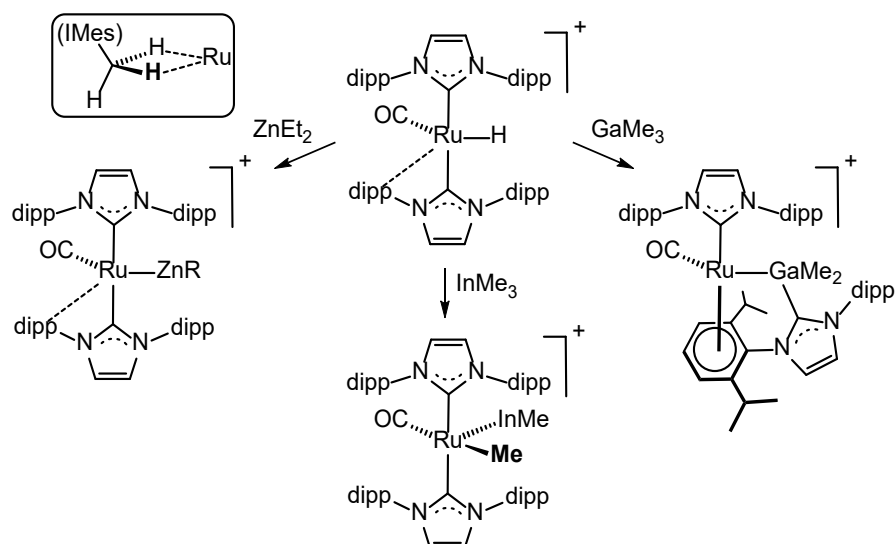


Figura 3.1. Complejos heterometálicos de Rh e Ir con Zn, In, Al y Ga (dipp= 1,3-bis(diPrfosfano)propano).

Por la estrecha relación con el trabajo realizado, se comenta con más detalle el estado del arte en el caso de los complejos heterometálicos con un centro de rutenio y un elemento de los grupos 12 y 13, desarrollado fundamentalmente por el grupo del Prof. Whittlesey, donde se llevó a cabo una estancia de tres de meses.

En este contexto, son mencionables los complejos con enlaces Ru–Zn, Ru–Ga y Ru–In, preparados por reacciones entre el hidruro catiónico con dos ligandos de tipo carbeno N-heterocíclico, [Ru(IPr)₂(CO)(H)]⁺ (IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno),^[20] con ZnR₂ (R = Me, Et), GaMe₃ y InMe₃, respectivamente (esquema 3.1).

- [17] a) J. N. St. Denis, W. Butler, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 1–16; b) P. H. M. Budzelaar, K. H. Denhaan, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, *Organometallics* **1984**, *3*, 156–159; c) P. H. M. Budzelaar, A. A. H. Vanderzeijden, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *Organometallics* **1984**, *3*, 159–163; d) W. A. Skupiński, J. C. Huffman, J. W. Bruno, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8128–8136.
- [18] a) M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1990**, *9*, 1359–1360; b) M. D. Fryzuk, D. H. McConville, S. J. Rettig, *Organometallics* **1993**, *12*, 2152–2161.
- [19] a) D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2575–2580 (Ir–In); b) i) J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 223–224 (Ir–Al); c) C. J. Durango-García, J. O. C. Jiménez-Halla, M. López-Cardoso, V. Montiel-Palma, M. A. Muñoz-Hernández, G. Merino, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10588–10589 (Ir–Ga).
- [20] I. M. Riddlestone, D. McKay, M. J. Gutmann, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, H. A. Sparkes, M. K. Whittlesey, *Organometallics* **2016**, *35*, 1301–1312.



Esquema 3.1. Síntesis de complejos con enlaces Ru–Zn, Ru–In y Ru–Ga. dipp= 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$. El inset muestra un detalle de la interacción $\text{Ru}\cdots\eta^2\text{-H}_3\text{C}(\text{IPr})$ presente en los complejos $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{H})]^+$ y $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{ZnEt})]^+$.

Como muestra el esquema, el tipo de complejos obtenidos es muy dependiente del reactivo empleado. En el caso de la reacción con ZnEt_2 el producto de la reacción es el catión $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{ZnEt})]^+$ con un enlace Ru–Zn no-soportado por ligandos puente.

La reacción sigue el curso esperado, estando asociada a la eliminación de etano formado entre el hidruro del complejo y el etilo del reactivo.^[21] Aunque a primera vista, el catión resultante pudiera parecer tetracoordinado y electrónicamente insaturado (así como el precursor, 14 ev), los estudios estructurales muestran que en ambos complejos el centro de rutenio se encuentra estabilizado gracias a una interacción ϵ -agóstica doble $\eta^2\text{-H}_3\text{C}$, con dos hidrógenos de un grupo isopropilo de uno de los carbenos IPr. Este tipo de interacciones son poco probables con el carbeno relacionado IMes (1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno) y de hecho, el catión análogo $[\text{Ru}(\text{IMes})_2(\text{CO})(\text{H})]^+$ se aísla como un aceite.^[22]

El papel del grupo alquilo sobre el cinc no es tan inocente como pudiera parecer a primera vista. Así, si la reacción se lleva a cabo con ZnMe_2 el resultado es el complejo análogo $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{ZnMe})]^+$, mientras que no se observa reacción con el derivado

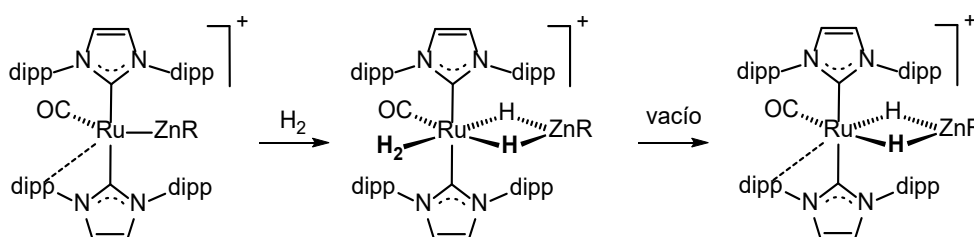
[21] I. M. Riddlestone, N. A. Rajabi, J. P. Lowe, M. F. Mahon, S.A. Macgregor, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11081–11084.

[22] J. P. Lee, Z. Ke, M. A. Ramírez, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, P. D. Boyle, J. L. Petersen, *Organometallics* **2009**, *28*, 1758–1775.

arílico ZnPh_2 , incluso a temperaturas elevadas. Esta diferencia puede atribuirse al impedimento estérico que proporciona el grupo fenilo.^[23]

Si el reactivo empleado es InMe_3 , junto con la eliminación de metano, uno de los metilos del reactivo migra al rutenio de tal manera que el producto de la reacción es el complejo de 16 e.v. $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{Me})(\text{InMe})]^+$, mientras que frente a GaMe_3 , la reacción es bastante más lenta (12 días) y más compleja, ya que tras la eliminación de metano uno de los carbenos IPr migra al galio a la vez que el areno queda coordinado al rutenio (esquema 3.1).^[24] Resulta interesante indicar la preferencia de migración de metilo desde el indio al rutenio respecto a la del carbeno desde el rutenio al galio. Las razones para esta notable diferencia son todavía desconocidas.

En lo que respecta a la activación de pequeñas moléculas como hidrógeno promovidas por estos complejos es destacable la mostrada por los complejos Ru–Zn, los cuales adicionan hidrógeno a través del enlace Ru–Zn para dar lugar a los complejos $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\eta^2\text{-H}_2)(\mu\text{-H})_2(\text{ZnR})]^+$ (R = Me, Et), que además incorporan un ligando dihidrógeno (esquema 3.2).^{[23],[24]}



Esquema 3.2. Reacciones de $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{ZnR})]^+$ frente a hidrógeno. R = Me, Et; dipp = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Se trata de una reacción sin precedentes, ya que los complejos conocidos que contienen el 'core' $\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{Zn}$ provienen de reacciones con hidruro complejos^[25] y no de la adición directa de hidrógeno como en este caso.

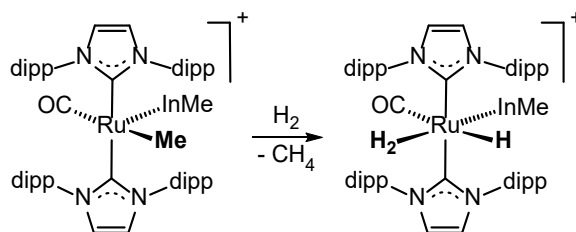
El ligando dihidrógeno en $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\eta^2\text{-H}_2)(\mu\text{-H})_2(\text{ZnEt})]^+$ no es fácil de disociar, y requiere de vacío dinámico durante 24 h a 50 °C para su eliminación y formación de $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\mu\text{-H})_2(\text{ZnEt})]^+$, que de nuevo presenta una interacción agóstica, si bien en este caso es simple {del tipo $\text{Ru}\cdots\text{H}-\text{CH}_2(\text{IPr})$ }.^[21] Por el contrario, este ligando es mucho

[23] M. Espinal-Viguri, V.Varela-Izquierdo, F. M. Miloserdov, I. M. Riddlestone, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Dalton Trans.* **2019**, 48, 4176–4189.

[24] I. M. Riddlestone, N. A. Rajabi, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, *Chem.Eur. J.* **2018**, 24, 1732–1738.

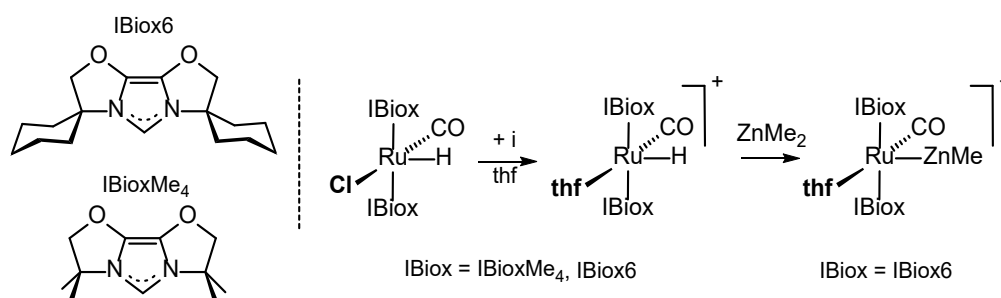
[25] M. J. Butler, M. R. Crimmin, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1348–1365.

más lábil en el complejo análogo con la unidad ZnMe, de tal manera que se elimina por simple vacío dando lugar a $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\mu\text{-H})_2(\text{ZnMe})]^+$.^[23] En el caso del complejo Ru–In el curso de la reacción con hidrógeno es completamente diferente dando lugar a $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\eta^2\text{-H}_2)(\text{H})(\text{InMe})]^+$, en una reacción asociada a la eliminación de metano (esquema 3.3).^[24]



Esquema 3.3. Reacciones de $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{ZnEt})]^+$ frente a hidrógeno. $\text{dipp} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

En aras de elucidar la relevancia del carbeno IPr en el acceso a complejos con enlaces Ru–Zn, el grupo del Prof. Whittlesey llevó a cabo un estudio similar utilizando como precursores los hidruro complejos $[\text{Ru}(\text{IBiox})_2(\text{CO})(\text{H})(\text{Cl})]$ (IBiox = IBioxMe₄, IBiox6, esquema 3.4). Se trata de un tipo particular de carbenos, introducidos por Glorius,^[26] de naturaleza mucho menos flexible y con mayor demanda estérica que IPr. En este caso la abstracción del ligando cloruro requiere de un disolvente coordinante como thf y el resultado son los cationes $[\text{Ru}(\text{IBiox})_2(\text{CO})(\text{H})(\text{thf})]^+$, que coordinan una molécula de thf al ser inviable la interacción ϵ -agóstica que estabiliza los análogos con el carbeno IPr.



Esquema 3.4. Diagramas de los carbenos IBiox6 e IBioxMe₄ (izda) y síntesis de hidruro complejos y con enlace Ru–Zn (dcha). $i = \text{NaBAR}^{\text{F}_4}$.

Como se muestra en el esquema 4.4, la formación del enlace Ru–Zn solo fue factible en el caso del complejo con el carbeno IBiox6, y, desgraciadamente, su reacción con hidrógeno provoca la eliminación de IBiox6 de la esfera de coordinación del rutenio y una compleja mezcla de productos de difícil resolución.^[23]

[26] a) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 3690–3693; b) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15195–15201.

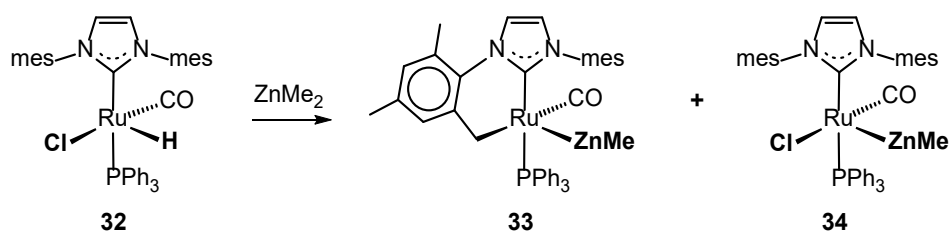
Un último aspecto de interés se relaciona con la propia naturaleza del enlace Ru–Zn. En el caso de complejo $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{ZnEt})]^+$, el análisis mediante NBO reveló que la mejor descripción electrónica del mismo sería la de un fragmento neutro de Ru(0) interaccionando con la unidad catiónica $\{\text{ZnEt}\}^+$, vía un enlace dativo $\sigma\text{-Ru}\rightarrow\text{Zn}$.^[21] Bajo esta perspectiva, pudiera inferirse un papel relevante a la naturaleza catiónica del complejo, y, en consecuencia, se decidió abordar la potencialidad de complejos neutros en la formación de enlaces Ru–Zn, cuyos resultados se comentan en el siguiente apartado.

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Complejos neutros con enlaces Ru–Zn

El complejo de rutenio neutro elegido para el inicio de este estudio fue $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{H})(\text{Cl})]$ (**32**), que en lugar de contener dos ligandos de tipo carbeno contiene solo uno, IMes (IMes = 1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno) y una trifenilfosfano. El complejo **32** es fácilmente accesible mediante la reacción de $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})(\text{H})(\text{Cl})]$ con IMes en tolueno de acuerdo con el método descrito por Nolan.^[27]

La reacción de $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})]$ (**32**) con ZnMe_2 se llevó a cabo en una ampolla cerrada de tipo Young y utilizando una estequiometría 1:5. La reacción es inmediata como se deduce del cambio instantáneo del color de la disolución de amarillo a naranja. La cristalización con éter dietílico dio lugar a una primera fracción de cristales (42%) correspondientes al complejo $[\text{Ru}(\text{IMes}')(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**) donde (IMes)' denota que el carbeno se encuentra metalado (esquema 3.5). De las aguas de cristalización se obtuvo una segunda fracción de sólido microcristalino (18%) que contenía un 92% del complejo **33** y un 8% de un segundo compuesto caracterizado como $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{Cl})(\text{ZnMe})]$ (**34**, esquema 3.5).



Esquema 3.5. Reacción de $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{Cl})(\text{H})]$ (**32**) con ZnMe_2 .

En estas condiciones, el seguimiento de la reacción por espectroscopia de RMN reveló que la reacción es cuantitativa hacia los complejos **33** y **34**, obteniéndose en una ratio 95:5. No obstante, esta proporción depende la cantidad de ZnMe_2 añadida, de tal manera que si se utilizan sólo dos moles de ZnMe_2 la cantidad formada del complejo **34** es superior (ratio **33:34** = 53:47) aunque el rendimiento de la reacción baja al 71%.

[27] U. L. Dharmasena, H. M. Foucault, E. N. dos Santos, D. E. Fogg, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 1056–1058.

La caracterización estructural del complejo $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**) se llevó a cabo mediante un estudio de difracción de rayos-X. Su estructura molecular se muestra en la figura 3.2 mientras que la tabla 3.1 recoge las distancias y ángulos más representativos. El átomo de rutenio se encuentra en el centro de la pirámide de base cuadrada distorsionada unido al átomo de fósforo y a los átomos de carbono del ligando carbonilo (C1), del carbeno IMes (C2) y de un CH_2 (C3, proveniente de la metalación del carbeno) en su base, quedando el grupo ZnMe en la posición apical.

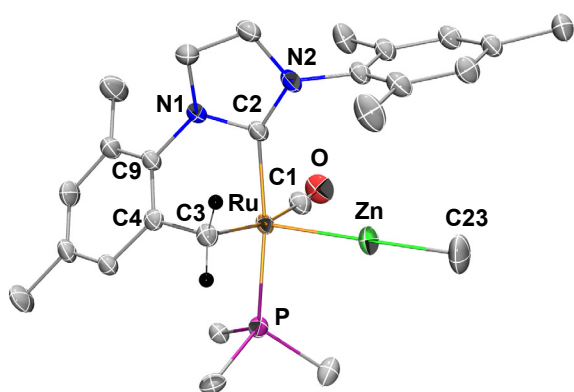


Figura 3.2. Estructura molecular de **33**. Solo se muestran los C^{ipso} de los fenilos de PPh_3 por claridad.

Tabla 3.1. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más representativos de **33**.

Ru–P	2.3360(5)	P–Ru–C2	172.3(1)
Ru–Zn	2.3677(3)	C1–Ru–C3	169.7(1)
Ru–C1	1.861(2)	Zn–Ru–P	91.0(1)
Ru–C2	2.069(2)	Zn–Ru–C1	88.7(2)
Ru–C3	2.219(2)	Zn–Ru–C2	94.2(2)
Zn–C23	1.965(3)	Zn–Ru–C3	98.6(2)
C3–C4	1.463(3)	Ru–C3–C4	83.6(2)
		Ru–C2–N1	110.2(2)
		Ru–Zn–C23	178.5(2)

El átomo de cinc presenta una geometría lineal, unido al rutenio por un enlace no-soportado por ligandos puente y a un grupo metilo. La distancia Ru–Zn es ligeramente más corta que muestran los complejos catiónicos relacionados $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{ZnEt})]^+$ (2.4069(7) Å)^[21] y $[\text{Ru}(\text{IBiox})_2(\text{CO})(\text{ZnMe})(\text{thf})]^+$ (2.3819(4) Å),^[23] hecho que bien pudiera ser atribuible al carácter neutro del complejo.

Como consecuencia de la metalación, los ángulos P–Ru–C2 y C1–Ru–C3 se alejan ligeramente del esperado para una geometría lineal. Adicionalmente, es notable la distorsión que presenta el ángulo sobre el carbono metalado (Ru–C3–C4) muy alejado del valor esperado (109 $^\circ$) para un carbono de tipo sp^3 , así como la que presenta el carbono C2 del carbeno (Ru–C2–N1) también alejado del valor esperado (120 $^\circ$).

El metalaciclo de seis eslabones Ru, C2, N1, C9, C4 y C3, marcado en rojo en la figura 3.3 presenta una conformación doblada tipo bote con el carbono metalado (C3) por encima del plano definido por los átomos Ru, C2 y N1.

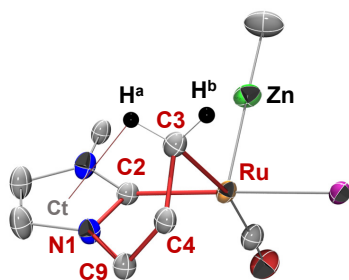


Figura 3.3. Detalle del metalaciclo en **33**.

Esta particular conformación coloca a uno de los protones metilénicos (H^a) muy próximo al anillo imidazólico, (a 2.872 Å del centroide (Ct) del mismo) lo que sugiere una cierta interacción^[28] de tipo C–H $\cdots\pi$ que estabilizaría esta conformación, y que en cierta medida sería la responsable de la distorsión del ángulo Ru–C3–C4.

La estructura molecular que se acaba de describir se mantiene en disolución de acuerdo con sus datos espectroscópicos. Así, el espectro de ^1H RMN (figura 3.4) muestra claramente los dos protones diastereotópicos del grupo metileno unido directamente a rutenio. Uno de ellos resuena a $\delta = 3.17$ ppm como un *pseudotriplete* (debido a la similitud de las constantes de acoplamiento $J(\text{H,H}) \approx J(\text{H,P}) \approx 6.6$ Hz mientras que el otro se observa a $\delta = 1.60$ ppm como un doblete de dobletes ($J(\text{H,P}) = 11.4$, $J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz) debido a los diferentes ángulos de torsión H,C,Ru,P que ambos protones muestran con el átomo de fósforo (ecuación de Karplus). Estos protones metilénicos correlacionan con un carbono a $\delta = 31.6$ ppm, que resuena como un doblete ($J(\text{C,P}) = 7$ Hz) en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt. El bajo valor de la constante de acoplamiento $J(\text{C,P})$ indica la posición relativa *cis* de este carbono al ligando trifenilfosfano.

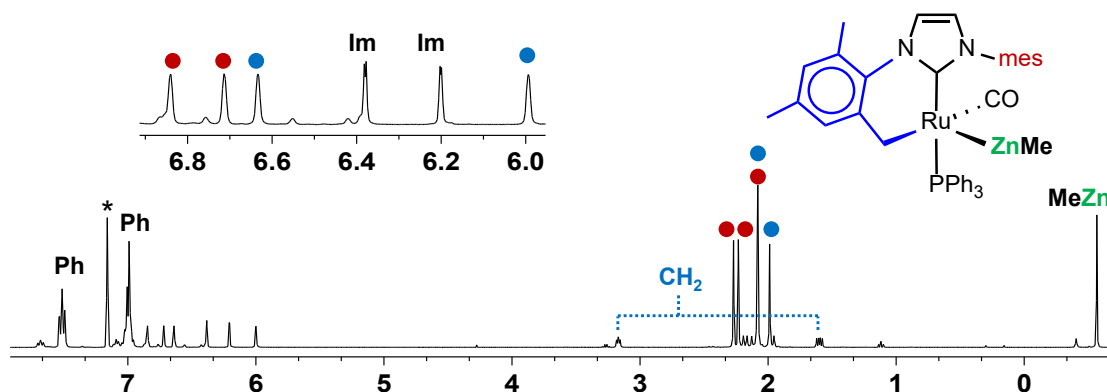


Figura 3.4. Espectro de ^1H RMN de $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

A su vez, el carbono del carbeno IMes unido directamente a rutenio se detectó a $\delta = 196.2$ ppm como un doblete, para el que el elevado valor de $J(\text{C,P}) = 83$ Hz confirma su disposición relativa *trans* respecto del fosfano; mientras que los protones y el carbono

[28] D. Quiñonero, P. M. Deyà, M. P. Carranza, A. M. Rodríguez, F.A. Jalón, B. R. Manzano, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 794–806.

del metilo unido directamente a cinc se observaron a bajo campo, $\delta = -0.57$ y -1.45 ppm ($d, J(C,P) = 3$ Hz), respectivamente.

Resulta interesante destacar que, sistemáticamente, las disoluciones de muestras cristalinas de **33** mostraron, junto con la especie que se acaba de describir y que se corresponde con la encontrada en estado sólido (**33a**), una segunda especie minoritaria (**33b**), cuya proporción es ligeramente sensible al disolvente empleado (ratio **33a:33b** en $[D_6]$ -benceno = 88:12, en $[D_8]$ -thf = 82:18). A pesar de su baja proporción fue posible caracterizarla gracias a la identificación de algunas de sus señales más relevantes. Así, el átomo de fósforo se localizó a $\delta = 59.2$ ppm (52.1 ppm en **33a**) en el espectro de $^{31}P\{^1H\}$ RMN, mientras que el metilo unido a Zn resuena a $\delta = -0.41$ ppm en el espectro de 1H RMN. A su vez, los carbonos unidos directamente a rutenio, CO, C(IMes)' y el metalado CH₂, así como el metilo unido a cinc se observaron claramente en el espectro $^{13}C\{^1H\}$ RMN en $[D_8]$ -thf con desplazamientos químicos y valores de $J(C,P)$ similares a los descritos para **33a** (figura 3.5). Estos datos permiten concluir que ambas especies tienen la misma composición y que además, la estereoquímica sobre el rutenio es similar en ambas, con el carbono del carbeno en una disposición relativa *trans* al fosfano mientras que el carbonilo, el carbono metalado y el grupo ZnMe se encuentran *cis* a la misma.

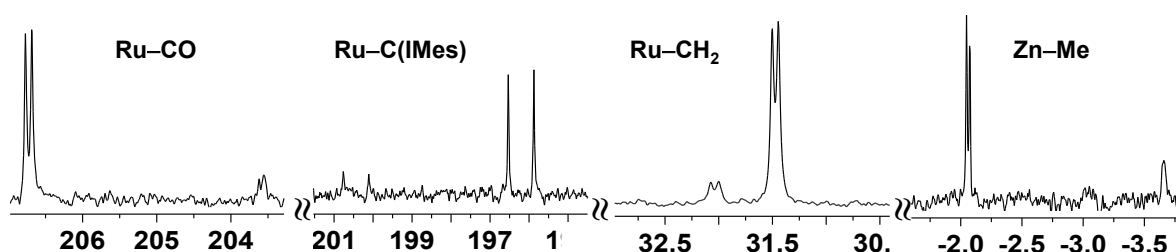


Figura 3.5. Regiones seleccionadas del espectro $^{13}C\{^1H\}$ RMN de **33** en $[D_8]$ -thf.

Ambas especies, **33a** y **33b**, se encuentran en equilibrio tanto en las disoluciones de $[D_6]$ -benceno como de $[D_8]$ -thf como se infiere de la diferente anchura de línea a media altura ($w_{1/2}$) para, por ejemplo, los singletes correspondientes a los metilos del grupo ZnMe o los correspondientes a las señales de $^{31}P\{^1H\}$ RMN (figura 3.6).

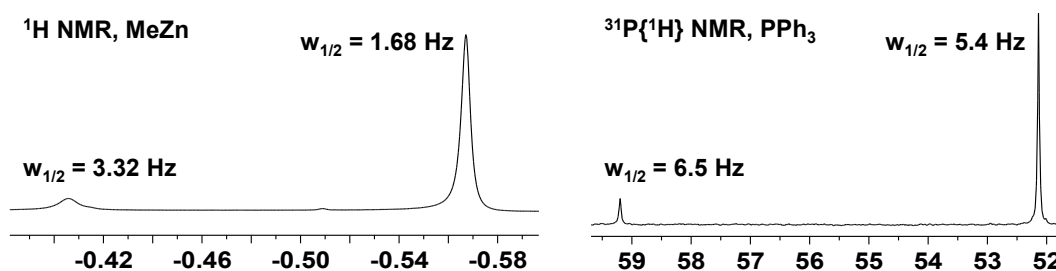


Figura 3.6. Región seleccionada del espectro ^1H (izda) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (dcha) RMN de **33** en $[\text{D}_6]$ -benceno mostrando el mayor valor de $w_{1/2}$ para la señal de la especie minoritaria (**33b**) respecto de la mayoritaria (**33a**).

Con los datos disponibles no es fácil asignar una estereoquímica completa a la especie minoritaria **33b** en equilibrio con **33a**. Una opción podría ser considerar que se trata de un isómero conformacional de **33a**, aunque la barrera de activación para por ejemplo, la inversión bote–bote del metalacilo es de esperar que sea pequeña (similar a la que presentan 1,3-ciclohexadienos y derivados ($\approx 3 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[29] y valores de este orden no justificarían la observación de las dos especies en disolución sino de un promedio. Otra alternativa a considerar, tal vez más probable, pudiera relacionarse con un ligero desplazamiento del grupo carbonilo (a través de una geometría de bipirámide trigonal sobre el rutenio) de tal manera que fuese el carbono metalado C3 el que quedase *trans* a la vacante de coordinación.

El segundo producto de la reacción $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{Cl})(\text{ZnMe})]$ (**34**) se caracterizó en disolución de acuerdo con sus datos espectroscópicos.

La figura 3.7 recoge su espectro de ^1H RMN en el que se aprecia claramente como el ligando IMes se encuentra inalterado. La equivalencia química de los dos protones del grupo imidazol es consecuencia de la rotación del carbeno sobre el enlace Ru–C, si bien la región de intercambio rápido no se observa en las señales correspondientes a los grupos metilo que aparecen como dos singletes finos y uno ancho en proporción 1:1:1. De acuerdo con ello, la rotación sobre el enlace N–C(Mes) está más restringida. El metilo unido directamente a cinc resuena a alto campo, a un desplazamiento químico similar encontrado en el complejo metalado **33**.

[29] O. V. Shishkin, *J. Struct. Chem.* **2000**, *41*, 383-387.

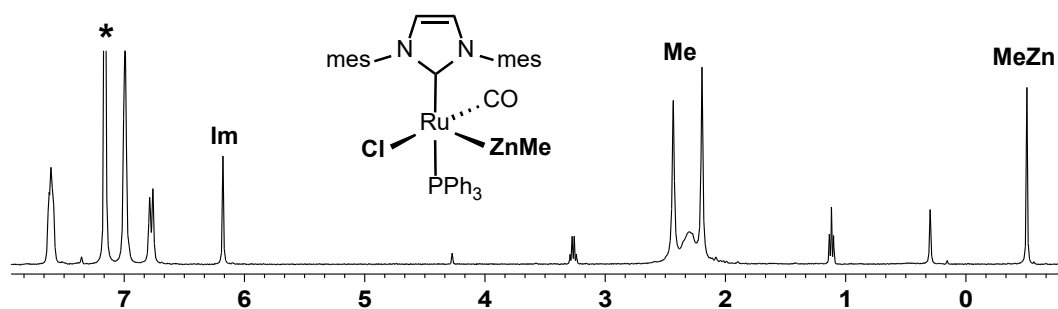
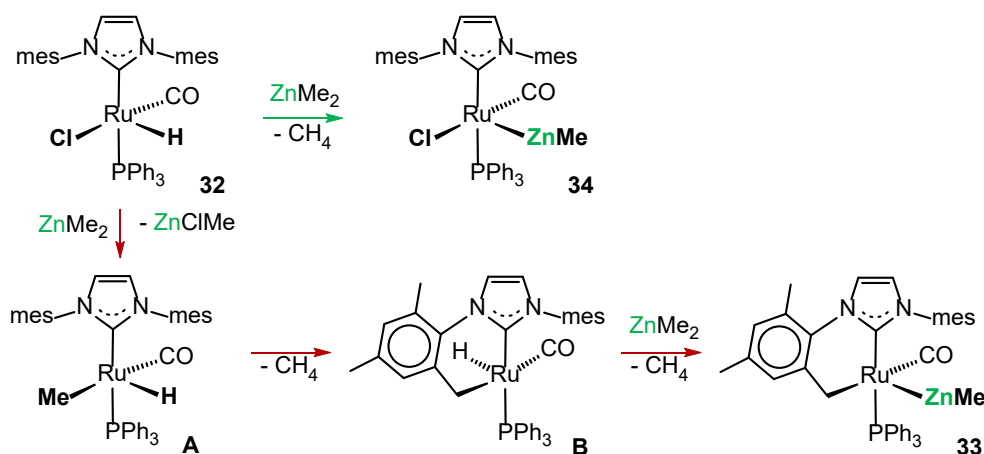


Figura 3.7. Espectro de ^1H RMN de $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**34**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

A su vez, el carbono del grupo carbonilo y el carbono del ligando IMes unido directamente a rutenio se localizaron a $\delta = 200.8$ y 192.2 ppm, respectivamente, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. El elevado valor de la constante de acoplamiento $J(\text{C},\text{P})$ para éste último de 95 Hz confirma la disposición relativa *trans* de los ligandos IMes y PPh_3 . Asimismo, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra un singlete a $\delta = 40.3$ ppm. Un plausible mecanismo para la formación de los complejos **33** y **34** se muestra en el esquema 3.6.



Esquema 3.6. Plausible mecanismo para la formación de los complejos **33** y **34** por reacción de **32** con ZnMe_2 .

El complejo **34** sería el resultado de la reacción inicialmente planteada, en el que se forma la unidad 'Ru–ZnMe' a través de la eliminación de metano entre el hidruro del complejo **32** y uno de los metilos del reactivo (vía verde).

Dado que el complejo **34** no reacciona con ZnMe_2 , se puede concluir que no se trata de un intermedio en la formación de **33**. En consecuencia, es factible proponer que la formación de **33** se inicia con la abstracción del ligando cloruro (en lugar del hidruro) dando lugar al intermedio **A**, en una reacción asociada a la formación de ZnClMe . Desde **A**, la eliminación reductora de metano conduciría a una especie altamente insaturada en la que tendría lugar la activación C–H de uno de los metilos en posición *orto* del ligando

IMes para dar el hidruro metalado intermedio **B**, que por reacción con una segunda molécula de ZnMe_2 daría lugar al complejo mayoritario de la reacción **33** (camino rojo). El mecanismo propuesto predice, además, que la proporción en el complejo **34** debe aumentar al disminuir la cantidad de ZnMe_2 utilizada, como experimentalmente se observa.

Una vez establecido que complejos neutros de rutenio son adecuados para la formación del enlace directo Ru–Zn se consideró oportuno analizar la relevancia del ligando carbonilo en la estabilización de este enlace. En consecuencia, se abordó la preparación de complejos neutros de rutenio con el ligando IMes y en los que el grupo CO fuese formalmente sustituido por un fosfano.

El complejo precursor elegido para este estudio fue $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})(\text{H})]$, el cual reacciona con exceso de IMes (Ru:IMes = 1:3) para dar lugar a una compleja mezcla de productos que no pudo ser caracterizada, pero que muy probablemente se corresponde con especies de formulación $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_{3-n}(\text{IMes})_n(\text{Cl})(\text{H})]$, consecuencia de la sustitución de uno, dos o tres fosfanos por el carbeno. Esta mezcla de reacción (preparada *in situ*) reacciona con cinco equivalentes de ZnMe_2 en una complicada reorganización que tras tres días a temperatura ambiente conduce de forma cuantitativa al complejo $[\text{Ru}(\text{IMes})''(\text{PPh}_3)_2]$ (**35**). El término (IMes)'' denota que el ligando se encuentra bisciclometalado a través de uno de los metilos en posición *orto* de ambos sustituyentes mesitilo.

A escala preparativa, el complejo **35** se preparó como monocristales adecuados para un estudio estructural, si bien con rendimientos moderados (45%). Su estructura molecular se muestra en la figura 3.8 mientras que la tabla 3.2 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

El átomo de rutenio es pentacoordinado, unido a dos átomos de fósforo de dos ligandos fosfano y a tres átomos de carbono: el del anillo de imidazol (C1) y los de los carbonos metilénicos (C2 y C3), consecuencia de la doble metalación del ligando IMes.

Los ángulos que estos carbonos forman con el rutenio (C–Ru–C) indican una coordinación *fac* del ligando tridentado (IMes)'' al rutenio.

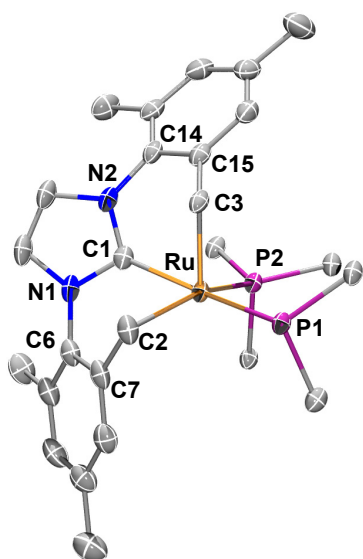


Figura 3.8. Estructura molecular de **35**. Solo se muestran los C^{ipso} de los fenilos de PPh₃ por claridad.

Tabla 3.2. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **35**.

Ru–P1	2.3510(4)	P1–Ru–C1	165.90(5)
Ru–P2	2.3393(4)	P2–Ru–C2	154.99(5)
Ru–C1	2.032(2)	P2–Ru–C3	106.00(5)
Ru–C2	2.171(2)	C1–Ru–C2	78.63(7)
Ru–C3	2.105(2)	C1–Ru–C3	79.81(7)
C2–C7	1.490(2)	C2–Ru–C3	95.03(7)
C3–C15	1.478(3)	Ru–C1–N1	124.5(2)
C1–N1	1.364(2)	Ru–C1–N2	129.4(2)
C1–N2	1.365(2)	Ru–C2–C7	99.6(2)
		Ru–C3–C15	111.9(2)

La geometría sobre el rutenio podría describirse como una pirámide de base cuadrada ligeramente distorsionada con C3 en la posición apical como puede apreciarse en la figura. A pesar de la doble metalación, los carbonos unidos directamente a rutenio se encuentran menos tensionados que en el complejo [Ru(IMes)'(PPh₃)(CO)(ZnMe)] (**33**).

El complejo **35** constituye uno de los pocos complejos con un ligando de tipo NHC doblemente metalado, con sólo un precedente en la química de rutenio,^[30] ([Ru(IXyl)'(C₅Me₅)]⁺) y los de iridio descritos por Sola^[31] ([Ir(IMes)'(NCMe)₃]⁺ y [Ir(IMes)'(η⁶-Ph-BPh₃)] y Aldridge^[32] ([Ir(IMes)'(IMes)]⁺ y [Ir(IMes)'(IMes)(κ²-H₃B-NMe₃)]).

Por otra parte, los datos espectroscópicos de **35** indican que en disolución presenta un comportamiento fluxional que hace equivalentes los dos grupos mesitilo, y en consecuencia, los dos protones del imidazol (figura 3.9). Este proceso podría relacionarse con un ligero desplazamiento de uno de los fosfanos (como muestra la figura 3.9) que dejaría C2 o C3 en posición *trans* a la vacante de coordinación.

[30] H.-J. Liu, M. S. Ziegler, T. D. Tilley, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 12138-12146.

[31] J. Navarro, O. Torres, M. Martín, E. Sola, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 9738-9740.

[32] C. Y. Tang, N. Phillips, M. J. Kelly, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11999-12001.

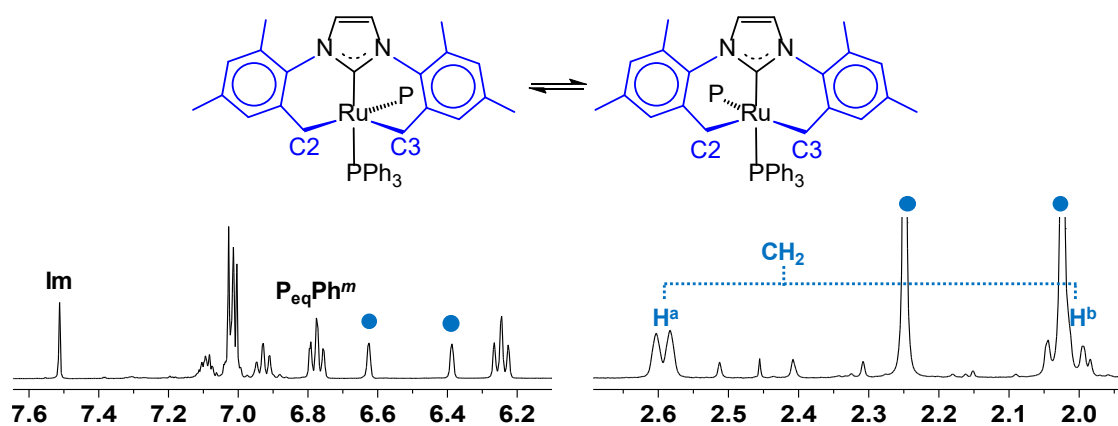
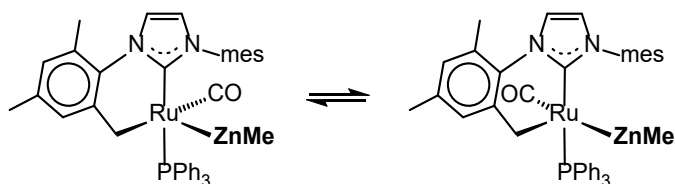


Figura 3.9. Espectro de ^1H RMN $[\text{Ru}(\text{IMes})''(\text{PPh}_3)_2]$ (**35**) en $[\text{D}_8]\text{-thf}$.

A su vez, el espectro $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ muestra dos señales doblete ($J(\text{P},\text{P}) = 16$ Hz) a $\delta = 47.8$ y 32.1 ppm mientras que los carbonos unidos directamente a rutenio resuenan como dobletes a $\delta = 205.8$ (C1) y 14.2 (C2,C3) ppm en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-apt}$. El primero de ellos se observó como un doblete de dobletes con valores de $J(\text{C},\text{P}) = 92.0$ y 12.2 Hz, lo que está de acuerdo con la disposición de este carbono *trans* a un fosfano y *cis* al otro.

La facilidad de transformación entre las dos estructuras mostradas en la figura 3.9 es destacable, y en cierta medida apoyaría la opción antes considerada de que el isóme-



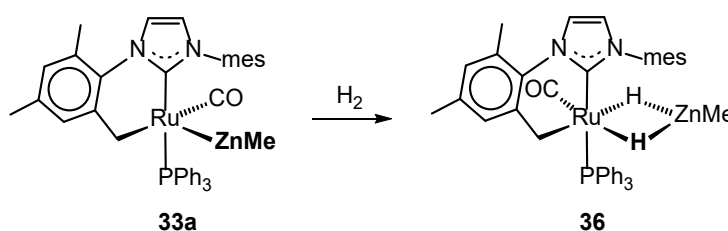
Esquema 3.7. Plausible estereoquímica de **33b**.

ro minoritario de **33a** fuese el complejo mostrado en el esquema 3.7, consecuencia del desplazamiento del grupo carbonilo, y que dejaría al carbono metalado

trans a la vacante de coordinación. En este escenario, la diferente concentración de ambas especies (**33a** y **33b**) podría racionalizarse en términos de una mayor influencia *trans* del grupo ZnMe respecto del carbono metalado, que estabilizaría **33a** respecto de **33b**.

3.2 Activación de hidrógeno por los complejos con enlace Ru–Zn

El siguiente aspecto considerado fue el estudio de la potencialidad del enlace Ru–Zn en el complejo metalado $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**) en la activación de pequeñas moléculas como hidrógeno. En consecuencia, la reacción de **33** disuelto en $[\text{D}_6]$ -benceno con hidrógeno ($P = 1$ bar) se siguió por espectroscopia de RMN. La reacción es inmediata y cuantitativa ($>99\%$) dando lugar al complejo $[\text{Ru}(\text{IMes})'\text{PPh}_3(\text{CO})(\mu\text{-H})_2(\text{ZnMe})]$ (**36**, esquema 3.8). A escala preparativa, el complejo **36** puede obtenerse como un sólido amarillo cristalino si la reacción se lleva a cabo en éter dietílico, aunque con rendimiento moderado (55%).



Esquema 3.8. Síntesis de **36** por reacción de $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**) con H_2 . Aunque sólo se muestra **33a** en el esquema, la especie **33b** conduce igualmente al complejo **36**.

Resulta interesante indicar que la formación de $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\mu\text{-H})_2(\text{ZnMe})]$ (**36**) tiene también lugar en estado sólido. Así, el seguimiento de la reacción por espectroscopia infrarroja de muestras sólidas de $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**) expuestas a una atmósfera de hidrógeno ($P = 1$ bar) a temperatura ambiente reveló la desaparición gradual de la banda $\nu(\text{CO})$ a 1861 cm^{-1} (**33**), asociada a la aparición de una nueva a 1940 cm^{-1} (**36**), en una reacción que se completa en dos días. El desplazamiento de la frecuencia $\nu(\text{CO})$ a valores más altos está de acuerdo con una menor retrodonación $\pi\text{-Ru}\rightarrow\text{CO}$ consecuencia de la menor densidad electrónica en el rutenio tras la reacción de oxidación.

La obtención de monocristales de **36** para su posterior estudio estructural por difracción de rayos-X no fue sencilla ya que el complejo no es excesivamente estable en disolución. No obstante, se pudieron obtener al saturar con hidrógeno una disolución de **33** en éter dietílico, disolvente en el que el complejo **36** es poco soluble. Su estructura molecular se muestra en la figura 3.10 mientras que la tabla 3.3 recoge una selección de distancias y ángulos más representativos.

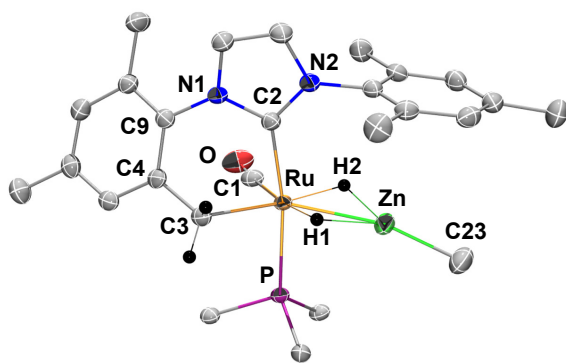


Figura 3.10. Estructura molecular de **36**. Solo se muestran los C^{*ipso*} de los fenilos de PPh₃ por claridad.

Tabla 3.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **36**.

Ru–P	2.334(1)	P–Ru–C2	169.1(1)
Ru–Zn	2.483(1)	C1–Ru–H1	173.5(10)
Ru–C1	1.874(2)	C3–Ru–H2	171.4(11)
Ru–C2	2.075(2)	Ru–Zn–C23	165.0(1)
Ru–C3	2.179(2)	C1–Ru–C3	98.8(1)
Zn–C23	1.946(2)	P–Ru–C3	89.9(1)
Ru–H1	1.77(3)	Ru–C3–C4	108.7(2)
Ru–H2	1.65(3)	H1–Ru–H2	91.8(15)
Zn–H1	1.80(3)	H1–Zn–H2	84.6(13)
Zn–H2	1.85(3)		

El complejo mantiene la unidad Ru···Zn con dos átomos de hidrógeno (ambos localizados en el mapa de Fourier y refinados sin restricciones) actuando como puente entre ambos metales. Si excluimos la interacción Ru···Zn, el átomo de rutenio presenta una geometría octaédrica distorsionada unido al carbono C2 de IMes' y al fósforo en una disposición relativa *trans*, a los carbonos C1 del carbonilo y C3 (IMes') y a dos átomos de hidrógeno *trans* a estos dos últimos carbonos.

Al igual que se ha observado en el complejo **33**, el ángulo P–Ru–C2 no presenta una geometría estrictamente lineal debido a la ciclometalación. Cabe destacar que en este caso, el ángulo Ru–C3–C4 no se encuentra tensionado.

La reacción de adición oxidante de hidrógeno a través del enlace Ru–Zn está asociada a una elongación de esta distancia en unos 0.12 Å respecto del complejo precursor, siendo similar a la encontrada en los complejos relacionados [Ru(IPr)₂(CO)(μ-H)₂(ZnR)]⁺ y [Ru(IPr)₂(CO)(η²-H₂)(μ-H)₂(ZnR)]⁺ (R = Me, Et, figura 4.11).^[21] El átomo de hidrógeno situado *trans* al ligando carbonilo se sitúa en forma bastante simétrica entre el rutenio y el cinc, al igual que sucede en los otros cuatro complejos relacionados que se muestran en la figura 3.11, mientras que el situado *trans* a C3 se acerca ligeramente al átomo de rutenio. Su posición es similar a la encontrada en los complejos con el ligando dihidrógeno, más simétrica que la que muestran los complejos en los que se encuentra *trans* a la vacante de coordinación (o algún tipo de interacción agóstica).

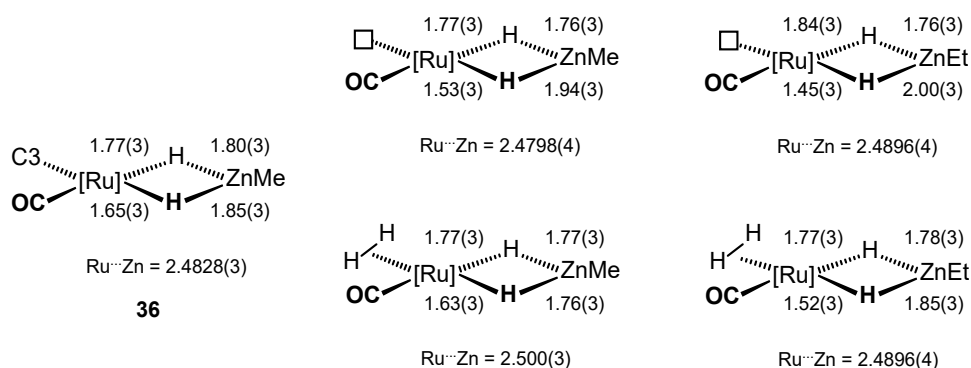


Figura 3.11. Parámetros estructurales seleccionados del 'core' $\text{Ru}(\mu\text{-H})_2\text{Zn}$ en el complejo **36** y en los compuestos catiónicos $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{H}_2)(\text{ZnR})]^+$ y $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\eta^2\text{-H}_2)(\mu\text{-H})_2(\text{ZnEt})]^+$ (R = Me, Et).

La estructura molecular del complejo **36** que se acaba de describir se mantiene en disolución. Así, el espectro de ^1H RMN muestra dos señales a alto campo, correspondientes a los dos ligandos hidruro, como dos dobletes debido al acoplamiento con el átomo de fósforo (figura 3.12). Los protones diastereotópicos del grupo Ru-CH_2 metalado se observan a desplazamientos químicos similares a los encontrados para el complejo **33**, lo que sugiere una conformación de tipo sobre para el metalaciclo.

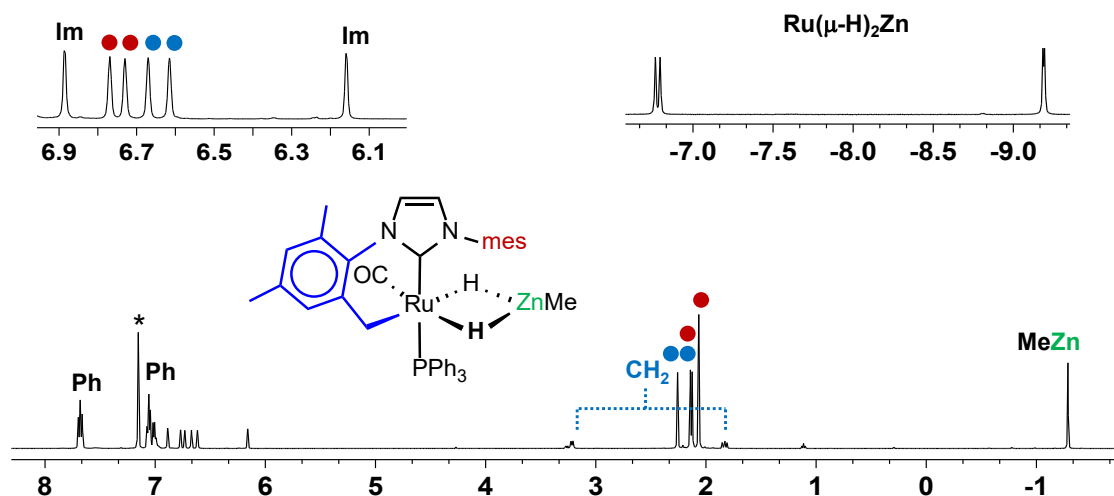
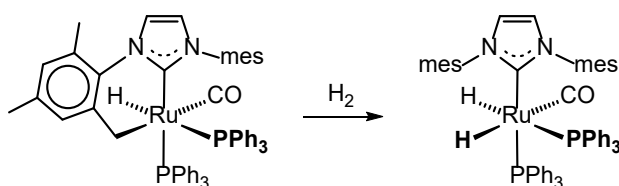


Figura 3.12. Región seleccionada del espectro de ^1H RMN de $[\text{Ru}(\text{IMes})\text{PPh}_3(\text{CO})(\mu\text{-H})_2(\text{ZnMe})]$ (**36**) en $[\text{D}_6]$ -benceno (abajo). En la parte superior se muestra una ampliación de la región correspondiente a los protones del ligando IMes (izda) y de los ligandos hidruro (dcha).

Asimismo, las señales correspondientes al carbono metilénico (Ru-CH_2) y al carbono del carbeno ($\text{Ru-C}(\text{IMes})'$) se observaron como dos dobletes en el espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN, con constantes de acoplamiento $J(\text{C},\text{P})$ de 7 y 83 Hz, respectivamente, lo que confirma la disposición *cis* del primero y *trans* del segundo al fosfano. Por otro lado, las resonancias del grupo metilo unido a cinc se observaron a alto campo, $\delta = -1.29$ ppm para el protón, y $\delta = -5.4$ ppm para el carbono.

La reacción que se acaba de describir requiere algunos comentarios. En primer lugar es destacable la selectividad de la misma hacia la adición de hidrógeno sobre el enlace Ru–Zn (generando el ‘core’ Ru(μ -H) $_2$ Zn) sin que aparentemente se produzcan otro tipo de reacciones como por ejemplo, la reversión de la metalación. De hecho, los complejos relacionados [Ru(IMes)′(PPh $_3$) $_2$ (CO)(H)] y [Ru(IMes)′(Cp^{Me5})(N $_2$)] (que también contienen el ligando IMes metalado) reaccionan con hidrógeno para dar lugar al dihidruro complejo^[33] [Ru(IMes)(PPh $_3$) $_2$ (CO)(H) $_2$] (esquema 3.9) o al derivado tris(hidruro)^[30] [Ru(IMes)(Cp^{Me5})(H) $_3$], respectivamente, ambos con ligando IMes inalterado.



Esquema 3.9. Reversión de la metalación en el complejo [Ru(IMes)′(PPh $_3$) $_2$ (CO)(H)] por reacción con hidrógeno.

En el caso del complejo [Ru(IMes)′(PPh $_3$) $_2$ (CO)(H)] esta reversión requiere de la eliminación reductora del hidruro y el carbono metalado para generar el intermedio insaturado [Ru(IMes)(PPh $_3$) $_2$ (CO)], que por reacción con hidrógeno daría lugar al producto formado [Ru(IMes)(PPh $_3$) $_2$ (CO)(H) $_2$] (esquema 3.9). Un camino similar es el propuesto por Tilley para el complejo [Ru(IMes)′(Cp^{Me5})(N $_2$)], si bien en este caso se requiere en primer lugar la eliminación de la molécula de nitrógeno y reacción con hidrógeno para formar [Ru(IMes)′(Cp^{Me5})(H) $_2$], el cual experimentaría la reacción de eliminación reductora a [Ru(IMes)(Cp^{Me5})(H)] seguida de la adición de hidrógeno para formar el trihidruro final.

En este contexto resulta oportuno indicar que el seguimiento por RMN de la reacción del complejo bis(metalado) [Ru(IMes)′′(PPh $_3$) $_2$] (**35**) con hidrógeno reveló una doble reversión de la metalación dando lugar al complejo con el ligando IMes intacto [Ru(IMes)(PPh $_3$) $_2$ (H) $_2$ (η^2 -H $_2$)] (**37**). Su espectro de 1 H RMN (figura 3.13), muestra claramente dos singletes en relación 1:2 correspondientes a los dos grupos mesitilos equivalentes del ligando IMes intacto, así como una señal a alto campo correspondiente a cuatro hidrógenos, que bien pudieran interpretarse como un equilibrio rápido de intercambio de los ligandos hidruro y dihidrógeno.

[33] R. F. R. Jazzar, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, S. P. Richards, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4944–4945.

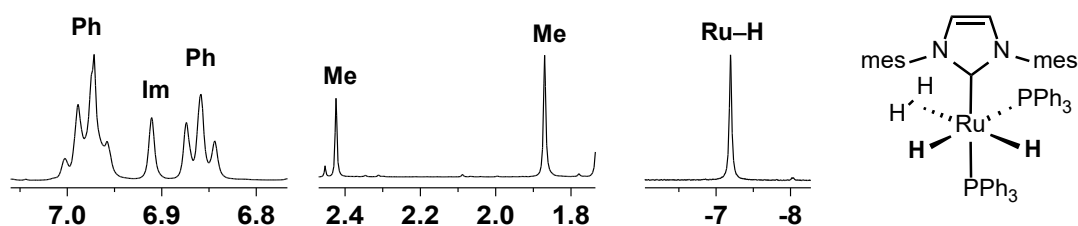
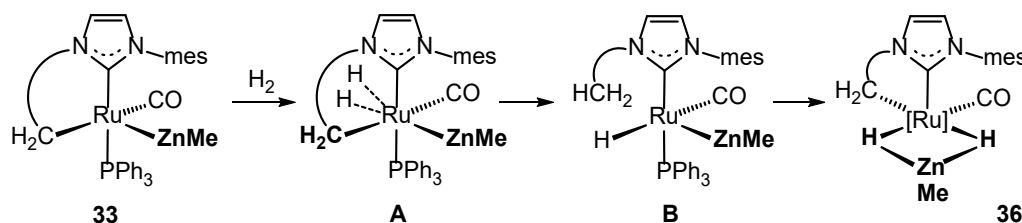


Figura 3.13. Regiones seleccionadas del espectro de ^1H RMN de $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)_2(\text{H})_2(\eta^2\text{-H}_2)]$ (**37**) en $[\text{D}_8]\text{-thf}$.

Dada la facilidad con que en estos sistemas metalados se revierte la metalación se consideró esta opción para dar cuenta de la formación del complejo $[\text{Ru}(\text{IMes})'\text{PPh}_3(\text{CO})(\mu\text{-H})_2\text{ZnMe}]$ (**36**) tal como se muestra en el esquema 3.10.

El primer paso de la reacción podría consistir en la adición de hidrógeno al complejo de 16 ev $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**) para dar lugar al intermedio dihidruro (o dihidrógeno) $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})(\text{H}_2)]$ (**A**), en el que los hidrógenos se encuentran *trans* al fragmento ZnMe . Desde este intermedio, la inserción del hidruro en el enlace Ru-Zn requiere una isomerización previa acceder a una geometría *cis* entre el hidruro y el grupo ZnMe , que se encontraría poco favorecida al tratarse de un complejo electrónica- y coordinativamente saturado.



Esquema 3.10. Plausible mecanismo para la formación de **36** considerando la secuencia reversión de la metalación/metalación. $[\text{Ru}] = \text{Ru}(\text{PPh}_3)$

Una alternativa considerada, que permite al hidruro colocarse *cis* a ZnMe , consiste en considerar la participación de la reversión de la metalación en consonancia con los comentarios anteriores. Así, la eliminación reductora entre el hidruro y el CH_2 daría lugar al intermedio monohidruro $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{H})(\text{ZnMe})]$ (**B**, esquema 3.10), análogo al complejo $[\text{Ru}(\text{IMes})(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{Cl})(\text{ZnMe})]$ (**34**, esquema 3.5). Desde este intermedio, la inserción del hidruro en el enlace Ru-Zn simultánea a la regeneración del metalacilo conduciría al producto de la reacción $[\text{Ru}(\text{IMes})'\text{PPh}_3(\text{CO})(\mu\text{-H})_2\text{ZnMe}]$ (**36**).

La viabilidad de esta propuesta podría analizarse llevando a cabo la reacción con deuterio. Nótese que en el hipotético intermedio **B**, de los 12 protones metilénicos

susceptibles de metalación sólo uno estaría deuterado por lo que el complejo esperado sería el que presentara el 'core' 'Ru(μ -H)(μ -D)Zn' (ratio 12:1 frente a 'Ru(μ -D)₂Zn').

La figura 3.14 muestra dos regiones seleccionadas del espectro de ¹H RMN correspondientes al resultado del tratamiento del complejo [Ru(IMes)'(PPh₃)(CO)(ZnMe)] (**33**) con hidrógeno y con deuterio, respectivamente. Como se desprende fácilmente de la figura, el producto de la reacción con deuterio es [Ru(IMes)'PPh₃(CO)(μ -D)₂ZnMe] (**36^D**), por lo que la alternativa que muestra el esquema 3.10 puede quedar descartada.

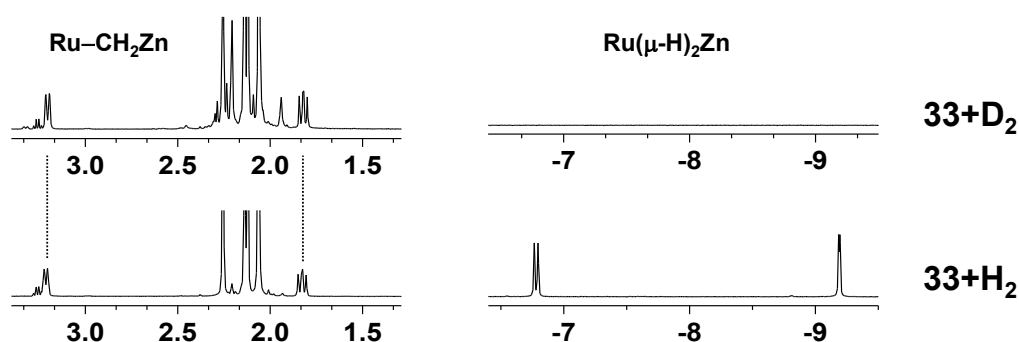
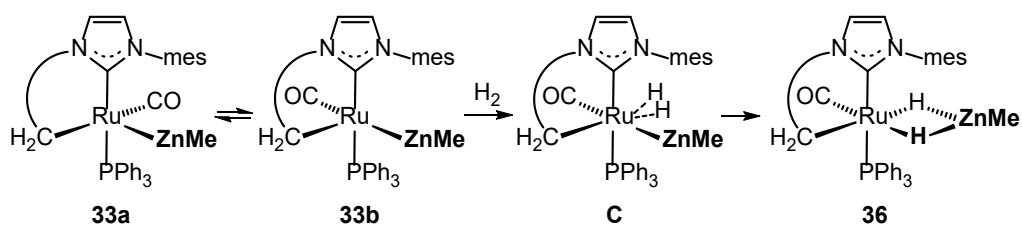


Figura 3.14. Regiones seleccionadas del espectro de ¹H RMN para las reacciones de **33** con H₂ y D₂ en [D₆]-benceno.

Una segunda opción considerada sobre la base de que el isómero minoritario **33b** sea el que contiene el carbono metalado *trans* a la vacante de coordinación se muestra en el esquema 3.11.



Esquema 3.11. Plausible secuencia de reacciones para la formación de **36**.

En este escenario, la adición de hidrógeno resulta en el intermedio **C** que contiene el hidruro *cis* al grupo ZnMe, y en consecuencia, adecuado para la inserción del hidruro en el enlace Ru–Zn que da lugar al complejo **36**. A partir de aquí, el equilibrio **33a** \rightleftharpoons **33b** lleva la reacción hasta el final y, tal como se observa experimentalmente, ambos complejos conducen a **36**.

Un último aspecto estudiado ha sido la posibilidad de reversibilidad de la reacción de hidrogenación mediante el estudio de la evolución de disoluciones de

$[\text{Ru}(\text{IMes})'\text{PPh}_3(\text{CO})(\mu\text{-H})_2\text{ZnMe}]$ (**36**) en atmósfera de deuterio y de $[\text{Ru}(\text{IMes})'\text{PPh}_3(\text{CO})(\mu\text{-D})_2\text{ZnMe}]$ (**36^D**) en atmósfera de hidrógeno. En ambos casos se observó el intercambio H/D (o D/H), lo que sugiere la reversibilidad de la misma, pero dado que las reacciones son muy lentas y que tanto **36** como **36^D** no son muy estables en disolución los resultados no son concluyentes.

A modo de conclusión, se puede indicar que ha sido posible preparar el complejo neutro de rutenio $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**) con un enlace Ru–Zn no soportado por ligandos puente. Además, **33** es susceptible de reaccionar con hidrógeno generando el complejo $[\text{Ru}(\text{IMes})'\text{PPh}_3(\text{CO})(\mu\text{-H})_2(\text{ZnMe})]$ (**36**), análogo a los compuestos bis(carbeno) catiónicos de formulación $[\text{Ru}(\text{IPr})_2(\text{CO})(\text{ZnR})]^+$ (R = Me, Et) y donde no se produce reversión de la metalación. Por otro lado, se ha comprobado que eliminar el ligando carbonilo de la esfera de coordinación del metal no conduce a la formación de compuestos con el enlace Ru–Zn.

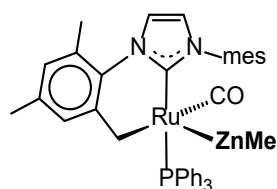
PARTE EXPERIMENTAL

Síntesis y caracterización de los complejos.

[Ru(IMes)'(PPh₃)(CO)(ZnMe)] (33). A una ampolla sellada J. Young con una disolución de [Ru(IMes)(PPh₃)(CO)(Cl)(H)] (**32**, 214 mg, 0.292 mmol) en thf (10 mL) se le adicionó rápidamente ZnMe₂ (1.22 mL de una disolución 1.2 M en tolueno) produciendo un cambio de color instantáneo de amarillo a naranja. Tras 5 minutos de reacción la disolución se concentró hasta 1 mL, se añadió Et₂O (15 mL) y se filtró sobre kieselguhr. Una primera fracción de cristales naranjas se obtuvieron tras 14 horas a temperatura ambiente. Rendimiento: 94 mg (42%). Las aguas madres se concentraron (ca. 8 mL) y se aisló una nueva fracción de material cristalino 40 mg (18%), el cual contenía un 92% de **33** y un 8% de un segundo producto [Ru(IMes)(PPh₃)(CO)(Cl)(ZnMe)] (**34**). En disolución el compuesto **33** se comporta como una mezcla de dos isómeros, **33a** y **33b**, cuya ratio depende del disolvente utilizado (88:12 en [D₆]-benceno; 82:18 en [D₈]-thf).

IR (KBr): $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ 1860(f).

33a: ¹H RMN (400.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 7.52 (m, 6H, PPh₃), 7.00 (m, 9H,



PPh₃), 6.84 (s, 1H, Ar), 6.72 (s, 1H, Ar), 6.64 (s, 1H, Ar), 6.38 (d, ³J(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H^{lm}), 6.21 (d, ³J(H,H) = 1.7 Hz, 1H, H^{lm}), 6.00 (s, 1H, Ar), 3.17 (t ancho, ²J(H,H) = ³J(H,P) = 5.9 Hz, 1H, Ru-CHH), 2.27 (s, 3H, CH₃), 2.23 (s, 3H, CH₃), 2.08 (s, 6H, CH₃),

1.99 (s, 6H, CH₃), 1.59 (dd, ³J(H,P) = 11.6 Hz, ²J(H,H) = 6.5 Hz, 1H, Ru-CHH), -0.57 (s, 3H, ZnMe).

³¹P{¹H} RMN (162.0 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 52.1 (s).

¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 206.7 (d, ²J(C,P) = 11 Hz, Ru-CO), 196.2 (d, ²J(C,P) = 83 Hz, Ru-C(IMes)'), 139.1 (Ar), 138.9 (d, J(C,P) = 12 Hz, PPh₃), 137.5 (Ar), 136.6 (Ar), 136.3 (Ar), 135.2 (Ar), 134.4 (d, J(C,P) = 12.0 Hz, PPh₃), 133.1 (Ar), 131.6 (Ar), 130.5 (Ar), 130.2 (Ar), 129.1 (d, J(C,P) = 1 Hz, PPh₃), 128.9 (Ar), 128.1 (Ar), 125.7 (Ar), 122.3 (d, ⁴J(C,P) = 3 Hz, C^{lm}), 120.3 (d, ⁴J(C,P) = 3 Hz, C^{lm}), 31.6 (d, ²J(C,P) = 7 Hz, Ru-CH₂), 21.3 (CH₃), 21.1 (CH₃), 19.0 (CH₃), 18.7 (CH₃), 18.1 (CH₃), -1.5 (d, ³J(C,P) = 3 Hz, ZnMe).

33a: ^1H RMN (500.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 7.30 (m, 17H, Ar + H^{Im}), 7.00 (s, 1H, Ar), 7.00 (s, 1H, Ar), 6.99 (s, 1H, Ar), 6.62 (s, 1H, Ar), 5.55 (s, 1H, Ar), 2.61 (t ancho, $^2J(\text{H,H}) = ^3J(\text{H,P}) = 5.6$ Hz, 1H, Ru-CHH), 2.34 (s, 3H, CH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3), 2.25 (s, 3H, CH_3), 2.17 (s, 3H, CH_3), 1.87 (s, 3H, CH_3), 0.98 (dd, $^3J(\text{H,P}) = 11.6$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 1H, Ru-CHH), -1.21 (s, 3H, ZnMe).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 50.1 (s).

Selección de señales del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125.8 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 206.4 (d, $^2J(\text{C,P}) = 11$ Hz, Ru-CO), 195.9 (d, $^2J(\text{C,P}) = 83$ Hz, Ru-C(IMes)), 31.1 (d, $^2J(\text{C,P}) = 7$ Hz, Ru- CH_2), -2.4 (d, $^3J(\text{C,P}) = 4$ Hz, ZnMe).

33b: ^1H RMN (500.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 7.73 (s, 1H, H^{Im}), 7.30 (m, 16 H, PPh_3 y H^{Im}), 6.95 (s, 1H, Ar), 6.92 (s, 1H, Ar), 6.46 (s, 1H, Ar), 6.03 (s, 1H, Ar), 2.28 (s, 3H, CH_3), 2.26 (s, 3H, CH_3), 2.16 (s, 3H, CH_3), 2.12 (s, 3H, CH_3), 1.86 (s, 3H, CH_3), 1.52 (m, 1H, Ru-CHH), 1.40 (dd, $^3J(\text{H,P}) = 14.4$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 8.6$ Hz, 1H, Ru-CHH), -0.90 (s, 3H, ZnMe).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 57.1 (s).

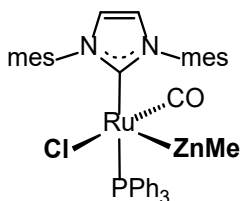
Selección de señales del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125.8 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 203.3 (d, $^2J(\text{C,P}) = 8$ Hz, Ru-CO), 200.1 (d, $^2J(\text{C,P}) = 82$ Hz, Ru-C(IMes)), 31.7 (d, $^2J(\text{C,P}) = 9$ Hz, Ru- CH_2), -4.0 (ZnMe).

Anal. calculado (%) para $\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{N}_2\text{OPRuZn}$ (775.21): C 63.52, H 5.33, N 3.61; encontrado: C 63.30, H 5.30, N 3.69.

[Ru(IMes)(PPh₃)(CO)(Cl)(ZnMe)] (34). A una disolución de [Ru(IMes)(PPh₃)(CO)(Cl)(H)] (**32**, 105 mg, 0.143 mmol) en thf (4 mL) se le adiciono lentamente una disolución de ZnMe₂ (1.2 M en tolueno, 0.72 mmol) produciendo un cambio de color de amarillo a naranja oscuro. La reacción se mantuvo en agitación durante 1 hora y posteriormente se eliminan los componentes volátiles. El aceite naranja obtenido se trató con Et₂O (15 mL) obteniendo un sólido amarillo el cuál se secó a vacío. Rendimiento: 20 mg (17%).

IR (KBr): $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ 1878(f).

^1H RMN (400.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 7.61 (m, 6H, PPh₃), 6.99 (s ancho, 9H,



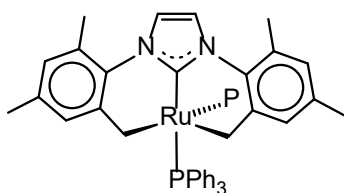
PPh₃), 6.79 (s, 2H, Ar), 6.76 (s, 2H, Ar), 6.18 (s, 2H, H^{Im}), 2.43 (s, 6H, CH₃), 2.31 (s ancho, 6H, CH₃), 2.19 (s, 6H, CH₃), -0.51 (s, 3H, ZnMe).

³¹P{¹H} RMN (162.0 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 40.3 (s).

Selección de señales del espectro de ¹³C{¹H} RMN (100.6 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 200.8 (d, ²J(C,P) = 13 Hz, Ru-CO), 192.2 (d, ²J(C,P) = 95 Hz, Ru-C(IMes)), 134.7 (d, J(C,P) = 11 Hz, PPh₃), 129.3 (d, J(C,P) = 2 Hz, PPh₃), 21.3 (CH₃), 19.0 (s ancho, CH₃), -2.7 (d, ³J(C,P) = 3 Hz, ZnMe).

[Ru(IMes)''(PPh₃)₂] (35). A una disolución de [Ru(PPh₃)₃HCl] (76.9 mg, 0.076 mmol) en thf (3 mL) se adicionó IMes (70.0 mg, 0.227 mmol). La reacción se mantuvo en agitación durante 18 horas. Posteriormente, se añadió ZnMe₂ (315 μL of 1.2 M en tolueno, 0.378 mmol) al medio de reacción. Tras 3 días a temperatura ambiente la disolución granate se llevó a sequedad y el aceite rojizo resultante se disolvió en la mínima cantidad de Et₂O. De este modo, a las 16 horas se obtuvo un sólido cristalino rojo oscuro que se lavó con hexano (3 x 1 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 32 mg (45%).

¹H RMN (500.13 MHz, [D₈]-thf, 25 °C) δ = 7.51 (s, 2H, H^{Im}), 7.10 (m, 3H, Ar^B), 7.02 (m,



12 H, Ar^B), 6.93 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 3H, Ar^A), 6.78 (t, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 6H, Ar^A), 6.62 (s, 2H, Ar), 6.39 (s, 2H, Ar), 6.25 (t, ³J(H,H) = 7.9 Hz, 6H, Ar^A), 2.60 (d, ²J(H,H) = 8.3 Hz, 2H, Ru-CHH), 2.25 (s, 6H, CH₃), 2.02 (s, 6H, CH₃), 2.02 (m,

2H, Ru-CHH).

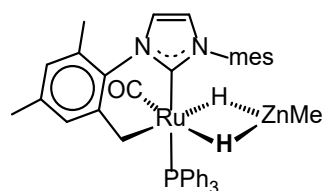
³¹P{¹H} RMN (202.5 MHz, [D₈]-thf, 25 °C) δ = 47.8 (d, ³J(P,P) = 16.5 Hz), 32.1 (d, ³J(P,P) = 16.5 Hz).

¹³C{¹H} RMN (125.8 MHz, [D₈]-thf, 25 °C) δ = 205.5 (dd, ²J(C,P) = 92.2 Hz, ²J(C,P) = 12.6 Hz, Ru-C(IMes)), 148.5 (Ar), 140.8 (d, J(C,P) = 23.0 Hz, Ar^A), 138.3 (d, J(C,P) = 28.3 Hz, Ar^B), 136.3 (Ar), 135.0 (d, ²J(C,P) = 11.6 Hz, Ar^B), 133.0 (d, ³J(C,P) = 12.0 Hz, Ar^B), 130.1 (Ar), 128.3 (Ar^B), 127.7 (d, J(C,P) = 7.8 Hz, Ar^A), 127.6 (d, ²J(C,P) = 8.2 Hz, Ar^A), 127.5 (Ar^A), 119.5 (d, ⁴J(C,P) = 2.2 Hz, C^{Im}), 21.1 (CH₃), 19.2 (CH₃), 13.9 (d ancho, ³J(C,P) = 26.3 Hz, Ru-CH₂).

[Ru(IMes)PPh₃(CO)(μ-H)₂(ZnMe)] (36). La exposición de una suspensión de **33** (34.0 mg, 0.044 mmol) en Et₂O (1 mL) a hidrógeno (1 atm) en un tubo sellado J. Young produce un cambio de color instantáneo de naranja-rojizo a amarillo pálido. Tras 30 minutos de reacción, se eliminaron los componentes volátiles. El residuo se lavó el sólido con Et₂O (3 x 0.5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 19 mg (55%).

IR (KBr): $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ 1941(f).

¹H RMN (500.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C) δ = 7.68 (m, 6H, Ar), 7.02 (m, 9H, Ar),



6.89 (d, ³J(H,H) = 1.3 Hz, 1H, H^{lm}), 6.77 (s, 1H, Ar), 6.74 (s, 1H, Ar), 6.68 (s, 1H, Ar), 6.62 (s, 1H, Ar), 6.17 (d, ³J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, H^{lm}), 3.22 (d, ²J(H,H) = 9.2 Hz, 1H, Ru-CHH), 2.26 (s, 3H, CH₃), 2.14 (s, 3H, CH₃), 2.13 (s, 3H, CH₃), 2.07 (s, 6H, CH₃), 1.83

(dd, ³J(H,P) = 12.3 Hz, ²J(H,H) = 9.6 Hz, 1H, Ru-CHH), -1.29 (s, 3H, ZnMe), -6.77 (d, ²J(H,P) = 14.9 Hz, 1H, Ru-H-Zn), -9.19 (d, ²JHP = 5.0 Hz, Ru-H-Zn).

³¹P{¹H} RMN (202.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C) δ = 55.4 (s).

¹³C{¹H} RMN (125.8 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C) δ = 203.0 (d, ²J(C,P) = 14 Hz, Ru-CO), 194.6 (d, ²J(C,P) = 83 Hz, Ru-C(IMes)), 156.0 (Ar), 139.9 (Ar), 138.7 (d, J(C,P) = 38 Hz, PPh₃), 137.8 (Ar), 137.1 (Ar), 136.7 (Ar), 135.4 (Ar), 135.1 (Ar), 134.4 (d, J(C,P) = 11 Hz, PPh₃), 130.8 (Ar), 130.5 (Ar), 129.4 (PPh₃), 128.8 (Ar), 125.2 (Ar), 121.8 (d, ⁴J(C,P) = 2 Hz, C^{lm}), 119.5 (d, ⁴J(C,P) = 3 Hz, C^{lm}), 21.3 (CH₃), 21.1 (CH₃), 19.8 (CH₃), 18.7 (CH₃), 18.4 (CH₃), 7.7 (d, ²J(C,P) = 7 Hz, Ru-CH₂), -5.4 (ZnMe).

Anal. calculado (%) para C₄₁H₄₃N₂OPRuZn (777.23): C 63.36, H 5.58, N 3.60; encontrado: C 61.23, H 5.40, N 3.65.

**Reacciones de reducción de
complejos de rodio**

INTRODUCCIÓN

Los complejos de metales de transición que simultáneamente combinan bajos estados de oxidación con bajos índices de coordinación son especies altamente reactivas que han sido propuestos como intermedios en diversas reacciones catalizadas por metales de transición, siendo capaces de promover reacciones de activación de diferentes enlaces y de moléculas pequeñas, así como de ser una fuente de complejos inusuales con nuevas propiedades electrónicas.^[1]

Desde una perspectiva sintética, la estabilización de iones metálicos en bajos estados de oxidación y bajos índices de coordinación ha sido un reto para los químicos preparativos durante décadas. Por una parte, los metales en bajos estados de oxidación son muy ricos en electrones y en consecuencia, se han utilizado para su estabilización ligandos con una buena capacidad π -aceptora como monóxido de carbono, olefinas o fosfanos. Por otra parte, una alternativa comúnmente utilizada para la estabilización de bajos índices de coordinación es el uso de ligandos muy demandantes estéricamente, de tal manera que ‘apantallen’ al metal para evitar reacciones indeseables como procesos de oligomerización o la coordinación de otros ligandos. Combinar ambas estrategias no es evidente y, sorprendentemente, ligandos que presentan una elevada capacidad σ -dadora (NHC \rightarrow M) y discutible capacidad aceptora- π como los carbenos N-hetereocíclicos (NHC) han sustituido a los fosfanos incluso con este propósito. Ello se debe probablemente a la fortaleza de los enlaces metal-carbeno y a su modulable voluminosidad, accesible por la variedad de grupos que se pueden introducir por métodos sintéticos.^[2] Esta característica tiene una gran influencia en el acceso a este tipo de complejos, como se muestra en el caso de complejos de níquel(0), tetra- o tri-coordinados en función de requerimiento estérico del ligando NHC (figura 4.1, a, b).^[3] En esta misma línea, la preparación de complejos di-coordinados homolépticos de formulación [M(NHC)₂] (M= Ni, Pd, Pt) requiere de ligandos NHCs con grupos R sobre los nitrógenos muy voluminosos, como ^tBu o adamantilo (figura 4.1, c).^[4]

[1] a) P. P. Power, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3482–3507; b) S. Roy, K. C. Mondal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 357–369; c) L. J. Taylor, D. L. Kays, *Dalton Trans.* **2019** doi: 10.1039/c9dt02402f.

[2] a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 486–496; b) H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.

[3] R. Dorta, E. D. Stevens, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10490–10491.

[4] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, T. Geldbach, P. Hitchcock, *Organometallics*, **1999**, *18*, 3228–3233.

A su vez, entre los complejos di-coordinados de metales de la primera serie de transición se encuentran comportamientos de 'single molecular magnets'^{[1a],[9]} y se han empleado en la síntesis de iones de Zintl.^[10]

Si bien algunos de estos complejos se han sintetizado por metodologías un tanto originales, como la condensación de vapores de Ni, Pd, Pt en presencia de los correspondientes ligandos NHCs,^[4] la vía más general implica reacciones de reemplazo de fosfanos u olefinas por NHCs.^[5b] No obstante, las reacciones de reducción representan también una buena alternativa. Tal es el caso de las reducciones de $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(2\text{-metilalil})\}_2]$ con malononitrilo,^[11] o de $[\text{Ni}(\text{DME})\text{Cl}_2]$ con bis(trimetilsilil)-1,4-tetrametildihidropirazina,^[12] en presencia del ligando NHC, o de $[\text{Pt}(\textit{iPr}_2\text{Im})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Ph}_2\text{B}(\textit{tBuIm})_2\text{Fe}(\text{CO})_3]^-$, con KC_8 ,^{[5c],[13]} en los que previamente se ha incorporado el ligando NHC en el complejo.

En este contexto resulta pertinente indicar que los complejos de rodio de bajo estado de oxidación y bajos índices de coordinación que contienen ligandos de tipo NHC son completamente desconocidos. No obstante, también es cierto que complejos de rodio en bajos estados de oxidación, Rh(0) o Rh(-I), son conocidos desde hace más de 50 años. Inicialmente, algunos de ellos se detectaron por vía electroquímica y presentan tiempos de vida muy cortos. Tal es el caso del complejo catiónico $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+$ cuya reducción en un electrón da lugar al radical de 17 e.v. $[\text{Rh}(\text{cod})_2]$ que abstrae cloro del disolvente inmediatamente después de formarse para dar lugar al conocido complejo dinuclear de rodio(I) $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$.^[14] Otros compuestos como $[\text{Rh}(\text{dppe})_2]$ tienen un tiempo de vida mayor, de forma que se mantiene en disolución tras la reducción del catión y puede ser estudiado por EPR a temperatura variable por debajo de 270 K.^[15]

[9] a) A. K. Bar, P. Kalita, M. K. Singh, G. Rajaraman, V. Chandrasekhar, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *367*, 163–216; b) Y. S. Meng, Z. Mo, B.-W. Wang, Y.-Q. Zhang, L. Deng, S. Gao, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 7156–7162; c) J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 577–581.

[10] B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays and J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2802–2803.

[11] S. Caddick, F. G. N. Cloke, G. K. B. Clentsmith, P. B. Hitchcock, D. McKerrecher, L. R. Titcomb, M. R. V. Williams, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 635–639.

[12] E. Moser, E. Jeanneau, Ni. Mézailles, H. Olivier-Bourbigoua, P.-A. R. Breuil, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 4101–4104.

[13] A. K. Hickey, W.-T. Lee, C.-H. Chen, M. Pink, J. M. Smith, *Organometallics* **2016**, *35*, 3069–3073.

[14] J. Orsini, W. E. Geiger, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *380*, 83–90.

[15] K. T. Mueller, A. J. Kunin, S. Greiner, T. Henderson, R. W. Kreilick, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6313–6318.

No obstante, algunos de ellos son estables en condiciones normales y han sido aislados. Tal es el caso de los aniones tetracoordinados $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ y $[\text{Rh}(\text{PF}_3)_4]^-$ o una gran variedad de clústeres carbonilo. Todos ellos se caracterizan por contener ligandos con una buena capacidad aceptora- π .^[16]

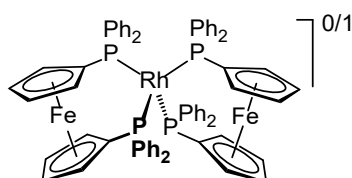


Figura 4.3. Complejos $[\text{Rh}(\text{dppf})_2]^{0/1-}$.

A principios de este siglo, Longato^[17] aisló los complejos $[\text{Rh}(\text{dppf})_2]^{0/1-}$ (dppf = 1,1-bis(difenilfosfano)ferroceno) con un ligando tipo difosfano (figura 4.3), mientras que Grützmacher ha llevado a cabo un extenso estudio sobre complejos de Rh(0) y Rh(-I) con ligandos mixtos fosfano/olefina y amino/olefina derivados de la particular

unidad tropilidenil o 5*H*-dibenzo[*a,d*]ciclohepten-5-il (trop). Algunos de ellos se muestran en la figura 4.4 e incluyen el par^[18] $[\text{Rh}(\text{trop}^{\text{Ph}})_2]^{0/1-}$ así como los compuestos paramagnéticos de rodio(0) $[\text{Rh}(\text{bistrop})]$,^[19] $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{dad})]$,^[20] o $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{dach})]$ ^[21]. En cualquier caso, todos los compuestos de rodio(0) y rodio(-I) conocidos hasta la fecha son complejos tetracoordinados que siguen la regla de los 18 e.v. y en los que el rodio presenta un entorno de coordinación entre tetraédrico y plano-cuadrado.

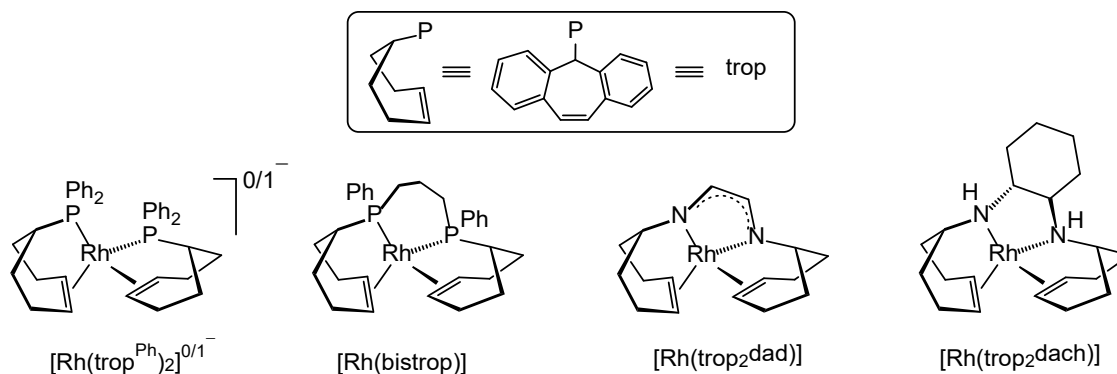


Figura 4.4. Complejos de Rh(0) y Rh(-I) con ligandos fosfano/amino olefina derivados de la unidad trop.

- [16] a) F. H. Jardine, en: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1987, p. 901; b) R. P. Hughes en: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, vol. 5, Pergamon Press, Oxford, 1982, p. 277; c) P. R. Sharp, en: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol. 8, Pergamon Press, Oxford, 1995, p. 115.
- [17] B. Longato, R. Coppo, G. Pilloni, C. Corvaja, A. Toffoletti, G. Bandoli, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637–639, 710–718.
- [18] H. Schönberg, S. Boulmaáz, M. Wörle, L. Liesum, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1423–1426.
- [19] C. Laporte, F. Breher, J. Geier, J. Harmer, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2567–2570.
- [20] F. Breher, C. Böhrer, G. Frison, J. Harmer, L. Liesum, A. Schweiger, H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3859–3866.
- [21] B. de Bruin, J. C. Russcher, H. Grützmacher, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 3167–3173.

Resulta interesante indicar el importante control que los átomos dadores y las particulares características del ligando ejercen sobre la ubicación del electrón desapareado en los complejos de rodio(0) de 17 e.v. Así, del estudio combinado mediante EPR y cálculos DFT queda patente que en casi todos ellos el electrón se encuentra deslocalizado entre el rodio y los ligandos, siendo el caso más extremo el complejo $[\text{Rh}(\text{trop}2\text{dad})]$ que queda mejor definido como un radical orgánico, ya que la densidad de espín sobre el rodio es sólo del 0.1%.

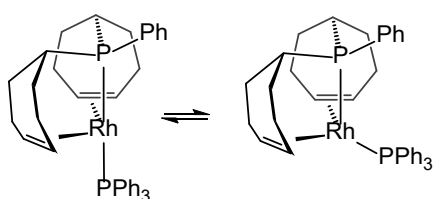


Figura 4.5. Electróneros de $[\text{Rh}(\text{trop}2\text{PPh})(\text{PPh}_3)]$

Un caso muy interesante lo representa es el complejo paramagnético $[\text{Rh}(\text{trop}2\text{PPh})(\text{PPh}_3)]$, el cual existe como un equilibrio entre dos especies electrónicamente diferentes o electróneros (figura 4.5). El cambio de geometría sobre el rodio está asociado a un cambio en la densidad de spin sobre el

mismo, desde un 12% en el electrónero de la izquierda hasta un 58% en el de la derecha.^[22] Precisamente, este electrónero es el que tiene mayor densidad de spin localizada en el metal de todos los conocidos, y todos ellos se describen como radicales altamente deslocalizados.

Un último apunte se refiere al complejo de rodio(0), $[\text{K}(\text{thf})_3][\text{P}_3^{\text{Si}}\text{Rh}]$ ($[\text{P}_3^{\text{Si}}] = \text{tris}(o\text{-diisopropilfosfanofenil)sililuro}$), recientemente preparado por Peters,^[23] que presenta un entorno de coordinación de pirámide trigonal, lo que es una notable excepción junto con los mostrados en la figura 4.5 a la observación de que los complejos de rodio(0) tienen geometrías intermedias entre plano-cuadradas y tetraédricas. Adicionalmente, este compuesto presenta un enlace polar sigma de 2c-3e.

De lo comentado en la presente introducción queda patente que los complejos de rodio(0) y de rodio(-I) son muy raros y, consecuentemente, su química se encuentra sin desarrollar. En este contexto, los ensayos llevados a cabo para acceder a este tipo de compuestos, así como el estudio inicial de su reactividad se comentarán a lo largo de este capítulo.

[22] F. F. Puschmann, J. Harmer, D. Stein, H. Rügger, B. de Bruin, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 385–389.

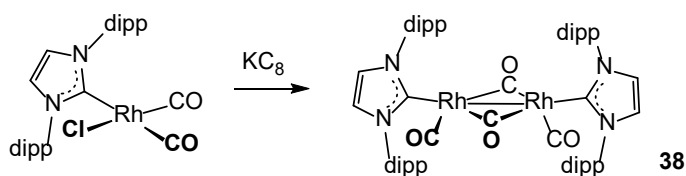
[23] P. J. Nance, N. B. Thompson, P. H. Oyala, J. C. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6220–6224.

RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. Reducción de carbonil complejos de rodio con el ligando carbeno IPr

En esta apartado describimos los experimentos preliminares destinados a aislar compuestos estables de rodio en bajo estado de oxidación con ligandos NHC. Dado que los complejos con ligandos π -aceptores serían los más adecuados para alcanzar este objetivo se ensayaron en primer lugar los carbonil-complejos $[\text{RhCl}(\text{carbena})(\text{CO})_2]$.

El tratamiento de una disolución de $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{CO})_2]$ (IPr = 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazol-2-ilideno)^[24] en thf con KC_8 en proporción molar 1:1 dio una disolución de $[\{\text{Rh}(\text{IPr})(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ (**38**), que se aisló como un sólido rojo en rendimiento moderado (67%) debido a su alta solubilidad en disolventes orgánicos. Si la reacción se lleva a cabo con una proporción mayor de reductor no se obtienen especies más reducidas, sino que esto conduce a un menor rendimiento en el producto (esquema 4.1).



Esquema 4.1. Reacción de reducción del complejo $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{Cl})(\text{CO})_2]$. dipp = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

La estructura molecular de **38** obtenida por difracción de rayos-X de monocristales aislados por enfriamiento de una disolución del complejo **38** en tolueno se muestra en la figura 4.6 y la tabla 4.1 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

El compuesto **38** es dinuclear con dos grupos carbonilo puente, siendo las dos mitades de la molécula equivalentes por un eje cristalográfico C_2 . El centro de la molécula está formado por dos átomos de rodio y los grupos carbonilo puente que forman un rombo en el que todos los átomos están en ese plano. Cada átomo de rodio está además unido a al carbono de tipo carbena del IPr (C1), y a un carbonilo terminal, de forma que se encuentra en un entorno tetraédrico altamente distorsionado. Además, los ligandos NHC están en disposición *transoide* y los grupos carbonilo terminales se encuentran en posición relativa *syn*.

[24] X.-Y. Yu, H. Sun, B. O. Patrick, B. R. James, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1752–1758.

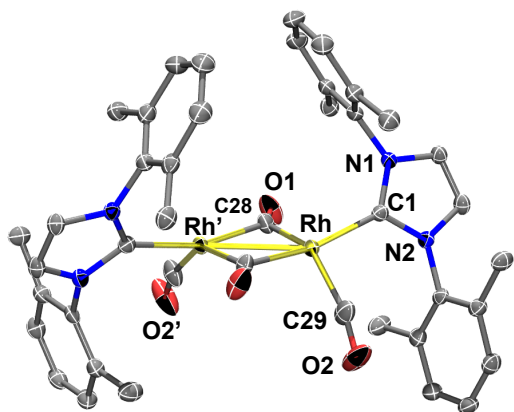


Tabla 4.1. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **38**.

Rh–Rh'	2.6759(4)	C1–Rh–C28'	73(10)
Rh–C1	2.085(2)	C28–Rh–C29	96.3(1)
Rh–C28	1.986(3)	C1–Rh–C28	83.52(10)
Rh–C28'	2.032(2)	C1–Rh–C29	100.7(1)
Rh–C29	1.898(3)	C1–Rh–Rh'	136.60(7)
C28–O1	1.175(3)	C28–Rh–C28'	96.29(10)
C29–O2	1.145(3)		

Figura 4.6. Estructura molecular de **38**. Los metilos de los grupos 'Pr se han omitido por claridad.

Cabe destacar que la distancia Rh–Rh es muy corta y es característica de un enlace metal-metal. En la bibliografía puede encontrarse una molécula similar pero con ligandos fosfano y carbonilo de fórmula $[\{\text{Rh}(\mu\text{-CO})(\text{PPh}_3)_2\}_2]$, de la que únicamente se conoce su estructura de rayos-X y espectro IR,^[25] y que presenta una distancia de enlace Rh–Rh = 2.630(1) Å, similar a la encontrada en **38**.

Cada centro metálico posee 15 electrones de valencia y, dado que el compuesto es diamagnético, es necesario la existencia del enlace metal-metal para el emparejamiento de electrones. Además, los grupos carbonilo puente están implicados en este enlace, de forma que puede describirse como de tres centros y dos electrones, lo que conduce a distancias de enlace muy cortas.^[26] Consecuentemente, el carbonil-complejo $[\{\text{Rh}(\text{IPr})(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ (**38**) es un compuesto en estado de oxidación cero con un enlace sencillo rodio–rodio.

Los datos espectroscópicos de **38** en disolución corresponden a grandes rasgos a la estructura molecular que se acaba de describir. Así, disoluciones de **38** en tolueno muestran dos bandas muy intensas $\nu(\text{CO})$ a 1949 y 1779 cm^{-1} en el espectro IR, asignadas a los carbonilos terminal y puente, respectivamente. También, en estado sólido el espectro IR muestra las mismas bandas $\nu(\text{CO})$ a 1955 y 1737 cm^{-1} .

Por otro lado, su espectro de ^1H RMN indica una elevada simetría de la molécula en la que los ocho grupos *isopropilo*, los grupos *arilo* y los protones de los anillos *imidazol* son equivalentes, lo que no se corresponde con su estructura en estado sólido (figura 4.7).

[25] P. Singh, C. B. Dammann, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1335–1339.

[26] J. C. Green, M. L. H. Green, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11481–11503

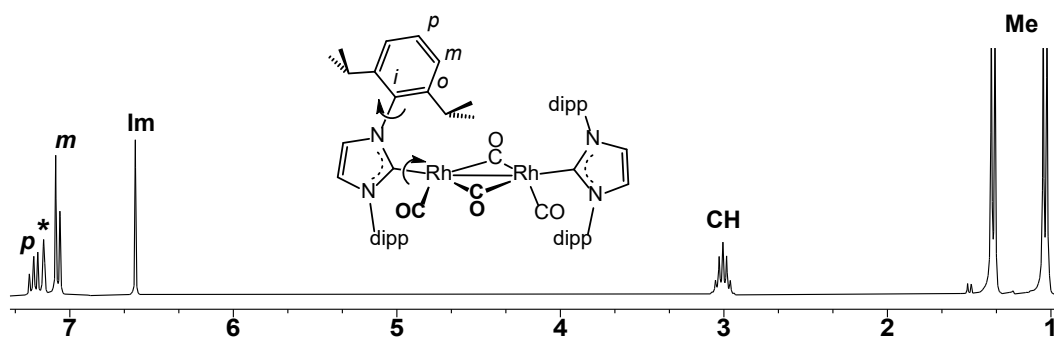


Figura 4.7. Espectro de ^1H RMN de $[\{\text{Rh}(\text{IPr})(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\}]$ (**38**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Más indicativo es la observación de una sola señal triplete ($J(\text{C},\text{Rh}) = 40$ Hz) para todos los grupos carbonilo a $\delta = 214.8$ ppm en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN, que debe atribuirse al acoplamiento con los dos núcleos de rodio y al intercambio de posiciones de los grupos carbonilo terminal y puente (figura 4.8).

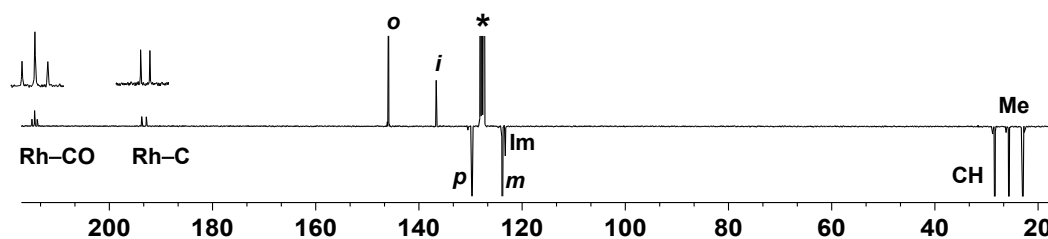


Figura 4.8. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[\{\text{Rh}(\text{IPr})(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2\}]$ (**38**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Este movimiento concertado en el que los dos grupos carbonilo terminal pasan a posiciones puente y viceversa conduce a que la molécula promedio observada por RMN tenga una alta simetría, como se deduce de sus espectros. Sin embargo, una técnica de respuesta mucho más rápida, como el IR, es capaz de detectar la situación diferenciada de los grupos carbonilo. Curiosamente, la constante de acoplamiento $J(\text{C},\text{Rh})$ es muy reducida (aproximadamente la mitad) respecto de los valores usuales ($J(\text{C},\text{Rh}) \approx 70$ Hz). Por otro lado, el carbono tipo carbeno unido directamente al átomo de rodio del IPr se observa a un desplazamiento químico usual de estos grupos ($\delta = 193.6$ ppm), como un doblete ($J(\text{C},\text{Rh}) = 67.5$ Hz).

4.2. Reducción de carbonil complejos de rodio ligandos con carbenos tipo cAAC

La sustitución de uno de los nitrógenos del anillo de imidazol por un carbono, provee al sistema de mayor capacidad σ -dadora además de la posibilidad de introducir un átomo quiral. Estos compuestos conocidos comúnmente como “cyclic alkyl amino carbenes” (cAAC) se prepararon por primera vez por Bertrand^[27] en 2005 y se han utilizado como ligandos con mucha menor frecuencia que los NHC. Otra de sus características es que son mejores aceptores- π que los NHC y entre los complejos que han podido ser aislados se encuentran algunos en bajo estado de oxidación y bajos índices de coordinación que poseen propiedades electrónicas poco usuales.^[1b]

En nuestras manos, el uso de ligandos cAACs para estabilizar complejos en bajo índice de coordinación por reducción de sus correspondientes complejos de rodio no ha dado lugar a un avance de especial relevancia.

Los complejos $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{Cy}})(\text{cod})]$ y $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{Cy}})(\text{CO})_2]$ con el carbeno cAAC^{Cy} (2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)-3,3-dimetil-2-azaespiro[4.5]dec-1-ilideno, figura 4.9, izda) se prepararon por métodos similares a los descritos en la bibliografía,^[27b] y se caracterizaron por métodos analíticos y espectroscópicos usuales.

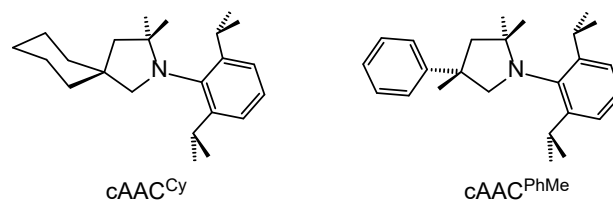


Figura 4.9. Ligandos cAAC sintetizados y nomenclatura empleada.

A su vez, los complejos relacionados $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (**39**) y $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{CO})_2]$ (**40**) con el carbeno $\text{cAAC}^{\text{PhMe}}$ (2-(2,6-*i*-Pr₂C₆H₃)-5-fenil-3,3,5-trimetilpirrol-1-ilideno,^[27b] figura 4.9, dcha), que son inéditos, se prepararon por métodos similares (véase Apéndice-I). No obstante, se conocen derivados de rodio similares y sus estructuras corresponden a complejos plano-cuadrados de Rh(I). Los ligandos de tipo cAAC se prepararon por modificación de los descritos en la patente de Mignami.^[28] (véase Apéndice-I).

[27] a) V. Lavallo, Y. Canac, C. Präsang, B. Donnadieu, G. Bertrand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709; b) V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7236–7239.

[28] G. Mignami, (2010). Preparation of precursors of carbenes of cAAC type and preparing said carbenes therefrom. Patente US 2010/0113791 A1.

Inicialmente, se ensayó la reacción de reducción del complejo $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{Cy}})(\text{CO})_2]$ con KC_8 en thf , la cual condujo a la formación del derivado de $\text{Rh}(0)$ $[\{\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{Cy}})(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ (**41**), análogo al del complejo con IPr . El producto se obtuvo como un sólido morado oscuro con buenos rendimientos cuando se emplea hexano como agente precipitante (78%).

La caracterización del complejo $[\{\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{Cy}})(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ (**41**) se llevó a cabo mediante el estudio de sus datos analíticos y espectroscópicos y puede deducirse que su estructura es similar a la del complejo **38**. La especie dinuclear y diamagnética observada en el espectro de ^1H RMN (figura 4.10) muestra una elevada simetría donde los grupos dipp , ciclohexilo e imidazol son equivalentes en disolución a temperatura ambiente.

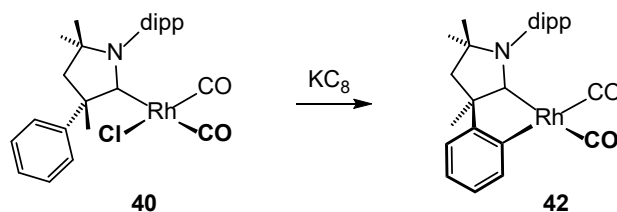


Figura 4.10. Espectro de ^1H RMN de $[\{\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{Cy}})(\text{CO})(\mu\text{-CO})\}_2]$ (**41**) en $[\text{D}_6]$ -benceno. El inset muestra una región seleccionada del espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN.

De nuevo, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt se observa un triplete a $\delta = 216.9$ ppm para los cuatro ligandos carbonilo con un bajo valor de la constante de acoplamiento $J(\text{C},\text{Rh}) = 39.5$ Hz. Cabe destacar que la señal del carbono del carbeno unido directamente al metal se localizó a $\delta = 277.9$ ppm como un doblete por acoplamiento a ^{103}Rh ($J(\text{C},\text{Rh}) = 59.9$ Hz) (figura 4.10, inset).

Los resultados obtenidos en la reducción del complejo $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{CO})_2]$ (**39**) en condiciones similares presentan como variante respecto a los otros carbonil-complejos que se obtiene el complejo mononuclear $[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})'(\text{CO})_2]$ (**42**) en el que el grupo fenilo está *orto*-metalado, hecho que se indica denominando al nuevo ligando como $(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})'$ (esquema 4.2). El complejo mononuclear de $\text{Rh}(\text{I})$ aislado indica que tras el proceso de reducción, en la especie de rodio(0) intermedia coordinativamente

insaturada se produce preferentemente una activación del enlace C–H respecto de la formación del enlace metal-metal.



Esquema 4.2. Reacción de $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{CO})_2]$ (**40**) con KC_8 .

Los datos espectroscópicos recogidos en disolución revelan la ausencia de elementos de simetría en la molécula. Así, en el espectro de ^1H RMN se observan dos resonancias para los protones CH de los isopropilos y cuatro correspondientes a los metilos adyacentes. Del mismo modo, pueden localizarse los cuatro hidrógenos del fenilo ortometalado en la zona habitual de los protones aromáticos. De estas señales puede deducirse por el espectro $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hmbc que los carbonos a $\delta = 164.82$ ppm ($J(\text{C},\text{Rh}) = 33.0$ Hz) son el enlazado a rodio y el de $\delta = 159.1$ ppm el unido al anillo nitrogenado (figura 4.11).

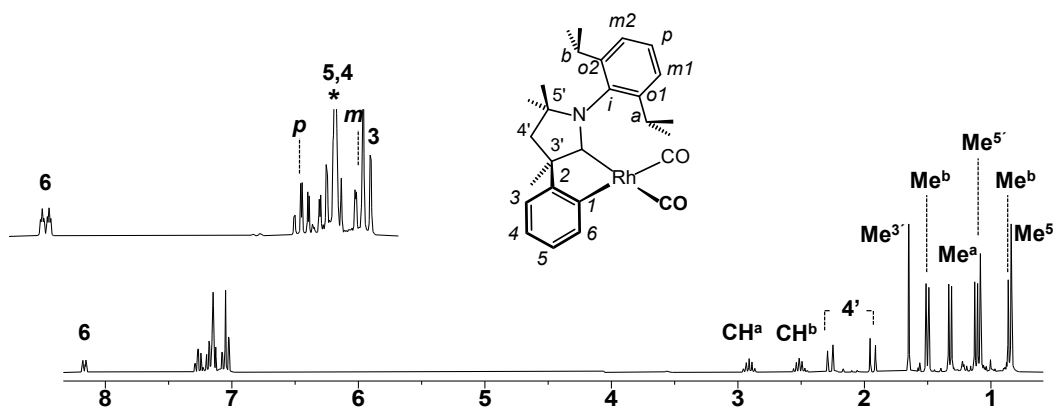


Figura 4.11. Espectro de ^1H RMN de $[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{CO})_2]$ (**42**) en $[\text{D}_6]$ -benceno. El *inset* muestra la región de los protones aromáticos.

Por otro lado, las señales de los ligandos carbonilo se observan en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt como dobletes a $\delta = 195.7$ ppm ($J(\text{C},\text{Rh}) = 60.7$ Hz) y a $\delta = 191.3$ ppm ($J(\text{C},\text{Rh}) = 52.5$ Hz), mientras que el carbono del $\text{cAAC}^{\text{PhMe}}$ unido a rodio se localizó a $\delta = 259.6$ ppm como un doblete por acoplamiento a ^{103}Rh ($J(\text{C},\text{Rh}) = 49.5$ Hz). Asimismo, el carbono procedente de la metalación se encuentra a $\delta = 164.8$ ppm ($J(\text{C},\text{Rh}) = 33.0$ Hz) (figura 4.12).

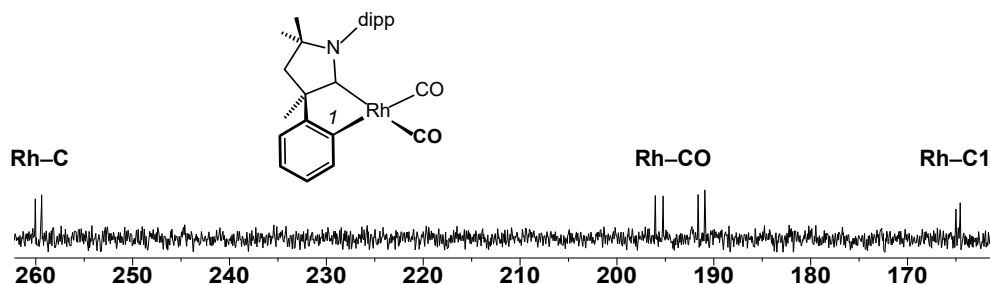
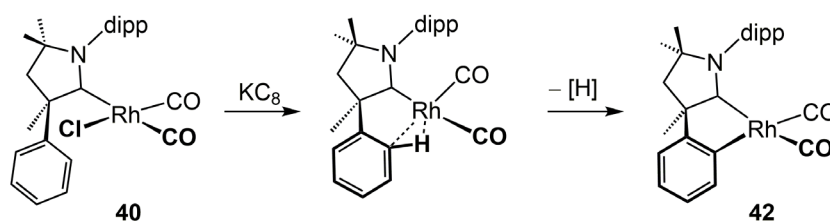


Figura 4.12. Región seleccionada del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[\text{Rh}(\text{cAACPhMe})(\text{CO})_2]$ (**42**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

La disposición *cis* de los grupos carbonilo es evidente por las bandas $\nu(\text{CO})$ de carbonilos terminales a 2026 y a 1943 cm^{-1} en su espectro IR en estado sólido.

Un plausible mecanismo para la formación del complejo **42** consistiría en una primera reducción del centro metálico de Rh(I) a Rh(0). Esta especie reducida sería paramagnética $d^9\text{-ML}_3$ de 15 e.v., y podría estabilizarse mediante la formación de un enlace metal-metal, o coordinando una molécula de disolvente (thf), o interaccionando con el anillo aromático como se representa en el esquema 4.3. Puesto que las adiciones oxidantes son muy improbables en complejos con un número de electrones impar, cabe prever que se produzca la oxidación de metal por transferencia de un electrón del rodio al hidrógeno (que daría un radical H^\bullet , que posiblemente se eliminaría con el disolvente o formando hidrógeno), y que el par de electrones se utilice en la formación de un enlace del anillo al rodio, es decir, que tenga lugar la *orto*-metalación tal como se observa en el producto aislado.



Esquema 4.3. Plausible mecanismo de la *orto*-metalación del fenilo en el intermedio de Rh(0). $\text{dipp} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

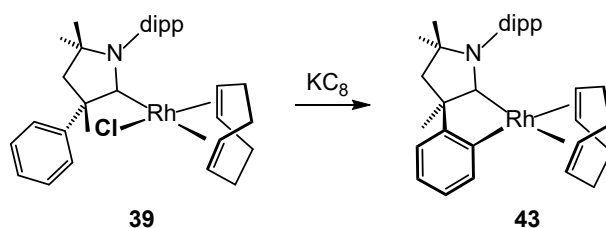
Aunque el proceso de *orto*-metalación se encuentra documentado en complejos de Rh(I) con ligandos NHC,^[29] no hay precedentes con complejos de rodio(0) y ligandos cAAC.

[29] G. Lázaro, F. J. Fernández-Álvarez, J. Munárriz, V. Polo, M. Iglesias, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 1878–1887.

4.3. Reducción de complejos de rodio con cod y carbenos tipo cAAC e IPr

Una vez confirmada la posibilidad de aislar los productos de la reducción de carbonil complejos de rodio con ligandos NHC y cAAC hasta el estado de oxidación 0, se ensayaron las reducciones de complejos de rodio con monoolefinas. En el caso del ligando IPr, la reducción de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\text{C}_2\text{H}_4)\}_2]^{[30]}$ con KC_8 en thf y en proporciones equimolares (1:1) dio lugar a una mezcla de productos de la que no pudo aislarse un compuesto puro. Los ensayos de reducción del análogo con la olefina cicloocteno dieron igualmente mezclas complejas. La situación fue todavía peor para el caso de los carbenos tipo cAAC, ya que los ensayos realizados para la síntesis de los precursores de formulación $[\text{RhCl}(\text{cAAC})(\text{monoolefina})_2]$ resultaron infructuosos, obteniendo sistemáticamente una mezcla de productos, posiblemente asociados a la pérdida de la monoolefina. En consecuencia, se decidió explorar las reacciones de reducción en complejos con una olefina más robusta por su carácter quelato como 1,5-ciclooctadieno (cod).

El primer complejo ensayado fue $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{Cy}})(\text{cod})]$, el cual se hizo reaccionar con cantidades estequiométricas de KC_8 en thf. Sin embargo, no se pudo extraer ningún resultado concluyente de esta reacción. Por el contrario, cuando se llevó a cabo el proceso de reducción de $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (**39**) en las mismas condiciones, fue posible aislar el complejo $[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})'(\text{cod})]$ (**43**) como un sólido marrón oscuro (esquema 4.4). En el complejo **43** el grupo fenilo del ligando $\text{cAAC}^{\text{PhMe}}$ se encuentra de nuevo *orto*-metalado.



Esquema 4.4. Reacción de $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (**39**) con KC_8 . dipp = 2,6- $\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

La caracterización estructural del complejo $[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})'(\text{cod})]$ (**43**) se llevó a cabo mediante un estudio de difracción de rayos-X. Su estructura molecular se muestra en la figura 4.13 mientras que la tabla 4.2 recoge las distancias y ángulos más

[30] a) O. V. Zenkina, E. C. Keske, R. Wang, C. M. Crudden, *Organometallics* **2011**, *30*, 6423–6432; b) A. Di Giuseppe, R. Castarlenas, J. J. Pérez-Torrente, M. Crucianelli, V. Polo, R. Sancho, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8171–8183.

representativos. El átomo de rodio se encuentra en un entorno plano-cuadrado, unido a los átomos de carbono del carbeno $\text{cAAC}^{\text{PhMe}}$ (C1), del carbono procedente de la *orto*-metalación (C7) y a los dos dobles enlaces de la diolefina, de tal manera que el metal está unido solamente a átomos de carbono.

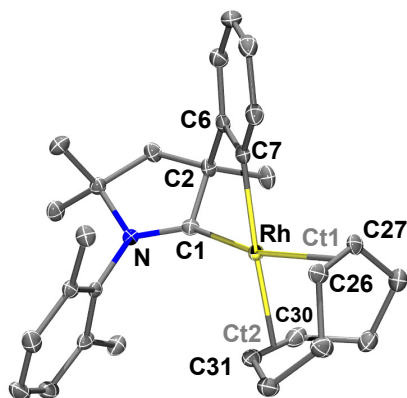


Figura 4.13. Estructura molecular de **43**. Los Me de los grupos $\text{}^i\text{Pr}$ se han omitido por claridad.

Tabla 4.2. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más representativos de **43**.

Rh–C1	2.001(2)	C1–Rh–Ct1	166.5(1)
Rh–C7	2.078(2)	C7–Rh–Ct2	174.4(1)
Rh–C26	2.205(1)	C1–Rh–C7	74.91(7)
Rh–C27	2.174(2)	C1–Rh–Ct2	103.6(1)
Rh–C30	2.201(2)	C7–Rh–Ct1	86.5(1)
Rh–C31	2.202(2)	Ct1–Rh–Ct2	86.5(1)
Rh–Ct1	2.077(2)	Rh–C1–N	137.2(2)
Rh–Ct2	2.091(2)	Rh–C1–C2	111.5(2)

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C26,C27 y C31,32.

La estructura en estado sólido se encuentra altamente tensionada, ya que el ángulo de mordida del carbeno *orto*-metalado de 74.92° se aleja del valor esperado (90°).

El compuesto **43** mantiene en disolución la estructura encontrada en estado sólido. La figura 4.14 recoge una región seleccionada su espectro de ^1H RMN en el que se aprecia claramente un complejo sin simetría. Por un lado, se observan cuatro señales para los cuatro protones olefínicos del cod, y por otro las siete señales para los siete metilos del ligando $\text{cAAC}^{\text{PhMe}}$ (figura 4.14).

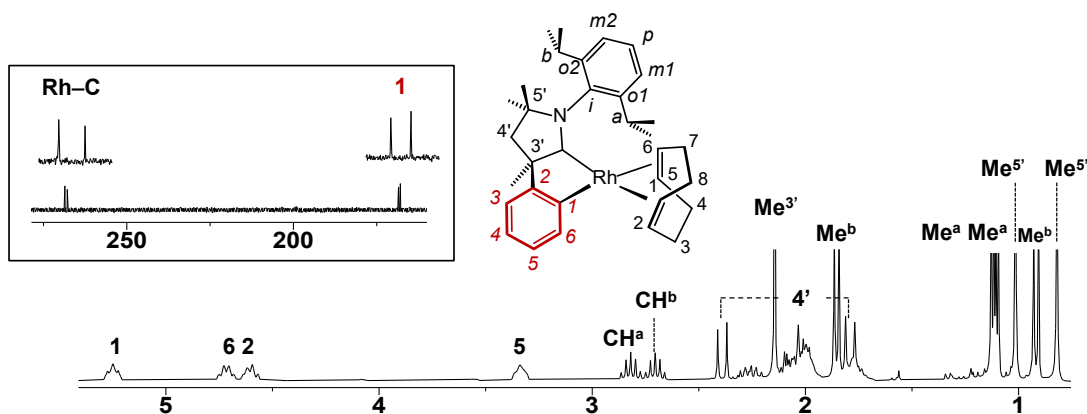


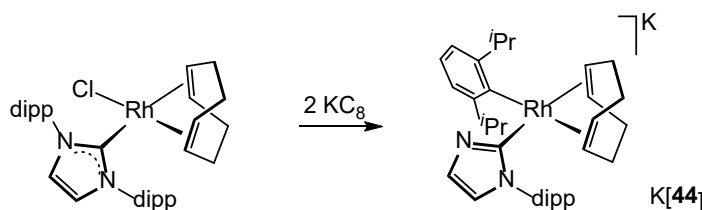
Figura 4.14. Región seleccionada del espectro de ^1H RMN de $[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (**43**) en $[\text{D}_6]$ -benceno. El *inset* muestra una región seleccionada del espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN.

A su vez, el carbono carbénico del ligando $\text{cAAC}^{\text{PhMe}}$ y el carbono del fenilo unido directamente a rodio se localizaron como dobletes a $\delta = 268.2$ y a 168.2 ppm, con

valores para $J(\text{C,Rh}) = 54.6$ y 41.8 Hz, respectivamente, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN (figura 4.14). Las constantes de acoplamiento de estos carbonos enlazados al metal son similares a las observadas para el compuesto **42**.

La reducción de $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (**39**) y posterior *orto*-metalación deben seguir un camino similar al del carbonil-complejo $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{CO})_2]$ (**40**). Cabe esperar que en primer lugar se forme una especie insaturada de Rh(0) de 15 e.v., $[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$, en la que se produce la abstracción de un hidrógeno del anillo aromático mediante un mecanismo radicalario que conduce a su *orto*-metalación.

Un resultado completamente diferente se obtuvo al cambiar el tipo de carbeno utilizado. Así, la reducción de $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{cod})]$,^[31] que contiene el carbeno IPr, con KC_8 requiere dos moles de reductor para completarse, y el producto de la reacción es el complejo aniónico de rodio(I) $\text{K}[\text{Rh}(\text{dipp})(\eta^1\text{-Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})]$ (**K[44]**, esquema 4.5); el cual se aisló como un sólido naranja cristalino con buen rendimiento.



Esquema 4.5. Reacción de formación del complejo **K[44]**. $\text{dipp} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

Monocristales del complejo **K[44]** se crecieron por difusión de una mezcla de tolueno/hexano (1:1) sobre una disolución del complejo en dietil éter. Su estructura molecular se muestra en la figura 4.15 mientras que la tabla 4.3 recoge las distancias y ángulos más representativos. El átomo de rodio se encuentra en un entorno plano-cuadrado unido al carbono C1 del anillo imidazolilo, al carbono C16 del grupo $2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ y a los dos dobles C=C del ciclooctadieno. Dentro del anillo imidazolilo, la distancia más larga corresponde al enlace N1–C1, próxima a un enlace carbono–nitrógeno sencillo, mientras que las más cortas se corresponden con los enlaces N2–C1 y C2–C3, quedando las otras dos en una situación intermedia. En otras palabras, existe una importante deslocalización- π en el anillo imidazolilo.

[31] M. Ahmed, C. Buch, L. Routaboul, R. Jackstell, H. Klein, A. Spangenberg, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1594–1601.

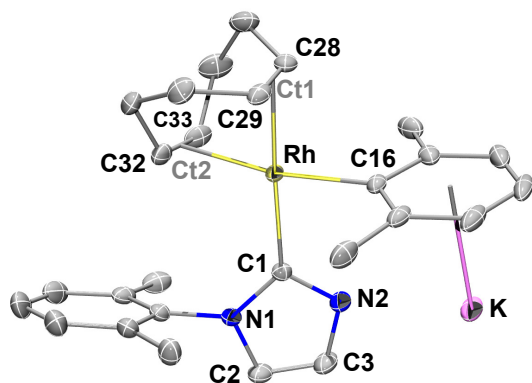


Figura 4.15. Estructura molecular K[44]. Los Me de los grupos ⁱPr se han omitido por claridad.

Tabla 4.3. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de K[44].

Rh–C1	2.119(1)	C1–Rh–Ct1	2.032(1)
Rh–C16	2.062(1)	C16–Rh–Ct2	169.3(1)
Rh–Ct1	2.032(1)		
Rh–Ct2	2.110(1)		
C28–C29	1.395(3)	C32–C33	1.366(3)
N1–C1	1.402(2)	N2–C1	1.353(2)
N1–C2	1.381(2)	N2–C3	1.383(2)
C2–C3	1.343(3)		

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C28,C29 y C32,C33, respectivamente

En disolución, el complejo $K[Rh(dipp)(\eta^1\text{-Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})]$ (K[44]) se observa como una especie de simetría C_s debido a la rápida rotación de los dos grupos arilo sobre los enlaces C–N y C–Rh. Esta última es la que genera un plano de simetría (coincidente con el plano molecular) que hace equivalentes las dos mitades del ciclooctadieno (por encima y debajo del plano molecular), de tal manera que las únicas dos resonancias observadas para los protones olefínicos del cod no se acoplan entre sí (figura 4.16).

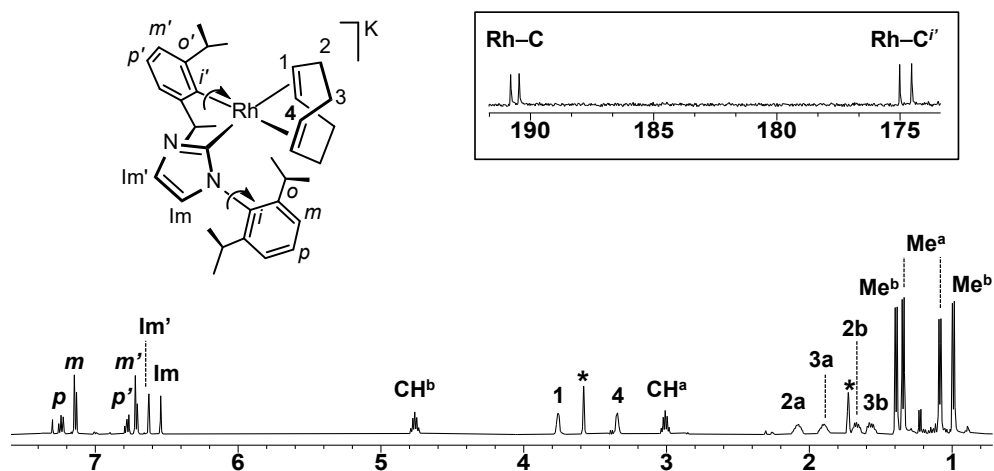
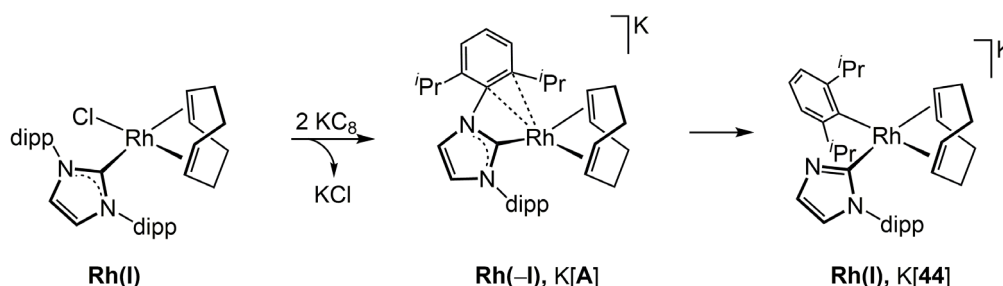


Figura 4.16. Espectro de ^1H RMN de $K[Rh(dipp)(\eta^1\text{-Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})]$ (K[44]) en $[\text{D}_8]\text{-thf}$. El *inset* muestra una región seleccionada del espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN.

A su vez, en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN se observaron los dos carbonos unidos directamente a rodio (C1 y C16 en la figura 4.15) cómo sendos dobletes por acoplamiento con el rodio, con valores de $J(\text{C,Rh})$ de 43 y 61 Hz, respectivamente.

La reacción de formación de $K[Rh(dipp)(\eta^1\text{-Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})]$ es compleja, e implica una ruptura del ligando NHC por uno de los enlaces C–N, de tal manera que el grupo dipp ($2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) se transfiere del nitrógeno al rodio, quedando el carbeno como un grupo

imidazolilo N-sustituido. Sabiendo que las adiciones oxidantes son muy improbables en complejos con un número de electrones impar –como se ha indicado anteriormente–, es fácil suponer que la ruptura del enlace C–N tenga lugar sobre el complejo de Rh(–I) (K[A]) mostrado en el esquema 4.6.



Esquema 4.6. Activación del enlace C–N en el intermedio de Rh(–I) A. dipp = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃.

El perfil de la reacción K[A] → K[44] se ha modelizado por cálculos DFT (BP86, def2-TZVP, disp3) y se muestra en la figura 4.17. La reacción es considerablemente exérgica con un valor de ΔG de $-34 \text{ kcal mol}^{-1}$. En el intermedio de rodio(–I), K[A], el rodio presenta una geometría plano-cuadrada, unido al carbono C1 del carbeno, a los dos dobles enlaces del ciclooctadieno y presenta una interacción η^2 -arilo.

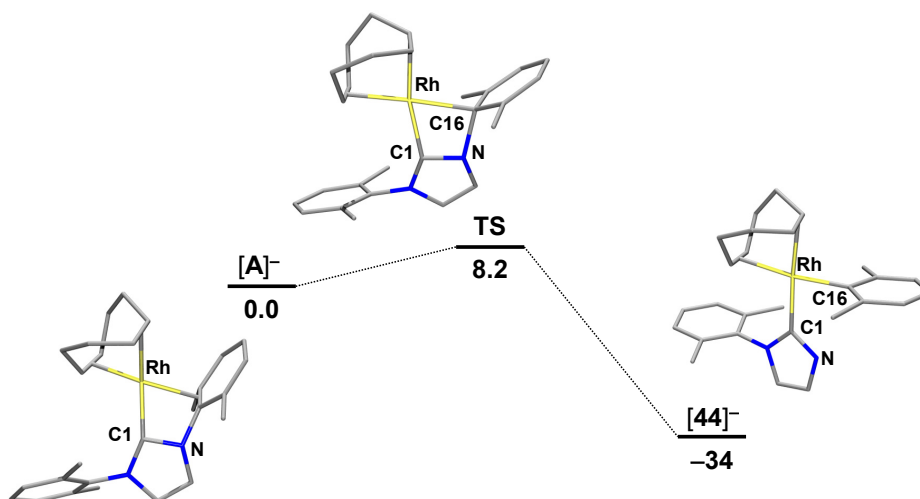
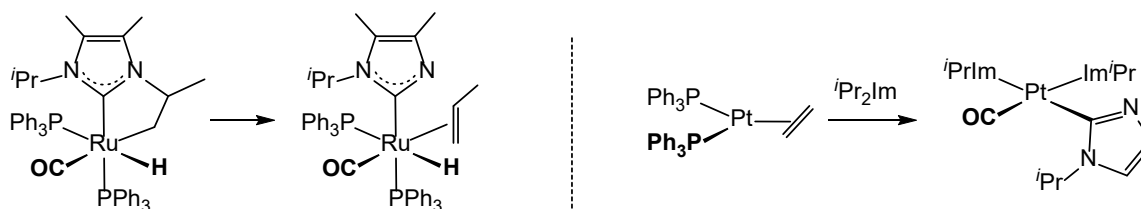


Figura 4.17. Perfil de reacción calculado por DFT (BP86, def2-TZVP, disp3) para la ruptura del enlace C–N que conduce a [44][–]. Valores de ΔG en kcal mol^{-1} . Los metilos de los grupos ⁱPr se han omitido por claridad.

La reacción transcurre a través de un estado de transición muy accesible, situado a sólo $8.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ de K[A], y en que la interacción inicial η^2 -arilo se desliza ligeramente para formar un incipiente enlace- σ entre C16 y el rodio. De hecho, la geometría de este carbono es prácticamente tetraédrica. A la vista de este perfil no es de extrañar la imposibilidad de aislar el complejo de rodio(–I) buscado.

Un hecho relevante en esta reacción es que si se emplean cantidades equimoleculares del complejo de rodio $[\text{Rh}(\text{IPr})\text{Cl}(\text{cod})]$ y KC_8 , sistemáticamente se obtienen como productos de la reacción el producto de partida halogenado y el complejo $\text{K}[\mathbf{44}]$ en proporciones 1:1. Puesto que la primera reducción en un electrón de $[\text{Rh}(\text{IPr})\text{Cl}(\text{cod})]$ debe de conducir a una especie de rodio(0), el potencial de reducción de ésta última a $\text{Rh}(-\text{I})$ debe de ser superior al de reducción del complejo halogenado. De esta manera, en cuanto se forma la especie de $\text{Rh}(0)$ ésta se reduce a $\text{Rh}(-\text{I})$ con el KC_8 presente en el medio de reacción quedando un 50% del producto de partida sin reaccionar al utilizar una estequiometría 1:1.

Sólo hay un par de precedentes de reacciones de ruptura del enlace C–N en un carbeno NHC. El primero se debe a Whittlesey,^[32] que describió la ruptura del enlace N–C(*i*Pr) del carbeno alquílico $\text{I}^i\text{Pr}_2\text{Me}_2$ (esquema 4.7, izda). Desde una perspectiva mecanicista el camino de reacción es muy diferente del comentado para $\text{K}[\mathbf{44}]$ ya que consta de dos etapas, una primera activación C–H seguida de la ruptura del enlace C–N para formar propeno, con un barrera de activación de $24.4 \text{ kcal mol}^{-1}$,^[33] considerablemente más alta que en nuestro caso.



Esquema 4.7. Activación de enlaces C–N en complejos de rutenio y platino.

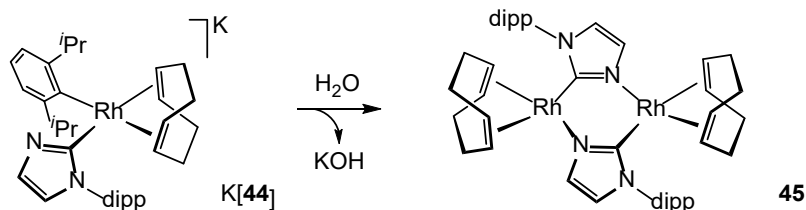
El segundo se debe a Radius^[34] en complejos de platino (esquema 4.7, dcha), si bien en este caso los autores no comentan el camino de reacción que pudiera seguirse.

El carácter aniónico de $\text{K}[\mathbf{44}]$ unido a la presencia de un nitrógeno imidazólico con pares de electrones libres lo hace muy sensible a trazas de humedad, y en presencia de cantidades estequiométricas de agua se transforma inmediata- y cuantitativamente en el complejo $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Im}^{\text{dipp-N}^3, \text{C}^2})(\text{cod})\}_2]$ (**45**) (esquema 4.8).

[32] S. Burling, M. F. Mahon, R. E. Powell, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13702–13703.

[33] L. J. L. Häller, M. J. Page, S. Erhardt, S. A. Macgregor, M. F. Mahon, M. A. Naser, A. Vélez, M. K. Whittlesey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 18408–18416.

[34] F. Hering, U. Radius, *Organometallics* **2015**, 34, 3236–3245.



Esquema 4.8. Reacción de $K[\text{Rh}(\text{dipp})(\eta^1\text{-Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})]$ (**K[44]**) con trazas de agua. $\text{dipp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$.

La caracterización estructural del complejo **45** se llevó cabo mediante difracción de rayos-X. Su estructura molecular se muestra en la figura 4.18 mientras que la tabla 4.4 recoge las distancias y ángulos más representativos. Se trata de un complejo dinuclear en el los átomos de rodio se encuentran puenteados por dos ligandos 2,6-*i*Pr₂C₆H₃-imidazolilo unidos a los átomos de rodio a través de uno de los átomos de nitrógeno y el carbono del anillo imidazólico. La disposición de estos ligandos es cabeza-cola (head-to-tail, *H,T*), de tal manera que los dos átomos de rodio tienen el mismo entorno de coordinación. Ambos átomos metálicos completan un geometría plano-cuadrada por coordinación a los dos dobles enlaces C=C del ciclooctadieno.

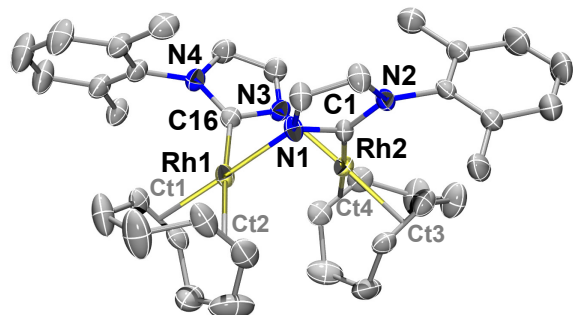


Figura 4.18. Estructura molecular **45**. Los Me de los grupos *i*Pr se han omitido por claridad.

Tabla 4.4. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **45**.

Rh1...Rh2	3.262(1)	N1-Rh1-Ct1	176.5(1)
Rh1-N1	2.089(2)	C16-Rh1-Ct2	176.1(1)
Rh1-C16	2.048(3)	N3-Rh2-Ct3	177.7(1)
Rh1-Ct1	2.009(4)	C1-Rh2-Ct4	176.7(1)
Rh1-Ct2	2.068(4)		
Rh2-N3	2.085(3)	Rh2-Ct3	1.353(1)
Rh2-C1	2.046(3)	Rh2-Ct4	1.382(1)

Ct1, Ct2, Ct3 y Ct4 son los puntos medios de los enlaces C31,C32; C35,C36; C39,C40 y C43,C44, respectivamente.

El metalacilo de seis eslabones Rh1,N1,C1,Rh2,N3,C16 adopta la típica conformación de bote de estos metalacilos.^[35]

En disolución, el complejo **45** se observa como una especie de simetría *C*₂ de acuerdo con la disposición *H,T* de los ligandos puente. El elevado requerimiento estérico de los grupos dipp sobre el anillo de imidazol y las diolefinas impiden la inversión del metalacilo de seis eslabones lo que implica que los protones y carbonos de la diolefina dentro del bolsillo de la molécula no puedan interconvertirse con los de fuera. Esta

[35] Véase por ejemplo: a) F. Bonati, L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tejel, B. Bovio, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 267–214; .b) F. He, L. Ruhlmann, J.-P. Gisselbrecht, S. Choua, M. Orio, M. Wesolek, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 17030–17044.

circunstancia se aprecia claramente en los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt, en los que se observan todos los protones y carbonos de un ciclooctadieno dado (figura 4.19). La unión del carbono imidazólico al rodio queda patente de la observación del mismo como un doblete a $\delta = 176.1$ ppm con una constante de acoplamiento $J(\text{C,Rh})$ de 50 Hz.

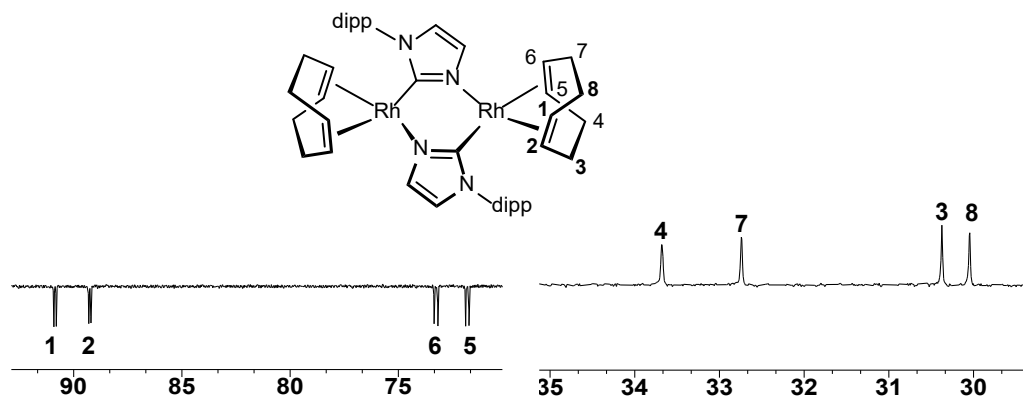
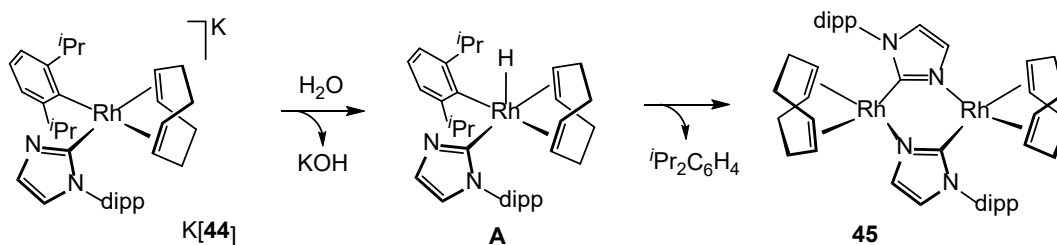


Figura 4.19. Regiones seleccionadas del espectro $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Im}^{\text{dipp}}\text{-N}^3, \text{C}^2)(\text{cod})\}_2]$ (**45**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

La formación de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Im}^{\text{dipp}}\text{-N}^3, \text{C}^2)(\text{cod})\}_2]$ (**45**) por hidrólisis de $\text{K}[\text{Rh}(\text{dipp})(\eta^1\text{-Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})]$ (**K[44]**) puede racionalizarse de acuerdo a la secuencia de reacciones mostradas en el esquema 4.9.



Esquema 4.9. Plausible secuencia de reacciones para la formación de **45**. $\text{dipp} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$

En primer lugar es de esperar que se produzca la protonación del átomo de rodio que daría lugar al hidruro intermedio **A** en una reacción asociada a la formación de KOH , que se confirmó al encontrar que las disoluciones tenían un pH básico. Desde **A**, la eliminación reductora del hidruro con el arilo daría lugar al fragmento ‘ $\text{Rh}(\text{Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})$ ’ que se dimeriza para dar el complejo dinuclear **45**. El fragmento orgánico liberado, $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_4$, se identificó de los espectros de RMN ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$.

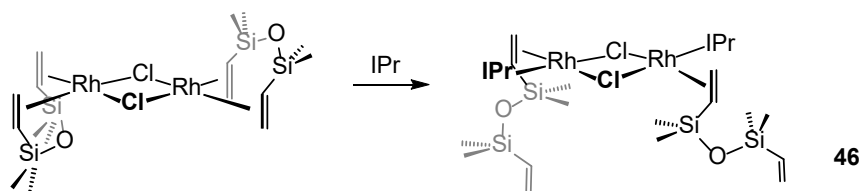
A lo largo de estos apartados se han ido describiendo los ensayos encaminados a la preparación de complejos de rodio en bajos estados de oxidación, gracias a los cuales se han obtenido nuevos complejos y reacciones curiosas de los posibles intermedios de rodio(0) y rodio(-I) formados en el curso de las mismas, que dada su elevada

reactividad no pudieran ser aislados. Esta reactividad puede atribuirse a las particulares características de los ligandos carbonilo, a la rigidez del ángulo de mordida del ciclooctadieno y a la presencia de vacantes de coordinación. En consecuencia, decidimos utilizar una diolefina no cíclica, más flexible, que crease un entorno menos tensionado para estabilizar las especies reducidas.

Además, complejos tricoordinados con ligandos NHC en bajo estado de oxidación de cobalto,^[36] paladio,^[37] y platino^[38] indican que una diolefina de este tipo como diviniltetrametildisiloxano (dvtms) parece adecuada para este fin ya que, además, posee una mayor capacidad aceptora- π en comparación con otros 1,6-dienos.^[39] Los resultados de reducción de complejos de rodio con esta particular diolefina y el carbeno IPr se comentan en el siguiente apartado.

4.4. Reducción de complejos de rodio con el ligando carbeno IPr y dvtms

El objetivo como producto de partida, $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-dvtms})\}_2]$ (**46**), se obtuvo con excelentes rendimientos por reacción de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{dvtms})\}_2]$ ^[40] con el carbeno IPr en hexano (esquema 4.10).



Esquema 4.10. Reacción de formación del complejo **46**.

La estructura molecular de **46**, determinada por difracción de rayos-X, se muestra en la figura 4.20, mientras que la tabla 4.5 recoge una selección de las distancias y ángulos más representativos. Se trata de un complejo dinuclear con los átomos de rodio unidos a dos ligandos cloruro que actúan como puente. Cada uno de los metales completa un entorno de coordinación plano-cuadrado ligeramente distorsionado con el

[36] L. Zhang, Y. Liu, L. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15525–15528.

[37] R. Jackstell, S. Harkal, H. Jiao, A. Spannenberg, C. Borgmann, D. Röttger, F. Nierlich, M. Elliot, S. Niven, K. Cavell, O. Navarro, M. S. Viciu, S. P. Nolan, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3891–3900.

[38] G. Berthon-Gelloz, O. Buisine, J.-F. Brière, G. Michaud, S. Stérin, G. Mignani, B. Tinant, J.-P. Declercq, D. Chapon, I. E. Marko, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6156–6168.

[39] J. Krause, K.-J. Haack, G. Cestarić, R. Goddard, K.-R. Pörschke, *Chem. Commun.* **1998**, 1291–1292.

[40] C. J. Cardin, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, C. MacBeath, N. J.W. Warhurst, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 366–375.

carbono (C1) del ligando carbeno y uno de los dobles enlaces de la diolefina diviniltetrametildisiloxano (dvtms). La retrodonación de densidad electrónica por parte del metal a los orbitales antienlazantes del doble enlace C=C se refleja en un alargamiento de las distancias de enlace C28–C29 y C63–C64 en unos 0.09 Å (en promedio) respecto de las de la olefina sin coordinar (C32–C33 y C67–C68) (tabla 4.5).

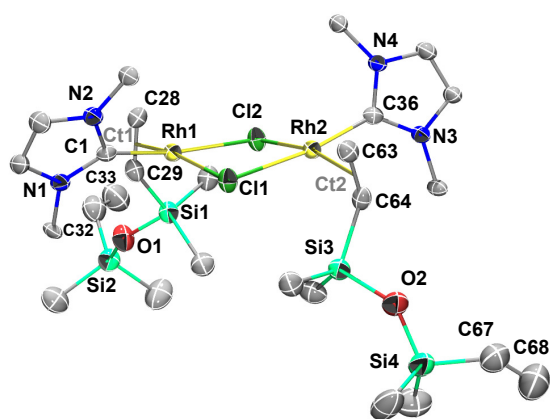


Figura 4.20. Estructura molecular de **46**. Solo se muestran los C^{ipso} de los arilos por claridad.

Tabla 4.5. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **46**.

Rh1–Cl1	2.386(1)	Cl1–Rh1–Ct1	167.1(1)
Rh1–Cl2	2.452(2)	Cl2–Rh1–C1	170.4(2)
Rh1–C1	1.952(4)	Cl1–Rh2–C36	171.9(2)
Rh1–Ct1	1.988(4)	Cl2–Rh2–Ct2	167.7(1)
Rh2–Cl1	2.449(2)	Cl1–Rh1–Cl2	81.7(4)
Rh2–Cl2	2.399(2)	Cl1–Rh2–Cl2	81.5(4)
Rh2–C36	1.962(4)	Rh1–C1–N1	133.6(3)
Rh2–Ct2	1.989(4)	Rh1–C1–N2	124.0(3)
C28–C29	1.407(6)	Rh2–C36–N3	132.5(3)
C32–C33	1.285(7)		
C63–C64	1.406(6)	C67–C68	1.334(9)

Ct1 y Ct2 representan el punto medio de los enlaces C28,C29 y C63,C64, respectivamente

Asimismo, las distancias Rh–C(IPr) así como las Rh–Cl son similares a las encontradas en el complejo relacionado $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\text{C}_2\text{H}_4)\}_2]$.^[30]

El compuesto **46** es fluxional en disolución, de forma que a temperatura ambiente se observan señales anchas en el espectro de ¹H RMN. No obstante, la estructura encontrada en estado sólido se mantiene en disolución, ya que a –30 °C e inferiores las señales anchas se resuelven, observándose en el espectro de ¹H RMN que en la molécula hay un grupo vinilo coordinado y otro libre y un eje C₂ (figura 4.21).

Así, los tres protones de la olefina coordinada se localizan a δ = 3.34 ppm para el =CH y a δ = 3.24 y 1.90 ppm para el CH₂. Estos protones correlacionan por el experimento de ¹H,¹³C-hsqc con los carbonos que se observan a δ = 56.7 y 54.5 ppm, respectivamente, como dobletes por acoplamiento a ¹⁰³Rh. Los hidrógenos de la olefina libre se encuentran a δ = 6.05 y 4.69 para el CH₂ y a δ = 4.40 ppm para el =CH, mientras que sus carbonos dan singletes a δ = 99.7 y 81.7 ppm respectivamente. Por su parte, el carbono del carbeno unido directamente a rodio se observa en el espectro de ¹³C{¹H}-apt RMN a δ = 181.7 ppm como un doblete (J(C,Rh) = 54 Hz). En el espectro de ¹H RMN a

baja temperatura en algunas de las muestras aisladas se observa otra especie minoritaria (5%) con el mismo número de resonancias, lo que indica que también tiene olefina libre y coordinada y debe ser el isómero que posee los dos grupos IPr en posición *cisoides*.

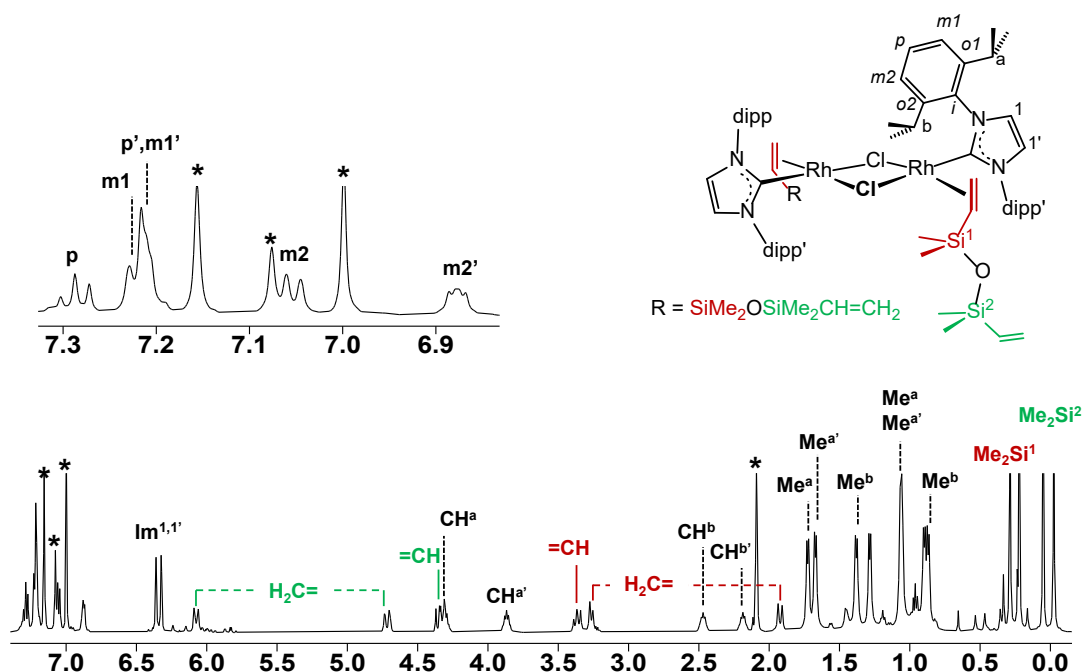
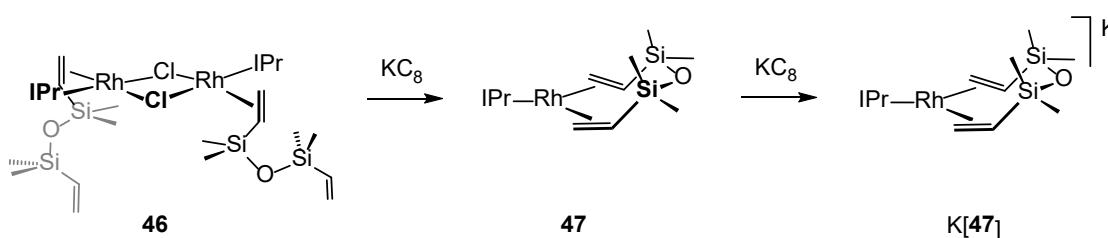


Figura 4.21. Espectro de ^1H RMN de $\{[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-dvtms})]_2\}$ (**46**) en $[\text{D}_8]\text{-tolueno-}d_8$ a $-70\text{ }^\circ\text{C}$.

El compuesto **46** reacciona con KC_8 en proporciones molares 1:2 en thf para dar el complejo mononuclear de Rh(0) $[[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**47**), en una reacción de reducción donde está implicada la transferencia de un electrón (esquema 4.11). El producto se aisló como un sólido marrón claro con buen rendimiento (75%).



Esquema 4.11. Procesos de reducción a complejos de Rh(0) y Rh(-1).

Si se utilizan KC_8 y **46** en relación molar 1:4 se llega a la reducción hasta el compuesto de Rh(-I), $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**K[47]**), que se aisló como un sólido naranja con excelentes rendimientos (85%) (esquema 4.11). No obstante, los datos analíticos indican que los sólidos aislados contienen cantidades variables de KCl , de los que **K[11]** puede obtenerse puro por recristalización en thf-tolueno (70%).

Resulta interesante destacar que el compuesto $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**46**) puede prepararse a partir de la reacción de comproporción de **46** con $\text{K}[\text{47}]$ en thf, lo que proporciona un método alternativo para la preparación de muestras puras de **47**.

Los compuestos **47** y $\text{K}[\text{47}]$ se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos-X de monocristales obtenidos por enfriamiento de una disolución del complejo **47** en hexano a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ y por difusión de hexano en una disolución de $\text{K}[\text{47}]$ en thf a temperatura ambiente. Sus estructuras moleculares se muestran en las figuras 4.22 y 4.23 y las tablas 4.6 y 4.7 recogen las distancias y ángulos de enlace más representativos.

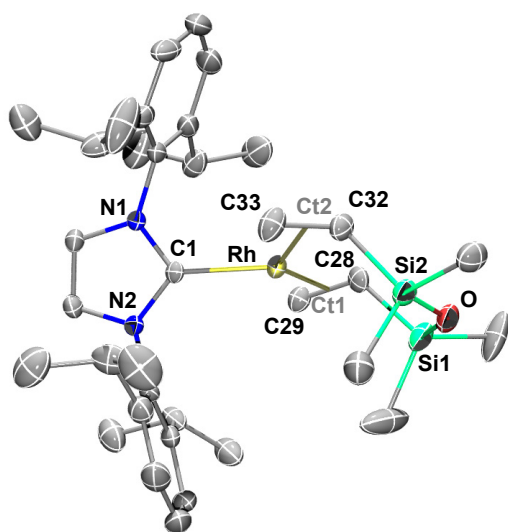


Figura 4.22. Estructura molecular de **47**.

Tabla 4.6. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más representativos de **47**.

Rh–C1	2.092(3)	C1–Rh–Ct1	111.2(2)
Rh–Ct1	2.024(4)	C1–Rh–Ct2	117.7(2)
Rh–Ct2	2.030(4)	Ct1–Rh–Ct2	130.6(2)
Rh–C28	2.156(4)	Si1–O–Si2	130.1(2)
Rh–C29	2.135(4)	Rh–C1–N1	125.2(2)
Rh–C32	2.161(4)	Rh–C1–N2	130.9(3)
Rh–C33	2.141(4)		
C28–C29	1.422(6)		
C32–C33	1.421(6)		

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C28,C29 y C32,C33, respectivamente.

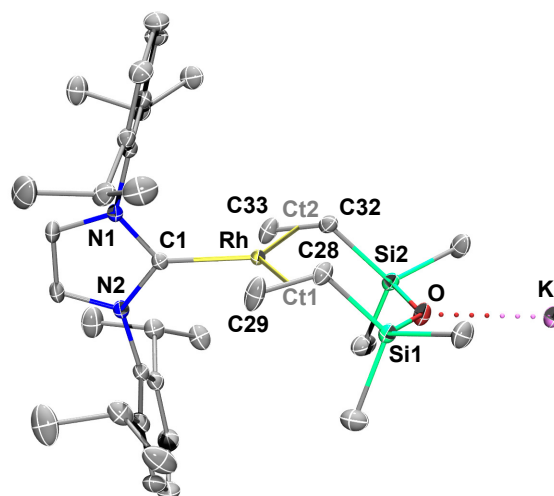


Figura 4.23. Estructura molecular de $\text{K}[\text{47}]$.

Tabla 4.7. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más representativos de $\text{K}[\text{47}]$.

Rh–C1	2.036(2)	C1–Rh–Ct1	112.3(1)
Rh–Ct1	1.990(4)	C1–Rh–Ct2	111.7(1)
Rh–Ct2	1.989(1)	Ct1–Rh–Ct2	136.0(1)
Rh–C28	2.125(1)	Si1–O–Si2	130.5(1)
Rh–C29	2.105(1)	Rh–C1–N1	131.1(1)
Rh–C32	2.130(1)	Rh–C1–N2	127.6(1)
Rh–C33	2.099(1)		
C28–C29	1.435(2)		
C32–C33	1.436(2)		

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C28,C29 y C32,C33, respectivamente.

Ambas estructuras muestran al metal en un entorno trigonal-plano ligeramente distorsionado y unido al átomo de carbono carbeno (C1) y a los carbonos olefínicos del dvtms (C28/C29 y C32/C33). También cabe indicar que el átomo metálico y los

carbonos olefínicos se encuentran en el mismo plano, mientras que en los compuestos plano-cuadrados de rodio(I) **46** y $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{dvtms})_2]^{[40]}$ los dobles enlaces C=C son perpendiculares al plano molecular. De este modo, la retrodonación a las olefinas es máxima. Esta fuerte retrodonación se refleja en las distancias de enlace C=C de la olefina en ambos complejos, que son largas, ligeramente mayores en las del compuesto de Rh(-I), e intermedias entre las distancias promedio de enlace C=C doble y sencillo (distancia C=C = 1.34 y C-C = 1.54 Å). Comparativamente, estos valores son sensiblemente más reducidos en el complejo isoelectrónico de paladio $[\text{Pd}(\text{IPr})(\text{dvtms})]^{[37]}$ (1.409(6) y 1.377(5) Å y muy similares a los encontrados análogo de platino $[\text{Pt}(\text{IMes})(\text{dvtms})]$ (1.436(7) y 1.419(7) Å).^[38]

*Los complejos **47** y K[**47**] son los primeros y únicos complejos de Rh(0) y Rh(-I) en entornos trigonales completamente caracterizados, es decir, con un bajo índice de coordinación, y, a la vez, en un bajo estado de oxidación y además, los únicos reducidos de rodio con un ligando carbeneo. En otras palabras, son los primeros complejos de rodio electrónica y coordinativamente "insaturados" de 15 y 16 electrones de valencia (VE) o del tipo $d^9\text{-ML}_3$ y $d^{10}\text{-ML}_3$, respectivamente.*

En el espectro de ^1H RMN del complejo **47** se observan resonancias anchas que se extienden desde $\delta = -10$ hasta 110 ppm. Este fenómeno es característico de especies paramagnéticas, lo que está de acuerdo con el estado de oxidación asignado al metal (figura 4.24).

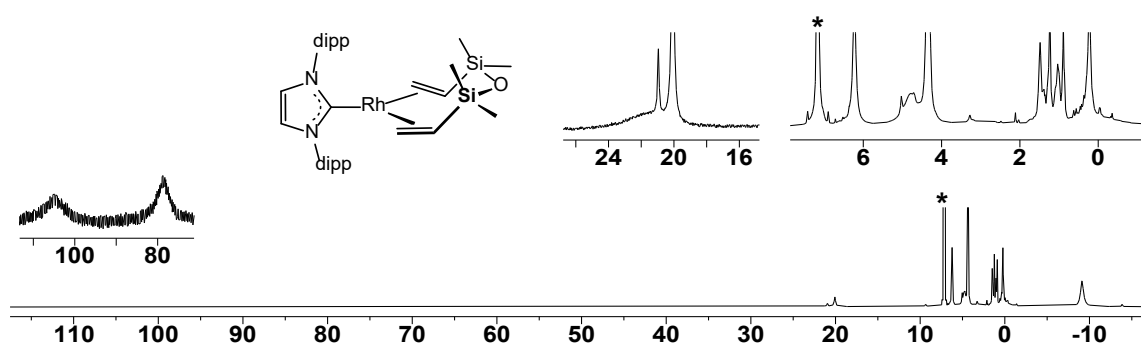


Figura 4.24. Espectro de ^1H RMN de $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**47**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Efectivamente, el compuesto **47** es paramagnético con un electrón desemparejado de acuerdo con su momento magnético, $\mu_{\text{eff}} = 1.7 \pm 0.2$ M.B., determinado por el método de Evans, que es del orden del valor del momento de solo-espín (1.73 M.B.).

El espectro EPR de **47** (figura 4.25) revela un tensor g rómbico aproximadamente axial con una gran anisotropía- g . Una simulación satisfactoria del espectro se obtuvo con los parámetros de la tabla 4.8.

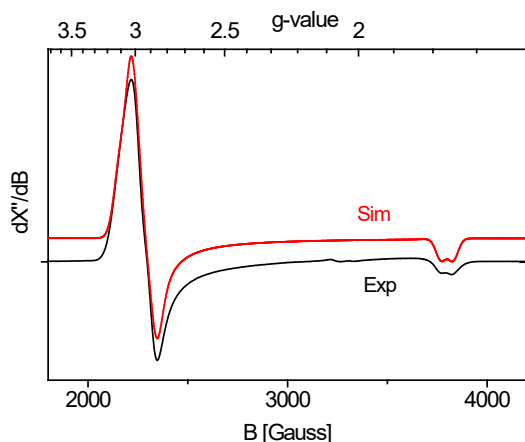


Tabla 4.8. Parámetros experimentales y simulados del EPR de **47**.

	Exp(simulación)	DFT ^a
g_{11}	1.766	1.932
g_{22}	2.920	2.818
g_{33}	3.060	2.900
$A^{Rh_{11}b}$	150 MHz	-183 MHz
$A^{Rh_{22}b}$	200 MHz	-229 MHz
$A^{Rh_{33}b}$	220 MHz	-247 MHz

Figura 4.25. Espectro de EPR experimental y simulado de **47**. Parámetros experimentales: Frecuencia de microondas = 9.392888 GHz, Potencia de microondas = 0.632 mW, Mod. Amplitud = 2 Gauss, temp. = 10 K

^a ADF, B3LYP, TZ2P, ZORA colinear spinorbit no-restringido.

^b Tensor de interacción hiperfina de rodio.

Las grandes desviaciones de los valores de g respecto del valor para el electrón libre (g_e) y los acoplamientos hiperfinos relativamente grandes (bien resueltos a lo largo de g_{11}) indican que electrón desemparejado del complejo **47** reside en un SOMO centrado

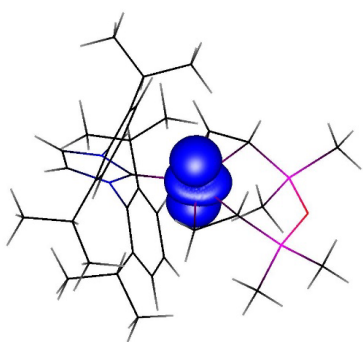


Figura 4.26. Representación de la densidad de spin en **47**.

fundamentalmente en el metal. Efectivamente, este punto se confirmó por cálculos DFT, que muestran que el electrón desemparejado o la densidad de spin en **47** reside predominantemente en el orbital d_{z^2} del metal (figura 4.26). Los parámetros EPR calculados por DFT del complejo **47** concuerdan con los experimentales (Tabla 4.8). A diferencia con los complejos formalmente de rodio(0) descritos anteriormente, el complejo **47** es un auténtico radical centrado en el metal.^{[21],[22],[23]}

Los espectros en disolución del complejo K[**47**] están de acuerdo con la estructura del anión encontrada por rayos-X. Así, el espectro de RMN 1H (figura 4.27) muestra las resonancias correspondientes a los protones olefínicos del grupo CH_2 , a $\delta = 1.56$ y a 1.33 ppm, que se correlacionan con un carbono a $\delta = 34.6$ ppm. Por otro lado, el protón olefínico del grupo CH unido a silicio se localiza a $\delta = 0.31$ ppm como un ddd ($J(H,H) = 12.5$ y 10.9 Hz, $J(H,Rh) = 1.8$ Hz). Este protón correlaciona con un carbono que se observa a $\delta = 27.0$ ppm ($J(C,Rh) = 9.0$ Hz). Estos desplazamientos químicos se

encuentran a muy alto campo comparados con los del ligando libre y con los habituales de complejos de rodio(I) con olefinas, lo que confirma una alta retrodonación del metal a los enlaces C=C.

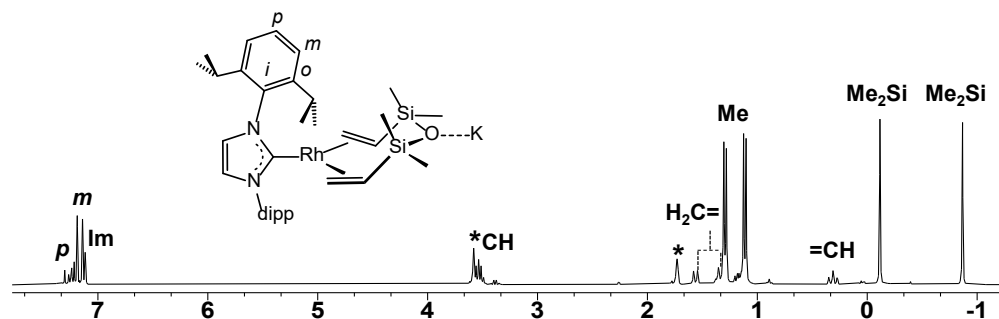


Figura 4.27. Espectro de ^1H RMN de $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ ($\text{K}[47]$) en $[\text{D}_8]\text{-thf}$.

En otro sentido, la equivalencia química de los dos protones del grupo imidazol es consecuencia de la libre rotación del ligando carbeno alrededor del enlace Rh–C. A su vez el carbono del carbeno del IPr unido directamente a rodio se detectó a $\delta = 218.3$ ppm como un doblete ($J(\text{C},\text{Rh}) = 60.4$ Hz) en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt, un valor muy desplazado a bajo campo, 40 ppm, respecto al del complejo de rodio(I) **46**.

La actividad redox del complejo de rodio(0) $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**47**) se ha estudiado por voltametría cíclica. La figura 4.28 muestra el voltamograma correspondiente medido a una velocidad de 500 mV s^{-1} .

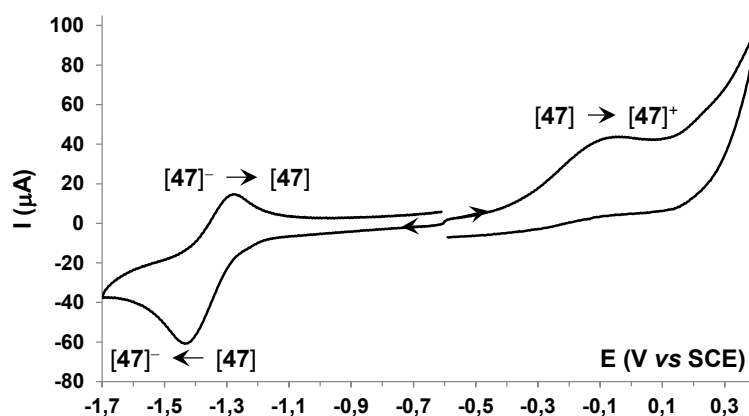


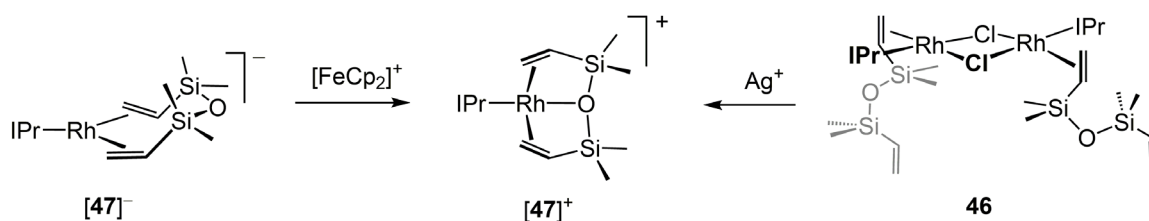
Figura 4.28. Voltamograma cíclico de **47**.

En la figura se aprecia claramente una onda correspondiente al proceso $47 \rightleftharpoons [47]^-$ centrada a -1.36 V (*versus* SCE). La forma de la misma indica la presencia de una reacción química irreversible experimentada por el anión electrogenerado $[47]^-$ ya que el valor de $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ es menor que 1 y su valor aumenta al aumentar la velocidad de barrido,

alcanzando un máximo de 0.6 a 500 mV s⁻¹. Esta falta de reversibilidad podría atribuirse a la presencia accidental de trazas de agua o humedad que destruyen al anión [47]⁻. Adicionalmente, a -0.1 V puede observarse una onda de oxidación correspondiente a la oxidación con intercambio de un electrón de 47 al catión [47]⁺. En este caso, la irreversibilidad de la misma puede atribuirse a un cambio en la esfera de coordinación del rodio (véase más adelante). Desafortunadamente el complejo K[47] no pudo estudiarse por esta técnica debido a su elevada inestabilidad.

4.5. Reacciones del complejo aniónico K[Rh(IPr)(dvtms)] (K[47])

A escala preparativa, la oxidación del complejo K[47] se produce inmediatamente con [Cp₂Fe]PF₆ en relación molar 1:2. El producto, [Rh(IPr)(κ³-dvtms)]PF₆ ([47]PF₆), puede aislarse cuando se emplea thf como disolvente como un sólido naranja/ocre con buenos rendimientos (84%) por precipitación con hexano (esquema 4.12).



Esquema 4.12. Preparación de [47]PF₆ por oxidación de K[47] o por abstracción del cloruro en 46 con Ag⁺.

El mismo compuesto puede prepararse por abstracción de cloruro del complejo [{Rh(μ-Cl)(IPr)(η²-dvtms)}₂](46) con sales de plata (AgBF₄ o AgPF₆) en acetona. La reacción es casi inmediata, lo que se deduce del cambio de color de la disolución a naranja y la aparición de un precipitado gris (AgCl) en el medio de reacción. De estas disoluciones se aislaron los complejos catiónicos [Rh(IPr)(κ³-dvtms)]BF₄ ([47]BF₄) y [Rh(IPr)(κ³-dvtms)]PF₆ ([47]PF₆) como sólidos amarillo o naranja, respectivamente, con buenos rendimientos (71-83%) (esquema 4.12).

Monocristales adecuados para su estudio estructural mediante difracción de rayos-X se obtuvieron de una disolución del complejo [47]BF₄ en una mezcla de cloroformo y hexano en proporción 1:2 a -35 °C. Su estructura molecular se muestra en la figura 4.29 y la tabla 4.9 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos.

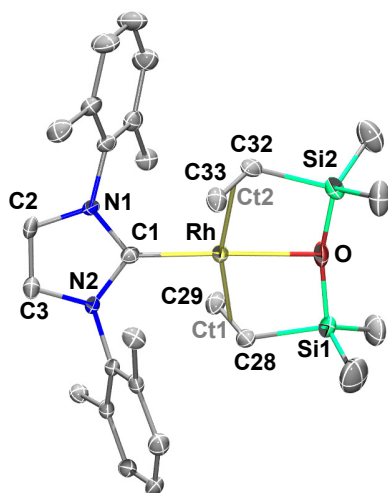


Figura 4.29. Estructura del catión $[47]^+$. Los Me de los grupos ^iPr se han omitido por claridad.

Tabla 4.9. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más representativos del catión $[47]^+$.

Rh–C1	1.972(4)	C1–Rh–O	178.01(13)
Rh–Ct1	2.087(4)	Ct1–Rh–Ct2	165.58(x)
Rh–Ct2	2.102(4)	Ct1–Rh–O	81.62(16)
Rh–C28	2.196(4)	Ct2–Rh–O	84.01(13)
Rh–C29	2.197(4)	Si1–O–Si2	160.4(2)
Rh–C32	2.203(4)	Rh–O–Si1	96.22(13)
Rh–C33	2.222(4)	Rh–O–Si2	97.31(13)
C28–C29	1.370(6)		
C32–C33	1.378(6)		
Rh–O	2.212(3)		

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C28,C29 y C32,C33, respectivamente.

El átomo de rodio en el catión $[47]^+$ presenta un entorno de coordinación plano-cuadrado distorsionado unido al carbono del carbeno (C1) y a la diolefina dtvms altamente tensionada a través de los dos dobles enlaces y del átomo de oxígeno, actuando como un curioso ligando tridentado tipo pinza sin precedente del ligando dtvms.

El átomo de oxígeno muestra una geometría próxima a una forma de 'T' con un ángulo Si1–O–Si2 (160.4(2) $^\circ$) muy alejado de los 109 $^\circ$ esperados para un tetraedro. Ambos dobles enlaces C=C se encuentran en una disposición entre la plana, como se ha comentado para los complejos **47** y K[**47**], y la perpendicular típica de los complejos de rodio(I). Las distancias de enlace C=C son más cortas (en unos 0.06 Å) que en **47** y K[**47**], en buen acuerdo con una menor extensión de la retrodonación- π del metal a la olefina, esperada para un complejo de rodio(I).

En disolución, ambos compuestos, $[47]\text{BF}_4$ y $[47]\text{PF}_6$, dan lugar a espectros de RMN idénticos y se encuentran completamente ionizados, como indica la medida de conductividad en diclorometano de $[47]\text{BF}_4$ que arrojó un valor de $\Lambda_M = 43 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$.

Por otra parte, los datos espectroscópicos de RMN de $[47]^+$ a temperatura ambiente indican que se trata de un complejo fluxional. No obstante, se pueden observar especies estáticas a $-50 \text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura el catión se observa como una especie con un eje de simetría C_2 , que hace equivalentes las dos mitades de la molécula (figura 4.30).

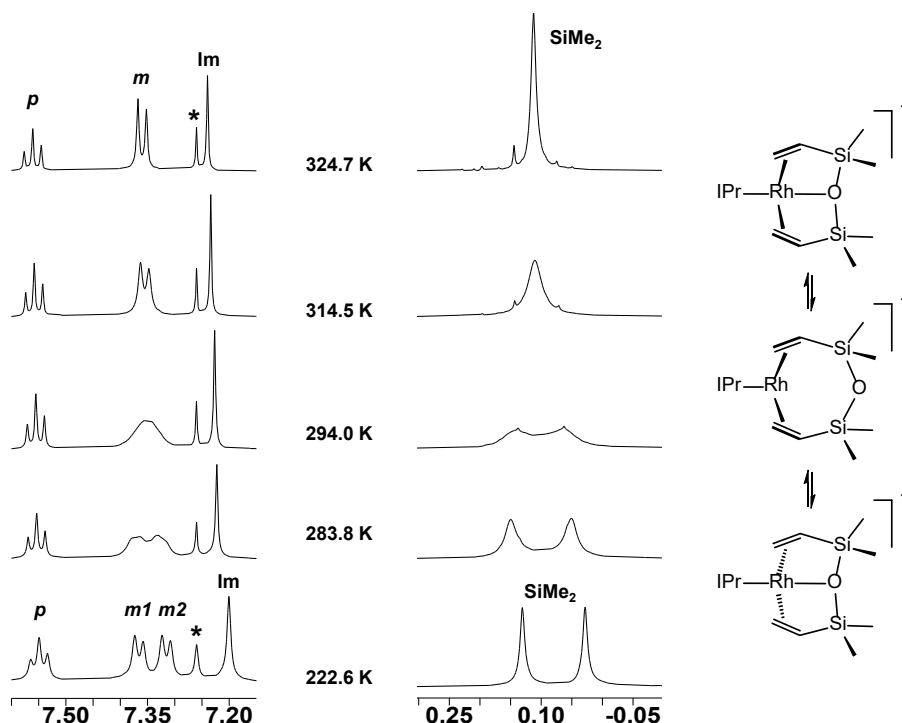


Figura 4.30. Regiones seleccionadas de los espectros de VT- ^1H RMN del catión $[\mathbf{47}]^+$ en CDCl_3 .

Al subir la temperatura se observa un ensanchamiento de las señales correspondientes a los grupos arilo, debidas a la rotación de los mismos sobre los enlaces N–C (figura 4.30, izda). Interesantemente, se puede observar también la coalescencia y emergencia como un singlete de los grupos metilo unidos a silicio, lo cual requiere una inversión formal del átomo de oxígeno (figura 4.30, dcha). Del análisis de la anchura de banda de señales seleccionadas se calcularon las constantes de velocidad para ambos procesos a diferentes temperaturas y de las correspondientes gráficas de Eyring se obtuvieron los parámetros de activación mostrados en la figura 4.31.

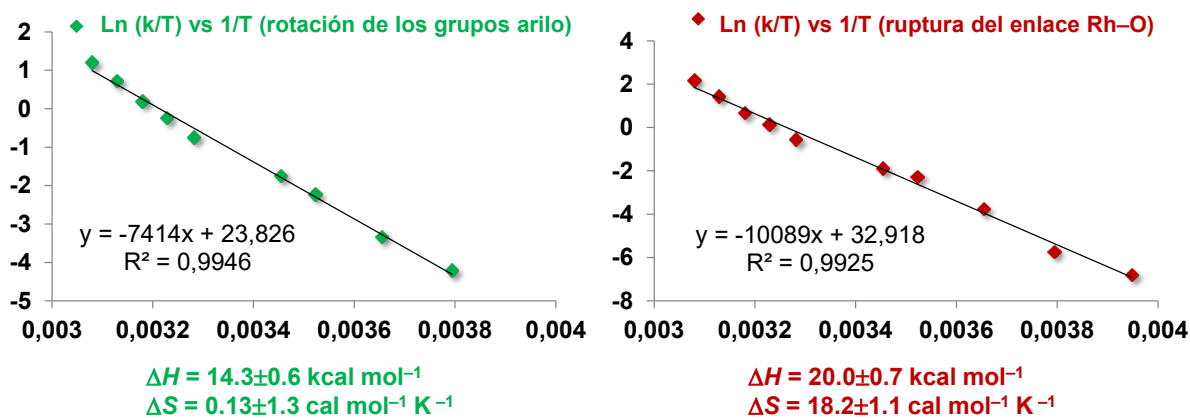


Figura 4.31. Gráficas de Eyring relativos a la fluxionalidad del catión $[\mathbf{47}]^+$.

Para el caso de la rotación de los grupos arilo, el valor de la entropía de activación próximo a cero está de acuerdo con la naturaleza intramolecular de la rotación. En el caso del segundo proceso, el valor positivo de la misma $\Delta S^\ddagger = 18.2 \pm 1.1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, indica un estado de transición más desordenado, que está relacionado con la ruptura del enlace Rh–O (figura 4.31). Una vez roto este enlace, una inversión del metalaciclo de seis miembros (Rh–Ct1–Si1–O–Si2–Ct2) seguido de la re-coordinación de oxígeno da cuenta de la dinámica observada.

De hecho, el enlace Rh–O es muy débil y puede romperse con facilidad. De acuerdo con ello, la modelización del complejo $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]^+$ por cálculos DFT (BP86, def2-TZVP, disp3) con el enlace Rh–O ($[\mathbf{47}]^+$) y sin este enlace indicó que $[\mathbf{47}]^+$ es sólo $9.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ más estable que la especie con el oxígeno disociado. Este valor puede atribuirse a la debilidad del enlace Rh–O.

Un cambio a un disolvente más coordinante como acetonitrilo lleva asociada la transformación de $[\mathbf{47}]^+$ en $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{NCMe})_3]^+$ ($[\mathbf{48}]^+$) por pérdida de la diolefina y coordinación de acetonitrilo. El seguimiento de la reacción por ^1H RMN reveló que a temperatura ambiente se sustituye el dvtms por tres moléculas de acetonitrilo, en una reacción que se completa en seis horas a temperatura ambiente. De estas disoluciones el complejo $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{NCMe})_3]\text{BF}_4$ se caracterizó 'in situ' por comparación de sus señales con las del complejo $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{NCMe})_3]\text{OTf}$.^[41]

Con referencia a su reactividad, por un lado el complejo $\text{K}[\mathbf{47}]$ puede considerarse que es un ácido de Lewis debido a que es coordinativamente insaturado. Así, la adición de trifenilfosfano a una disolución de $\text{K}[\mathbf{47}]$ en thf produce el desplazamiento del ligando carbeno para dar el complejo tricoordinado $\text{K}[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})]$ ($\text{K}[\mathbf{49}]$).

El cambio de color en la disolución de naranja a amarillo y el seguimiento de la reacción mediante espectroscopia de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN indicó la sustitución completa del carbeno por el fosfano tras dos horas a temperatura ambiente.

La cristalización con hexano y sucesivas purificaciones para extraer el carbeno libre permitieron obtener el complejo $\text{K}[\mathbf{49}]$ con rendimientos moderados (51%). Como se ha descrito anteriormente, los fosfanos son peores dadores- σ que los carbenos pero mejores aceptores- π , por lo que posiblemente la reacción está dirigida por una

[41] L. Palacios, A. Di Giuseppe, A. Opalinska, R. Castarlenas, J. J. Pérez-Torrente, F. J. Lahoz, L. A. Oro. *Organometallics* **2013**, 32, 2768–2774.

disminución de la densidad electrónica centrada en el metal. En contraposición, el ensayo de sustituir el NHC coordinado por un cAAC, con mejor capacidad aceptora- π , resultó infructuoso.

La reacción debe comenzar con la coordinación del trifenilfosfano al metal en K[47] -y en ese sentido K[47] es un ácido de Lewis- para dar un intermedio de 18 e.v. que elimina el ligando carbeno dando K[49].

La caracterización estructural del complejo K[49] se llevó a cabo mediante un estudio de difracción de rayos-X. Su estructura molecular se muestra en la figura 4.32 mientras que la tabla 4.10 recoge las distancias y ángulos más representativos.

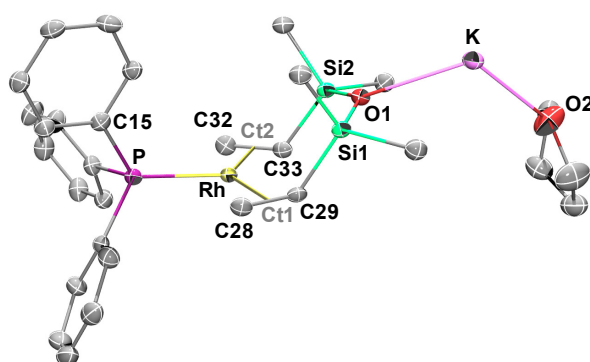


Figura 4.32. Estructura molecular de K[49].

Tabla 4.10. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace más representativos de K[49].

Rh-P	2.237(2)	P-Rh-Ct1	110.7(2)
Rh-Ct1	2.008(4)	P-Rh-Ct2	114.2(2)
Rh-Ct2	2.008(4)	Ct1-Rh-Ct2	135.1(2)
Rh-C28	2.133(4)	Si1-O-Si2	131.0(2)
Rh-C29	2.131(4)	Rh-P-C15	116.1(2)
Rh-C32	2.116(4)		
Rh-C33	2.147(4)		
C28-C29	1.429(6)	C32-C33	1.433(6)

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C28,C29 y C32,C33, respectivamente.

Las distancias de enlace entre los carbonos olefínicos, C28-C29 y C32-C33 de 1.429(6) y 1.433(6) Å, respectivamente, son similares a las de K[47]. Además, el átomo de fósforo, se localiza a 2.237(2) Å del centro metálico. Esta distancia relativamente corta indica que existe mayor retrodonación de densidad electrónica desde el metal a los orbitales d del fósforo que en otros complejos similares. Así, la contribución de tipo π es más acusada en el complejo K[49] que en el compuesto de rodio(0) [$\text{Rh}(\mu\text{-CO})(\text{PPh}_3)_2$]₂ (2.321(2) y 2.327(2) Å).^[25]

La estructura en estado sólido que se acaba de describir está de acuerdo a los datos recogidos en disolución a través de resonancia magnética nuclear. Así, el espectro de RMN ^1H (figura 4.33) muestra tres protones localizados a $\delta = 2.15$, 1.67 y 1.47 ppm correspondientes a los hidrógenos olefínicos del dvtms. Estas resonancias correlacionan mediante el experimento de $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc con los carbonos localizados a $\delta = 45.0$ ppm para el CH_2 ($J(\text{C,Rh}) = 9.7$ Hz, $J(\text{C,P}) = 6.7$ Hz) y a $\delta = 31.1$ ppm para el CH ($J(\text{C,Rh}) \approx J(\text{C,P}) = 8.8$ Hz). Por otro lado, el átomo de fósforo unido directamente a rodio se observó

en el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN como un doblete a $\delta = 56.7$ ppm con una constante de acoplamiento $J(\text{P,Rh}) = 196.2$ Hz.

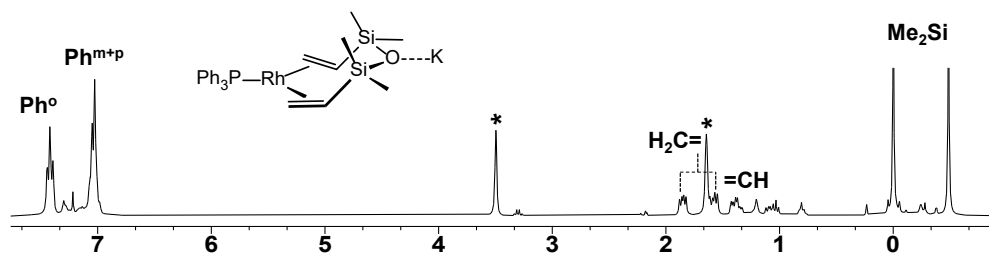
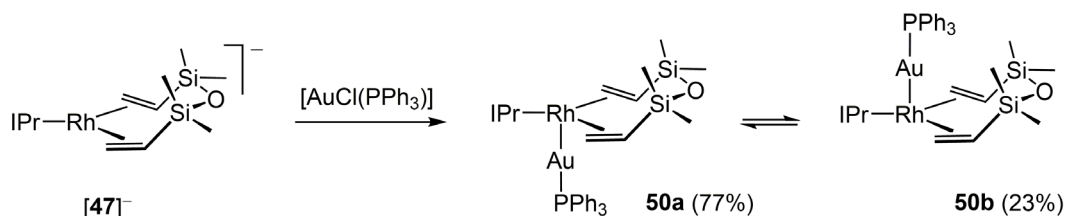


Figura 4.33. Espectro de ^1H RMN de $\text{K}[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})]$ (**K[49]**) en $[\text{D}_8]\text{-thf}$.

Por otra parte, el complejo **K[47]** también puede considerarse como una base de Lewis y, en consecuencia, reacciona con $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ para dar el complejo neutro $[(\text{IPr})(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{PPh}_3)]$ (**50**), que contiene un enlace rodio–oro (esquema 4.13).



Esquema 4.13. Preparación del complejo neutro $[(\text{IPr})(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{PPh}_3)]$ (**50**).

La reacción es inmediata como se deduce del cambio de color de la disolución de naranja a granate tras mezclar los reactivos. La eliminación de un sólido grisáceo (KCl) de la disolución y la posterior cristalización con hexano dio lugar a una fracción de cristales naranjas correspondientes con complejo $[(\text{IPr})(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{PPh}_3)]$ (**50a**).

Su estructura molecular se muestra en la figura 4.34 y la tabla 4.11 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. Como se ha anticipado, el complejo presenta un enlace sencillo Rh-Au entre un átomo de oro de geometría próxima a la lineal y uno de rodio que muestra un entorno de coordinación de pirámide trigonal con el átomo de oro en la posición apical.

Las distancias C=C en **50a** son similares a las encontradas en los complejos aniónicos $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**K[47]**) y $\text{K}[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})]$ (**K[49]**) sugiriendo una importante retrodonación- π del rodio a las olefinas del plano basal y apuntando hacia la existencia de un enlace dativo $\text{Rh}(-\text{I}) \rightarrow \text{Au}(\text{I})$, como se verá más adelante.

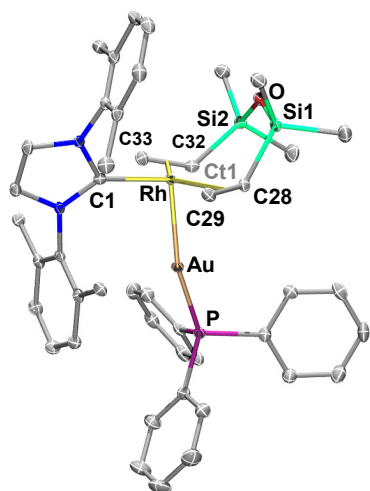


Figura 4.34. Estructura molecular de **50a**. Los Me de los grupos ⁱPr se han omitido por claridad.

Tabla 4.11. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace más representativos de **50a**.

Au–Rh	2.5302(3)	Rh–Au–P	163.14(2)
Au–P	2.2477(7)	C1–Rh–Ct1	114.96(9)
Rh–C1	2.073(2)	C1–Rh–Ct2	109.79(9)
Rh–Ct1	2.018(2)	Ct1–Rh–Ct2	134.86(10)
Rh–Ct2	2.021(3)	Au–Rh–C1	101.02(7)
Rh–C28	2.149(2)		
Rh–C29	2.134(3)		
Rh–C32	2.167(2)	Rh–C33	2.121(2)
C28–C29	1.434(3)	C32–C33	1.431(3)

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C28,C29 y C32,C33, respectivamente.

La disolución de monocristales correspondientes a **50a** en [D₆]-benceno dió lugar, sistemáticamente, a espectros de ¹H RMN en el que se observan dos compuestos.

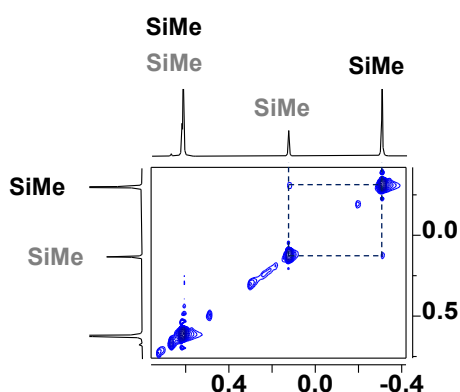


Figura 4.35. Región seleccionada del espectro ¹H,¹H-exsy de **50** en [D₆]-benceno.

Ambos se encuentran en equilibrio de acuerdo con los picos de correlación encontrados entre las señales del complejo mayoritario (**50a**) y las correspondientes del minoritario (**50b**) en el espectro ¹H,¹H-exsy. A modo ilustrativo la figura 4.35 muestra una región seleccionada del mismo que evidencia el intercambio de uno de los metilos de **50a** (etiquetada en negro) con el correspondiente en **50b** (en gris).

A su vez, el espectro de ³¹P{¹H} mostró dos dobletes a δ = –21.7 (**50a**) y –21.4 (**50b**) ppm, con constantes de acoplamiento ²J(P,Rh) similares (40.0 y 37.3 Hz, respectivamente), lo que sugiere que ambos contienen la agrupación P–Au–Rh y que, en consecuencia, se trata de dos estereoisómeros. Un análisis detallado de la proximidad entre diversos protones en la estructura molecular de **50a** reveló que uno de los metilos del silicio (SiMe^a) se encuentra próximo a los protones del fenilo del fosfano y al protón olefínico =CH, mientras que el otro (SiMe^b) está próximo a uno de los protones del grupo =CH₂ de dtms, estando éste último próximo a uno de los metilos de uno de los grupo ⁱPr del carbeno IPr (figura 4.36).

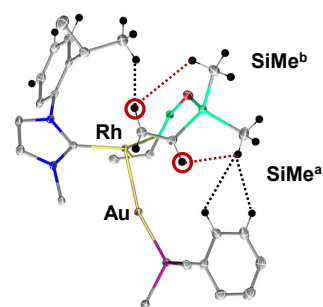


Figura 4.36. Fragmento de **50a**.

Con esta información, se analizó el espectro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -noesy, del que la figura 4.37 muestra dos regiones seleccionadas. Como se desprende de la figura, en el isómero mayoritario, **50a**, se encuentran los picos de correlación debidos a efecto nOe esperados para la estructura encontrada en estado sólido, mientras que en el isómero minoritario, **50b** (en gris) es SiMe^a el que da nOe con el protón olefínico $=\text{CH}$ mientras que SiMe^b lo da con los protones del fosfano.

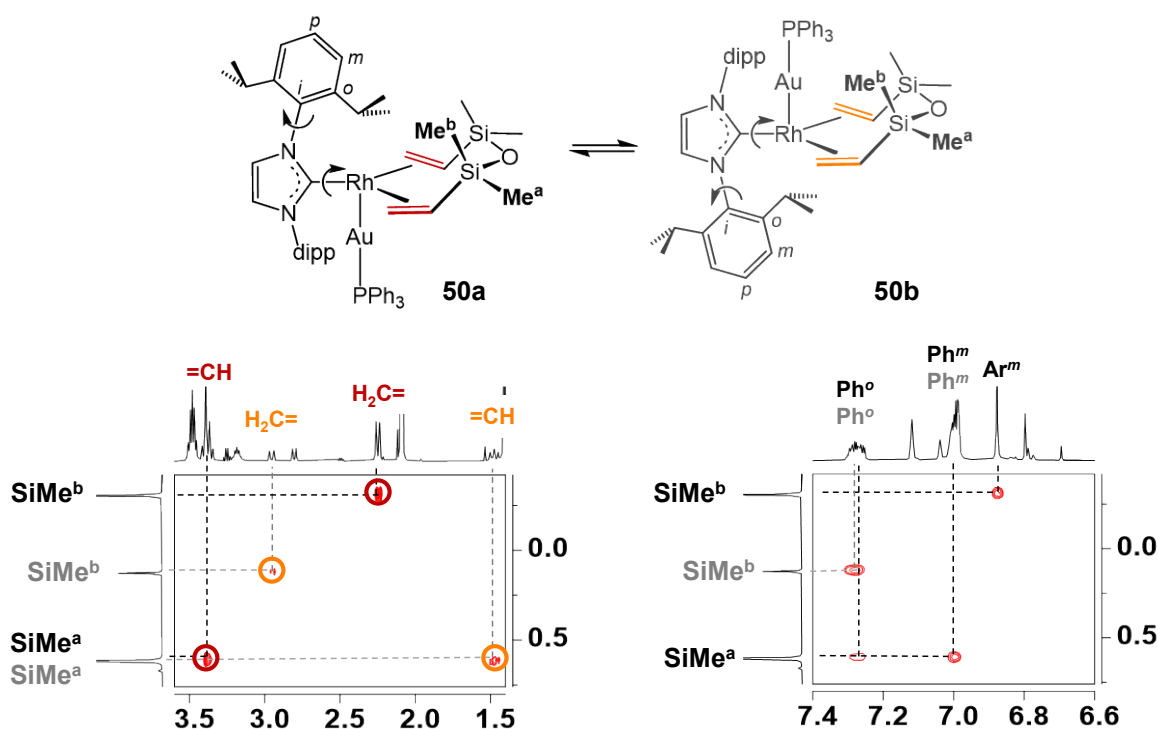


Figura 4.37. Dos regiones seleccionadas del espectro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -noesy de **50** en D_6 -benceno.

En consecuencia, la estereoquímica de **50b** es la mostrada en la figura 4.37 y la diferencia entre ambos estereoisómeros estriba en la posición del fragmento $\text{Au}(\text{PPh}_3)$ relativa al plano basal formado por el carbono del carbeno IPr y los dos dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$ de dvtms. Resulta interesante indicar que la topología de este plano es similar a la encontrada en los complejos $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**47**), $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ ($\text{K}[\text{47}]$) y $\text{K}[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})]$ ($\text{K}[\text{49}]$), incluyendo las distancias $\text{C}=\text{C}$. Además, mientras que los protones olefínicos de **50a/50b** se desplazan a bajo campo en relación con los de $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ ($\text{K}[\text{47}]$) en el espectro de ^1H RMN, los desplazamientos químicos de estos carbonos olefínicos son similares a los encontrados en $\text{K}[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})]$ ($\text{K}[\text{49}]$), lo cual es indicativo de una menor extensión de la retrodonación- π a las olefinas que en $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ ($\text{K}[\text{47}]$).

El complejo **50** puede considerarse bien como un complejo Rh(0)–Au(0) con un enlace covalente o bien como un complejo Rh(–I)–Au(I) con un enlace dativo Rh→Au. En nuestra opinión, esta última descripción parece más probable de acuerdo con los datos espectroscópicos. Además, las cargas sobre los metales, obtenidas del análisis NBO (natural bond order) son 0.28307 (Au) y 0.07809 (Rh) indican que el enlace es poco polar con un índice de enlace de Wiberg próximo a la unidad (0.60973). Como tal, el complejo **50** es un raro ejemplo de dos centros de configuración d^{10} de capa cerrada interactuando entre sí.

Ambos isómeros se transforman de forma limpia en $[D_8]$ -tolueno en un nuevo compuesto a través del intercambio de los ligandos IPr y PPh_3 entre el oro y el rodio, de forma que **50** tiene un tiempo de vida media de 13.5 h (figura 4.38).

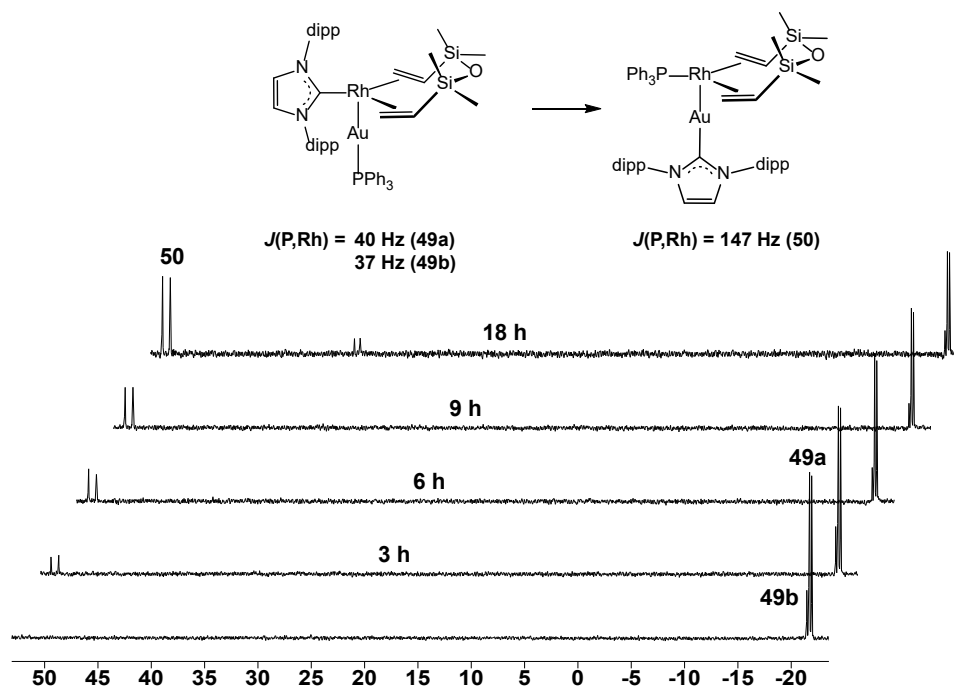


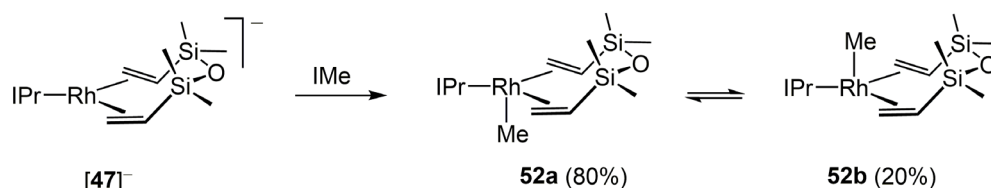
Figura 4.38. Espectros de $^{31}P\{^1H\}$ RMN del seguimiento de la evolución de los complejos **50a/b** en $[D_8]$ -tolueno.

El intercambio de ligandos que da lugar al complejo $[(PPh_3)(dvtms)RhAu(IPr)]$ (**51**) es claramente deducible de los espectros de $^{31}P\{^1H\}$ RMN (figura 4.38) en los que se aprecia el aumento considerable de la constante de acoplamiento $J(P,Rh)$ a 157 Hz debido al enlace directo Rh–P en **51** y la disminución de $J(C,Rh)$ de 60 Hz en **50a** a 7 Hz en **51** en los espectros de $^{13}C\{^1H\}$ RMN, ya que ahora el carbeno IPr está unido al oro. Además el carbono del IPr que se une al metal se desplaza a alto campo en unas 40 ppm al pasar de **50a** a **51** ($\delta = 208.6$ y 1662.2 ppm, respectivamente).

La modelización mediante cálculos DFT (BP86, def2-TZVP, disp3) de los complejos **50a** y **51** indicaron que **51** es unas 14.4 kcal mol⁻¹ más estable que **50a**, lo cual puede atribuirse a la descongestión estérica que experimentan **50a/b** al pasar a **51** (menor conflicto estérico entre los ligandos IPr y PPh₃). Además, la distancia Rh–Au es ligeramente más corta en **51** (2.525 Å) que en **50a** (2.547 Å), a la vez que los índices de enlace de Wiberg indican que el enlace metal–metal es ligeramente más fuerte en **51** (0.88811) que en **50a** (0.60973). Además, las cargas naturales sobre los metales obtenidas del análisis NBO en **51** son +0.34900 para Au y –0.07240 para Rh, indicando que en **51** el enlace Rh–Au está más polarizado.

Además de la actuación de K[Rh(IPr)(dvtms)] (K[**47**]) como ácido/base de Lewis que se acaba de comentar, se podría considerar su actuación como nucleófilo donde el par de electrones en el orbital d_z² sería el que atacara al reactivo electrófilo. En consecuencia, se ensayó su reacción con IMe, un reactivo típico para experimentar reacciones de adición oxidante.

El seguimiento de la reacción de K[**47**] con IMe (en relación molar 1:1) por ¹H RMN indicó que es inmediata y cuantitativa para dar lugar al complejo [Rh(IPr)(dvtms)(Me)] (**52**), el cual se obtiene como dos isómeros que se encuentran en equilibrio al igual que se acaba de describir para el complejo Rh–Au **50** (esquema 4.14). A escala preparativa el compuesto **52** se obtuvo en tolueno en las mismas condiciones y se aisló como un sólido microcristalino de color naranja con rendimientos moderados (59%). Monocristales adecuados para difracción de rayos-X se obtuvieron por enfriamiento de una disolución de hexano a –35 °C.



Esquema 4.14. Preparación del complejo neutro [Rh(IPr)(dvtms)(Me)] (**52**).

Su estructura molecular (figura 4.39) es muy similar a la anteriormente descrita para **50**, con el átomo de rodio(I) en un entorno de coordinación de pirámide trigonal en la que el grupo metilo ocupa el posición apical. Las distancias y ángulos de enlace (tabla 4.12) son muy similares a las que muestra el complejo **50**. Este entorno de coordinación de pirámide trigonal es altamente inusual en la química de rodio(I) dominada por geometrías plano-cuadradas para complejos de 16 e.v. o de bipirámide trigonal para

complejos electrónicamente saturados de 18 e.v. De hecho, solo existen un par de precedentes para este tipo de geometría en complejos de rodio(I): los complejos $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{SiMe})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ y $[\text{Rh}(\text{trop}_2\text{SiMe})(\text{PPh}_3)]$ ya mencionados.

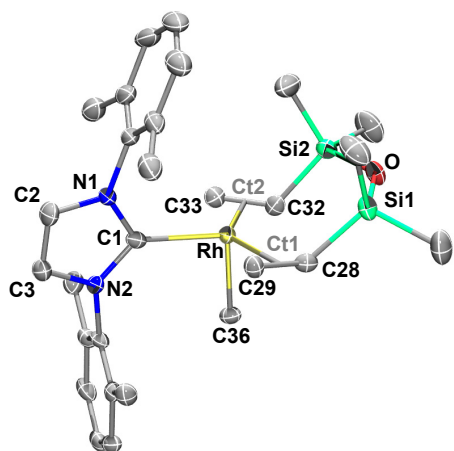


Figura 4.39. Estructura molecular de **52a**. Los Me de los grupos ^iPr se han omitido por claridad.

Tabla 4.12. Distancias (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace más representativos de **52a**.

Rh–C1	2.139(5)	C1–Rh–Ct1	108.2(2)
Rh–Ct1	2.030(5)	C1–Rh–Ct2	118.6(1)
Rh–Ct2	2.029(6)	Ct1–Rh–Ct2	132.98(2)
Rh–C36	2.028(5)	C36–Rh–C1	96.2(2)
Rh–C28	2.170(5)	C36–Rh–Ct1	89.6(2)
Rh–C29	2.129(5)	C36–Rh–Ct2	88.8(2)
Rh–C32	2.173(5)		
Rh–C33	2.151(6)		
C28–C29	1.416(7)	C32–C33	1.436(7)

Ct1 y Ct2 son los puntos medios de los enlaces C28,C29 y C32,C33, respectivamente.

En ambos complejos el grupo SiR_3 de mayor influencia *trans* ocupa la posición apical, y el plano basal está constituido por los ligandos mejores aceptores- π , tres olefinas en el primer complejo y dos olefinas y el fosfano en el segundo.^[42]

El equilibrio en disolución entre los dos estereoisómeros de **52** se refleja el espectro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ exsy, que muestra los picos de correlación de todos los protones del isómero mayoritario (**52a**) con los correspondientes en el minoritario (**52b**), (figura 4.40).

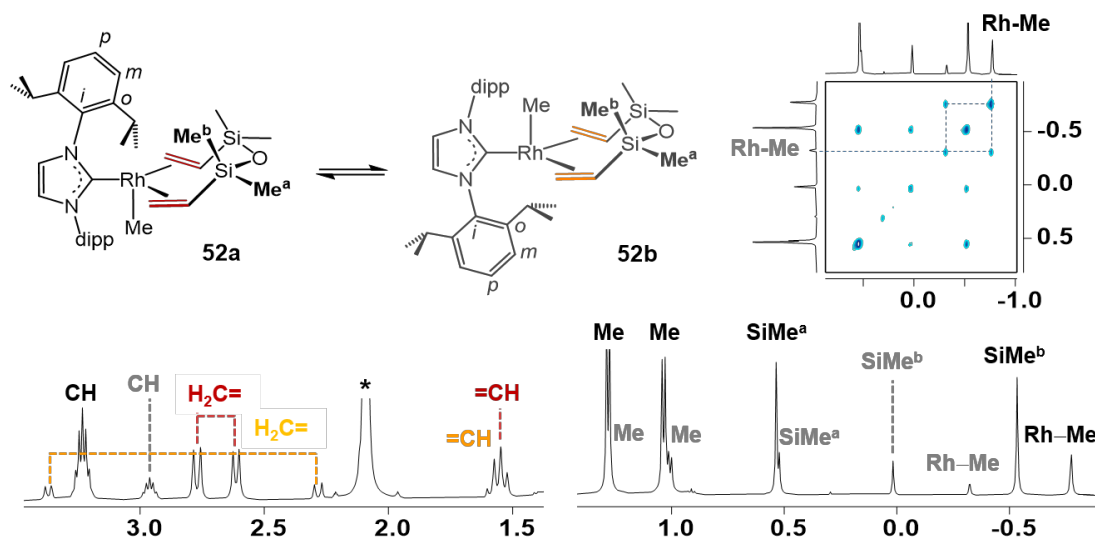


Figura 4.40. Dos regiones seleccionadas del espectro ^1H RMN de $[(\text{IPr})(\text{dvtms})\text{Rh}(\text{Me})]$ (**52**) en $[\text{D}_8]$ -tolueno a $-10\text{ }^\circ\text{C}$ y región seleccionada del espectro $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -exsy (arriba).

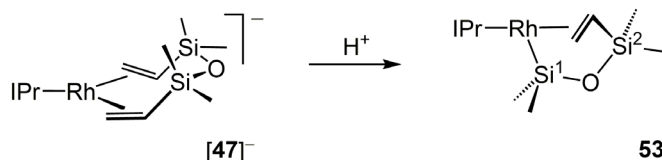
[42] D. Ostendorf, C. Landis, H. Grützacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5169–5173.

Los grupos metilo unidos directamente a rodio se observaron cómo dobletes tanto en el espectro de ^1H RMN como en el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN. Los valores de las constantes de acoplamiento $J(\text{H,Rh}) = 2.1$ Hz, **52a**; 2.2 Hz, **52b** y $J(\text{C,Rh}) = 31$ Hz, **52a**; 32 Hz, **52b** se encuentran entre los habituales para metilos unidos directamente a rodio, lo cual está también avalado por el desplazamiento químico de los carbonos a alto campo ($\delta = -1.6$ y -1.0 ppm para **52a** y **52b**, respectivamente).

La elucidación completa de la estereoquímica de ambos isómeros no fue posible en este caso ya que la alta velocidad de intercambio conduce a que ambos compuestos den los mismos picos de correlación en el espectro $^1\text{H},^1\text{H}$ -noesy. No obstante, es bastante probable que el isómero mayoritario en disolución se corresponda con el encontrado en estado sólido (**52a**), al igual que sucedía en el caso del complejo **50**.

Otros reactivos electrófilos como diclorometano, también reaccionan con $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**K[47]**) pero el resultado son mezclas complejas de productos, aunque entre ellos se detectó el complejo de rodio(0) $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**47**) si la reacción se lleva a cabo en relación molar 1.1.

Finalmente, el complejo $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**K[47]**) actúa como una base de Brønsted y reacciona con ácidos fuertes o con fuentes de protones, tales como HBF_4 , H_2O , o HOR ($\text{R} = 2,4,6$ -trimetilfenol y 2,6-ditertbutilfenol) en una estequiometría 1:1 en tolueno. El cambio de color de las disoluciones de naranja a rojo a temperatura ambiente y la formación de un sólido gris (KBF_4 , KOH y KOR , respectivamente) indicó la desaparición de los reactivos de partida. Tras la separación de la disolución y eliminación de los componentes volátiles se aisló el producto de estas reacciones, que resultó ser el complejo $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**53**), como un sólido rojo (esquema 4.15).



Esquema 4.15. Preparación del $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**53**) por reacción de **K[47]** con fuentes de protones como HBF_4 , H_2O , o HOR ($\text{R} = 2,4,6$ -Me₃fenol y 2,6-^tBu₂fenol).

Aunque la reacción es tolerante a los diferentes reactivos empleados, el tiempo de la misma se ve aumentado dependiendo fuente de protones utilizada. De este modo, la reacción termina en 10 minutos cuando se usa HBF_4 , mientras que se alarga hasta las

dos horas cuando se emplean fenoles. Este hecho podría atribuirse al mayor carácter prótico del reactivo empleado.^[43]

El complejo **53** tiene una estabilidad muy baja tanto en estado sólido como en disolución y, en consecuencia, debe de almacenarse a baja temperatura. No obstante, se obtuvieron monocristales adecuados difracción de rayos-X al enfriar una disolución saturada en tolueno a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Su estructura molecular se muestra en la figura 4.41 y la tabla 4.13 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. Como se aprecia en la figura, el rodio es tricoordinado con un entorno de coordinación en forma de T, unido al carbono C1 del IPr, al átomo de silicio Si2 y a la olefina, que en este caso se coloca perpendicular al plano de coordinación, como sucede en la mayor parte de los complejos de rodio(I).

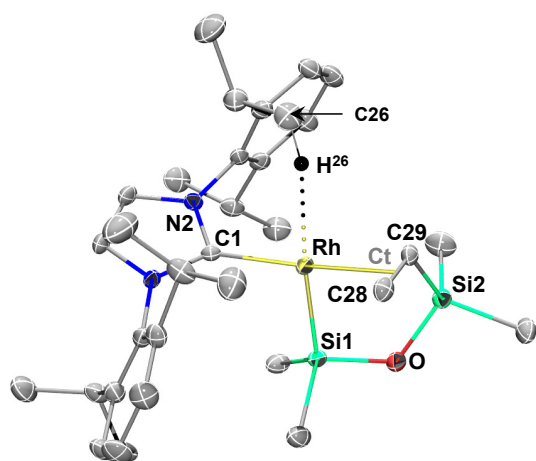


Figura 4.41. Estructura molecular de **53**.

Tabla 4.13. Distancias (Å) y ángulos ($^{\circ}$) de enlace más representativos de **53**.

Rh–C1	2.041(3)	C1–Rh–Ct	177.22(10)
Rh–Ct	2.030(3)	Si1–Rh–H ²⁶	173.35
Rh–Si1	2.2362(7)	Si1–Rh–C1	94.60(7)
Rh–C28	2.135(3)	Si1–Rh–Ct	92.01(8)
Rh–C29	2.160(3)		
C28–C29	1.400(4)		
Si1–O	1.6864(19)	Si2–O	1.6486(19)
Rh...H ^{26a}	2.449	C26–H ²⁶ ...Rh	151.97

Ct es el punto medio del enlace C28,C29.

La distancia Rh–Si es considerablemente más corta que las encontradas en otros complejos de rodio(I) como $[\text{Rh}\{\text{Si}(\text{OEt})_3\}(\text{CO})(\text{L})]$ (L = dippe, 2.3552(4) Å; dippp, 2.3581(5) Å)^[44] y $[\text{Rh}(\text{PMe}_3)_3(\text{SiPh}_3)]$ (2.317(1) Å),^[45] lo cual puede atribuirse a la tricoordinación del rodio y a la ausencia de un ligando *trans* a silicio. Visto en el sentido contrario, también se puede argumentar que la fortaleza del enlace Rh–Si y su alta influencia *trans* son las responsables de la ausencia de un ligando en su posición *trans*. En estado sólido, ésta vacante parece estar ocupada por el átomo de hidrógeno HC de un grupo isopropilo, que bien pudiera presentar una interacción de tipo anagóstica con el

[43] A. Kutt, T. Rodima, J. Saame, E. Raamat, V. Mäemets, I. Kaljurand, I. A. Koppel, R. Yu. Garlyauskayte, Y. L. Yagupolskii, L. M. Yagupolskii, E. Bernhardt, H. Willner, I. Leito. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 391–395.

[44] L. Zámotná, S. Sander, T. Braun, R. Laubenstein, B. Braun, R. Herrmann, P. Kläring, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 9450–9469.

[45] D. L. Thorn, R. L. Harlow, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2017–2019.

rodio, de acuerdo con sus parámetros estructurales.^[46] Esta interacción (de existir) no pudo ser detectada por espectroscopia de ^1H RMN en disolución a $-90\text{ }^\circ\text{C}$ en $[\text{D}_8]$ -tolueno.

Si no se tiene en cuenta la posible interacción agóstica, el complejo **52** es un compuesto de 14 ev, con el átomo de rodio coordinado en una geometría en forma de '**T**'. Este tipo de complejos, aunque muy poco usuales, son conocidos en la química de rodio. Algunos ejemplos representativos descritos por Milstein,^[47] Bertrand,^[27b] y Chaplin^[48] se muestran en la figura 4.42.

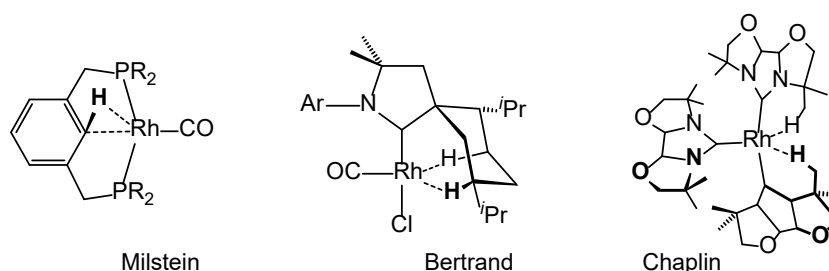


Figura 4.42. Ejemplos seleccionados de complejos de rodio con geometría de '**T**'.

El enlace Rh–Si, así como la agrupación Si–Rh–(C=C), se detectaron claramente a través de los picos de correlación de los protones de los metilos unidos a Si¹ y de los protones olefínicos con el núcleo activo de ^{29}Si en el espectro de RMN $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -hmbc. Como se aprecia en la figura 4.43, el átomo de silicio Si¹ correlaciona con los dos metilos unidos a él, mientras que Si² lo hace con sus metilos y con los tres protones olefínicos.

De la traza del espectro bidimensional se obtuvo el espectro de ^{29}Si RMN en el que se observa el singlete correspondiente a Si¹ y una señal doblete para Si² por acoplamiento con el átomo de rodio ($J(\text{Si},\text{Rh}) = 70\text{ Hz}$).

[46] M. Brookhart M. L. H. Green, G. Parkin, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 6908–6914.

[47] C. M. Frech, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2009**, *28*, 1900–1908.

[48] A. B. Chaplin, *Organometallics* **2014**, *33*, 624 – 626.

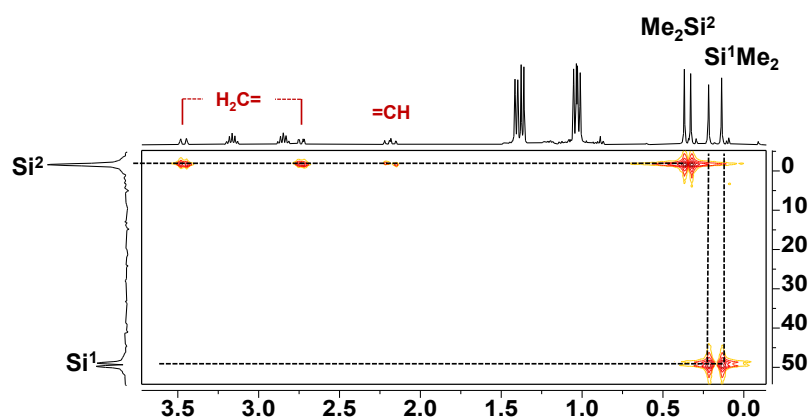


Figura 4.43. Espectro de RMN $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -hmbc de $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**53**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

El seguimiento de la reacción de **K[47]** con agua (en relación molar 1.1) en un tubo de RMN a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ permitió la detección del intermedio mostrado en la figura 4.44. Así, los espectros ^1H -seltocsy bajo irradiación de las señales indicadas revelan claramente dos sistemas de espín; el marcado en rojo es un grupo vinilo mientras que el verde es una molécula de etileno. Ambos fragmentos se encuentran unidos a rodio ya que sus correspondientes carbonos se observan como dobletes en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN.

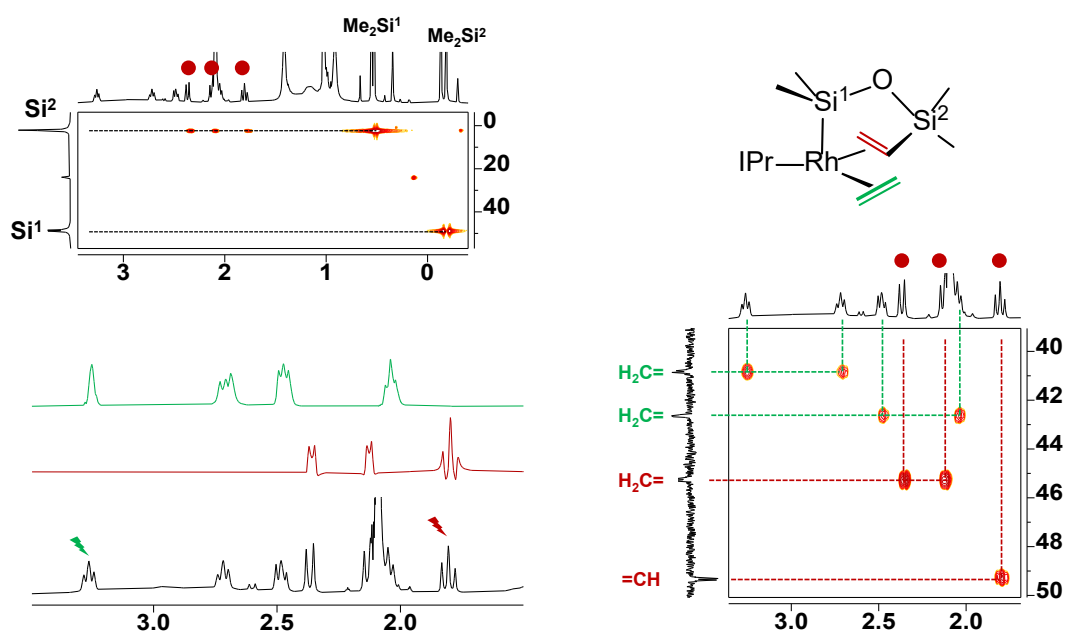
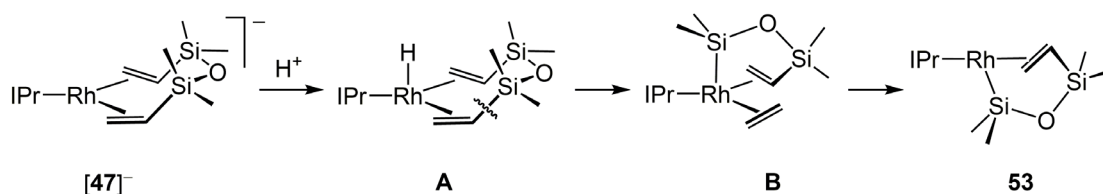


Figura 4.44. Seguimiento de la reacción de **K[47]** con agua a $-60\text{ }^\circ\text{C}$ en $[\text{D}_8]$ -tolueno: izda: región seleccionada del espectro ^1H RMN y ^1H -seltocsy bajo irradiación de las señales indicadas, dcha: región seleccionada del espectro de $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc y arriba: región seleccionada del espectro $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -hmbc.

Además, el espectro de RMN $^1\text{H},^{29}\text{Si}$ -hmbc muestra dos señales, cuyos desplazamientos químicos para silicio ($\delta = 2.1$ y 48.7 ppm) son similares a los observados para el complejo $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**53**). El silicio unido a

rodio es el que resuena a bajo campo, como se desprende de la elevada constante de acoplamiento $J(\text{Si},\text{Rh})$ de 45 Hz. Con esta información, la formación del complejo $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**53**) puede racionalizarse según se muestra en el esquema 4.16. El primer paso consistiría en una protonación del rodio que daría el hidruro intermedio **A**. La estructura de este intermedio debe de ser similar a la de los complejos $[(\text{IPr})(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{PPh}_3)]$ (**50**) y $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})(\text{Me})]$ (**52**), dada la relación de isolobularidad de H^+ , Me^+ y $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+$.



Esquema 4.16. Posible secuencia de reacciones en la formación de $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**53**).

Desde **A**, la inserción *anti*-Markovnikov del vinilo en el enlace Rh–H asociada a la ruptura del enlace Si–C y formación del enlace Rh–Si daría lugar al intermedio **B**, el cual evolucionaría a **53** por pérdida de etileno (esquema 4.16).

En este capítulo se han descrito la mayor parte de las reacciones de reducción llevadas a cabo sobre complejos de rodio(I), que se inició con complejos con ligandos carbonilo, que confirmaron la posibilidad de reducciones, aunque solo avanzaron hasta complejos de rodio(0). Un cambio en el ligando auxiliar a ciclooctadieno evidenció la participación de especies altamente reactivas de rodio(–I), siendo las responsables de los productos obtenidos y finalmente, la incorporación de una diolefina más flexible y con buena capacidad aceptora- π , como dimetilvinildixiloxano, ha permitido el cumplimiento de uno de los objetivos propuestos. Gracias a ella, se ha llevado a cabo la preparación de los primeros y únicos complejos de Rh(0) y Rh(–I) en entornos trigonales completamente caracterizados, es decir, en un bajo índice de coordinación, y, a la vez, en un bajo estado de oxidación y además, los únicos compuestos de rodio reducidos que contienen un ligando carbeno. Adicionalmente, el estudio de algunas de sus reacciones ha permitido observar su comportamiento y clasificarlos como ácidos de Lewis y bases de Brönsted y de Lewis y como nucleófilos.

PARTE EXPERIMENTAL

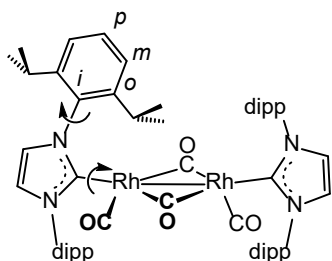
Síntesis y caracterización de los complejos.

[{Rh(IPr)(CO)(μ -CO)}₂] (38). A una disolución amarilla pálida del complejo [RhCl(IPr)(CO)₂] (170 mg, 0.29 mmol) en thf (5 mL) se le adicionó KC₈ (39.2 mg, 0.29 mmol). La suspensión marrón-rojiza se mantuvo en agitación 15h y se evaporó a sequedad. El residuo se extrajo con tolueno, se filtró sobre kieselguhr y se llevó a sequedad dando un aceite rojizo que se lavó con hexano (2 x 1 mL) obteniendo **38** como un sólido granate. Rendimiento: 106 mg (67%). Monocristales para su estudio por difracción de rayos-X se obtuvieron de una disolución concentrada de **38** en tolueno a -35 °C.

IR (ATR): $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ 1955(f), 1737(f).

IR (tolueno): $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ 1949(f), 1779(f).

¹H RMN (300.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 7.22 (t, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 4H, Ar^p), 7.07 (d, ³J(H,H) = 7.7 Hz, 8H, Ar^m), 6.60 (s, 4H, H^{lm}), 3.01 (hept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 8H, CH), 1.35 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 24H, Me), 1.04 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 24H, Me).



¹³C{¹H} RMN(75.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 214.8 (t, J(C,Rh) = 39 Hz, Rh-CO), 193.6 (d, J(Rh,C) = 68 Hz, Rh-C), 146.2 (Ar^o), 137.0 (Arⁱ), 130.0 (Ar^p), 124.2 (Ar^m), 123.6

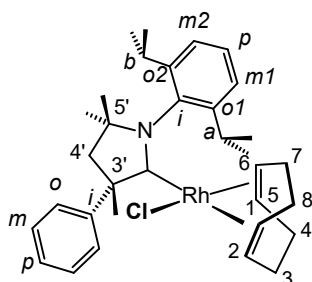
³J(C,Rh) = 2 Hz, C^{lm}), 28.7 (CH), 26.0 (Me), 23.3 (Me).

Anal. calculado (%) para C₅₈H₇₂N₄O₄Rh₂ (1095.05): C 63.62, H 6.63, N 5.12; encontrado: C 63.56, H 6.55, N 5.10.

[RhCl(cAAC^{PhMe})(cod)] (39). A una disolución amarilla de [{Rh(μ -Cl)(cod)}₂] (584.0 mg, 1.18 mmol) en tolueno (10 mL) a -50 °C se le añadió cAAC^{PhMe} (2.5 mL, disolución en hexano 1.18 M, 2.96 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 30 minutos a la temperatura indicada, se dejó calentar hasta temperatura ambiente y se mantuvo en agitación durante 14 h. La disolución se concentró hasta un volumen de 1 mL y la

posterior adición de hexano (10 mL) produjo la cristalización de un sólido amarillo, que se lavó con hexano (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 903 mg (51%).

^1H RMN (300.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 7.97 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2



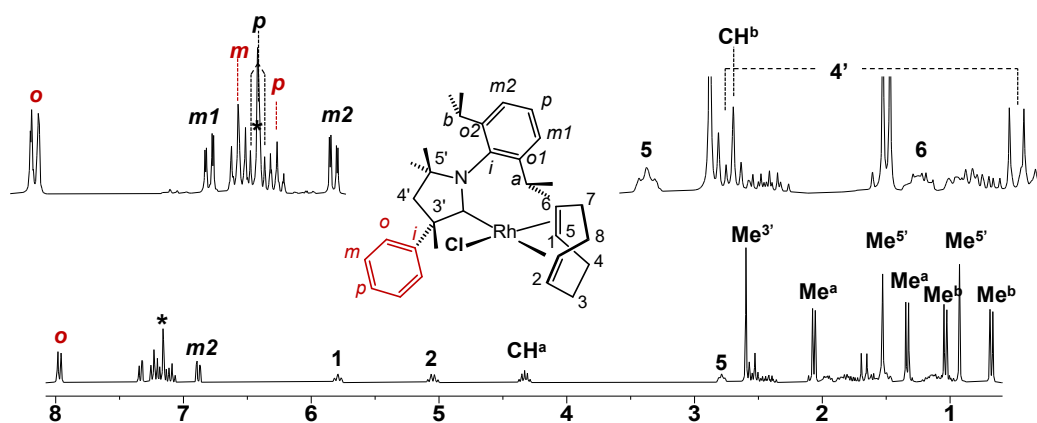
Hz, 2H, Ph^o), 7.34 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.6 Hz, 1H, Ar^{m1}), 7.23 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 2H, Ph^m), 7.16 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 1H, Ar^p), 7.09 (tt, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, 1H, Ph^p), 6.88 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.6 Hz, 1H, Ar^{m2}), 5.79 (m, 1H, H^1), 5.05 (m, 1H, H^2), 4.33 (hept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.3 Hz, 1H, CH^a), 2.80 (m, 1H, H^5), 2.60 (s, 3H, $\text{Me}^{3'}$), 2.55 (d, $^2J(\text{H,H})$ =

13.2 Hz, 1H) y 1.67 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 13.2 Hz, 1H, $\text{H}^{4'}$), 2.53 (hept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 1H, CH^b), 2.43 (m, 1H, H^{8a}), 2.07 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.3 Hz, 3H, Me^a), 1.98 (m, 1H, H^6), 1.83 (m, 1H, H^{8b}), 1.77 (m, 1H, H^{4a}), 1.65 (m, 1H, H^{3a}), 1.53 (s, 3H, $\text{Me}^{5'}$), 1.51 (m, 2H, $\text{H}^{7a,4b}$), 1.34 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.3 Hz, 3H, Me^a), 1.16 (m, 1H, H^{3b}), 1.11 (m, 1H, H^{7b}), 1.04 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 3H, Me^b), 0.95 (s, 3H, $\text{Me}^{5'}$), 0.68 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.6 Hz, 3H, Me^b).

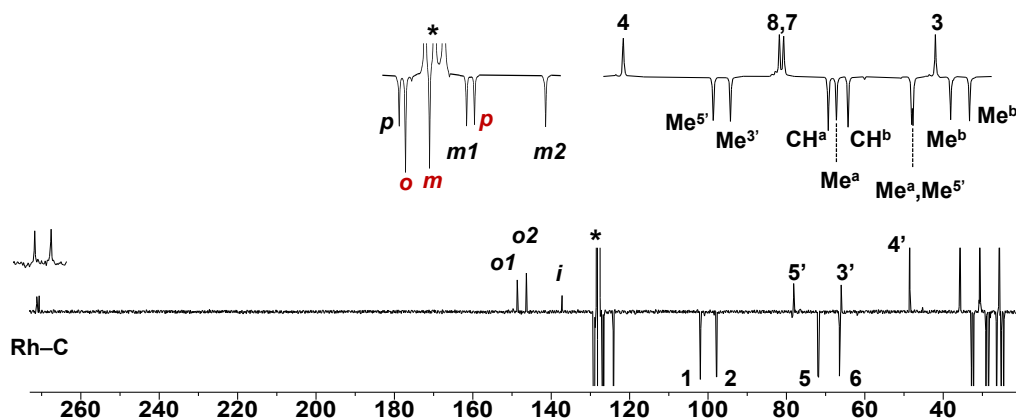
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 270.9 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 47 Hz, $\text{Rh}-\text{C}$), 148.7 (Ar^{o1}), 146.4 (Ar^{o2}), 137.3 (Ar^i), 129.3 (Ar^p), 129.1 (Ph^o), 128.2 (Ph^m), 127.0 (Ar^{m1}), 126.7 (Ph^p), 124.2 (Ar^{m2}), 102.0 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 6.2 Hz, C^1), 97.9 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 6.0 Hz, C^2), 78.2 (C^5), 72.0 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 14.7 Hz, C^5), 66.5 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 14.0 Hz, C^6), 66.1 (C^3), 48.6 (C^4), 35.8 (C^4), 32.9 ($\text{Me}^{5'}$), 32.4 ($\text{Me}^{3'}$), 30.8 (C^8), 30.7 (C^7), 29.2 (CH^a), 29.0 (Me^a), 28.6 (CH^b), 26.6 (Me^a), 26.5 ($\text{Me}^{5'}$), 25.8 (C^3), 25.3 (Me^b), 24.7 (Me^b).

MS (ESI⁺) m/z (%): 558.3 (100), $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

Anal. calculado (%) para $\text{C}_{33}\text{H}_{45}\text{NClRh}$ (594.09): C 66.70, H 7.63, N 2.36; encontrado: C 66.59, H 7.96, N 2.41.



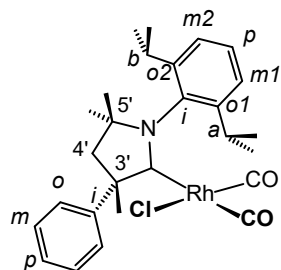
Espectro de ^1H RMN de $[\{\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})\}]$ (**39**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[\{\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})\}]$ (**39**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

$[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{CO})_2]$ (40**).** Una disolución amarilla de $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (235.0 mg, 0.396 mmol) en hexano (10 mL) se agitó en atmósfera de CO (1 bar) durante 2 h. El sólido amarillo pálido que precipitó se separó por decantación, se lavó con hexano (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 101 mg (47%).

IR (ATR): $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ 2070(f), 2000(f).

^1H RMN (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 7.71 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.6 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.8 Hz, 2H,



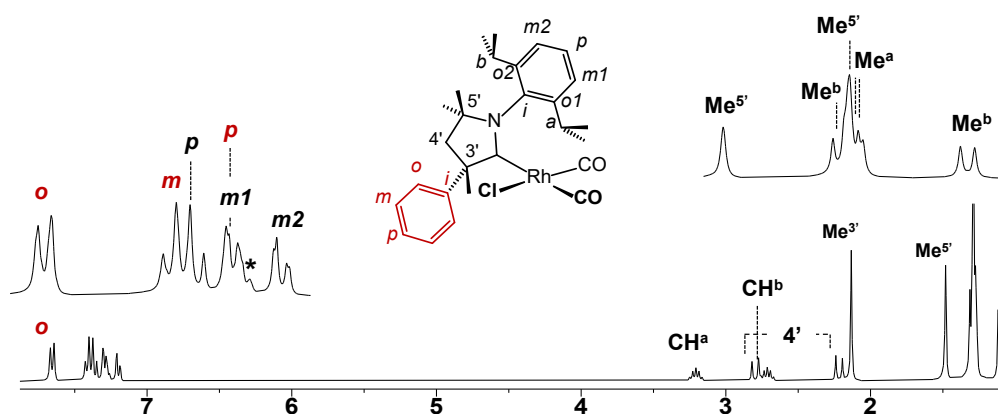
Ph^o), 7.38 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, 2H, Ph^m), 7.36 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.9 Hz, 1H, Ar^p), 7.28 (m, 1H, Ph^p), 7.27 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.7 Hz, 1H, Ar^{m1}), 7.18 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 7.5 Hz, $^4J(\text{H,H})$ = 1.9 Hz, 1H, Ar^{m2}), 3.19 (hept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 1H, CH^a), 2.78 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 13.7 Hz, 1H) y 2.20 (d, $^2J(\text{H,H})$ = 13.7 Hz, 1H) (H⁴), 2.70 (hept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 1H, CH^b), 2.12 (s, 3H, Me^{3'}),

1.46 (s, 3H, Me^{5'}), 1.29 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 3H, Me^b), 1.27 (s, 3H, Me^{5'}), 1.263 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 3H, Me^a), 1.260 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.4 Hz, 3H, Me^a), 1.09 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.5 Hz, 3H, Me^b).

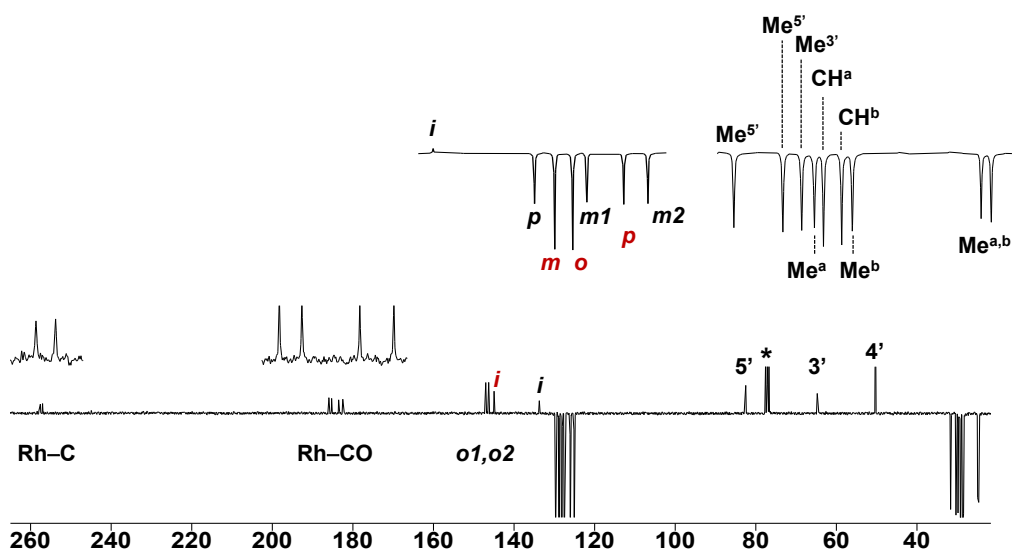
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 257.3 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 40 Hz, Rh–C), 185.6 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 51 Hz, Rh–CO), 183.0 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 78 Hz, Rh–CO), 147.0 (Ar^{o1}), 146.3 (Ar^{o2}), 145.0 (Phⁱ), 133.7 (Arⁱ), 129.7 (Ar^p), 128.8 (Ph^m), 128.1 (Ph^o), 127.5 (Ar^{m1}), 126.1 (Ph^p), 125.1 (Ar^{m2}), 82.5 (C^{5'}), 64.2 (C^{3'}), 50.3 (C^{4'}), 31.7 (Me^{5'}), 30.3 (Me^{5'}), 29.8 (Me^{3'}), 29.4 (Me^a), 29.2 (CH^a), 28.7 (CH^b), 28.4 (Me^b), 24.9 (Me^a), 24.7 (Me^b).

MS (ESI⁺) m/z (%): 478.2 (100), $[\text{M}-\text{Cl}-\text{CO}]^+$.

Anal. calculado (%) para $C_{27}H_{33}ClNO_2Rh$ (541.92): C 59.84, H 6.14, N 2.58; encontrado: C 59.75, H 6.88, N 2.61.



Espectro de 1H RMN de $[RhCl(cAACPhMe)(CO)_2]$ (**40**) en $CDCl_3$.

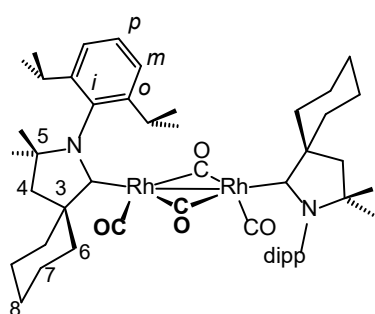


Espectro de $^{13}C\{^1H\}$ -apt RMN de $[RhCl(cAAC^{PhMe})(CO)_2]$ (**40**) en $CDCl_3$.

[{Rh(cAAC^{Cy})(CO)(μ-CO)}₂] (41). Una disolución amarilla de [RhCl(cAAC^{Cy})(CO)₂] (300.0 mg, 0.577 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL) se agitó con K₂C₈ (81.9 mg, 0.606 mmol) durante 15 h. Los componentes volátiles se evaporaron a vacío y el residuo se extrajo con tolueno y se filtró sobre kieselguhr. El filtrado se concentró hasta un volumen de 1 mL y la posterior adición de hexano produjo la cristalización de un sólido morado oscuro, que se lavó con hexano (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 197 mg (70%).

IR (ATR): $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ 1925(f), 1761(f).

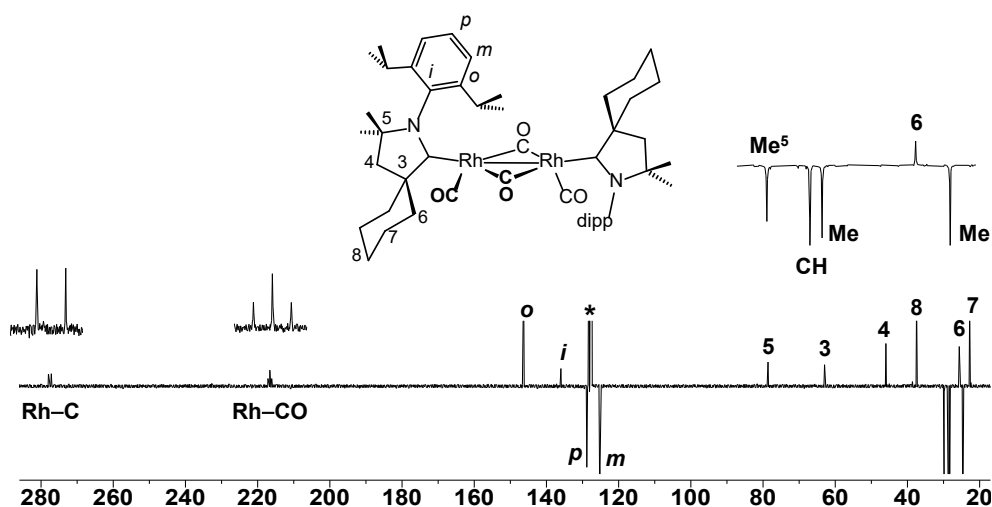
¹H RMN (300.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 7.14 (m, 4H, Ar^m), 7.06 (m, 2H, Ar^p),



2.99 (hept, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 4H, CH), 2.64 (td, ³J(H,H) = 14.0 Hz, ³J(H,H) = 13.4 Hz, ³J(H,H) = 3.7 Hz, 4H, H⁸), 1.45 (m, 20H, H^{4,6,7}), 1.66 (s, 6H, Me⁵), 1.52 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 12H, Me), 1.17 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 12H, Me), 0.99 (s, 6H, Me⁵).

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 277.9 (d, J(C,Rh) = 60 Hz, Rh-C), 216.9 (t, J(C,Rh) = 39 Hz, Rh-CO), 146.6 (Ar^o), 136.3 (Arⁱ), 129.1 (Ar^p), 125.4 (Ar^m), 78.9 (d, ³J(C,Rh) = 4 Hz, C⁵), 63.2 (d, ²J(C,Rh) = 3 Hz, C³), 46.2 (C⁴), 37.7 (C⁸), 30.1 (Me⁵), 28.9 (CH), 28.5 (Me), 25.9 (C⁶), 24.9 (Me), 23.0 (C⁷).

Anal. calculado (%) para C₅₀H₇₀N₂O₄Rh₂ (968.91): C 62.26, H 7.63, N 2.96; encontrado: C 61.92, H 7.38, N 2.89.

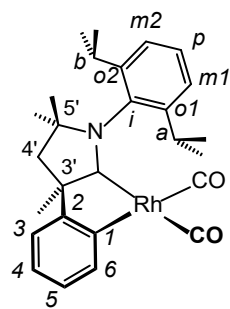


Espectro de ¹³C{¹H}-apt RMN de [{Rh(cAAC^{Cy})(CO)(μ-CO)}₂] (41) en [D₆]-benceno.

[Rh(cAAC^{PhMe})'(CO)₂] (42). Una disolución amarilla de [RhCl(cAAC^{PhMe})(CO)₂] (**40**, 101.0 mg, 0.187 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL) se agitó con K₂C₈ (27.7 mg, 0.205 mmol) durante 15 h. Los componentes volátiles se evaporaron a vacío y el residuo se extrajo con tolueno. El extracto se concentró hasta un volumen de 1 mL y la posterior adición de hexano produjo la cristalización de un sólido marrón claro, que se lavó con hexano (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 49 mg (52%).

IR (ATR): $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ 2026(f), 1943(f).

¹H RMN (300.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 8.18 (dt, ³J(H,H) = 7.3 Hz, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz



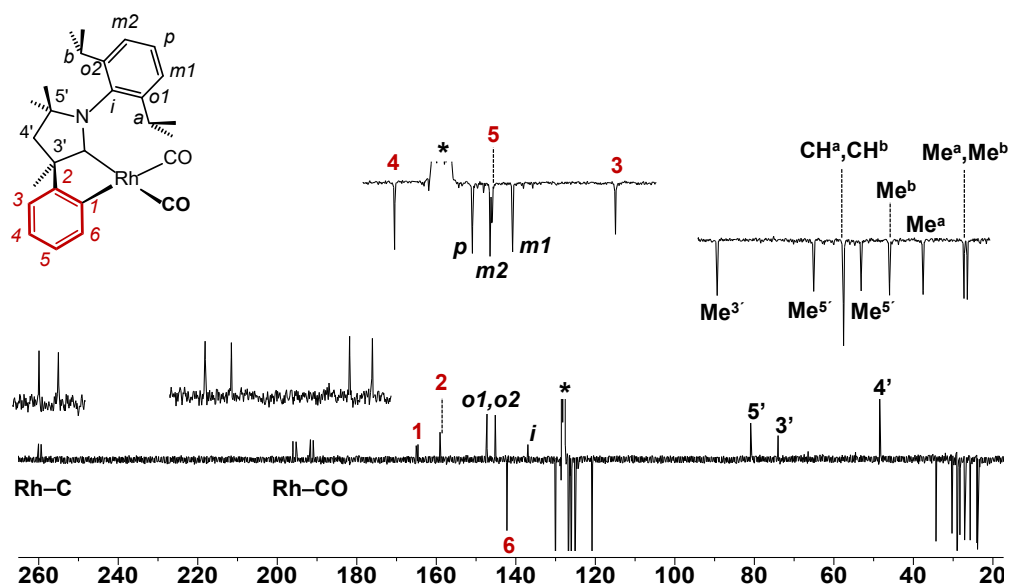
1H, Ph⁶), 7.27 (dd, ³J(H,H) = 7.4 Hz, 1H, Ar^p), 7.20 (dd, ³J(H,H) = 7.3 Hz \approx ³J(H,H) = 7.3 Hz, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 1H, Ph⁵), 7.16 (m, 1H, Ph⁴), 7.07 (d, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2H, Ar^m), 7.04 (d, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 1H, Ph³), 2.91 (hept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1H, CH^a), 2.52 (hept, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 1H, CH^b), 2.27 (d, ²J(H,H) = 12.8 Hz, 1H, H⁴), 1.93 (d, ²J(H,H) = 12.8 Hz, 1H, H⁴), 1.65 (s, 3H, Me³), 1.50 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 3H,

Me^b), 1.32 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, Me^a), 1.12 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3H, Me^a), 1.08 (s, 3H, Me⁵), 0.85 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 3H, Me^b), 0.84 (s, 3H, Me⁵).

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 259.7 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 49$ Hz, Rh–C), 195.7 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 61$ Hz, Rh–CO), 191.3 (d, $J(\text{C}-\text{Rh}) = 52$ Hz, Rh–CO), 164.8 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 33$ Hz, Ph¹), 159.1 (Ph²), 147.2 (Ar^{o1}), 145.2 (Ar^{o2}), 142.3 (d, ²J(C-Rh) = 3 Hz, Ph⁶), 137.0 (Arⁱ), 130.0 (Ph⁴), 126.8 (Ar^p), 126.1 (Ar^{m2}), 126.0 (d, ³J(C,Rh) = 2 Hz, Ph⁵), 125.1 (Ar^{m1}), 120.8 (Ph³), 81.0 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 2$ Hz, C^{5'}), 74.1 (d, ²J(C,Rh) = 5 Hz, C^{3'}), 48.5 (C^{4'}), 34.3 (Me^{3'}), 30.3 (Me^{5'}), 29.0 (CH^a, CH^b), 28.3 (Me^{5'}), 27.1 (Me^b), 25.7 (Me^a), 24.0 (Me^a), 23.9 (Me^b).

HR-MS: m/z calculado para C₂₇H₃₁NO₂Rh [M–H]⁺ 504.1404; encontrado: 504.1417 (error (mD) = 1.3).

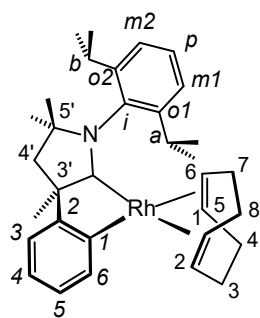
Anal. calculado (%) para C₂₇H₃₂NO₂Rh (505.46): C 64.16, H 6.38, N 2.77; encontrado: C 67.11, H 6.87, N 2.97.



Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{CO})_2]$ (**42**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

$[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})'(\text{cod})]$ (43**).** Una disolución amarilla de $[\text{RhCl}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (**39**, 308.0 mg, 0.519 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL) se agitó con KC_8 (73.3 mg, 0.542 mmol) durante 14 h. Los componentes volátiles se evaporaron a vacío y el residuo se extrajo con tolueno. Y se filtró sobre kielserguhr. El filtrado se concentró hasta un volumen de 1 mL y la posterior adición de hexano produjo la cristalización de un sólido marrón claro, que se lavó con hexano (2 x 3 mL) y se secó a vacío (55.2 mg, 19%). De las aguas madres se obtuvo una segunda fracción de sólido microcristalino al enfriar la disolución a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ durante 14 horas (42.0 mg, 15%). Rendimiento: 97 mg (34%). Monocristales para su estudio por difracción de rayos-X se obtuvieron de una disolución concentrada de **43** en tolueno a $-35\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H RMN (300.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 7.44$ (dt, $^3J(\text{H,H}) = 6.4\text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 2.1$



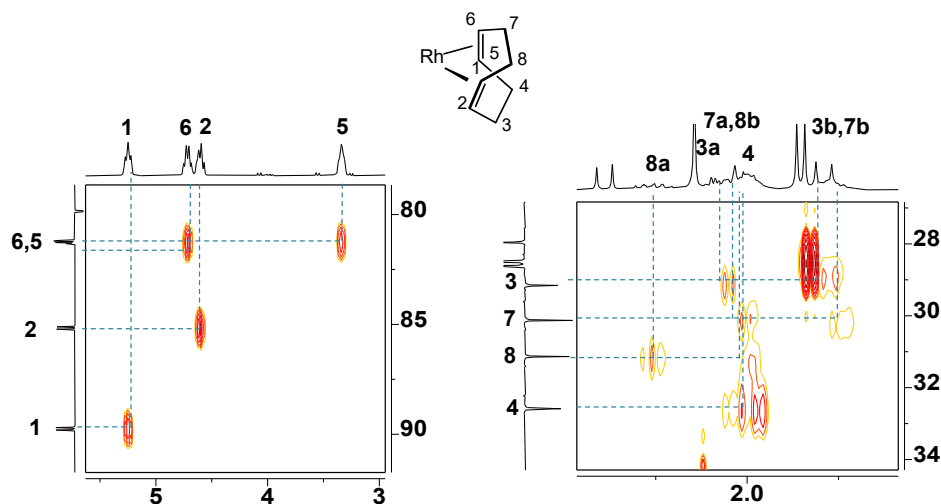
Hz, 1H, Ph⁶), 7.25 (m, 2H, Ph^{3,4}), 7.14 (m, 3H, Ar^m, Ph⁵), 6.99 (m, 1H, Ar^p), 5.25 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.7\text{ Hz}$, 1H, H¹), 4.73 (m, 1H, H⁶), 4.60 (m, 1H, H⁶), 3.35 (m, 1H, H²), 2.82 (hept, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$, 1H, CH^a), 2.71 (hept, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$, 1H, CH^b), 2.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.8\text{ Hz}$, 1H, H⁴), 2.26 (m, 1H, H^{8a}), 2.05 (m, 5H, H^{3a,4,7a,8b}), 2.15 (s, 3H, Me^{3'}), 1.86 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7\text{ Hz}$, 3H, Me^b), 1.74 (m, 2H, H^{3b,7b}), 1.79 (d, $^3J(\text{H,H}) =$

12.8 Hz, 1H, H⁴), 1.12 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7\text{ Hz}$, 3H, Me^a), 1.11 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7\text{ Hz}$, 3H, Me^a), 1.02 (s, 3H, Me^{5'}), 0.92 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7\text{ Hz}$, 3H, Me^b), 0.82 (s, 3H, Me^{5'}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25 °C): δ = 268.2 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 54$ Hz, Rh–C), 168.2 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 42$ Hz, Ph¹), 157.2 (Ph²), 148.9 (Ar^o), 146.1 (Ar^o), 136.5 (Arⁱ), 135.0 (Ph⁶), 129.0 (Ph⁵), 125.9 (Ar^m), 125.6 (Ph⁴), 124.6 (Ph³), 124.1 (Ar^m), 119.9 (Ar^p), 90.0 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 8$ Hz, C¹), 85.4 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 8$ Hz, C²), 81.5 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 8.0$ Hz, C⁵), 81.4 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 6.7$ Hz, C⁶), 80.1 (d, $^3J(\text{C},\text{Rh}) = 3$ Hz, C^{5'}), 73.0 (d, $^2J(\text{C},\text{Rh}) = 6$ Hz, C^{3'}), 48.9 (C^{4'}), 35.9 (Me^{3'}), 32.9 (C⁴), 31.4 (C⁸), 30.4 (C³), 29.4 (C⁷), 28.9 (Me^b), 28.8 (CH^a, CH^b, Me^{5'}), 28.2 (Me^{5'}), 25.1 (Me^a), 25.0 (Me^a), 24.5 (Me^b).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{NRh}$ $[M]^+$ 557. 2523; encontrado: 557.2496 (error (mD) = 4.9).

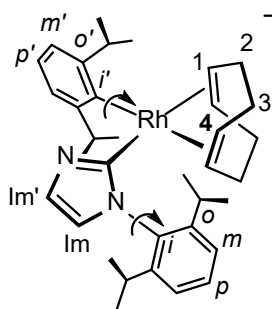
Anal. calculado (%) para $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{NRh}$ (557.62): C 71.08, H 7.95, N 2.51; encontrado: C 70.88, H 8.40, N 2.72.



Regiones seleccionadas del espectro de $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc RMN de $[\text{Rh}(\text{cAAC}^{\text{PhMe}})(\text{cod})]$ (**43**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

$\text{K}[\text{Rh}(\text{dipp})(\eta^1\text{-Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})]$ (K[44]**).** Una disolución amarilla de $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{cod})]$ (559 mg, 0.88 mmol) en tetrahidrofurano (10 mL) se agitó con KC_8 (237.9 mg, 1.76 mmol) durante 15 h. Los componentes volátiles se evaporaron a vacío y el residuo se extrajo con tolueno y se filtró sobre kieselguhr. El filtrado se concentró hasta un volumen de 1 mL y la posterior adición de hexano produjo la cristalización de un sólido naranja, que se lavó con hexano (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 440.1 mg (78%). Cristales adecuados para su caracterización por difracción de rayos-X se aislaron por difusión lenta de una mezcla de tolueno:hexano 1:1 (3 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto en dietiléter (0.5 mL).

^1H RMN (500.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 7.24 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 1H, Ar^p), 7.14 (d,



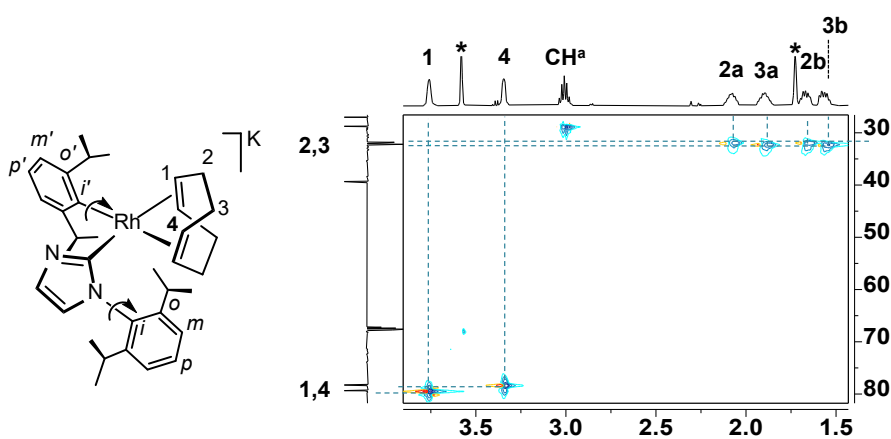
$^3J(\text{H,H})$ = 7.7 Hz, 2H, Ar^m), 6.78 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 1H, Ar^p), 6.71 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.2 Hz, 2H, Ar^m), 6.63 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 1H, H^{Im}), 6.54 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 1.1 Hz, 1H, H^{Im}), 4.76 (hept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 2H, CH^b), 3.76 (m, 2H, H^1), 3.35 (m, 2H, H^4), 3.00 (hept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 2H, CH^a), 2.08 (m, 2H, H^{2a}), 1.90 (m, 2H, H^{3a}), 1.67 (m, 2H, H^{2b}), 1.57 (m, 2H, H^{3b}), 1.39 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz,

6H, Me^b), 1.34 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6H, Me^a), 1.08 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6H, Me^a), 0.99 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.9 Hz, 6H, Me^b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125.8 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 193.7 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 43 Hz, $\text{Rh}-\text{C}^{\text{Im}}$), 177.8 (d, $J(\text{C-Rh})$ = 61 Hz, $\text{Rh}-\text{C}^i$), 155.9 (Ar^i), 147.45 (Ar^o), 141.9 (Ar^o), 128.4 (Ar^p), 123.8 (Ar^m), 121.5 (Ar^p), 120.3 (Ar^m), 79.3 (d, $J(\text{C-Rh})$ = 7.3 Hz, $=\text{CH}^1$), 78.2 (d, $J(\text{C-Rh})$ = 9.5 Hz, $=\text{CH}^4$), 39.3 (H_2C^2), 32.2 (H_2C^3), 31.8 (CH_2^{cod}), 28.8 (CH^a), 27.0 (Me^b), 25.6 (Me^a), 25.1 (Me^a), 23.4 (Me^b).

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{Rh}$ $[\text{M}]^-$ 599.2867; encontrado: 599.2830 (error (mD) = 3.7).

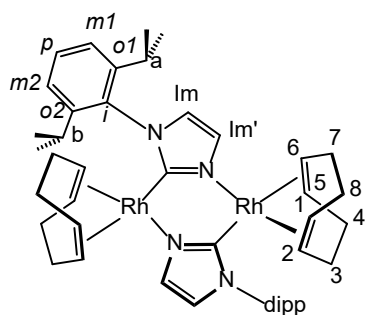
Anal. calculado (%) para $\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{RhK}$ (638.79): C 65.81, H 7.57, N 4.39; encontrado: C 66.15, H 7.84, N 4.09.



Región seleccionada del de RMN espectro de RMN ^1H , ^{13}C -hsqc de $\text{K}[\text{Rh}(\text{dipp})(\eta^1\text{-Im}^{\text{dipp}})(\text{cod})]$ (**K[44]**) en $[\text{D}_8]$ -thf.

[{Rh(μ -Im^{dipp}- κ N³, κ C²)(cod)}₂] (45). A una suspensión del complejo **9** (92 mg, 0.144 mmol) en tolueno (8 mL) se le adicionó agua (7 μ L, 0.39 mmol). Tras 10 minutos de reacción la suspensión naranja resultante se filtró sobre kielseguhr, y el filtrado se concentró hasta un volumen de 1 mL. La adición de 5 mL de hexano produjo la cristalización de un sólido naranja. El líquido sobrenadante se decantó, y el sólido se lavó una vez con hexano (1 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 43.5 mg (69%). Cristales adecuados para difracción de rayos-X se obtuvieron por difusión lenta de hexano (3 mL) sobre una disolución concentrada del compuesto en tolueno (0.5 mL)

¹H RMN (300.13 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 7.29 (m, 4H, Ar^{m1+p}), 7.09 (dd, ³J(H,H) =



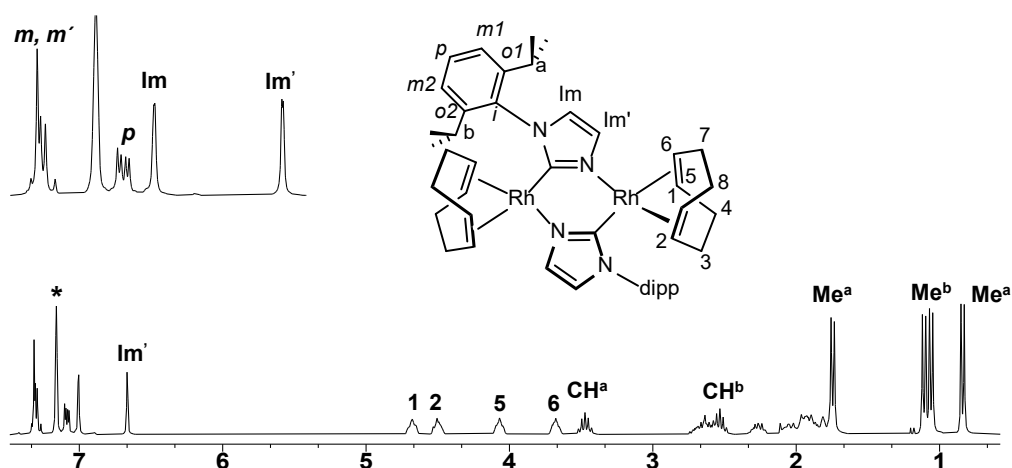
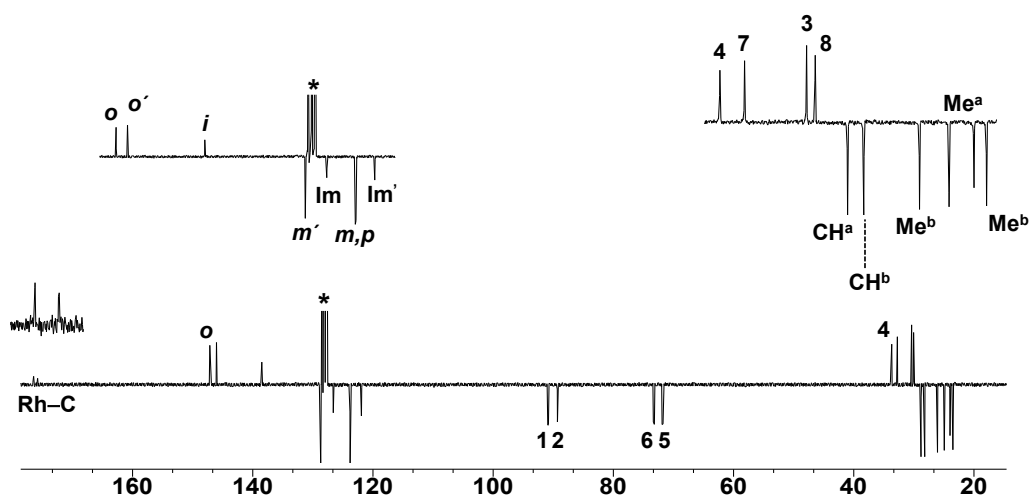
6.5, 2.8 Hz, 2H, Ar^{m2}), 7.01 (d, ³J(H,H) = 1.4 Hz, 2H, H^{lm'}), 6.67 (d, ³J(H,H) = 1.4 Hz, 2H, H^{lm}), 4.68 (t, ³J(H,H) = 8.6 Hz, 2H, H¹), 4.50 (td, ³J(H,H) = 7.9 Hz, ⁴J(H,H) = 4.1 Hz, 2H, H²), 4.07 (td, ³J(H,H) = 7.8 Hz, ⁴J(H,H) = 3.2 Hz, 2H, H⁵), 3.68 (tt, ³J(H,H) = 7.2 Hz, ⁴J(H,H) = 2.9 Hz, 2H, H⁶), 3.47 (hept, ³J(H,H) = 6.8, 2H, CH^a), 2.68 (m, 6 H, H^{4a}), 2.64 (m, 6 H, H^{3a}),

2.53 (hept, ³J(H,H) = 6.8, 2H, CH^b), 2.27 (m, 6 H, H^{8a}), 2.06 (m, 6 H, H^{4b}), 1.96 (m, 6 H, H^{7a}), 1.89 (m, 6 H, H^{3b}), 1.86 (m, 6 H, H^{8b}), 1.81 (m, 6 H, H^{7b}), 1.75 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, Me^a), 1.11 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, Me^b), 1.06 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, Me^b), 0.84 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, Me^a).

¹³C{¹H} RMN (75.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): δ = 176.1 (d, J(H,Rh) = 50 Hz, Rh-C^{lm}), 147.1 (Ar^{o2}), 146.0 (Ar^{o1}), 138.5 (Arⁱ), 128.7 (Ar^p), 126.6 (C^{lm'}), 123.8 (Ar^{m1+m2}), 121.9 (C^{lm}), 90.8 (d, J(C,Rh) = 8 Hz, C¹), 89.2 (d, J(C,Rh) = 8 Hz, C²), 73.2 (d, J(C,Rh) = 13 Hz, C⁶), 71.8 (d, J(C,Rh) = 12 Hz, C⁵), 33.7 (C⁴), 32.7 (C⁷), 30.4 (C³), 30.0 (C⁸), 28.8 (CH^a), 28.2 (CH^b), 26.1 (Me^b), 24.9 (Me^a), 24.0 (Me^a), 23.5 (Me^b).

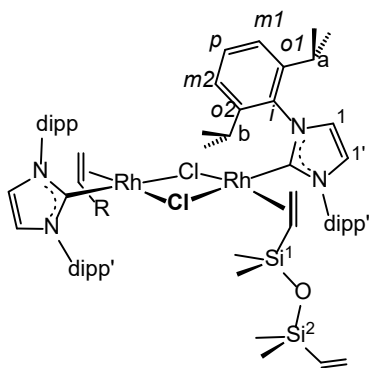
MS (ESI⁺) *m/z* (%): 875.3 (100), [M-H]⁺.

Anal. calculado (%) para C₄₆H₆₂N₄Rh₂ (876.84): C 63.01, H 7.13, N 6.39; encontrado: C 63.93, H 7.37, N 6.62.

Espectro de ^1H RMN de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Im}^{\text{dipp}}\text{-}\kappa\text{N}^3, \kappa\text{C}^2)(\text{cod})\}_2]$ (**45**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Im}^{\text{dipp}}\text{-}\kappa\text{N}^3, \kappa\text{C}^2)(\text{cod})\}_2]$ (**45**) en $[\text{D}_6]$ -benceno.

$[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-dvtms})\}_2]$ (46**).** A una mezcla de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{dvtms})\}_2]$ (435 mg, 0.67 mmol) e IPr (521 mg, 1.34 mmol) sólidos se le añadió hexano (4 mL) produciendo la disolución casi inmediata de los dos reactivos. La disolución roja oscura se mantuvo durante 18 horas a temperatura ambiente. El sólido rojo precipitado se aisló por decantación, se lavó con hexano (2 x 2mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 794 mg (83%). Monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X se obtuvieron mediante la concentración de las aguas madres a temperatura ambiente.

^1H RMN (500.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, $-70\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 7.29$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2H, Ar^p), 7.22



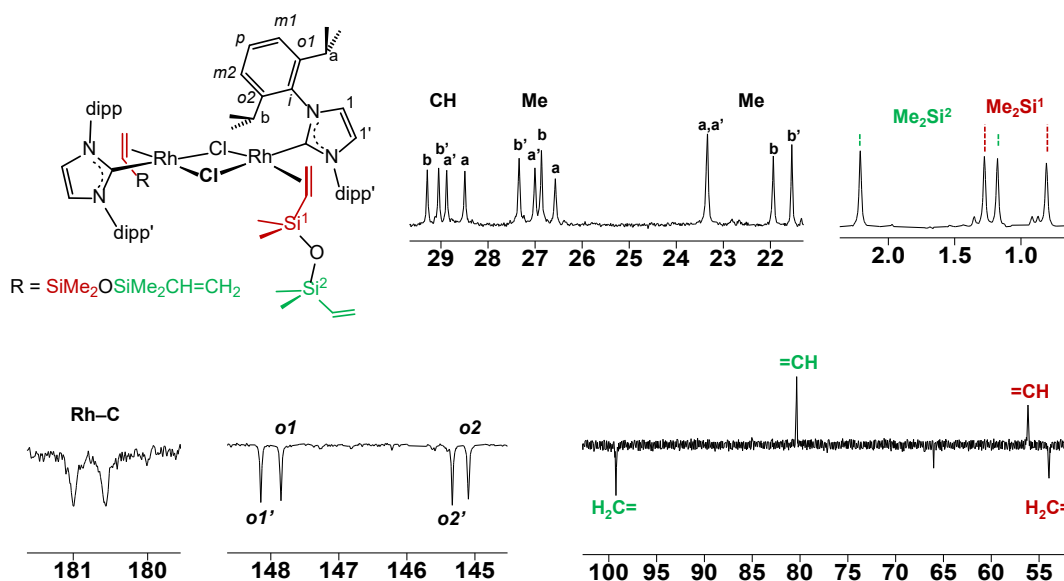
(m, 6H, $Ar^{p',m1',m1}$), 7.06 (dd, $^3J(H,H) = 7.5$ Hz, $^4J(H,H) = 1.5$ Hz, 2H, Ar^{m2}), 6.88 (dd, $^3J(H,H) = 5.9$, $^4J(H,H) = 3.4$ Hz, 2H, $Ar^{m2'}$), 6.37 (d, $^3J(H,H) = 1.8$ Hz, 2H, H^{lm1}), 6.33 (d, $^3J(H,H) = 1.8$ Hz, 2H, $H^{lm1'}$), 6.06 (dd, $^3J(H,H) = 12.6$ Hz, $^2J(H,H) = 3.3$ Hz, 2H) y 4.71 (dd, $^3J(H,H) = 17.0$ Hz, $^2J(H,H) = 3.3$ Hz, 2H, $Si^2-CH=CH_2$), 4.33 (dd, $^3J(H,H) = 17.0$, 12.6 Hz, 2H, $Si^2-CH=CH_2$), 4.30 (hept, $^3J(H,H) = 6.5$ Hz, 2H, HC^a), 3.86

(hept, $^3J(H,H) = 6.4$ Hz, 2H, HC^a), 3.36 (dd, $^3J = 13.8$, 10.9 Hz, 2H, $Si^1-CH=CH_2$), 3.26 (d, $^3J(H,H) = 10.9$ Hz, 2H) y 1.92 (d, $^3J(H,H) = 13.8$ Hz, 2H; $Si^1-CH=CH_2$), 2.47 (hept, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 2H, HC^b), 2.19 (hept, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 2H, HC^b), 1.72 (d, $^3J(H,H) = 6.5$ Hz, 6H, Me^a), 1.67 (d, $^3J(H,H) = 6.4$ Hz, 6H, Me^a), 1.38 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H, Me^b), 1.28 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H, Me^b), 1.06 (m, 12H, $Me^{a,a'}$), 0.90 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H, Me^b), 0.87 (d, $^3J(H,H) = 6.8$ Hz, 6H, Me^b), 0.28 (s, 6H) y 0.21 (s, 6H, Me_2Si^1), 0.05 (s, 6H) y 0.03 (s, 6H, Me_2Si^2).

$^{13}C\{^1H\}$ RMN (125.8 MHz, $[D_8]$ -tolueno, -70 °C): $\delta = 180.8$ (d, $J(C,Rh) = 54$ Hz, C^{lm-Rh}), 148.1 ($Ar^{o1'}$), 147.9 (Ar^{o1}), 145.3 ($Ar^{o2'}$), 145.1 (Ar^{o2}), 136.01 (Ar^i), 136.00 (Ar^i), 130.6 (Ar^p), 130.4 (Ar^p), 125.7 ($Ar^{m1'}$), 125.3 (C^{lm1}), 125.1 ($C^{lm1'}$), 124.9 (Ar^{m1}), 123.0 ($Ar^{m2'}$), 122.8 (Ar^{m2}), 98.7 ($Si^2-CH=CH_2$), 80.4 ($Si^2-CH=CH_2$), 56.2 (s ancho, $Si^1-CH=CH_2$), 54.0 (s ancho, $Si^1-CH=CH_2$), 29.3 (HC^b), 29.0 (HC^b), 28.9 (HC^a), 28.5 (HC^a), 27.3 (Me^b), 27.0 (Me^a), 26.9 (Me^b), 26.6 (Me^a), 23.4 (Me^a), 23.3 (Me^a), 21.9 (Me^b), 21.5 (Me^b), 2.2 y 1.2 (Me_2Si^2), 1.3 y 0.8 (Me_2Si^1).

HR-MS: m/z calculado para $C_{70}H_{109}Cl_2N_4O_2Rh_2Si_4$ $[M+H]^+$ 1427.5110; encontrado: 1427.5164 (error (mD) = 5.4).

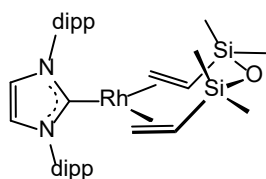
Anal. calculado (%) para $C_{70}H_{108}N_4Cl_2O_2Rh_2Si_4$ (1426.68): C 58.90, H 7.63, N 3.93; encontrado: C 57.54, H 7.22, N 3.69.



Señales seleccionadas del espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-dvtms})\}_2]$ (**46**) en $[\text{D}_8]$ -tolueno a -70°C .

[Rh(IPr)(dvtms)] (47). Sobre una disolución del complejo $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-dvtms})\}_2]$ (**46**, 300 mg, 0.21 mmol) en thf (7 mL) se añadió KC_8 (57 mg, 0.42 mmol). La suspensión marrón resultante se agitó durante 14 horas, se evaporó a vacío, el residuo se extrajo con hexano (10 mL) y se filtró sobre kieselguhr. El extracto se evaporó a vacío obteniendo el producto como un sólido marrón brillante. Rendimiento: 214 mg (75%). Monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos-X se obtuvieron de una disolución concentrada de **47** en hexano a -35°C .

Reacción de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\text{dvtms})\}_2]$ (46) con $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (K[47]). A un tubo de RMN se le introdujo $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\text{dvtms})\}_2]$ (**46**, 14.0 mg, 0.0098 mmol) y $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (K[**47**], 14.1 mg, 0.019 mmol) y luego se añadió $[\text{D}_8]$ -thf (0.5 mL). La disolución se observó por ^1H RMN mostrando la completa conversión a $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**47**) después de 7 min.



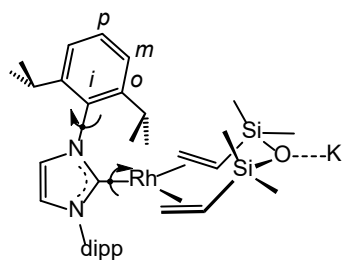
$$\mu_{\text{eff}} = 1.7 \text{ B.M.}$$

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{ORhSi}_2$ $[M]^+$ 677.2829; encontrado: 677.2837 (error (mD) = -0.8).

Anal. calculado. (%) para $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{ORhSi}_2$ (677.89): C 62.01, H 8.03, N 4.13; encontrado: C 61.53, H 8.10, N 4.27.

K[Rh(IPr)(dvtms)] (K[47]). A una disolución de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-dvtms})\}_2]$ (**46**, 217.2 mg, 0.15 mmol) en thf (10 mL) se añadió KCl sólido (82.3 mg, 0.61 mmol). La mezcla de reacción se agitó durante 14 h, se filtró sobre kieselguhr y el residuo se lavó con thf (4 x 1 mL). El filtrado se concentró ca. 7 mL y se añadió tolueno (8 mL). Las pequeñas cantidades de KCl que precipitaron se eliminaron de nuevo por filtración sobre kieselguhr y el residuo se lavó con tolueno (5 x 1 mL). El filtrado se concentró hasta 2 mL y la adición de hexano (10 mL) produjo la precipitación de **K[47]** como un sólido naranja. La suspensión se decantó y el sólido se lavó con hexano (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 152 mg (70%). Monocristales de **K[47]** se obtuvieron mediante la lenta difusión de hexano (3 mL) sobre una disolución de **K[47]** en thf (0.5 mL).

^1H RMN (300.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 7.24 (dd, $^3J(\text{H,H})$ = 8.5, 6.7 Hz, 2H, Ar^p), 7.19



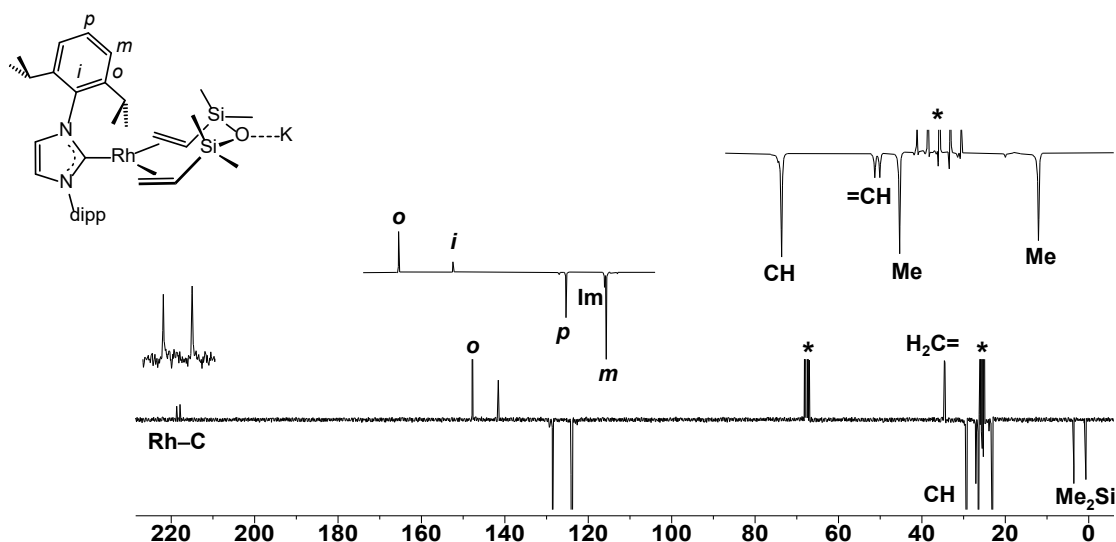
(s, 2H, H^{im}), 7.13 (m, 4H, Ar^m), 3.54 (hept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 4H, HC), 1.56 (dt, $^3J(\text{H,H})$ = 10.9, $^2J(\text{H,H})$ = $^2J(\text{H,Rh})$ 1.3 Hz, 2H) y 1.33 (ddd, $^3J(\text{H,H})$ = 10.9 Hz, $^3J(\text{H,Rh})$ = 2.1 Hz, $^2J(\text{H,H})$ = 1.3 Hz, 2H; Si-CH=CH_2), 1.29 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 12H) y 1.11 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 12H, Me), 0.31 (td, $^3J(\text{H,H})$ = 10.9,

$^3J(\text{H,Rh})$ = 1.8 Hz, 2H, Si-CH=CH_2), -0.12 (s, 6H) y -0.87 (s, 6H; Me_2Si).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt (75.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -thf, 25 °C): δ = 218.2 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 60 Hz, Rh-C^{im}), 147.4 (Ar^o), 141.4 (Ar^i), 128.4 (Ar^p), 124.0 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 2 Hz, C^{im}), 123.8 (Ar^m), 34.4 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 10 Hz, Si-CH=CH_2), 29.2 (CH), 26.87 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 9 Hz, Si-CH=CH_2), 26.3 y 23.0 (Me), 3.4 y 0.5 (Me_2Si).

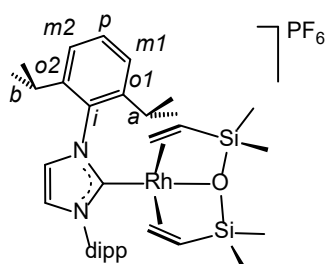
HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{OSi}_2\text{Rh}$ [M] $^-$ 677.2824; encontrado: 677.2807 (error (mD) = 1.7).

Anal. calculado (%) para $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{OSi}_2\text{RhK}$ (716.99): C 58.63, H 7.59, N 3.91; encontrado: C 58.58, H 6.73, N 4.12.

Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ ($\text{K}[\mathbf{47}]$) en $[\text{D}_8]$ -thf.

$[\text{Rh}(\text{IPr})(\kappa^3\text{-dvtms})]\text{PF}_6$ ($[\mathbf{47}]\text{PF}_6$). A una mezcla de $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ ($\text{K}[\mathbf{47}]$, 84.8 mg, 0.118 mmol) y $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{PF}_6]$ (78.6 mg, 0.237 mmol) sólidos se añadió thf (5 mL). Después de 15 minutos de agitación se eliminaron los componentes volátiles y el residuo naranja claro se extrajo con CH_2Cl_2 y se filtró sobre kieselguhr. El filtrado se concentró a vacío (ca 0.5 mL) y al añadir 8 mL de hexano precipitó un sólido naranja que se lavó con hexano (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 69 mg (71%).

^1H RMN (300.13 MHz, CDCl_3 , -30°C): $\delta = 7.55$ (t, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, 2H, Ar^p), 7.37 (dd,

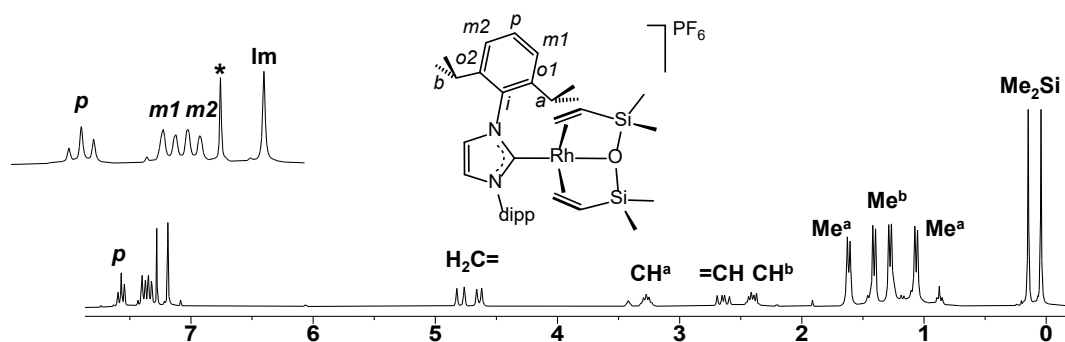
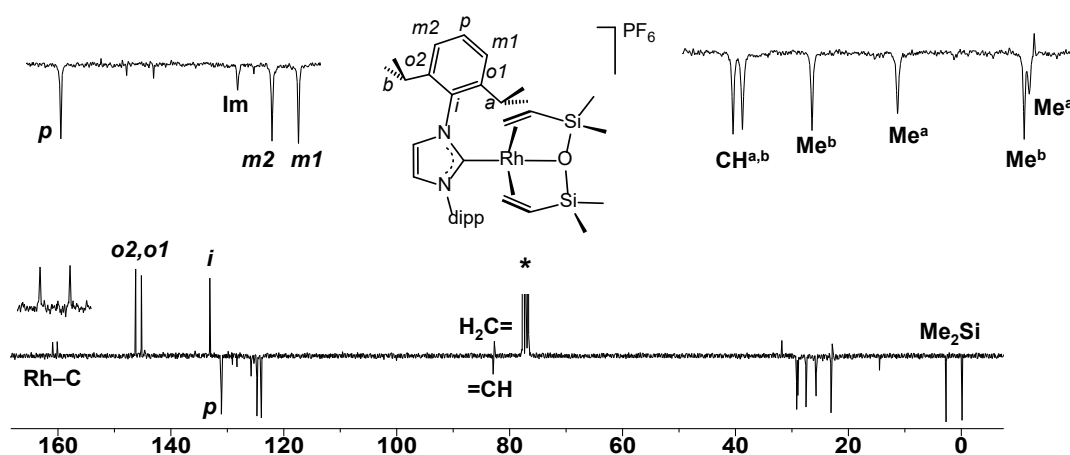


$^3J(\text{H,H}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, 2H, Ar^{m1}), 7.32 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.5$ Hz, 2H, Ar^{m2}), 7.17 (s, 2H, H^{Im}), 4.77 (d, $^3J(\text{H,H}) = 18.3$ Hz, 2H, Si-CH=CH_2), 4.62 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.0$ Hz, 2H, Si-CH=CH_2), 3.25 (hept, $J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 2H, CH^a), 2.62 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 18.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 12.0$ Hz, 2H, Si-CH=CH_2), 2.38 (hept, $J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 2H, CH^b), 1.60 (d,

$^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 6H, Me^b), 1.39 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 6H, Me^a), 1.26 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.6$ Hz, 6H, Me^a), 1.04 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 6H, Me^b), 0.13 (s, 6H, Me_2Si), 0.02 (s, 6H, Me_2Si).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , -30°C): $\delta = 160.5$ (d, $J(\text{C,Rh}) = 61.4$ Hz, Rh-C^{Im}), 146.2 (Ar^{o2}), 145.2 (Ar^{o1}), 133.1 (Ar^i), 131.1 (Ar^p), 125.8 (C^{Im}), 124.8 (Ar^{m2}), 124.0 (Ar^{m1}), 82.8 (d, $J(\text{C,Rh}) = 8$ Hz, Si-CH=CH_2), 82.7 (d, $J(\text{C-Rh}) = 9$ Hz, Si-CH=CH_2), 29.1 (CH^a), 29.0 (CH^b), 27.5 (Me^b), 25.8 (Me^a), 23.1 (Me^b), 23.0 (Me^a), 2.70 (Me_2Si), -0.13 (Me_2Si).

Anal. calculado (%) para $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{F}_6\text{OPSi}_2\text{Rh}$ (822.86): C 51.09, H 6.61, N 3.41; encontrado: C 51.83, H 6.37, N 3.31.

Espectro de ^1H RMN de $[\text{Rh}(\text{IPr})(\kappa^3\text{-dvtms})]\text{PF}_6$ ($[\mathbf{47}]\text{PF}_6$) en CDCl_3 , $-30\text{ }^\circ\text{C}$.Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[\text{Rh}(\text{IPr})(\kappa^3\text{-dvtms})]\text{PF}_6$ ($[\mathbf{47}]\text{PF}_6$) en CDCl_3 , $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

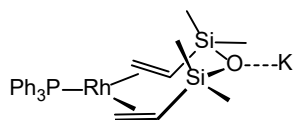
$[\text{Rh}(\text{IPr})(\kappa^3\text{-dvtms})]\text{BF}_4$ ($[\mathbf{47}]\text{BF}_4$). A una disolución incolora de AgBF_4 (42.5 mg, 0.218 mmol) en acetona (5 mL) se le añadió **2** (154.7 mg, 0.108 mmol). Después de 10 minutos de agitación la suspensión naranja se filtró sobre kieselguhr y residuo se extrajo con 2 mL adicionales de acetona. Posteriormente, se concentró a vacío hasta un volumen de 0.5 mL y la adición de 7 mL de hexano produjo la precipitación de un sólido naranja que se lavó con hexano (2x3mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 138 mg (83%). Cristales adecuados para su caracterización por rayos-X se obtuvieron mediante la lenta difusión de hexano sobre una disolución del complejo $[\mathbf{47}]\text{BF}_4$ en cloroformo a $-35\text{ }^\circ\text{C}$.

Los datos espectroscópicos de $[\mathbf{47}]\text{BF}_4$ fueron análogos a los recogidos en el complejo $[\mathbf{47}]\text{PF}_6$.

HR-MS: m/z calculado para $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{ORhSi}_2$ $[\text{M}]^+$ 677.2829; encontrado: 677.2826 (error (mD) = 0.3).

Anal. calculado (%) para $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{ORhSi}_2\text{BF}_4 \cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ($[\mathbf{2}]\text{BF}_4 \cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO}$, 822.79): C 55.47, H 7.35, N 3.40; encontrado: C 55.81, H 7.21, N 4.04.

K[Rh(PPh₃)(dvtms)] (K[49]). A una disolución naranja del compuesto K[Rh(IPr)(dvtms)] (K[47], 93.2 mg, 0.13 mmol) en thf (7 mL) se le adicionó PPh₃ (34.1 mg, 0.13 mmol). La disolución cambió a color amarillo tras dos horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la disolución se concentró hasta un volumen de 1 mL. La adición de una capa de hexano (10 mL) produjo la cristalización de compuesto K[49] como un sólido microcristalino amarillo tras un día a temperatura ambiente. El sólido se decantó y se lavó con hexano (3 x 1 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 38 mg (51%).



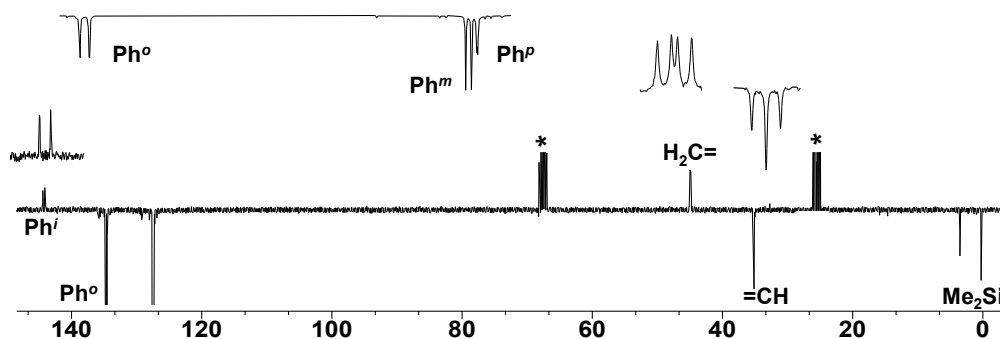
¹H RMN (300.13 MHz, [D₈]-thf, 25 °C): δ = 7.50 (td, ³J(H,H) = ³J(H,P) = 8.1 Hz, ⁴J(H,H) = 1.9 Hz, 6H, Ph^o), 7.12 (m, 9H, Ph^{m+p}), 1.94 (dd, ³J(H,H) = 11.1 Hz, ³J(H,P) = 6.3 Hz, 2H, Si-CH=CH₂), 1.66 (dd, ³J(H,H) = 12.3 Hz, ³J(H,P) = 6.9 Hz, 2H, Si-CH=CH₂), 1.46 (tdd, ³J(H,H) = 12.6 Hz, ³J(H,P) = 5.3 Hz, ³J(H,Rh) = 1.7 Hz, 2H, Si-CH=CH₂), 0.08 (s, 6H) y -0.40 (s, 6H, Me₂Si).

¹³C{¹H}-apt (75.5 MHz, [D₈]-thf, 25 °C): δ = 144.2 (dd, J(C,P) = 23 Hz, J(C,Rh) = 1 Hz, Phⁱ), 134.6 (d, ²J(C,P) = 13 Hz, Ph^o), 127.5 (d, ³J(C,P) = 8 Hz, Ph^m), 127.3 (d, ⁴J(C,P) = 1 Hz, Ph^p), 45.0 (dd, J(C,Rh) = 10 Hz, ²J(C,P) = 7 Hz, Si-CH=CH₂), 35.2 (t, J(C,Rh) = ²J(C,P) = 9 Hz, Si-CH=CH₂), 3.5 y 0.27 (Me₂Si).

³¹P{¹H} (121.5 MHz, [D₈]-thf, 25 °C): δ = 53.7 (d, J(P,Rh) = 196 Hz, PPh₃).

HR-MS: *m/z* calculado para C₃₀H₃₉N₂O₁P₁Rh₁Si₂ [M+2NCMe] 633.1394; encontrado: 633.1374 (error (mD) = -2.0).

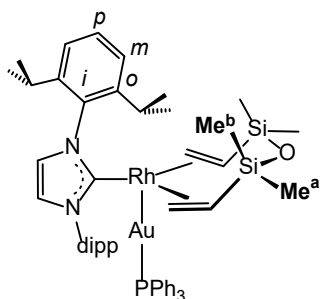
Anal. calculado (%) para C₂₆H₃₃KOPRhSi₂ (590.69): C 52.87, H 5.63; encontrado: C 52.59, H 5.72.



Espectro de ¹³C{¹H}-apt RMN de K[Rh(PPh₃)(dvtms)] (K[49]) en [D₈]-thf.

[(IPr)(dvtms)RhAu(PPh₃)] (50). [Au(Cl)(PPh₃)] (46.7 mg, 0.094 mmol) sólido se añadió a una suspensión de K[Rh(IPr)(dvtms)] (K[49], 67.7 mg, 0.094 mmol) en tolueno (8 mL). La mezcla se mantuvo en agitación durante 20 minutos. La suspensión roja resultante se filtró sobre kieselguhr y el filtrado se concentró hasta un volumen de 0.5 mL. La adición de hexano produjo la precipitación de un sólido naranja cristalino, que se lavó con hexano (2 x 1 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 76 mg (69%). Cristales adecuados para su caracterización por rayos-X se obtuvieron mediante la lenta difusión de hexano sobre una disolución saturada del complejo **50** en una mezcla tolueno:hexano 1:1 a -35 °C.

50a: ¹H RMN (500.13 MHz, [D₈]-tolueno, -30 °C): δ = 7.26 (ddt, ³J(H,H) = 8.2 Hz, ³J(H,P)

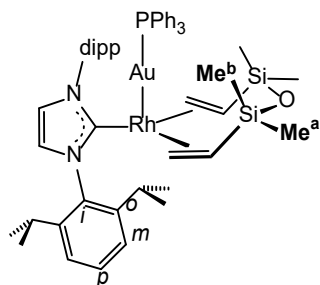


= 6.4 Hz, ⁴J(H,H) = 3.1 Hz, 6H, Ph^o), 6.98 (m, 9H, Ph^{m+p}), 6.87 (m, 6H, Ar^{m+p}), 6.78 (s, 2H, H^{Im}), 3.50 (hept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 4H, HC), 3.43 (superpuesta, 2H) y 2.28 (d, ³J(H,H) = 11.4 Hz, 2H, Si-CH=CH₂), 3.43 (superpuesta, 2H, Si-CH=CH₂), 1.38 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 12H) y 1.12 (d, ³J(H,H) = 6.3 Hz, 12H, Me), 0.67 (s, 6H, SiMe^a), -0.27 (s, 6H, SiMe^b).

¹³C{¹H} RMN (125.8 MHz, [D₈]-tolueno, -30 °C): δ = 208.4 (*J*(C,Rh) = 58 Hz, Rh-C), 145.8 (Ar^o), 138.9 (Arⁱ), 134.2 (d, ²*J*(C,P) = 14 Hz, Ph^o), 131.8 (d, *J*(C,P) = 47 Hz, Phⁱ), 130.4 (d, ⁴*J* = 2 Hz, Ph^p), 129.2 (Ar^p), 128.4 (d, ³*J*(C,P) = 11 Hz, Ph^m), 124.8 (C^{Im}), 124.0 (Ar^m), 40.1 (*J*(C,Rh) = 8 Hz, Si-CH=CH₂), 33.1 (*J*(C,Rh) = 8 Hz, Si-CH=CH₂), 28.7 (CH), 26.45 y 22.9 (Me), 3.4 (SiMe^a), 1.2 (SiMe^b).

³¹P{¹H} RMN (202.5 MHz, [D₈]-tolueno, -30 °C): δ = -21.8 (d, *J*(P,Rh) = 40 Hz).

50b: ¹H RMN (500.13 MHz, [D₈]-tolueno, -30 °C): δ = 7.29 (superpuesta, 6H, Ph^o), 6.98



(m, 9H, Ph^{m+p}), 6.83 (t, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, 2H, Ar^p), 6.77 (d, ³*J*(H,H) = 7.8 Hz, 4H, Ar^m), 6.67 (s, 2H, H^{Im}), 3.19 (ancha, 4H, HC), 2.98 (d, ³*J*(H,H) = 14.4 Hz, 2H) y 2.82 (d, ³*J*(H,H) = 11.8 Hz, 2H; Si-CH=CH₂), 1.52 (dd, ³*J*(H,H) = 14.4, 11.8 Hz, 2H, Si-CH=CH₂), 1.42 (d, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 12H) y 1.06 (d, ³*J*(H,H) = 6.8 Hz, 12H, Me), 0.67 (s, 6H, SiMe^a), 0.18 (s, 6H, SiMe^b).

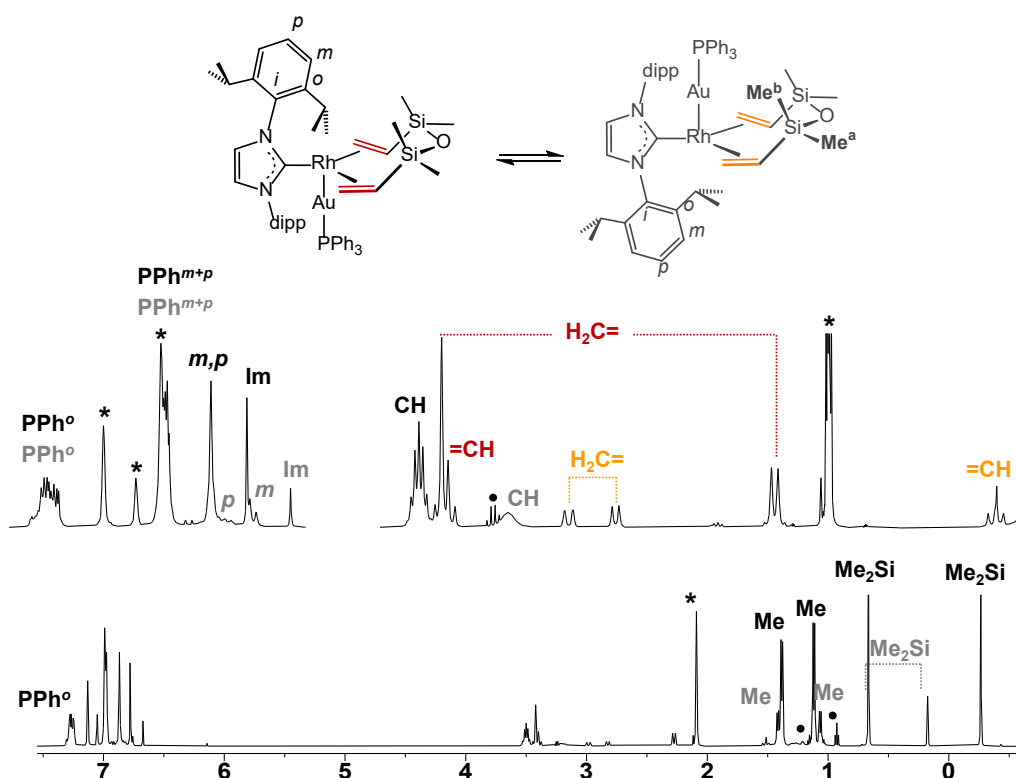
¹³C{¹H} RMN (125.8 MHz, [D₈]-tolueno, -30 °C): δ = 202.0 (*J*(C,Rh) = 58 Hz, Rh-C), 145.7 (Ar^o), 138.9 (Arⁱ), 134.81 (d, ²*J*(C,P) = 13 Hz, Ph^o), 131.4 (d, *J*(C,P) = 47 Hz, Phⁱ), 130.2 (d, ⁴*J*(C,P) = 2 Hz, Ph^p), 129.4 (Ar^p), 128.4 (d, ³*J*(C,P) = 11 Hz, Ph^m), 124.0 (C^{Im}), 123.8 (Ar^m),

43.5 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 7$ Hz, Si-CH=CH₂), 38.3 (m, Si-CH=CH₂), 28.8 (CH), 26.38 y 22.4 (Me), 3.7 (SiMe^a), -0.7 (SiMe^b).

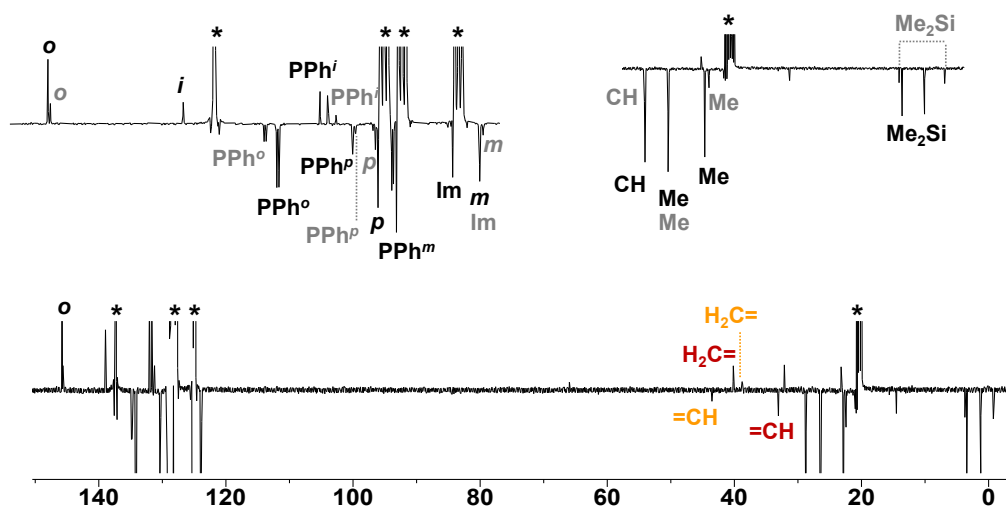
³¹P{¹H} RMN (202.5 MHz, [D₈]-tolueno, -30 °C): $\delta = -21.5$ (d, $J(\text{P},\text{Rh}) = 37$ Hz).

HR-MS: m/z calculado para C₅₅H₇₄AuN₃OPRhSi₂ [$M+\text{CH}_3\text{CN}+2\text{H}$]⁺ 1179.3840; encontrado: 1179.3823 (error (mD) = 1.7).

Anal. calculado (%) para C₅₃H₆₉N₂AuOPRhSi₂ (1137.14): C 55.98, H 6.12, N 2.46; encontrado: C 55.74, H 6.10, N 2.68.



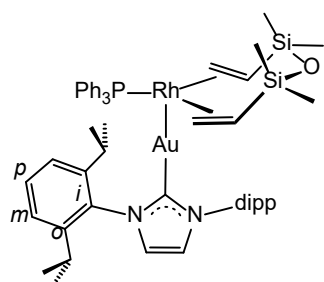
Espectro ¹H RMN de [(IPr)(dvtms)RhAu(PPh₃)] (**50a/b**) en [D₈]-tolueno a -30 °C. Las señales del isómero minoritario se muestran en gris y en naranja. Los puntos negros denotan hexano y dietiléter.



Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[(\text{IPr})(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{PPh}_3)]$ (**50a/b**) en $[\text{D}_8]$ -tolueno $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Las señales del isómero minoritario se muestran en gris y en naranja.

$[(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{IPr})]$ (51**)**. En un tubo de RMN se introdujeron $[(\text{IPr})(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{PPh}_3)]$ (**50**, 10.3 mg, 0.009 mmol) y $[\text{D}_8]$ -tolueno (0.5 mL). La transformación se siguió mediante ^1H y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN. Tras 18 horas a $25\text{ }^\circ\text{C}$ se observó un 56% de conversión al compuesto **51**. Posteriormente, el tubo de RMN se enfrió a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y **51** se caracterizó *in situ* a la temperatura indicada.

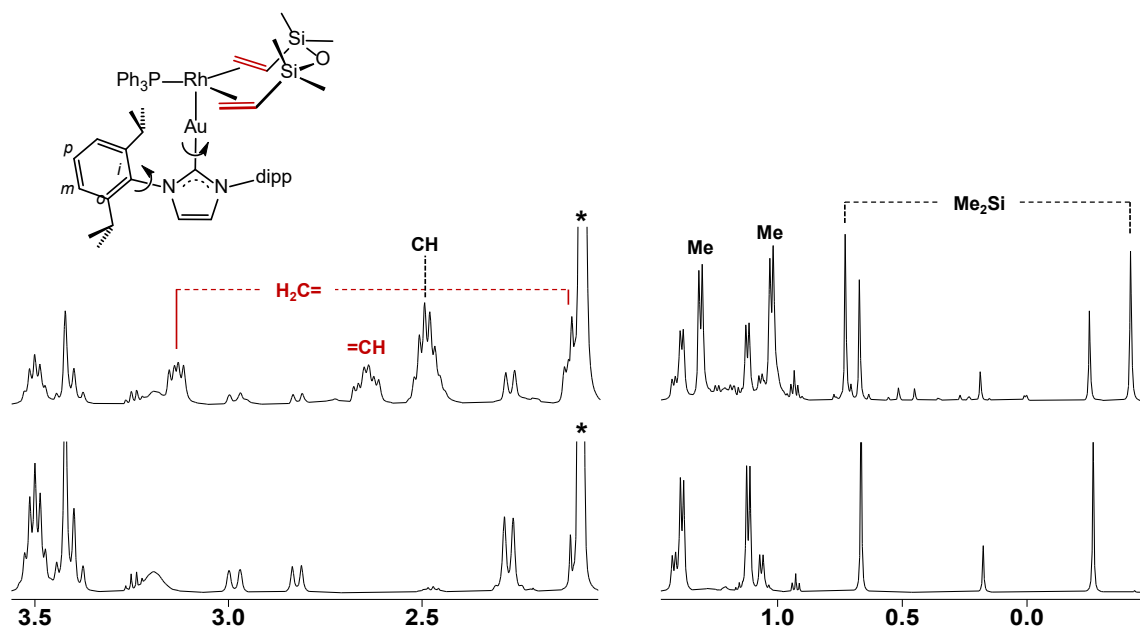
^1H RMN (300.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, $-30\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 6.04$ (s, 2H, H^{Im}), 3.14 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) =$



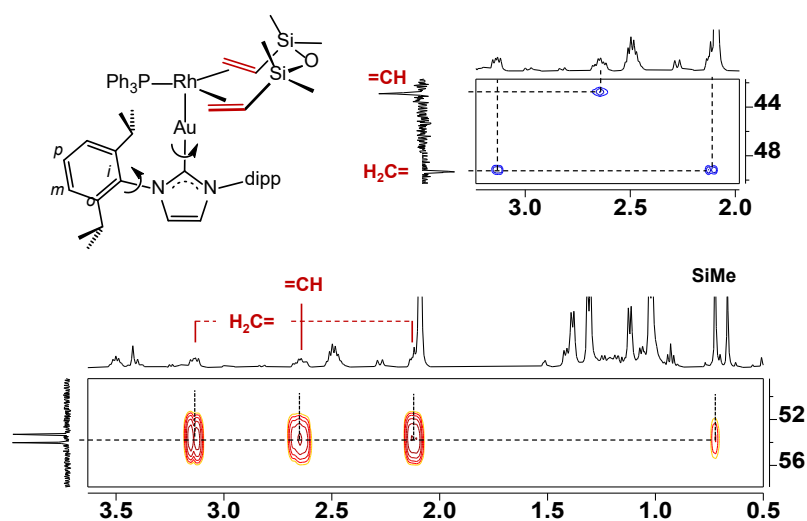
12.0, $^3J(\text{H},\text{P}) = 6.8\text{ Hz}$, 2H) y 2.12 (solapadas, 2H; $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.65 (td, $^3J(\text{H},\text{H}) = 13.0\text{ Hz}$, $^3J(\text{H},\text{P}) = 6.0\text{ Hz}$, 2H, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.49 (hept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 4H, HC), 1.31 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8\text{ Hz}$, 12H) y 1.02 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 12H; Me), 0.72 (s, 6H) y -0.43 (s, 6H, SiMe_2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125.8 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, $-30\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 166.6$ ($^2J(\text{C},\text{Rh}) = 7\text{ Hz}$, $\text{Rh}-\text{Au}-\text{C}$), 145.4 (Ar^{o}), 138.9 (Ar^{i}), 129.2 (Ar^{p}), 123.1 (Ar^{m}), 120.9 (C^{Im}), 49.3 (d, $J(\text{C},\text{Rh}) = 7\text{ Hz}$, $^2J(\text{C},\text{P}) = 5\text{ Hz}$, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 42.9 (t, $J(\text{C},\text{Rh}) = ^2J(\text{C},\text{P}) = 8\text{ Hz}$ $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 28.8 (CH), 23.9 y 23.6 (Me), 2.9 y -0.4 (SiMe_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, $25\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 53.5$ (d, $J(\text{P},\text{Rh}) = 147\text{ Hz}$, PPh_3).



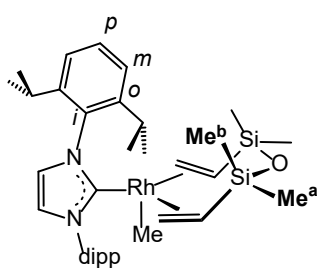
Selección de regiones del espectro de ¹H RMN de [(IPr)(dvtms)RhAu(PPh₃)] de los complejos **50a/b** (abajo) y de la mezcla de reacción tras 18 horas a 25 °C mostrando las nuevas señales de [(PPh₃)(dvtms)RhAu(IPr)] (**51**) (arriba) en [D₈]-tolueno a -30 °C.



Selección de regiones de los espectros de ¹H, ³¹P-hmnc (abajo) y ¹H, ¹³C-hsqc (arriba) RMN mostrando una selección de señales del complejo [(PPh₃)(dvtms)RhAu(IPr)] (**51**) en [D₈]-tolueno a -30 °C.

[Rh(IPr)(dvtms)(Me)] (52). MeI (6.3 μ L, 0.101 mmol) se adicionó sobre una suspensión de K[Rh(IPr)(dvtms)] [K[49], 72.2 mg, 0.101 mmol) en tolueno (5 mL). La mezcla se mantuvo en agitación durante 15 minutos. A continuación, la disolución roja se filtró por kieselguhr y el extracto se concentró *ca.* 0.5 mL. La adición de hexano (1 mL) produjo la precipitación de un sólido naranja cristalino, que se lavó con hexano (2 x 0.5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 41 mg (59%). Cristales adecuados para su caracterización por rayos-X se obtuvieron de una disolución concentrada del complejo **52** en hexano a -35 °C.

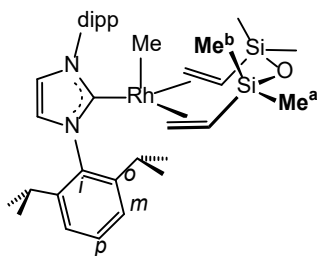
52a: ^1H RMN (300.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, -10 °C): δ = 7.09 (t, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 2H, Ar^p),



6.96 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 7.8 Hz, 4H, Ar^m), 6.66 (s, 2H, H^{Im}), 3.24 (hept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 4H, CH), 2.77 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 13.5 Hz, 2H, Si-CH=CH₂), 2.61 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 11.9 Hz, 2H, Si-CH=CH₂), 1.56 (m, 2H, Si-CH=CH₂), 1.28 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 12H, Me), 1.04 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 12H, Me), 0.54 (s, 6H, Me₂Si^a), -0.53 (s, 6H, Me₂Si^b), -0.77 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 2.0 Hz, 3H, Rh-Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125.8 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, -10 °C): δ = 201.5 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 53 Hz, Rh-C), 145.8 (Ar^o), 137.5 (Ar^i), 130.0 (Ar^p), 125.3 (C^{Im}), 123.8 (Ar^m), 50.0 (m, Si-CH=CH₂), 28.8 (CH), 26.4 y 22.6 (Me), 2.7 (Me₂Si^a), 0.6 (Me₂Si^b), -1.6 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 53 Hz, Rh-Me).

52b: ^1H RMN (300.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, -10 °C): δ = 7.05 (m, 2H, Ar^p), 6.60 (d, $^3J(\text{H,H})$ =

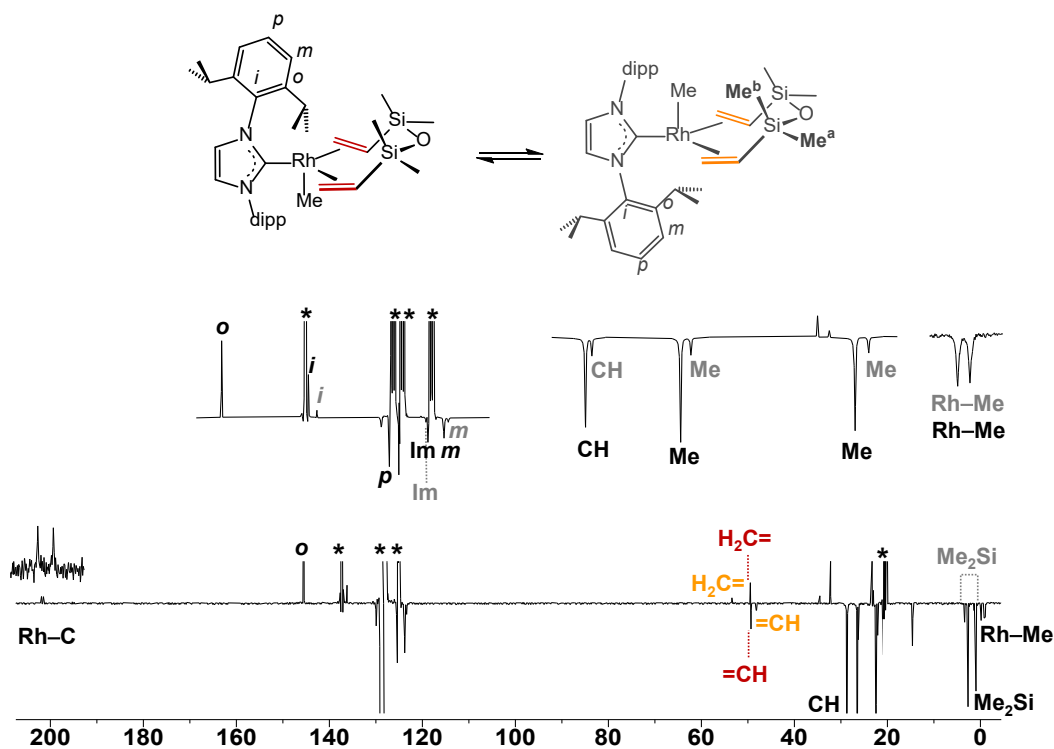


7.7 Hz, 4H, Ar^m), 6.60 (s, 2H, H^{Im}), 3.37 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 12.1 Hz, 2H, Si-CH=CH₂), 2.96 (hept, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 4H, CH), 2.28 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 14.8 Hz, 2H, Si-CH=CH₂), 1.56 (m, 2H, Si-CH=CH₂), 1.28 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 12H, Me), 1.01 (d, $^3J(\text{H,H})$ = 6.8 Hz, 12H, Me), 0.52 (s, 6H, Me₂Si^a), 0.02 (s, 6H, Me₂Si^b), -0.32 (d,

$^3J(\text{H,H})$ = 2.1 Hz, 3H, Rh-Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (125.8 MHz, $[\text{D}_8]$ -tolueno, -10 °C): δ = 195.1 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 54 Hz, Rh-C), 145.8 (Ar^o), 136.5 (Ar^i), 129.9 (Ar^p), 124.6 (C^{Im}), 123.4 (Ar^m), 53.4 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 9 Hz, Si-CH=CH₂), 48.2 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 8 Hz, Si-CH=CH₂), 28.6 (CH), 26.2 y 22.2 (Me), 3.4 (Me₂Si^a), -0.2 (Me₂Si^b), -1.0 (d, $J(\text{C,Rh})$ = 32 Hz, Rh-Me).

Anal. calculado (%) para C₃₆H₅₇N₂OSi₂Rh (692.94): C 62.40, H 8.29, N 4.04; encontrado: C 60.92, H 7.99, N 3.97.

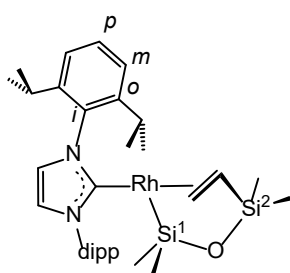


Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})(\text{Me})]$ (**52a/b**) en $[\text{D}_8]$ -tolueno.

$[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (53**).** Se adicionó agua (1.4 μL , 0.080 mmol) a una suspensión naranja de $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**K[47]**, 57.0 mg, 0.080 mmol) en tolueno (7 mL). Tras 30 minutos de reacción la suspensión granate se filtró sobre kieselguhr (para eliminar el KOH) obteniendo una disolución roja oscura. Se eliminaron los componentes volátiles a presión reducida hasta adquirir un sólido rojo aceitoso. Rendimiento: 35.7 mgs (69%). El compuesto **53** puede obtenerse siguiendo un procedimiento similar empleando 2,4,6-trimetilfenol (16 mg, 0.0744 mmol) y $\text{K}[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})]$ (**K[47]**, 53.4 mg, 0.0744 mmol). No obstante, el tiempo de reacción se alarga a 2 horas. Rendimiento: 28 mg (57%). Cristales adecuados para su caracterización por rayos-X se obtuvieron de una disolución concentrada del complejo **53** en tolueno a -35°C .

^1H RMN (300.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -benceno, 25°C): δ = 7.23 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.7$ Hz, 2H, Ar^p), 7.11

(dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.5$ Hz, 4H, Ar^{m1+m2}), 6.51 (s, 2H, H^{lm}), 3.45 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 15.4$, $^3J(\text{H},\text{Rh}) = 1.8$ Hz, 1H, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.17 (hept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$ Hz, 2H, CH^a), 2.85 (hept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 2H, CH^b), 2.74 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 12.0$, $^2J(\text{H},\text{Rh}) = 2.9$ Hz, 1H, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.19 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 15.4$, $^3J(\text{H},\text{H}) = 12.0$, $^2J(\text{H},\text{Rh}) = 1.2$ Hz, 1H, $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.41 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ Hz, 6H, Me^a), 1.37 (d,

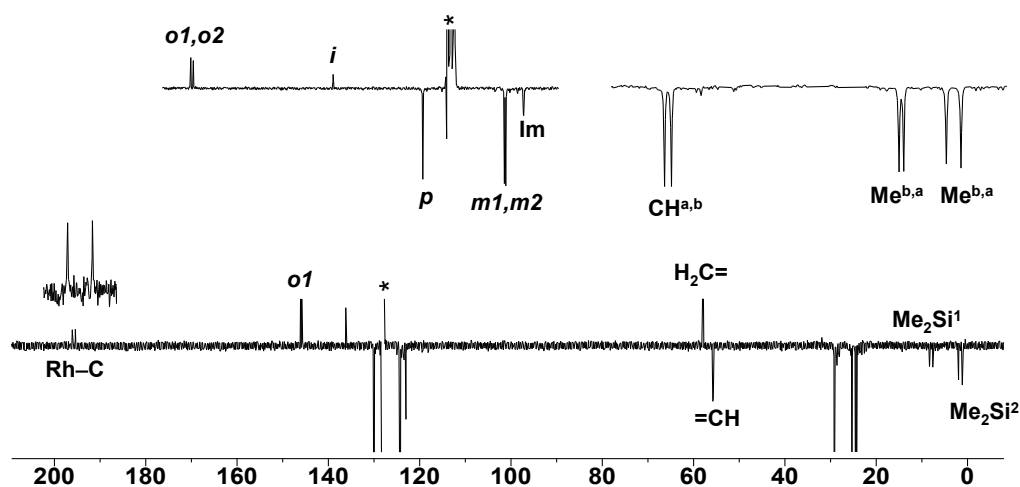
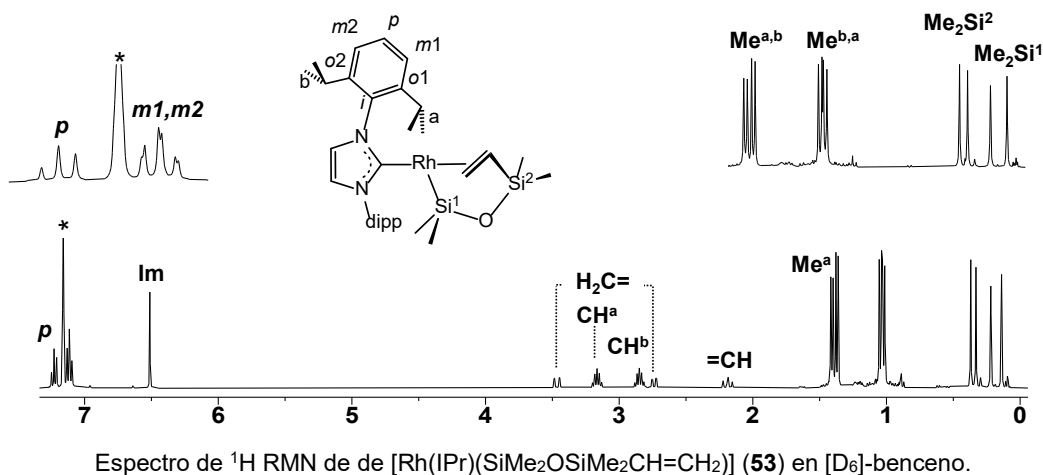


$^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 6H, Me^b), 1.05 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, Me^b), 1.02 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, Me^a), 0.37 (s, 3H, Me₂Si²), 0.33 (s, 3H, Me₂Si²), 0.22 (s, 3H, Me₂Si¹), 0.14 (s, 3H, Me₂Si¹).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (75.5 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): $\delta = 195.8$ (d, $J(\text{C,Rh}) = 68 \text{ Hz}$, Rh-C), 146.0 (Ar^{o1}), 145.9 (Ar^{o2}), 136.2 (Ar^r), 130.0 (Ar^p), 124.3 (Ar^{m1,m2}), 123.1 (C^{lm1}), 123.0 (C^{lm2}), 58.0 (d, $J(\text{C,Rh}) = 17 \text{ Hz}$, Si-CH=CH₂), 55.8 (d, $J(\text{C,Rh}) = 10 \text{ Hz}$, Si-CH=CH₂), 29.3 (CH^a), 29.1 (CH^b), 25.4 (Me^b), 25.3 (Me^b), 24.6 (Me^a), 24.4 (Me^a), 8.4 (d, $J(\text{C-Rh}) = 4$, Me₂Si¹), 7.7 (d, $J(\text{C-Rh}) = 6$, Me₂Si¹), 2.0 (Me₂Si²), 1.2 (Me₂Si²).

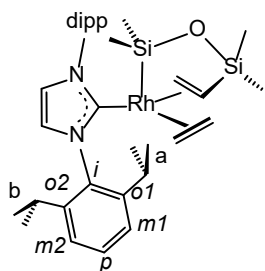
^{29}Si RMN (99.4 MHz, [D₆]-benceno, 25 °C): $\delta = 49.1$ (d, $J(\text{Si,Rh}) = 66.3 \text{ Hz}$, Me₂Si¹), -1.9 (Me₂Si²).

Anal. calculado (%) para C₃₃H₅₁N₂OSi₂Rh (650.26): C 60.90, H 7.90, N 4.30; encontrado: C 60.86, H 7.91, N 4.31.



[Rh(IPr)(SiMe₂OSiMe₂CH=CH₂)(C₂H₄)] (intermedio B en esquema 4.16). La adición de agua (0.4 μL, 0.023 mmol) a una suspensión naranja de K[Rh(IPr)(dvtms)] (K[47], 16.5 mg, 0.023 mmol) en un tubo de RMN en [D₈]-tolueno (0.5 mL) produjo la formación inmediata del intermedio **B**. Dada su fluxionalidad, se midió a diferentes temperaturas y cada grupo se señale se estudió a la temperatura más adecuada.

Resonancias de los ligandos olefínicos: ¹H RMN (500.13 MHz, [D₈]-tolueno, -60 °C): δ =

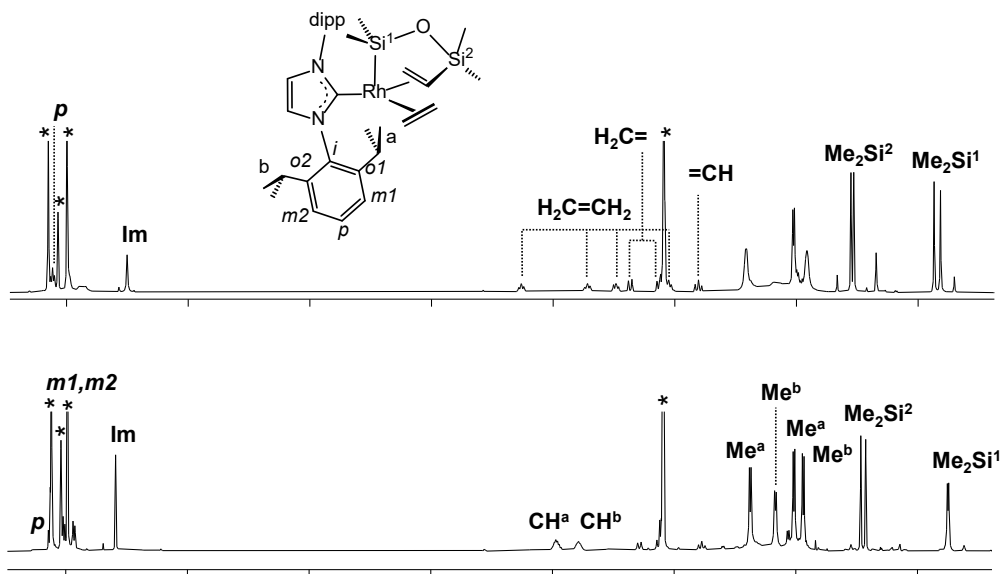


3.26 (t, ³J(H,H) = 10.4 Hz, 1H, CH₂=CH₂), 2.72 (t, ³J(H,H) = 10.8 Hz, 1H, CH₂=CH₂), 2.48 (t, ³J(H,H) = 9.8 Hz, 1H, CH₂=CH₂), 2.37 (d, ³J(H,H) = 14.5 Hz, 1H, Si-CH=CH₂), 2.13 (d, ³J(H,H) = 12.7 Hz, 1H, Si-CH=CH₂), 2.05 (t, ³J(H,H) = 10.6 Hz, 1H, CH₂=CH₂), 1.81 (dd, ³J(H,H) = 14.5 Hz, ³J(H,H) = 12.7 Hz, 1H, Si-CH=CH₂), 0.55 y 0.53 (Me₂Si²), -0.13 y -0.18 (Me₂Si¹-Rh).

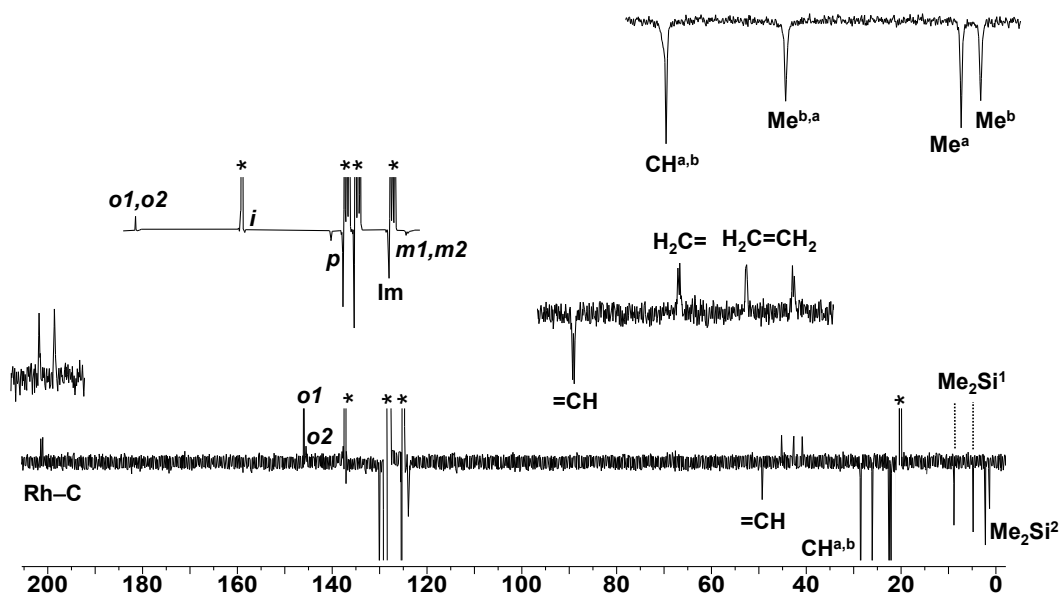
Resonancias del IPr: ¹H RMN (500.13 MHz, [D₈]-tolueno, -10 °C): δ = 7.19-7.16 (m, 2H, Ar^p), 7.07-7.04 (m, 4H, Ar^m), 7.00-6.95 (m, 4H, Ar^m), 6.59 (s, 2H, H^{im}), 3.00 (hept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2H, CH^a), 2.79 (hept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2H, CH^b), 1.37 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, Me^a), 1.17 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, Me^b), 1.02 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, Me^a), 0.94 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6H, Me^b).

¹³C{¹H} RMN (125.8 MHz, [D₈]-tolueno, -60 °C): δ = 201.3 (d, J(C,Rh) = 52 Hz, Rh-C), 146.0 (Ar^o), 145.5 (Ar^o), 137.4 (Ar^r), 129.2 (Ar^p), 124.8 (C^{im}), 123.9 (Ar^m), 123.7 (Ar^m), 49.3 (d, J(C,Rh) = 8 Hz, Si-CH=CH₂), 45.2 (d, J(C,Rh) = 9 Hz, Si-CH=CH₂), 42.6 (d, J(C,Rh) = 6 Hz, CH₂=CH₂), 40.8 (d, J(C,Rh) = 10 Hz, CH₂=CH₂), 28.5 (CH^{a,b}), 26.1 (Me^{a,b}), 22.5 (Me^a), 22.1 (Me^b), 8.9 y 4.8 (Me₂Si¹-Rh), 2.2 y 2.1 (Me₂Si).

²⁹Si RMN (99.4 MHz, [D₈]-tolueno, -60 °C): δ = 48.7 (d, J(Si,Rh) = 45 Hz, Me₂Si¹-Rh), 2.1 (Me₂Si²).



Espectro de ^1H RMN de de $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**B**) en $[\text{D}_8]$ -tolueno a -60°C (arriba) y a -10°C (abajo).



Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -apt RMN de $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (**B**) en $[\text{D}_8]$ -tolueno a -60°C .

Conclusions

The following conclusions have been attained from this work:

- The complex $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_2)]$ (**2**), which contains a labile ethylene ligand, have provided an unique opportunity for the study of the oxidative-addition reactions of the P–H bond in PPh_2 in rhodium chemistry. Analysis of the products arising from the addition of different ligands to **2**, allowed us to conclude that the delicate equilibria between rhodium(I) species with the PPh_2 ligand and the corresponding hydrido phosphanido rhodium(III) counterparts ($\text{Rh–PH} \rightleftharpoons \text{H–Rh–PPh}_2$) is mainly determined by steric effects that influence on the entropy contribution of the reaction.
- In the particular case of the reaction of **2** with ethylene, the unique rhodaphosphacyclobutane complex $[\text{Rh}(\text{Tp})(\eta^1\text{-Et})(\kappa^{\text{C,P}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ (**13**) was obtained. DFT-calculations revealed that the reaction proceeds via a rate limiting oxidative-addition of the P–H bond, followed by a sequence of low barrier reaction steps involving ethylene insertion into the Rh–H bond firstly, and then into the Rh–P bond after coordination of a second molecule of ethylene. As a main conclusion we can state that rhodium complexes are suitable for P–C bond formation reactions with non-activated olefins such as ethylene.
- An increasing of the hydrogen acidity of the ligand added, as occurs with the tautomers $\text{OPPh}_2 \rightleftharpoons \text{P}(\text{OH})\text{Ph}_2$, systematically drives the reaction to rhodium(III) complexes, obtained either as hydrido phosphanido species when starting from **2**, or as mono- or dinuclear η^1 -ethyl complexes when using $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ (**1**) as starting compound.
- The nucleophilicity of the phosphanido ligand in $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**4**) is strong enough to form P–C bonds with electrophiles such as $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ and $\text{CO}_2\text{MeCH=CHCO}_2\text{Me}$. A conventional S_{N}^2 -type reaction is followed in the former case, but a novel outer-sphere single-concerted step takes place in the second one. Second-order kinetics and DFT-calculations support this novel approach to P–C bond formation with C=C bonds, in which the phosphanido and the hydrido ligands interact in a concerted way with the α - and β -carbons of the alkene, respectively, to form a five-membered metallacycle in the transition state.

- Two additional experiments provided further support for this novelty:
- A dramatic drop of the reaction rate results if the reaction is carried out with $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{Cl})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$ (**18**), which contains a chloride instead of a hydrido ligand, and
 - A large increasing in the reaction rate occurs if $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PPh}_2)(\text{PPh}_2)]$ (**6**) (which features a weaker nucleophilic phosphanido and a more electrophilic hydrido ligand) is used.

The key role of the hydrido ligand has important implications in hydrophosphanation reactions in scenarios that involve a P–H oxidative-addition. The knowledge that both the electron richness of the phosphanido ligand and the hydricity of the hydrido ligand play key roles in these reactions may help to develop new catalysts for hydrophosphanation and related reactions.

- Catalytic hydrophosphanation of a wide range of olefins, ranging from acrylonitrile to cyclohexanone with PPh_2 can be selective and quantitatively achieved using $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{L})(\text{PPh}_2)]$ ($\text{L} = \text{PMe}_3$, **4**; PPh_2 , **6**) as catalysts under smooth conditions. Catalyst **6** is faster than **4**, but **4** is more robust, which allows thus up to five reutilizations of catalyst **4** without appreciable loss of activity. The excellent behavior of **4** and **6** in these reactions is a direct consequence of a novel catalytic cycle involving: i) a concerted P–C and H–C bond formation, ii) a facile replacement reaction of the functionalized phosphane by PPh_2 and iii) an easy P–H bond activation reaction that regenerates the catalysts. To the best of our knowledge, catalyst **6** is the faster in the hydrophosphanation of acrylonitrile reported up to date.
- The neutral ‘ $\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})'$ ’ framework, having a cyclometallated IMes ligand, has been found to be suitable to interact with the ‘ ZnMe ’ moiety to form a new heterobimetallic complex, $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)(\text{CO})(\text{ZnMe})]$ (**33**), featuring a unsupported Ru–Zn bond. Complex **33** adds hydrogen across the Ru–Zn bond in solution and in the solid-state to afford $[\text{Ru}(\text{IMes})'\text{PPh}_3(\text{CO})(\mu\text{-H})_2(\text{ZnMe})]$ (**36**) with retention of the cyclometallation. This behavior contrasts with the reversal of the cyclometallation that is brought about upon exposure of the related $[\text{Ru}(\text{IMes})'(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}]$ to H_2 . This transition metal-Lewis acid complex **36** can

cleave the hydrogen molecule in a pathway in which Ru and Zn work in a cooperative way.

- Carbonyl rhodium(I) precursors with NHC- and cAAC-type ligands are suitable to undergo one-electron reduction reactions to rhodium(0) compounds. The results are found to be sensitive to the properties of the carbene as follows:
 - dimerization to dinuclear rhodium(0) complexes with a metal–metal bond in a ‘Rh(μ -CO)₂Rh’ core ([{Rh(L)(CO)(μ -CO)}₂] (L = IPr, **38**; cAAC^{Cy}, **41**)
 - C–H bond activation to the *ortho*-metallated rhodium(I) complex [Rh(cAAC^{PhMe})(CO)₂] (**42**).
 - The reductions do not proceed to lower oxidation products in our hands.
- The cyclooctadiene rhodium(I) precursor [RhCl(IPr)(cod)] allows the access to an elusive Rh(–I) intermediate, which undergoes an unusual oxidative-addition reaction of the C–N bond of IPr to form K[Rh(dipp)(η^1 -Im^{dipp})(cod)] (K[**44**]). DFT-calculations revealed a low activation barrier of 8.2 kcal mol^{–1} for this bond cleavage. This is an unusual reaction that indicates the NHC ligands can behave as actors and not only as spectator ligands.
- A combination of a bulky NHC ligand with a flexible and good acceptor- π diolefin such as divinyltetramethyldisiloxane (dvtms) is appropriate to stabilize tricoordinated rhodium complexes in low-oxidation states. Complexes [Rh(IPr)(dvtms)] (**47**) and K[Rh(IPr)(dvtms)] (K[**47**]) **2** represent the first and unique tri-coordinate Rh(0) and Rh(–I) compounds isolated so far, and they are also the first electronic and coordinative “unsaturated” 15 and 16 VE low-valent rhodium compounds or d⁹-ML₃ and d¹⁰-ML₃ metal centers, respectively. They are also the unprecedented low-valent rhodium complexes with NHC ligands.
- The paramagnetic compound **47** shows large deviations of the g-values from g_e and the relatively large Rh hyperfine couplings indicate the unpaired electron in complex **47** resides in a mainly metal-centered SOMO. In contrast to previously reported formal rhodium(0) complexes, complex **47** is a genuine metal centered radical.

- The novel diamagnetic Rh(-I) complex showed a very interesting reactivity. A two-electron oxidation reaction gives $[\text{Rh}(\text{IPr})(\kappa^3\text{-dvtms})]\text{PF}_6$ (**[47]** PF_6). The cation features a highly tensioned tridentate $\kappa^3\text{-dvtms}$ pincer ligand, with the oxygen atom displaying a highly distorted geometry close to a T-shaped arrangement.
- From preliminary reactivity studies on **K[47]**, we can conclude that it shows an ambiphilic character, behaving as a Lewis acid, a Lewis/Brønsted base, and a nucleophile. The former conclusion was deduced from the reaction with PPh_3 that gives the novel $\text{K}[\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})]$ (**K[49]**) complex, whereas the second arises from its reactions with proton sources that eventually rendered the tricoordinate complex $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}=\text{CH}_2)]$ (**53**) with a Rh-Si bond. As nucleophile, **K[47]** reacts with IMe to give $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{dvtms})(\text{Me})]$ (**52**), which shows a very unusual trigonal-pyramidal structure in rhodium(I) chemistry.
- As a nucleophile and Lewis base, **K[47]** reacts with $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ to give the heterobimetallic complex $[(\text{IPr})(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{PPh}_3)]$ (**50**), which displays a Rh-Au bond in a trigonal pyramidal geometry. This compound is a rare complex with two $d^{10}\text{-}d^{10}$ interacting metal centers and represents a model for the protonation step in the reaction of **K[47]** with protic acids and with MeI because of the isolobal relationship $[\text{Au}(\text{PPh}_3)]^+ \leftarrow \sigma \rightarrow \text{H}^+ \leftarrow \sigma \rightarrow \text{Me}^+$. The ancillary ligands interchange their positions at the metal centers in **50** to give the new heterobimetallic complex $[(\text{PPh}_3)(\text{dvtms})\text{RhAu}(\text{IPr})]$.

Apéndices

APÉNDICE I

Materiales, métodos y productos de partida

Todas las manipulaciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de argón utilizando técnicas de Schlenk, tanto a escala preparativa como para la preparación de las muestras de RMN. Los disolventes se secaron con agentes deshidratantes apropiados, y fueron destilados bajo atmósfera de argón como se indica en la siguiente Tabla:

Disolvente	Método de secado
Acetona	Destilación sobre drierita
Hexano	Destilación sobre aleación sodio/potasio (1/1)
Tetrahidrofurano	Destilación sobre sodio hilado/benzofenona

Cuando las circunstancias así lo permitieron se utilizaron directamente, secos y bajo atmósfera de argón, del sistema purificador de disolventes (SPS) modelo MB-SPS-800 de MBRAUN. El acetonitrilo se adquirió anhidro y libre de impurezas electroactivas de Sigma-Aldrich. Los disolventes deuterados (CD_3CN , $[\text{D}_6]$ -benceno, CD_2Cl_2 , CDCl_3 y $[\text{D}_8]$ -tolueno) se manipularon en la caja seca (MBraun, MB Labstar) o en una línea doble vacío/argón previamente secados con tamiz molecular activado (3 Å). El $[\text{D}_8]$ -thf se destiló sobre una aleación Na/K previo a su utilización.

Los complejos $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$,^[1] $[\text{Rh}(\text{Tp})(\text{H})(\text{PMe}_3)(\text{PPh}_2)]$,^[2] $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$,^[3] $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_2]$,^[4] $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{cod})]$,^[5] $[\text{RhCl}(\text{CAAC}^{\text{Cy}})(\text{cod})]$ ^[6] y $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)]$ ^[7] se prepararon siguiendo los métodos descritos en la bibliografía.

Los complejos $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{CO})_2]$ ^[8] y $[\text{RhCl}(\text{CAAC}^{\text{Cy}})(\text{CO})_2]$ ^[6] se prepararon por reacción de $[\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{cod})]$ o $[\text{RhCl}(\text{CAAC}^{\text{Cy}})(\text{cod})]$, respectivamente, con monóxido de

-
- [1] a) C. Slugovc, I. Padilla-Martínez, S. Sirol, E. Carmona, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 213, 129–157; b) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 588–595.
- [2] A. M. Geer, A. L. Serrano, B. de Bruin, M. A. Ciriano, C. Tejel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 472–475.
- [3] S. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 88–90.
- [4] R. Cramer, *Inorg. Synth.* **1990**, 28, 86–88.
- [5] M. Ahmed, C. Buch, L. Routaboul, R. Jackstell, H. Klein, A. Spannenberg, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 1594–1601.
- [6] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7236–7239.
- [7] L. K. Batchelor, E. Paunescu, M. Soudani, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 9617–9633.
- [8] X.-Y. Yu, H. Sun, B. O. Patrick, B. R. James, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1752–1758.

carbono (1 bar) en hexano. Los complejos precipitaron en el medio de reacción y se aislaron como sólidos beige con buenos rendimientos (70-80%).

El complejo $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{dvtms})\}_2]$ ^[9] se preparó siguiendo el método descrito en la bibliografía utilizando un producto de partida diferente y con pequeñas modificaciones como sigue.

A una disolución naranja del complejo $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{C}_2\text{H}_4)_2\}_2]$ (700 mg, 1.80 mmol) en tolueno (10 mL) se le adicionó dtvms (1.04 ml, 5.50 mmol). La disolución rojiza se mantuvo en agitación 2h y se concentró hasta 2 mL. La posterior adición de hexano (10 mL) produjo la precipitación de un sólido rojo, que se lavó con hexano (2 x 3 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 0.994 mg (85%).

PHPh₂ adquirido de Sigma-Aldrich contenía aprox. un 4% de óxido de difenilfosfano. El óxido se eliminó mediante una cromatografía de columna con silica gel, utilizando éter etílico como eluyente y el éter etílico se evaporó a vacío. Una purificación similar se empleó para los fosfanos PMe₂Ph y PMePh₂. El ester ClCH₂CO₂Me se destiló previamente a su utilización.

Las sales IPr•HCl e IMes•HCl se prepararon según el método descrito por Hintermann^[10] y, en el caso de la sal BzIME•I, siguiendo la síntesis presentada por Woo,^[11] La desprotonación de los mismos para obtener el carbeno libre se llevó a cabo según la metodología descrita por Arduengo^[12] en los dos primeros casos y por tratamiento con KO^tBu en el tercero.

En el caso de las sales derivadas de los carbenos de tipo cAAC•HCl, sus preparaciones se describen en la patente de Mignani,^[13] que presenta pocos detalles para los casos particulares y que son claves para obtener resultados. Se comenta a continuación la metodología general empleada para la preparación de estas sales.

En primer lugar, se prepararon los aldehídos trisustituídos en α de la siguiente manera: en un matraz de dos bocas de 250 mL se pusieron el α-aldehído disustituído correspondiente, 3-cloro-2-metilprop-1-eno, tolueno (100 mL) y [ⁿBu₄]Br (4 mol%)

[9] C. J. Cardin, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, C. MacBeath, N. J.W. Warhurst, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 366–375.

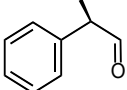
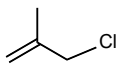
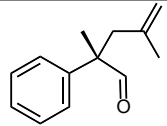

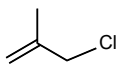
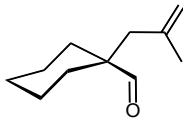
[10] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, doi:10.1186/1860-5397-3-22.

[11] G. M. Roberts, P. J. Pierce, L. K. Woo, *Organometallics* **2013**, *32*, 2033–2036.

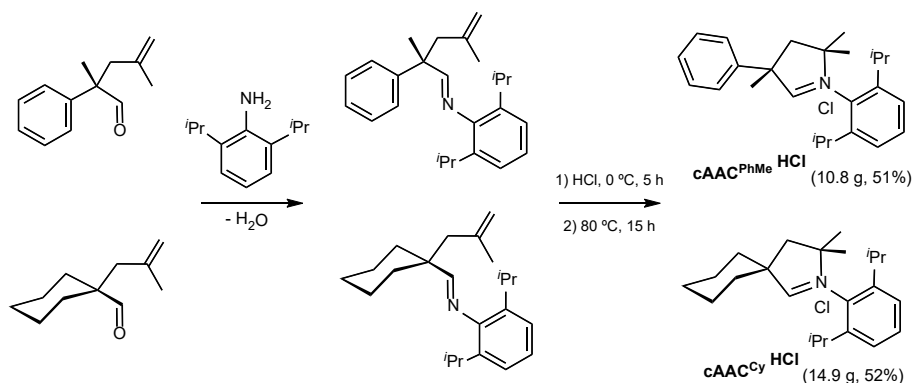
[12] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.

[13] G. Mignani (2010). Preparation of precursors of carbenes of cAAC type and preparing said carbenes therefrom. US 2010/0113791 A1.

como catalizador de transferencia de fase. La mezcla se agitó rápidamente con un agitador mecánico, se calentó a 80 °C y se añadió muy lentamente, gota a gota, una disolución de NaOH (25% en peso, 25 mL). La disolución incolora resultante se mantuvo a 80 °C durante 3 horas dando una disolución de color amarillo. Las mezclas de reacción se dejaron enfriar, se les añadió agua (25 mL) y las fases orgánicas se separaron con un embudo de extracción líquido-líquido. Posteriormente, la fase acuosa se volvió a extraer con tolueno (2 x 25 mL). Las disoluciones orgánicas se juntaron y se secaron con sulfato de magnesio anhidro. Por último, se filtró la mezcla, se evaporó el disolvente en un rotavapor y los extractos se destilaron a vacío (0.1 mm Hg) a 64 °C para el 2-fenil-2,4-dimetil-4-pental y a 42 °C para el 2-ciclohexil-4-metil-4-pental. Los líquidos separados en ambos casos correspondieron a los α -aldehídos trisustituídos.

Reactivos			Productos
		[nBu ₄]Br	
0.149 mol (19.9 mL)	0.179 mol (17.5 mL)	4 mol% (1.8 g)	0.080 mol (15.1 g, 37%)
		[nBu ₄]Br	
0.134 mol (16.2 mL)	0.174 mol (17.0 mL)	4 mol% (1.8 g)	0.0523 mol (8.7 g, 40%)

En un segundo paso se prepararon las correspondientes iminas por reacción del aldehído correspondiente disuelto en tolueno (50 mL) y 2,6-diisopropilamina en proporciones equimolares (1:1). Al medio de reacción se le incorporó ácido *p*-toluensulfónico (2 mol%), como catalizador de la reacción. Se conectó el sistema a una trampa Dean-Stark para eliminar el agua formada en la reacción que se mantuvo a reflujo durante 14 horas. Posteriormente, se comprobó que la reacción había finalizado por medio de RMN de ¹H y, finalmente, se evaporó el disolvente a presión reducida, obteniendo así las iminas como aceites viscosos de color marrón claro:



Finalmente, las iminas se disolvieron en tolueno (50 mL) y se borboteó suavemente cloruro de hidrógeno seco durante 5 horas a 0 °C a través de las correspondientes disoluciones. Finalizado el proceso, la mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 15 horas. Tras enfriamiento a temperatura ambiente, los productos precipitaron como sólidos de color marrón claro que se filtraron, se lavaron con éter dietílico y secaron a vacío a 100 °C durante dos días para eliminar el agua de cristalización. En ambas situaciones los productos se obtuvieron como sólidos blancos con rendimientos moderados ($\approx 50\%$).

Las desprotonaciones de las sales $\text{cAAC}\cdot\text{HCl}$ se llevaron a cabo en un schlenk bajo atmósfera inerte, con diisopropilamida de litio (preparada in situ por reacción de diisopropilamina y ${}^n\text{BuLi}$) en Et_2O a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, se mantuvo la disolución a temperatura ambiente durante 30 minutos y se evaporaron los componentes volátiles a vacío. Finalmente, los sólidos se extrajeron con hexano obteniendo así los carbenos como aceites incoloros. Ambos carbenos se almacenaron en un schlenk bajo atmósfera inerte como disoluciones en hexano a $-35\text{ }^\circ\text{C}$ de concentración conocida.

El resto de reactivos químicos utilizados fueron adquiridos como muestras de pureza $> 99\%$ y se utilizaron sin posterior purificación.

Análisis Elemental

La determinación del porcentaje de carbono, hidrógeno y nitrógeno de las muestra sólidas se realizaron con un microanalizador Perkin-Elmer, modelo 2400.

Espectroscopia infrarroja

Los espectros infrarrojos de muestras sólidas se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 100 FT-IR en el rango comprendido entre 4000–400 cm^{-1} equipado con ATR (Attenuated Total Reflectance). Los espectros en disolución se realizaron en ventanas gemelas de NaCl para líquidos.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se han realizado en los espectrómetros Bruker AV-500 (500.13 MHz), AV-400 (400.13 MHz) y Bruker AV-300 (300.13 MHz). Los desplazamientos químicos están expresados en ppm y referenciados respecto de la señal de SiMe_4 (mediante la señal residual del disolvente) (^1H , ^{13}C), CFCl_3 (^{19}F), $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (^{11}B) y H_3PO_4 85% en D_2O (^{31}P). Los experimentos bidimensionales $^1\text{H},^1\text{H}$ -cosy, $^1\text{H},^1\text{H}$ -noesy, $^1\text{H},^1\text{H}$ -tocsy y los heteronucleares $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hsqc, $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -hmhc, $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -hsqc y $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -hmhc así como los experimentos nOe selectivos (selnOe) o tocsy selectivos (seltocsy) se realizaron utilizando los programas *estándar* de Bruker. De igual manera, las medidas cinéticas se llevaron a cabo utilizando el *software* TOPSPIN de Bruker que permite programar experimentos con intervalos fijos de tiempo. Después de crear el experimento que interesaba (^1H o $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN) el comando multi_zgvd permitió ejecutar una serie de experimentos con un tiempo fijo entre ellos.

En todos los casos en los que se calcularon parámetros cinéticos o termodinámicos, la temperatura de la muestra fue previamente calibrada utilizando los tubos de referencia indicados en la Tabla. En todos los casos se utilizó la diferencia en desplazamiento químico (Δ) en ppm en espectroscopia de ^1H RMN entre las señales del CH_3 (o CH_2) y la del OH, que se relaciona con la temperatura con las siguientes fórmulas:

Rango de temperatura (K)	Muestra de referencia	Ecuación
180-230	4% de CH_3OH en CD_3OD	$T = (3.72 - \Delta)/0.007143$
230-270	4% de CH_3OH en CD_3OD	$T = (3.92 - \Delta)/0.008$
270-300	4% de CH_3OH en CD_3OD	$T = (4.109 - \Delta)/0.008708$
300-380	80% etilenglicol en $[\text{D}_6]$ -dmso	$T = (4.218 - \Delta)/0.009132$

Susceptibilidad magnética

La determinación de la susceptibilidad magnética del complejo **47** se realizó mediante el método de Evans,^[14] que se basa en la diferencia del desplazamiento químico de una señal de referencia en presencia/ausencia de una disolución de concentración conocida de un compuesto paramagnético en el medio.

En nuestro caso, se preparó una disolución de **47** en 0.45 mL de [D₆]-benceno en un tubo de RMN, se introdujo un capilar con [D₆]-benceno (1.5 mm de diámetro) y se registró el espectro de ¹H RMN.

La susceptibilidad magnética molar se calculó mediante la siguiente fórmula:

$$\chi^M = \frac{477 \cdot \Delta\nu}{2 \cdot \nu_0 \cdot c}$$

$\Delta\nu$: diferencia de desplazamiento químico en la señal de referencia, en Hz.

ν_0 : frecuencia del espectrómetro en el que se registra el espectro de RMN de ¹H, en Hz.

c : concentración de la disolución del compuesto de interés, en mol·L⁻¹.

Por otro lado, se calcularon las correcciones correspondientes a la contribución diamagnética de los átomos que constituyen el compuesto paramagnético, χ_D , haciendo uso de los valores tabulados.^[14c] Esta contribución también puede calcularse de forma aproximada mediante la siguiente fórmula:

$$\chi_D = - \frac{M_w}{2} 10^{-6} \quad M_w : \text{peso molecular del complejo en g mol}^{-1}$$

Con estos datos, el momento magnético se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{8 \cdot (\chi^M - \chi^D)} \cdot T \quad \text{M.B.}$$

T : Temperatura a la que se ha realizado el experimento, en grados K.

Espectrometría de masas

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro Esquire 3000 plus Bruker HPLC para ESI⁺ (ESI⁻) utilizando acetonitrilo como disolvente y los de tipo MALDI se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker MicroFlex utilizando DCTB (1,1-diciano-4-^tbutilfenil-3-metilbutadieno) como matriz. Los espectros de masas de alta resolución (HRMS) se registraron en un espectrómetro Bruker Microtof-Q (ESI⁺ o ESI⁻).

[14] a) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005; b) S. K. Sur, *J. Magn. Reson.* **1989**, *82*, 169–173; c) G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536; d) F. E. Zhurkin, M. D. Wodrich, X. Hu, *Organometallics* **2017**, *36*, 499–501.

Voltametría cíclica

Las medidas de voltametría cíclica del complejo **47** fueron registradas en un potenciostato Voltalab-4 mediante el uso de una celda electroquímica con tres electrodos, el electrodo de trabajo es un disco de platino, el contra-electrodo un hilo de platino y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomelanos saturado en KCl (SCE) usando el par ferroceno/ferrocenio como *estándar*. La muestra se preparó en thf destilado y como electrolito soporte se utilizó NBu₄PF₆ (0.1 M). Las muestras tenían una concentración aprox. de 5·10⁻⁴ M.

Difracción de Rayos-X

Las tomas de datos por difracción de rayos-X y la resolución de las estructuras fueron realizadas por el Dr. López. Los datos de difracción de rayos-X se recogieron con un difractómetro Bruker Smart Apex CCD o bien un difractómetro Apex-DUO ambos equipados con un monocromador de grafito y radiación de Mo K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) usando ω scans (0.3°). La corrección de absorción se llevó a cabo por el método multi-scan utilizando el programa SADABS (Bruker). Una selección de los datos cristalográficos de los complejos estudiados se encuentra en el Apéndice-II. Las estructuras se resolvieron por métodos directos y refinados por mínimos cuadrados en F^2 con los programas SHELX97 y SHELX2013^[15] integrado en el paquete WINGX.^[16]

Resonancia de spin electrónico

Las medidas de EPR (blanda-X) fueron realizadas por el Prof. Dr. de Bruin en un espectrómetro Bruker EMX (Bruker BioSpin Rheinstetten) equipado con un sistema de control criostático (temperatura del helio). Las simulaciones de los espectros EPR obtenidos se llevaron a cabo por iteración de los valores anisotrópicos de g y sus valores de anchura de banda usando el programa W95EPR para simulación de espectros EPR desarrollado por el Prof. Dr. Frank Neese.

[15] (a) G. M. Sheldrick, SHELXL-2013. Program for the refinement of crystal structures; University of Göttingen: Germany, 2013. (b) G. M. Sheldrick, Acta Cryst. 2008, A64, 112–122.

[16] L. J. Farrugia, J. Appl. Crystallogr. 1999, 32, 837–838.

Estudios teóricos

Los estudios teóricos mediante cálculos DFT han sido realizados por el Dr. López y por el Prof. Dr. Bas de Bruin. En el caso del Dr. López se llevaron a cabo con el paquete de programas Gaussian 09,^[17] utilizando los funcionales híbridos B3LYP^[18] y considerando la dispersión de Grimme, mientras que el análisis de órdenes de enlace y cargas atómicas se ha realizado con el programa NBO 5.^[19] En todos los casos se verificaron los mínimos (frecuencias no imaginarias) y los estados de transición (una frecuencia imaginaria) calculando la matriz Hessiana. Además, la naturaleza de los estados de transición se confirmó por cálculos IRC. En caso del Prof. De Bruin, los estudios se llevaron a cabo con el programa Turbomole^[20] acoplado con el optimizador PQS Baker^[21] vía el paquete BOpt.^[22] Las geometrías de las moléculas se optimizaron como mínimos o estados de transición mediante el uso del funcional BP86,^[23] el conjunto de bases de Turbomole def2-TZVP,^[24] y una rejilla de pequeño tamaño (m4). En todos los casos se aplicó la corrección de dispersión de Grimme (version D3, disp3, 'zero damping') para incluir las interacciones de Van der Waals.^[25]

-
- [17] Gaussian 09, Revision A.02 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [18] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377; c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; d) N. E. Schultz, Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 11127–11143.
- [19] NBO 5.G, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, F. Weinhold (Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001); <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
- [20] University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. *TURBOMOLE V7.3.1*; TURBOMOLE GmbH, 2018.
- [21] J. Baker *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 385–395.
- [22] P. H. M. Budzelaar, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 2226–2236.
- [23] a) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1986**, *33*, 8822–8824; b) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [24] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [25] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104–154119.

APÉNDICE II

Datos cristalográficos de [(Tp)(H)Rh(μ -PPh₂)₂Rh(PHPh₂)₂] (7)

local name	jal32bs
formula	C ₅₇ H ₅₄ B N ₆ O _{0.50} P ₄ Rh ₂
formula weight	1171.57
color	yellow
crystal system	monoclinic
space group	P 21/n
a[Å]	10.1225(9)
b[Å]	23.858(2)
c[Å]	22.240(2)
β [°]	96.3060(10)
V[Å ³]	5338.6(8)
Z	4
F(000)	2388
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.458
μ (mm ⁻¹)	0.783
crystal size[mm]	0.32x0.06x0.02
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.49/29.48
collected reflns.	38802
unique reflns. (Rint)	11057 (0.0572)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	8020
parameters/restraints	653/1
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0412
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0941
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.813/-0.643
goodness of fit	1.020

Datos cristalográficos de [Rh(Tp)(IMes)(PPh₂)] (11)

local name	jal78as
formula	C42 H45 B N8 P Rh
formula weight	806.55
color	yellow
crystal system	triclinic
space group	P -1
a[Å]	13.3019(12)
b[Å]	17.3033(16)
c[Å]	18.1535(17)
α [°]	87.9497(14)
β [°]	71.6254(14)
γ [°]	88.4523(14)
V[Å ³]	3962.2(6)
Z	4
F(000)	1672
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.352
μ (mm ⁻¹)	0.512
crystal size[mm]	0.23x0.21x0.14
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.28-30.0
collected reflns.	42447
unique reflns. (Rint)	21181 (0.0214)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	17823
parameters/restraints	969/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0294
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0676
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.465/-0.444
goodness of fit	1.012

Datos cristalográficos de [Rh(Tp)(H)(POPh₂)(PPh₂)] (14)

local name	ctc5as
formula	C33 H32 B N6 O P2 Rh
formula weight	704.30
color	yellow
crystal system	monoclinic
space group	C c
a[Å]	13.8971(11)
b[Å]	15.5914(12)
c[Å]	14.8704(11)
β [°]	99.7810(10)
V[Å ³]	3175.2(4)
Z	4
F(000)	1440
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.473
μ (mm ⁻¹)	0.676
crystal size[mm]	0.15x0.12x0.08
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.27/28.18
collected reflns.	13804
unique reflns. (Rint)	6783 (0.0266)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	6352
parameters/restraints	406/3
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0343
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0845
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.856/-0.708
goodness of fit	1.036

Datos cristalográficos de [Rh(Tp)(Cl)(PMe₃)(PPh₂)] (18)

local name	jal81as
formula	C ₂₄ H ₂₉ B Cl N ₆ P ₂ Rh
formula weight	612.64
color	yellow-orange
crystal system	triclinic
space group	P 1
a[Å]	10.1323(18)
b[Å]	10.3013(18)
c[Å]	13.721(2)
α [°]	85.835(3)
β [°]	78.564(2)
γ [°]	67.957(2)
V[Å ³]	1301.1(4)
Z	2
F(000)	624
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.564
μ (mm ⁻¹)	0.908
crystal size[mm]	0.22x0.06x0.04
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.44-25.42
collected reflns.	11685
unique reflns. (Rint)	7505 (0.0350)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	6549
parameters/restraints	638/9
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0408
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0849
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.095/-0.997
goodness of fit	1.023

Datos cristalográficos de [Rh(Tp)(Cl)₂(PMe₃)] (19)

local name	jal70as
formula	C ₁₂ H ₁₉ B Cl ₂ N ₆ P Rh
formula weight	462.92
color	yellow
crystal system	P 21/n
space group	monoclinic
a[Å]	10.1723(12)
b[Å]	12.2726(15)
c[Å]	14.3105(17)
β [°]	103.532(2)
V[Å ³]	1736.9(4)
Z	4
F(000)	928
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.770
μ (mm ⁻¹)	1.389
crystal size[mm]	0.38x0.22x0.01
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.65/29.75
collected reflns.	18866
unique reflns. (Rint)	4795 (0.0351)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	3931
parameters/restraints	211/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0288
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0691
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.668/-0.862
goodness of fit	1.023

Datos cristalográficos de [Ru(IMes)'(PPh₃)(CO)(ZnMe)] (33)

local name	s18mkw36rint
formula	C41 H41 N2 O P Ru Zn
formula weight	775.17
color	orange
crystal system	monoclinic
space group	P 21/c
a[Å]	10.58800(10)
b[Å]	25.6243(2)
c[Å]	13.65380(10)
β [°]	103.7800(10)
V[Å ³]	3597.79(5)
Z	4
F(000)	1592
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.431
μ (mm ⁻¹)	4.896
crystal size[mm]	0.47x0.10x0.09
temperature [K]	150
θ limits [°]	1.670-36.532
collected reflns.	47648
unique reflns. (Rint)	7195 (0.0440)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	6857
parameters/restraints	438/2
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0279
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0740
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.023/-0.619
goodness of fit	1.056

Datos cristalográficos de [Ru(IMes)''(PPh₃)₂] (35)

local name	s18mkw37rint
formula	C57 H52 N2 P2 Ru
formula weight	928.01
color	red
crystal system	monoclinic
space group	P 21/c
a[Å]	10.90760(10)
b[Å]	10.65990(10)
c[Å]	39.6510(3)
β [°]	97.0210(10)
V[Å ³]	4575.81(7)
Z	4
F(000)	1928
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.347
μ (mm ⁻¹)	3.738
crystal size[mm]	0.24x0.16x0.09
temperature [K]	150
θ limits [°]	2.039-36.5940
collected reflns.	61824
unique reflns. (Rint)	9131 (0.0379)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	8718
parameters/restraints	579/4
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0265
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0669
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.758/-0.535
goodness of fit	1.074

Datos cristalográficos de [Ru(IMes)′(PPh₃)(CO)(μ-H)₂(ZnMe)] (36)

local name	s18mkw40rint
formula	C41 H43 N2 O P Ru Zn
formula weight	777.18
color	yellow
crystal system	triclinic
space group	P -1
a[Å]	9.8428(2)
b[Å]	11.4984(3)
c[Å]	17.9210(3)
α[°]	87.163(2)
β[°]	81.171(2)
γ[°]	65.917(2)
V[Å ³]	1829.55(7)
Z	2
F(000)	800
ρ _{calcd} [g cm ⁻³]	1.411
μ (mm ⁻¹)	2.412
crystal size[mm]	0.12x0.08x0.05
temperature [K]	150
θ limits [°]	2.1050-36.4535
collected reflns.	21138
unique reflns. (Rint)	7307 (0.034)
reflns. with I>2σ(I)	6654
parameters/restraints	446/2
R ₁ (on F, I>2σ(I))	0.0274
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0672
max./min. Δρ [e Å ⁻³]	0.614/-0.523
goodness of fit	1.020

Datos cristalográficos de $\{[(\text{Rh}(\text{IPr})(\text{CO})(\mu\text{-CO}))_2] (38)$

local name	ctc34as
formula	C58 H72 N4 O4 Rh2
formula weight	1095.01
color	red
crystal system	monoclinic
space group	C 2/c
a[Å]	25.1931(14)
b[Å]	12.1734(7)
c[Å]	19.7765(11)
β [°]	118.0708(7)
V[Å ³]	5351.7(5)
Z	4
F(000)	2280
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.359
μ (mm ⁻¹)	0.665
crystal size[mm]	0.23x0.14x0.05
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.18-28.41
collected reflns.	39277
unique reflns. (Rint)	5827(0.0554)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	4743
parameters/restraints	315/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0326
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0753
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.727/-0.673
goodness of fit	1.038

Datos cristalográficos de [Rh(cAAC^{PhMe})'(cod)] (43)

local name	jal65as
formula	C33 H44 N Rh
formula weight	557.60
color	brown
crystal system	monoclinic
space group	P 21/c
a[Å]	12.7301(12)
b[Å]	11.7943(11)
c[Å]	18.4750(18)
β [°]	92.226(2)
V[Å ³]	2771.8(5)
Z	4
F(000)	1176
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.336
μ (mm ⁻¹)	0.637
crystal size[mm]	0.23x0.17x0.10
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.21-29.75
collected reflns.	31759
unique reflns. (Rint)	7681 (0.0413)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	5664
parameters/restraints	323/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0321
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0859
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.380/-0.516
goodness of fit	1.033

Datos cristalográficos de K[Rh(dipp)(η^1 -Im^{dipp})(cod)] (K[44])

local name	ctc59as
formula	C37 H53 K N2 Rh
formula weight	675.82
color	orange
crystal system	monoclinic
space group	P 21/c
a[Å]	17.2933(8)
b[Å]	17.8634(8)
c[Å]	11.2883(5)
β [°]	97.4500(10)
V[Å ³]	3457.7(3)
Z	4
F(000)	1428
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.298
μ (mm ⁻¹)	0.643
crystal size[mm]	0.32x0.14x0.06
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.34-28.71
collected reflns.	59774
unique reflns. (Rint)	8761 (0.0399)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	7395
parameters/restraints	360/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0288
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0652
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.460/-0.497
goodness of fit	0.971

Datos cristalográficos de $\{[\text{Rh}(\mu\text{-Im}^{\text{dipp-}\kappa\text{N}^3,\kappa\text{C}^2})(\text{cod})]_2\}$ (45)

local name	jal44as
formula	C46 H62 N4 Rh2
formula weight	876.81
color	orange
crystal system	triclinic
space group	P -1
a[Å]	8.9294(11)
b[Å]	14.8272(18)
c[Å]	16.514(2)
α [°]	103.368(2)
β [°]	96.393(2)
γ [°]	98.933(2)
V[Å ³]	2076.6(4)
Z	2
F(000)	912
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.402
μ (mm ⁻¹)	0.831
crystal size[mm]	0.14x0.04x0.03
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.34-26.51
collected reflns.	17068
unique reflns. (Rint)	9970 (0.0321)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	7183
parameters/restraints	477/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0402
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0955
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.584/ -0.612
goodness of fit	1.013

Datos cristalográficos de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-dvtms})\}_2]$ (46)

local name	ctc39as
formula	C73 H115 Cl2 N4 O2 Rh2 Si4
formula weight	1469.76
color	dark orange
crystal system	triclinic
space group	P -1
a[Å]	14.1974(13)
b[Å]	15.9354(14)
c[Å]	17.4480(16)
α [°]	87.4534(12)
β [°]	78.9097(11)
γ [°]	88.3456(12)
V[Å ³]	3869.1(6)
Z	2
F(000)	1554
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.262
μ (mm ⁻¹)	0.601
crystal size[mm]	0.38x0.19x0.04
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.38- 24.24
collected reflns.	43706
unique reflns. (Rint)	16023 (0.0645)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	10694
parameters/restraints	809/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0516
wR ₂ (on F ² , all data)	0.1337
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.035/ -0.714
goodness of fit	1.016

Datos cristalográficos de [Rh(IPr)(dvtms)] (47)

local name	ctc63as
formula	C35 H54 N2 O Rh Si2
formula weight	677.89
color	light brown
crystal system	orthorhombic
space group	P 21 21 21
a[Å]	12.8639(8)
b[Å]	13.8228(8)
c[Å]	20.4289(12)
β [°]	90
V[Å ³]	3632.6(4)
Z	4
F(000)	1436
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.240
μ (mm ⁻¹)	0.564
crystal size[mm]	0.27x0.15x0.12
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.38-26.659
collected reflns.	33963
unique reflns. (Rint)	9037 (0.0389)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	8167
parameters/restraints	382/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0360
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0820
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.771/-0.527
goodness of fit	1.074

Datos cristalográficos de K[Rh(IPr)(dvtms)] (K[47])

local name	jal64as
formula	C ₃₅ H ₅₄ K N ₂ O Rh Si ₂
formula weight	716.99
color	orange
crystal system	monoclinic
space group	P 21/c
a[Å]	18.0775(13)
b[Å]	11.2617(8)
c[Å]	20.0029(15)
β [°]	114.102(1)
V[Å ³]	3717.2(5)
Z	4
F(000)	1512
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.281
μ (mm ⁻¹)	0.664
crystal size[mm]	0.51x0.13x0.11
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.22-29.89
collected reflns.	42487
unique reflns. (Rint)	10289 (0.0257)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	8941
parameters/restraints	391/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0244
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0585
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.516/-0.246
goodness of fit	1.040

Datos cristalográficos de [Rh(IPr)(κ^3 -dvtms)]BF₄ ([47]BF₄)

local name	ctc72as
formula	C37 H56 B Cl6 F4 N2 O Rh Si2
formula weight	1003.43
color	orange
crystal system	monoclinic
space group	P 21/c
a[Å]	12.9686(8)
b[Å]	12.4294(8)
c[Å]	29.2716(18)
β [°]	96.9460(10)
V[Å ³]	4683.7(5)
Z	4
F(000)	2064
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.423
μ (mm ⁻¹)	0.805
crystal size[mm]	0.12x0.08x0.05
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.24-25.25
collected reflns.	52822
unique reflns. (Rint)	9699 (0.0694)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	7422
parameters/restraints	500/30
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0526
wR ₂ (on F ² , all data)	0.1071
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.162/-0.858
goodness of fit	1.035

Datos cristalográficos de K[Rh(PPh₃)(dvtms)] (K[49])

local name	ctc67as
formula	C ₃₀ H ₄₁ K O ₂ P Rh Si ₂
formula weight	662.79
color	orange
crystal system	orthorhombic
space group	P n a 21
a[Å]	11.0673(6)
b[Å]	16.5132(9)
c[Å]	17.2895(10)
β [°]	90
V[Å ³]	3159.8(3)
Z	4
F(000)	1376
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.393
μ (mm ⁻¹)	0.824
crystal size[mm]	0.30x0.18x0.07
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.22-28.45
collected reflns.	25165
unique reflns. (Rint)	7797(0.0329)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	6893
parameters/restraints	338/1
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0305
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0671
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.685/-0.411
goodness of fit	1.049

Datos cristalográficos de [(IPr)(dvtms)RhAu(PPh₃)] (50a)

local name	jal76as
formula	C67 H85 Au N2 O P Rh Si2
formula weight	1321.39
color	orange
crystal system	triclinic
space group	P -1
a[Å]	12.1341(10)
b[Å]	14.8722(12)
c[Å]	18.8822(15)
α [°]	74.8007(12)
β [°]	71.8481(13)
γ [°]	77.2430(12)
V[Å ³]	3088.5(4)
Z	2
F(000)	1352
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.421
μ (mm ⁻¹)	2.747
crystal size[mm]	0.19x0.18x0.15
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.32-29.70
collected reflns.	31455
unique reflns. (Rint)	14841 (0.0227)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	13294
parameters/restraints	690/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0261
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0574
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	1.079/-0.473
goodness of fit	1.037

Datos cristalográficos de [Rh(IPr)(dvtms)(Me)] (52a)

local name	ctc70as
formula	C36 H57 N2 O Rh Si2
formula weight	692.92
color	orange
crystal system	monoclinic
space group	P 21/c
a[Å]	27.398(3)
b[Å]	12.1882(15)
c[Å]	24.815(3)
β [°]	116.770(2)
V[Å ³]	7398.4(16)
Z	8
F(000)	2944
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.244
μ (mm ⁻¹)	0.555
crystal size[mm]	0.21x0.12x0.07
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.24-20.64
collected reflns.	66000
unique reflns. (Rint)	17839 (0.1047)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	11957
parameters/restraints	784/0
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0583
wR ₂ (on F ² , all data)	0.1395
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.773/-1.929
goodness of fit	1.001

Datos cristalográficos de [Rh(IPr)(SiMe₂OSiMe₂CH=CH₂)] (53)

local name	jal71as
formula	C43.50 H63 N2 O Rh Si2
formula weight	789.05
color	yellow
crystal system	monoclinic
space group	P 21/n
a[Å]	11.9231(13)
b[Å]	23.629(3)
c[Å]	15.7893(17)
β [°]	103.449(2)
V[Å ³]	4326.3(8)
Z	4
F(000)	1676
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.211
μ (mm ⁻¹)	0.483
crystal size[mm]	0.25x0.15x0.03
temperature [K]	100
θ limits [°]	2.43-25.01
collected reflns.	45876
unique reflns. (Rint)	10436 (0.0703)
reflns. with $I > 2\sigma(I)$	7333
parameters/restraints	439/2
R ₁ (on F, $I > 2\sigma(I)$)	0.0390
wR ₂ (on F ² , all data)	0.0910
max./min. $\Delta\rho$ [e Å ⁻³]	0.617/-0.504
goodness of fit	1.021