

Néstor García Villalta

# Complejos de rutenio e iridio como catalizadores en reacciones de cicloadición enantioselectivas

Departamento  
Química Inorgánica

Director/es

Carmona Gascón, Daniel  
Ferrer Cerra, Joaquina

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



**Universidad**  
Zaragoza

Tesis Doctoral

COMPLEJOS DE RUTENIO E IRIDIO COMO  
CATALIZADORES EN REACCIONES DE  
CICLOADICIÓN ENANTIOSELECTIVAS

Autor

Néstor García Villalta

Director/es

Carmona Gascón, Daniel  
Ferrer Cerra, Joaquina

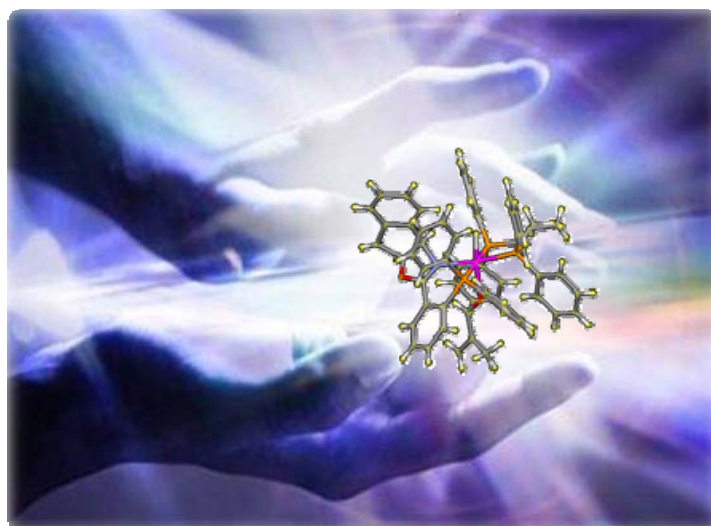
**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Química Inorgánica

2013



*Complejos de Rutenio e Iridio como Catalizadores  
en Reacciones de Cicloadición Enantioselectivas*



**Tesis Doctoral**

**Néstor García Villalta**

**Universidad de Zaragoza  
Departamento de Química Inorgánica**

**Zaragoza, Mayo 2013**



*Complejos de Rutenio e Iridio como Catalizadores en  
Reacciones de Cicloadición Enantioselectivas*

Memoria presentada en la Facultad de  
Ciencias de la Universidad de Zaragoza para  
optar al grado de Doctor en Ciencias,  
Sección Químicas, por el licenciado:

Néstor García Villalta



José Daniel Carmona Gascón, Profesor de Investigación del CSIC, adscrito al Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, Universidad de Zaragoza-CSIC

y

Joaquina Ferrer Cerra, Profesora Titular de la Universidad de Zaragoza

**CERTIFICAN:**

Que la presente Memoria titulada “COMPLEJOS DE RUTENIO E IRIDIO COMO CATALIZADORES EN REACCIONES DE CICLOADICIÓN ENANTIOSELECTIVAS” ha sido realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, bajo nuestra dirección, por Néstor García Villalta y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Zaragoza, 16 de Abril de 2013

Fdo.: Dr. J. Daniel Carmona Gascón

Fdo.: Dra. Joaquina Ferrer Cerra





Estos años han sido un largo camino que he recorrido con esfuerzo y paciencia. Desearía agradecer con estas líneas a todos los que de una manera u otra han contribuido a la culminación de este trabajo, confío en no olvidarme de nadie, aunque si así fuera, va mi disculpa de antemano.

A los Drs. Daniel Carmona y Joaquina Ferrer, Directores de esta Memoria, por su constante ayuda y dedicación durante la realización de la misma.

A los Drs. M<sup>a</sup> Pilar Lamata y Fernando Viguri, por su apoyo durante estos largos años, sus consejos y correcciones.

A la Dra. Paola Ramírez, por su amistad, compañerismo y colaboración en parte del trabajo de catálisis de esta Memoria.

A los Drs. Fernando Lahoz y Pilar García-Orduña, y las Lcdas. M<sup>a</sup>. Luisa Martín y M<sup>a</sup> José Fabra, del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza, por su contribución en la resolución de las estructuras cristalinas.

Mi agradecimiento al Dr. Luis A. Oro, que me facilitó la entrada a “esta casa”, me puso en contacto con mis directores y abrió a un “orgánico” un nuevo mundo de química organometálica.

A la Universidad de Zaragoza, al Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, al Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea y al pueblo de España por poner a mi disposición la infraestructura material y económica necesaria para la realización de este trabajo.

A mis compañeros nacionales del “laboratorio 5”, Rodrigo, Elena, Arancha, Celia, Miriam, Ricardo, Raquel, María, Patricia, Carmen, Ainara, Piluca, Conchi, Toño, Pilar, Isabel, Juan; e internacionales, Patrick, Mathias, Iris, Mihau, Beata, Heather, Christian, Thomas, Florian, Johanes, Alexandra y Dan. Gracias por ayudarme en esos momentos cuando a uno “le faltan cuatro manos” y por crear un ambiente de laboratorio tan majete día a día.

A mis amig@s de las Unidades I, II y *Esteruellics*, porque realizar una Tesis Doctoral no consiste solo en estar metido en “la campana”. Sin vosotros esto no hubiera sido lo mismo, habéis sido la mejor compañía este tiempo, apoyándome en esos momentos difíciles y no me refiero sólo a cuando no encuentras turno para medir un triste protón... Siempre recordaré con cariño

nuestras “cenicas interdepartamentales”, las escapadas de sidrería o de casa rural y las paradicas del café.

A mis amig@s de fuera del mundo de la química y a “La Cuadrilla”, sois unos campeones, gracias por crear ese “oasis de realidad” que alivia las tensiones y que solo se consigue con los buenos amigos. Gracias por esos ratitos majos en Alpedrete, en “la parcela”, en “la soci” o tomando un buen pintxo por Sagardo Eguna y tantos y tantos momentazos. Entre estas líneas, me gustaría destacar a una persona que nos dejó y que siempre estuvo ahí, Ander amigo donde quiera que estés “castigando” desde aquí va mi más sentido recuerdo y agradecimiento, tú mejor que nadie sabes lo que ha costado todo esto.

Por último, no me gustaría concluir sin hacer un agradecimiento especial a mis padres y hermanos por creer en mí todo este tiempo, apoyándome y animándome, este trabajo también os pertenece.

## ABREVIATURAS

Amina(Nph)	2-piridilmetil ( <i>R</i> )-1-naftiletilamina
Ar	Aromático
binap	2,2'-bis(difenilfosfano)-1,1'-binaptilo
CD	Dicroísmo circular
cod	cicloocta-1,5-dieno
coe	cicloocteno
Conv.	Conversión
DA	Diels-Alder
DCR	Reacción de cicloadición 1,3-dipolar
DEI	Demanda electrónica inversa
DEN	Demanda electrónica normal
dfppe	etano-1,2-diilbis(bispentafluorofenilfosfano)
dppb	butano-1,4-diilbis(difenilfosfano)
dppe	etano-1,2-diilbis(difenilfosfano)
dppen	eteno-1,2-diilbis(difenilfosfano)
dppp	propano-1,3-diilbis(difenilfosfano)
<i>e.d.</i>	Exceso diastereomérico
<i>e.e.</i>	Exceso enantiomérico
Eu(hfc) <sub>3</sub>	Europium (tris[3-heptafluoropropilhidroximetileno)-camforato)
equiv	Equivalente (s)
h	hora
HCp	ciclopentadieno
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
Imina(Nph)	2-piridilmetil ( <i>R</i> )-1-naftiletilimina
Ind	Indenilo
<i>i</i> Pr	isopropilo

LUMO	Orbital molecular no ocupado de menor energía
MALDI-TOF	Matrix-assisted laser desorption ionization -Time of fly
Me	Metilo
min	minutos
MS	Espectrometría de masas
Nph	1-naftilo
ORTEP	Oak ridge thermal ellipsoid plot
Ph	fenilo
PN*	Ligando fosfano-oxazolina quirral
PNInd	(3 <i>aR</i> ,8 <i>aS</i> )-2-(2-(difenilfosfanil)fenil)-3 <i>a</i> ,8 <i>a</i> -dihidroindan [1,2- <i>d</i> ]oxazol
PN <i>i</i> Pr	(4 <i>S</i> )-2-(2-(difenilfosfanil)fenil)-4-isopropil-4,5-dihidro-oxazol
PP	Difosfano
( <i>R</i> )-profos	propano-(1,2 <i>R</i> )-diilbis(difenilfosfano)
( <i>R,R</i> )-quirafos	butano-(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-diilbis(difenilfosfano)
( <i>S,S</i> )-quirafos	butano-(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-diilbis(difenilfosfano)
Rdto	Rendimiento
RT	temperatura ambiente
t	tiempo
T	temperatura
TFPB	tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato
TM	tamices moleculares
TOF	Turn over frecuencia
<b>Resonancia magnética nuclear (RMN)</b>	
b	ancho
d	doblete
dpt	doblete de pseudotriplete

<i>J</i>	constante de acoplamiento
m	multiplete
pt	pseudotriplete
q	cuartete
s	singulete
sp	septuplete
psp	pseudoseptuplete
t	triplete
$\delta$	desplazamiento químico
APT <sup>13</sup> C	Test de <sup>13</sup> C sujeto a protón
COSY	Espectroscopia de correlación
HMBC	Correlación heteronuclear a múltiples enlaces
HSQC	Coherencia heteronuclear de cuanto simple
NOE	Efecto nuclear Overhauser
NOEDIFF	Diferencia en el efecto nuclear Overhauser
NOESY	Espectroscopia por efecto nuclear Overhauser

### **Infrarrojo (IR)**

b	ancho
m	media
s	fuerte
w	débil

### **Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)**

$t_R$	Tiempo de retención
-------	---------------------



# ÍNDICE

## 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Catálisis asimétrica por compuestos metálicos.....	1
1.2 Reacciones de cicloadición.....	6
1.2.1 Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar.....	8
1.2.1.1 Reacciones enantioselectivas de cicloadición 1,3-dipolar de nitronas y enales.....	14
1.2.2 Reacciones de Diels-Alder.....	21
1.2.2.1 Reacciones de Diels-Alder con nitroalquenos como dienófilos.....	28
1.3 Ligandos fosfano-oxazolina quirales.....	30

## 2 ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

2.1 Complejos semisandwich ( $\eta^6$ -areno)Ru(II)/Os(II) y ( $\eta^5$ -C <sub>5</sub> Me <sub>5</sub> )Rh(III)/Ir(III).....	37
2.2 Complejos octaédricos de Ir(III) con ligandos fosfano-oxazolina.....	40
2.3 Objetivos.....	42

## 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación de complejos de Ru(II) y estudio de su actividad catalítica en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar enantioselectivas.....	45
3.1.1 Preparación y caracterización de complejos de estequiometrías [( $\eta^6$ -areno)RuCl(PN*)][SbF <sub>6</sub> ] ( <b>1-6</b> ) y [( $\eta^6$ -areno)Ru(PN*)(H <sub>2</sub> O)] [SbF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>7-12</b> ).....	46
3.1.2 Asignación de la configuración absoluta.....	52
3.1.3 Estructuras moleculares de [( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )RuCl(PNiPr)][SbF <sub>6</sub> ] ( <b>2</b> ), [( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )RuCl(PNInd)][SbF <sub>6</sub> ] ( <b>4</b> ), [( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )Ru(PNiPr) (H <sub>2</sub> O)][SbF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>7</b> ) y [( $\eta^6$ -C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )Ru (PNiPr)(H <sub>2</sub> O)][SbF <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ( <b>8</b> ).....	56
3.1.4 Estudio en disolución de los acua-complejos <b>7-12</b> .....	59
3.1.5 Estructura molecular de [( $\eta^6$ - <i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> iPr)Ru(OPOF <sub>2</sub> )(PNiPr)] [PF <sub>6</sub> ] ( <b>R<sub>Ru</sub>-13/S<sub>Ru</sub>-13</b> ).....	61
3.1.6 Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre nitronas y metacroleína.....	63
3.1.7 Resultados de las reacciones catalíticas.....	64



3.1.7.1 Efecto de la temperatura y el contraíón. Reutilización de catalizador.....	67
3.1.7.2 Efecto del ligando areno.....	69
3.1.7.3 Reacciones con otras nitronas.....	70
3.1.8 El sistema $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2/$ metacroleína. Complejos de formulación $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{metacroleína})][\text{SbF}_6]_2$ .....	73
3.1.9 El sistema $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2/$ metacroleína/nitrona. Complejos de estequiometría $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{nitrona})][\text{SbF}_6]_2$ .....	74
3.1.10 Transcurso de las reacciones catalíticas.....	77

### **3.2 Preparación de compuestos de Ir(III) y estudio de su actividad catalítica en reacciones enantioselectivas de cicloadición.....**

3.2.1 Preparación de complejos de estequiometría $[\text{IrClH}(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]$ ( <b>3-12</b> ).....	81
3.2.2 Caracterización de los complejos <b>3-12</b> .....	83
3.2.3 Estructuras moleculares de los compuestos $[\text{IrClH}(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]$ [ $\text{PN}^* = \text{PNInd}$ ; $\text{PP} = \text{dppen}$ ( <b>4a</b> , <b>4b</b> ), $\text{dppp}$ ( <b>5a</b> ). $\text{PN}^* = \text{PNiPr}$ ; $\text{PP} = \text{dppp}$ ( <b>11a</b> )].....	87
3.2.4 Preparación de los compuestos de estequiometría $[\text{IrClH}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$ ( <b>13</b> , <b>14</b> ) y $[\text{Ir}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$ ( <b>15</b> , <b>16</b> ).....	91
3.2.5 Estructura molecular de $[\text{IrClH}(\text{PNInd})(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$ ( <b>13</b> ).....	94
3.2.6 Estructuras moleculares de $[\text{Ir}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$ [ $\text{PN}^* = \text{PNInd}$ ( <b>15</b> ), $\text{PNiPr}$ ( <b>16</b> )].....	95
3.2.7 Preparación de complejos de estequiometría $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$ ( <b>17-25</b> ).....	97
3.2.8 Estructuras moleculares de $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PNInd})(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$ [ $\text{PP} = \text{dppe}$ ( <b>17</b> ); $\text{dppen}$ ( <b>18</b> )] y $[\text{IrH}(\text{OPOF}_2)(\text{PNiPr})(\text{dppp})][\text{SbF}_6]$ ( <b>26a</b> ).....	102
3.2.9 Reacción de cicloadición 1,3-dipolar de <i>N</i> -bencilidenfenilamina- <i>N</i> -óxido y metacroleína.....	106
3.2.10 Preparación de complejos de formulación $[\text{IrH}(\text{metacroleína})(\text{PNInd})(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$ [ $\text{PP} = (S,S)\text{-quirafos}$ ( <b>27</b> ), $(R)\text{-profos}$ ( <b>28</b> )].....	108
3.2.11 Reacciones de Diels-Alder entre ciclopentadieno y	

<i>trans</i> - $\beta$ -nitroestirenos.....	111
---	-----

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

<b>4.1 Instrumentación.....</b>	<b>117</b>
<b>4.2 Información general.....</b>	<b>119</b>
<b>4.3 Preparación de compuestos semisandwich de Ru(II).....</b>	<b>123</b>
4.3.1 Preparación de complejos de estequiometría $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\text{PN}^*)][\text{SbF}_6]$ ( <b>1-6</b> ).....	123
4.3.2 Preparación de compuestos de estequiometría $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PN}^*)(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$ ( <b>7-12</b> ) .....	129
4.3.3 Preparación de $[(\eta^6\text{-}i\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr})\text{Ru}(\text{PN}i\text{Pr})(\text{OPOF}_2)]$ $[\text{PF}_6]$ ( <b>13</b> ).....	135
4.3.4 Preparación de $[(\eta^6\text{-}i\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr})\text{Ru}\{(R,R)\text{-quirafos}\}(\text{H}_2\text{O})]$ $[\text{SbF}_6]_2$ ( <b>15</b> ).....	136
4.3.5 Preparación de compuestos de estequiometría $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}$ $(\text{PN}i\text{Pr})(\text{metacroleína})][\text{SbF}_6]_2$ ( <b>18-20</b> ).....	137
4.3.6 Preparación de compuestos de estequiometría $[(\eta^6\text{-}i\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{Pr})\text{Ru}(\text{PN}i\text{Pr})(\text{nitrona})][\text{SbF}_6]_2$ ( <b>21-23</b> ).....	140
<b>4.4 Preparación de complejos octaédricos de Ir(III).....</b>	<b>142</b>
4.4.1 Preparación de complejos de estequiometría $[\text{IrClI}(\text{PNInd})(\text{PP})][\text{SbF}_6]$ ( <b>3-8</b> ).....	142
4.4.2 Preparación de compuestos de estequiometría $[\text{IrClI}(\text{PN}i\text{Pr})(\text{PP})][\text{SbF}_6]$ ( <b>9-12</b> ).....	149
4.4.3 Preparación de compuestos de estequiometría $[\text{IrClI}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$ ( <b>13, 14</b> ).....	155
4.4.4 Preparación de compuestos de estequiometría $[\text{Ir}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$ ( <b>15, 16</b> ).....	158
4.4.5 Preparación de compuestos de estequiometría $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$ ( <b>17-25</b> ).....	160
4.4.6 Preparación de $[\text{IrH}(\text{OPOF}_2)(\text{PN}i\text{Pr})(\text{dppp})][\text{SbF}_6]$ ( <b>26</b> ).....	167
4.4.7 Preparación de compuestos de estequiometría $[\text{IrH}(\text{metacroleína})(\text{PNInd})(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$ ( <b>27, 28</b> ).....	168
<b>4.5. Procedimientos catalíticos.....</b>	<b>170</b>
4.5.1 Reactivos empleados en las catálisis.....	170
4.5.2 Procedimiento catalítico de las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre nitronas y metacroleína.....	172

4.5.2.1 Empleo de catalizadores de Ru(II).....	172
4.5.2.2 Empleo de catalizadores de Ir(III).....	173
4.5.3 Caracterización de los cicloaductos de la DCR entre las nitronas <b>I-V</b> y metacroleína.....	174
4.5.4 Procedimiento catalítico de las reacciones de Diels-Alder con catalizadores de Ir(III).....	177
4.5.4.1 Reacción de DA entre ciclopentadieno y metacroleína.....	177
4.5.4.2 Reacciones de DA entre ciclopentadieno y <i>trans</i> - $\beta$ -nitroestirenos.....	178
4.5.5 Caracterización de los cicloaductos de Diels-Alder.....	179
<b>5 CONCLUSIONES</b> .....	<b>183</b>

## ***1. Introducción***



# 1 Introducción

## 1.1 Catálisis asimétrica por compuestos metálicos

La quiralidad juega un papel importante en la vida. Los seres vivos están compuestos por moléculas quirales, tales como *L*-amino ácidos y *D*-azúcares, y la especificidad y eficacia de gran parte de las reacciones importantes desde el punto de vista biológico, están basadas en interacciones quirales. Los enantiómeros de un fármaco tienen propiedades físico-químicas similares, pero difieren en sus propiedades biológicas. En entornos quirales, las propiedades de los dos enantiómeros de una molécula pueden ser muy diferentes,<sup>1</sup> pudiendo ocurrir que un enantiómero produzca los efectos deseados, mientras que el otro sea inactivo e incluso tóxico. Desde 1992 la *Food and Drug Administration* (FDA) y, desde 1994, la *European Medicines Agency* (EMA) obligan a las industrias farmacéuticas a verificar la pureza enantiomérica de los medicamentos quirales, y a evaluar sus propiedades y toxicidad independientemente para ambos enantiómeros, incluso si el fármaco se va a comercializar enantioméricamente puro.<sup>2</sup> De acuerdo con esto, en los últimos años, dentro de esta industria, se ha producido un notable aumento en la producción de fármacos altamente enantioenriquecidos. Los datos publicados por Murakami sobre nuevos medicamentos aprobados en el mundo entre los años 1985 y 2002 (Fig. 1), reflejan claramente esta tendencia. En esta misma línea, en el año 2006, el 80% de los medicamentos aprobados por la FDA eran quirales y, de ellos, el 75% fueron comercializados enantioméricamente puros;<sup>3</sup> y entre los años 2008 y 2009, de los diez medicamentos más vendidos en Estados Unidos, ocho eran quirales y, salvo en uno de los casos, todos eran compuestos enantiopuros.<sup>4</sup> Fármacos tan comunes como el antiinflamatorio Ibuprofeno, uno de los 10 medicamentos más vendidos en la actualidad,<sup>1a</sup> y el inhibidor de la acidez Omeprazol, que en 1997 fue el fármaco de mayor venta en Estados Unidos,<sup>5</sup> se

---

<sup>1</sup> (a) Kasprzyk-Hordern, B. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4466. (b) Mannschreck, A.; Kiesswetter, R.; Angered, E. V. *J. Chem. Ed.* **2007**, *82*, 2012.

<sup>2</sup> La talidomida es un claro ejemplo de la necesidad de esta medida. El (+)-enantiómero con propiedades terapéuticas (tranquilizante), sufre interconversión *in vivo* en el cuerpo humano y da lugar al (-)-enantiómero, que es teratogénico y responsable de que miles de niños nacieran con malformaciones en los años 60. Fabro, S.; Smith, R. L.; Williams, R. T. *Nature* **1967**, *215*, 296.

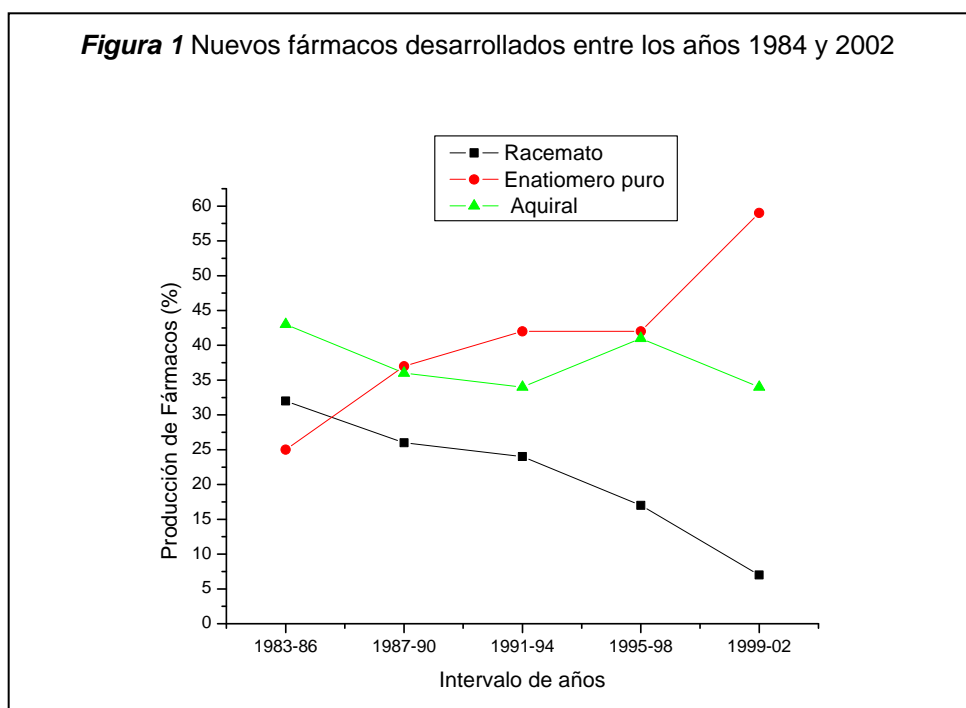
<sup>3</sup> Thayer, A. M. *Chem. Eng. News* **2007**, *85*, 11.

<sup>4</sup> Ainsworth, S. *Chem. Eng. News* **2009**, *87*, 13.

<sup>5</sup> Nerkar, A. G.; Lade, K. S.; Gadhave, N. A.; Sawant, S. D. *J. Pharm. Res.* **2011**, *4*, 1300.

comercializan, desde los años 1994 y 2000, respectivamente, como compuestos enantiopuros (dexibuprofen, *S*-(+)-ibuprofeno y esomeprazole, *S*-(-)-omeoprazole).<sup>1a</sup>

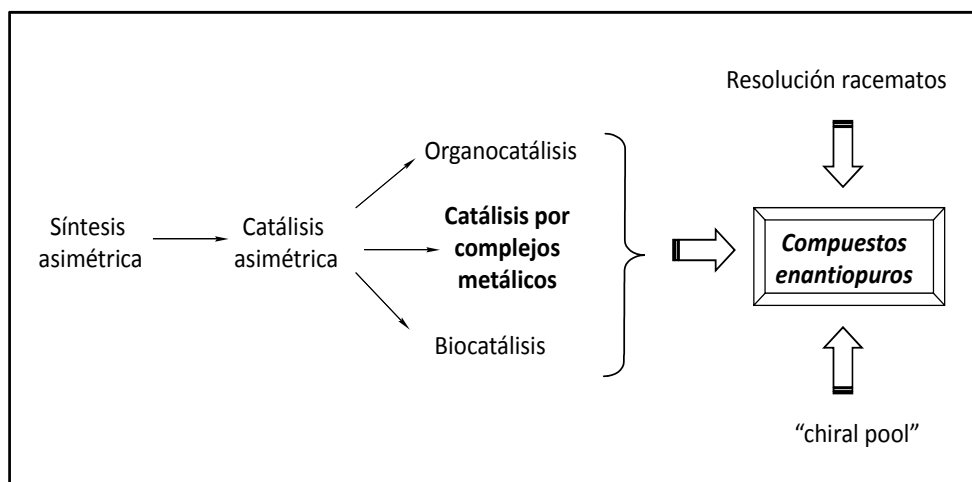
La demanda de compuestos quirales enantiopuros aumenta también paulatinamente, aunque a un ritmo menor que en la industria farmacéutica, en otros sectores industriales, como el de aromas y fragancias, productos agroquímicos, y materiales especiales. El uso de este tipo de productos reduce la dosis a emplear, con el consiguiente beneficio ecológico.



Existen diferentes metodologías<sup>6</sup> para obtener compuestos enantioméricamente puros (Esq. 1), tales como la resolución de racematos, la conversión de un material de partida enantioméricamente puro (“chiral pool”) en un derivado o la síntesis asimétrica. De entre las tres, la síntesis asimétrica, proporciona el método más general. En esta estrategia sintética la transferencia de quiralidad se produce de forma intermolecular, por lo que la estructura de la fuente quiral y la de los productos no están relacionadas, lo que aumenta notablemente su versatilidad y permite la preparación de un rango de estructuras más amplio que con las otras dos técnicas.

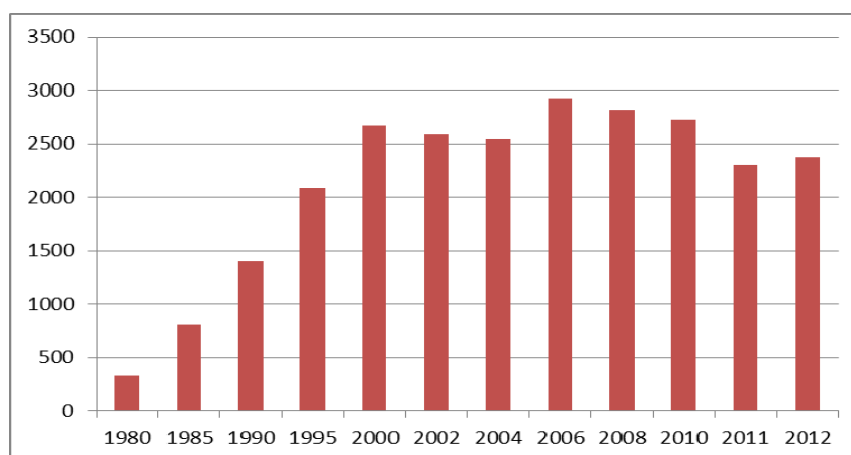
<sup>1a</sup> Kasprzyk-Hordern, B. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4466.

<sup>6</sup> Beck, G. *Synlett.* **2002**, *6*, 837.

**Esquema 1** Métodos de preparación de compuestos enantiopuros

La importancia de la síntesis asimétrica y de los compuestos ópticamente activos queda reflejada en la Figura 2, donde se recoge a lo largo de más de tres décadas, el número de publicaciones científicas que contienen en el título las palabras “ópticamente activo”, “quiral” o “síntesis asimétrica”, frente al año en el que fueron publicadas. Como puede observarse, este número crece exponencialmente desde el año 1980 al 2000, y permanece relativamente invariable desde el 2000 a 2012, con alrededor de 2600 publicaciones por año.<sup>7</sup>

**Figura 2** Número de publicaciones que contienen los criterios de búsqueda “optically active”, “chiral” o “asymmetric synthesis” en sus títulos, entre los años 1980 y 2012 (Datos extraídos de la plataforma ISI Web of Knowledge)



Dentro de la síntesis asimétrica, la catálisis asimétrica se muestra como la manera más eficaz de obtener compuestos enantioenriquecidos, ya que la estereoquímica del conjunto de la reacción es controlada por pequeñas cantidades

<sup>7</sup> Adaptación del estudio realizado por Maseras y Balcells. Maseras, F.; Balcells, D. *New J. Chem.* **2007**, *31*, 333.



de catalizador. Aunque la resolución de racematos, debido a la simplicidad operativa, es todavía un método muy importante a nivel industrial, a la hora de obtener productos enantiopuros, las tecnologías catalíticas van adquiriendo mayor peso con el paso de los años. En el año 2002 el 45% de los productos quirales preparados se obtuvieron utilizando un catalizador (35% por complejos metálicos y organocatalizadores y 10% por biocatalizadores), y las estimaciones para el año 2009 preveían un aumento de hasta un 58%.<sup>8</sup> A pesar de que en los últimos años la organocatálisis<sup>9</sup> está conociendo un auge espectacular y está demostrando que moléculas orgánicas relativamente sencillas pueden ser catalizadores altamente efectivos y enantioselectivos, las mejores expectativas se siguen centrando en el empleo de compuestos metálicos como catalizadores moleculares.<sup>10</sup> Las diferentes actividades catalíticas de las distintas especies metálicas, en combinación con las variaciones estructurales y electrónicas en los ligandos, permiten la modulación de las propiedades de este tipo de compuestos, lo que los hace especialmente eficaces y versátiles. El intenso desarrollo de este tipo de catálisis en los últimos años, a nivel académico<sup>11</sup> e industrial,<sup>12</sup> justifican la trascendencia y actualidad de esta disciplina.

Dentro de la catálisis asimétrica, los primeros ejemplos aparecieron a principios de los años sesenta. Natta publicó procesos de polimerización asimétrica empleando como catalizadores compuestos quirales de aluminio o titanio;<sup>13</sup> Nozaki y Noyori describieron la ciclopropanación de estireno con diazoacetato de etilo catalizada por un compuesto quiral de cobre<sup>14</sup> y, siguiendo

---

<sup>8</sup> Rouhi, A. M. *Chem. Eng. News* **2004**, *82*, 47.

<sup>9</sup> List, B. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413. (b) Pellissier, H. *Recent Developments in Asymmetric Organocatalysis*, RSC: Cambridge, 2010.

<sup>10</sup> (a) *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, Vol. IX-XI, Crabtree, R. H.; Mingo, M. P. Eds.; Elsevier Ltd: 2007. (b) *Fundamentals of Molecular Catalysis*. Kurosawa, H.; Yamamoto, A. Elsevier Science B.V.: 2003.

<sup>11</sup> (a) *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. I-III, Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. Eds.; Springer: New York, 1999; Suppl. 1 y 2, 2004. (b) *Organometallic Chemistry and Catalysis*, Astruc, D. Ed.; Springer: Berlin, 2007. (c) *New Frontiers in Asymmetric Catalysis*, Mikami, K.; Lautens, M. Eds.; John Wiley and Sons: Hoboken, 2007.

<sup>12</sup> (a) *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale, Challenges, Approaches and Solutions*, 2ª Ed. Blaser, H. U.; Federsel, J. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2010. (b) *Metal-catalysis in Industrial Organic Processes*, Chiusoli, P. C.; Maitlis, P. M. Eds.; RSC: Cambridge, 2006.

<sup>13</sup> Natta, G.; Farina, M.; Peraldo, M.; Bressan, G. *Makromol. Chem.* **1961**, *43*, 68.

<sup>14</sup> Nozaki, H.; Takaya, H.; Noyori R. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *22*, 5239.

el trabajo pionero de Wilkinson en hidrogenación homogénea en olefinas,<sup>15</sup> Knowles,<sup>16</sup> Horner<sup>17</sup>, Kagan y Dang<sup>18</sup> publicaron los primeros resultados en hidrogenación catalítica asimétrica.

Uno de los logros más importantes en esta área fue el desarrollo, en 1972, por el grupo de Knowles, en Monsanto, de un método para la síntesis industrial de *L*-dopa, un aminoácido eficaz en el tratamiento de la enfermedad de Parkinson.<sup>19</sup> El sistema empleado, que utiliza un complejo de rodio con un difosfano quirral (DIPAM) como catalizador (Fig. 3), constituyó la primera aplicación industrial de un sistema catalítico asimétrico y sirvió de incentivo para el desarrollo de otros procesos enantioselectivos. Diez años más tarde fue preparado el aroma (-)-mentol por el grupo de Noyori en la empresa Takasago y, desde entonces, esta tecnología ha sido utilizada en un elevado número de procesos en los que, si bien se obtienen pequeñas cantidades de productos, éstos son de un gran valor añadido e interés.<sup>20</sup> Un producto agroquímico, el herbicida quirral (*S*)-metolachlor, comercializado por Novartis desde 1996, con una producción mayor de 10<sup>4</sup> toneladas por año, es el compuesto de mayor producción obtenido industrialmente mediante un proceso catalítico asimétrico.<sup>21,22</sup> En estos dos últimos ejemplos se utilizan también como catalizadores compuestos de metales de transición y un difosfano quirral: en el caso de (-)-mentol, rodio y el difosfano binap, y para (*S*)-metolachlor, iridio y Xyliphos, un difosfano con estructura ferrocénica (Fig. 3). En este punto es importante señalar que el avance de la catálisis enantioselectiva ha estado, en buena medida, asociado al desarrollo de nuevos fosfanos quirales que controlen la estereoquímica del proceso.

---

<sup>15</sup> Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1966**, 1711.

<sup>16</sup> Knowles, W. S.; Sabacky, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1445.

<sup>17</sup> Horner, L.; Siegel, H.; Buthe, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 942.

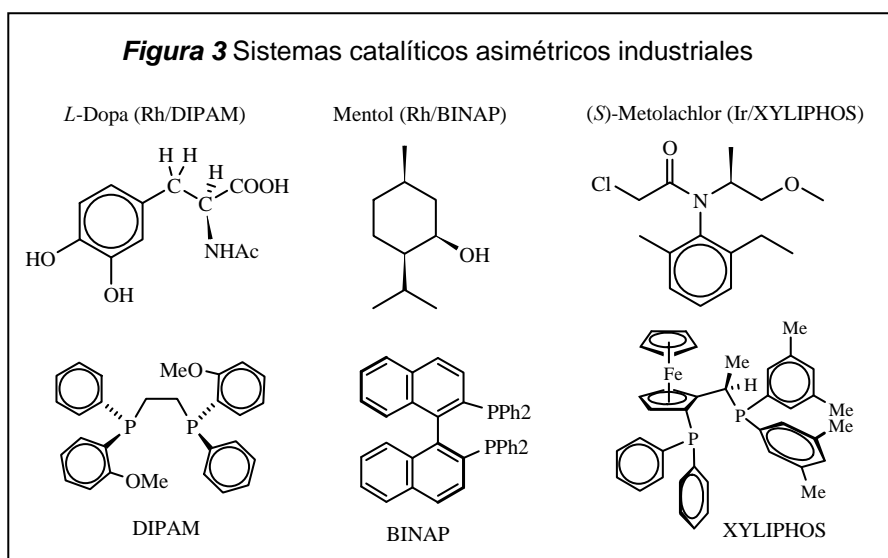
<sup>18</sup> Kagan, H. B.; Dang, T. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 481; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429.

<sup>19</sup> Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Vineyard, B. D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 10.

<sup>20</sup> Knowles, W. S.; Noyori, R. M. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1238.

<sup>21</sup> Blaser, H. U.; Pugin, B.; Spindler, F.; Thommen, M. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1240.

<sup>22</sup> Thayer, A. M. *Chem. Eng. News* **2008**, 86, 12.



La consecuencia directa del importante impulso recibido por la catálisis asimétrica a finales del siglo pasado fue, sin duda, la concesión del premio Nobel de Química de 2001 a Knowles y Noyori, por sus contribuciones al estudio de procesos asimétricos de hidrogenación catalítica, y a Sharpless por el desarrollo de reacciones enantioselectivas de oxidación de alquenos.<sup>23</sup>

## 1.2 Reacciones de cicloadición

De entre los diferentes procesos orgánicos enantioselectivos, nos vamos a centrar en las reacciones de cicloadición, ya que éstas ocupan un lugar importante entre el conjunto de reacciones orgánicas empleadas en síntesis asimétrica. La posibilidad de introducir más de un nuevo centro quiral en una única etapa con control de la estereoquímica, las hace reacciones altamente atractivas para este tipo de síntesis.<sup>24</sup> Las reacciones de Diels-Alder (DA) y de cicloadición 1,3-dipolar (DCR) pertenecen a este grupo de procesos.

La reacción de DA entre dienos y olefinas<sup>25</sup> es una de las transformaciones sintéticas más poderosas y versátiles en química orgánica. Como se muestra en el Esquema 2, esta reacción, en la que el producto final es un ciclohexeno, tiene

<sup>23</sup> (a) Knowles, W. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998. (b) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008. (c) Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2024.

<sup>24</sup> Smith M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structure*, 5<sup>a</sup> Ed. John Wiley and Sons: New York, 2001.

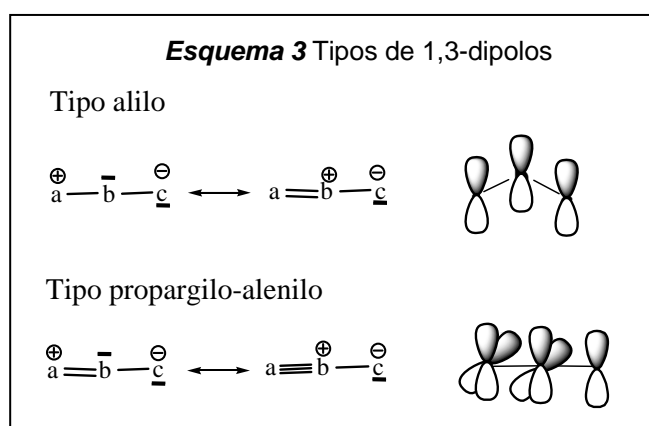
<sup>25</sup> Evans, D. A.; Johnson, J. S. *Diels-Alder Reactions*, pp 1177. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. III, Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. Eds.; Springer: New York, 1999.



de cicloadición, nos vamos a centrar en las DCR de nitronas y enales como dipolarófilos, y en las reacciones de DA entre ciclopentadieno y nitroalquenos como dienófilos, comenzando con las primeras.

### 1.2.1 Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar

Las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar se conocen también como las cicloadiciones de Huisgen, ya que éste fue el primero, en los años 60, en establecer de forma general la aplicación de este tipo de procesos en química orgánica.<sup>27</sup> Los dipolarófilos pueden ser alquenos (Esq. 2), alquinos y moléculas relacionadas que contengan grupos funcionales de heteroátomos, como nitrilos o carbonilos.



Por otra parte, los 1,3-dipolos consisten principalmente en elementos de los grupos 14, 15 y 16, y pueden dividirse en dos tipos diferentes: tipo anión alilo y tipo anión propargilo/alenilo (Esq. 3). Los tipo anión alilo se caracterizan por tener cuatro electrones en tres orbitales “p” paralelos, y perpendiculares al plano del dipolo, que presenta una geometría angular. El átomo central puede ser nitrógeno, oxígeno o azufre. Los dipolos tipo anión propargilo/alenilo tienen un orbital  $\pi$  adicional, en el plano perpendicular al orbital  $\pi$  deslocalizado del dipolo, lo que les confiere una geometría lineal. El átomo central está limitado al nitrógeno (Esq. 3). La mejor representación de los 1,3-dipolos es como un híbrido de resonancia.<sup>26</sup> Si dentro de los 1,3-dipolos, nos restringimos a

<sup>27</sup> Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 565.

<sup>26</sup> (a) Huisgen, R. *1,3-Dipolar Cycloaddition, Introduction, Survey, Mechanism*, pp 1. *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1; Padwa, A. Ed.; Wiley: New York, 1984. (b) Padwa, A. *Intermolecular 1,3-Dipolar Cycloadditions. Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 4; Trost, B. M.; Fleming, I.; Semmelhack, M. F. Eds.; Pergamon: Oxford, 1991. (c) Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Asymmetric Reactions*, pp 817. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 59: *Synthetic Applications of 1,3-*

elementos del segundo periodo, para los que se han publicado el mayor número de reacciones enantioselectivas,<sup>28</sup> y consideramos las limitaciones comentadas del átomo central, se pueden formar 12 dipolos del tipo alilo y 6 del tipo propargilo/alenilo (Tabla 1).

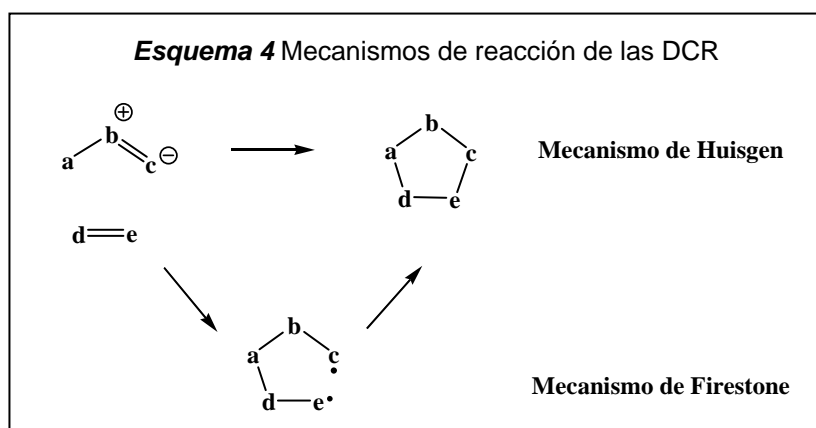
<b>Tabla 1</b> Clasificación de 1,3-dipolos			
<b>De tipo anión alilo</b>			
<b>con nitrógeno como átomo central</b>		<b>con oxígeno como átomo central</b>	
	<b>Nitronas</b>		<b>Iluros de Carbonilo</b>
	<b>Iminas de Azometino</b>		<b>Iminas de Carbonilo</b>
	<b>Iluros de Azometino</b>		<b>Óxidos de Carbonilo</b>
	<b>Aziminas</b>		<b>Nitrosiminas</b>
	<b>Compuestos Azoxi</b>		<b>Nitrosoóxidos</b>
	<b>Compuestos Nitro</b>		<b>Ozono</b>
<b>De tipo anión propargilo/alenilo</b>			
	<b>Óxidos de Nitrilo</b>		<b>Diazoalcanos</b>
	<b>Iminas de Nitrilo</b>		<b>Azidas</b>
	<b>Iluros de Nitrilo</b>		<b>Óxido Nitroso</b>

Si nos centramos en las reacciones asimétricas catalizadas por compuestos metálicos, éstas han sido principalmente estudiadas cuando los dipolos son nitronas, iluros de azometino, óxidos de nitrilo, diazoalcanos e iluros de carbonilo. Además, dentro de este grupo de reacciones, destacan por su importancia las reacciones de cicloadición con nitronas, que comentaremos más adelante.

*Dipolar Cycloaddition Chemistry toward Heterocycles and Natural Products*; Padwa, A.; Pearson, W. H. Eds.; Wiley: Hoboken, New Jersey, 2002.

<sup>28</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Commun.* **2000**, 1449.

Respecto al transcurso del proceso, el mecanismo de reacción de las DCR ha estado sujeto a controversia. Huisgen<sup>29</sup> basándose en la elevada estereoespecificidad de la reacción, propone un mecanismo concertado, mientras que Firestone,<sup>30</sup> propone un mecanismo por etapas diradicalario, en el que la barrera de energía para la rotación del enlace sencillo es mayor que la energía de activación para la formación del anillo, justificando de esta manera, la estereoespecificidad *cis* de la reacción. Además, Tanaka y Kanemasa sugieren que la presencia de un ácido de Lewis como catalizador induce un cambio en el mecanismo de la reacción, favoreciendo el proceso por etapas.<sup>31</sup> Actualmente, el mecanismo más ampliamente aceptado es un mecanismo concertado en el que los dos nuevos enlaces se forman a la vez, pero no necesariamente en la misma extensión.



En estas reacciones, a pesar de la complejidad debida a la participación de heteroátomos, la velocidad de reacción y la regioselectividad del proceso puede ser racionalizada mediante la teoría de los orbitales moleculares frontera (FMO). No obstante, recientemente Houk<sup>32</sup> ha comprobado que, para procesos concertados, la reactividad depende, más que de la diferencia de energía entre los FMO y de la termodinámica del proceso, de la energía de distorsión de los 1,3-dipolos y dipolarófilos hasta su geometría en el estado de transición ( $\Delta E_d^\ddagger$ ).<sup>33</sup>

<sup>29</sup> Huisgen, R. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2291.

<sup>30</sup> Firestone, R. A. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2285.

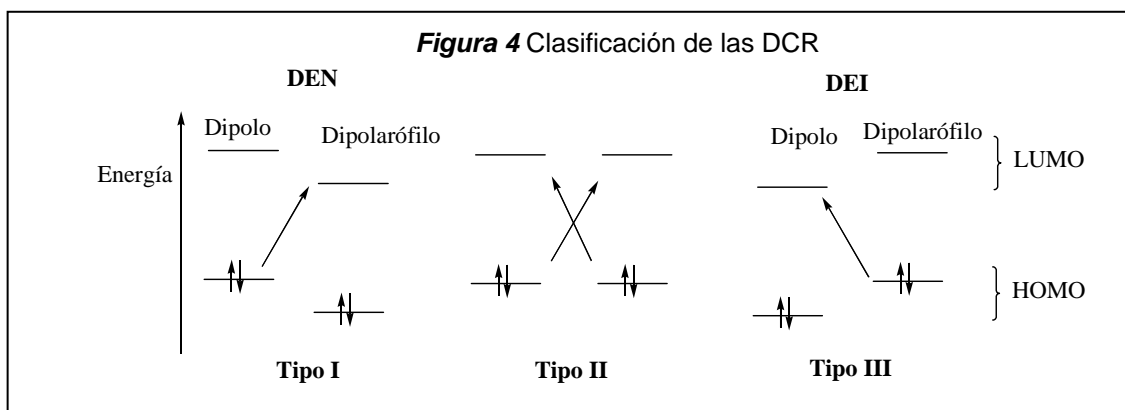
<sup>31</sup> Tanaka, J.; Kanemasa, S. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 899.

<sup>32</sup> (a) Ess, D. H.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10646. (b) Ess, D. H.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10187. (c) Xu, L.; Doubleday, C. E.; Houk, K. N. *Ang. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2746.

<sup>33</sup> Houk propone que la energía de activación del proceso  $E_a = \Delta E_d^\ddagger + \Delta E_i^\ddagger$  ( $\Delta E_d^\ddagger$  = energía de distorsión,  $\Delta E_i^\ddagger$  = energía de interacción entre los reactivos).  $\Delta E_d^\ddagger$  controla las diferencias de reactividad de los 1,3-dipolos (el 80% de  $\Delta E_d^\ddagger$  es debido a la distorsión de los dipolos), y cuando las energías de distorsión son

Estos hechos nos proporcionan una nueva forma de entender las DCR que hay que considerar. Las relaciones existentes entre las energías de distorsión y las energías de los FMO son fundamentales para entender y reconciliar estas dos teorías.<sup>34</sup>

Sustman<sup>35</sup> aplicó la teoría de los FMO a las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar y las clasificó en tres tipos, dependiendo de las interacciones establecidas entre los FMO del dipolo y del dipolarófilo (Fig. 4).



En las reacciones del tipo I la interacción más favorable implica la transferencia de carga del dipolo al dipolarófilo, mientras que en las del tipo III la interacción de los FMO dominante tiene lugar entre el HOMO del dipolarófilo y el LUMO del dipolo. De las primeras reacciones, tipo I, decimos que transcurren con demanda electrónica normal (DEN) y de las reacciones tipo III, con demanda electrónica inversa (DEI). Como cabe esperar, las reacciones del tipo II implican a dipolos y dipolarófilos con diferencias de energía entre el HOMO y el LUMO similares. En particular, las reacciones de nitronas con alquenos pertenecen al tipo II. La introducción de sustituyentes dadores o aceptores de densidad electrónica en el dipolarófilo o en el dipolo pueden modificar las energías de los FMO y por lo tanto el tipo de la reacción. Las reacciones de nitronas con alquenos deficientes en densidad electrónica, como compuestos carbonilo  $\alpha, \beta$ -insaturados, que son las estudiadas en esta Memoria, pertenecen al primer grupo de reacciones (con DEN), y la utilización de alquenos con grupos dadores, como éteres, transcurren con DEI.

---

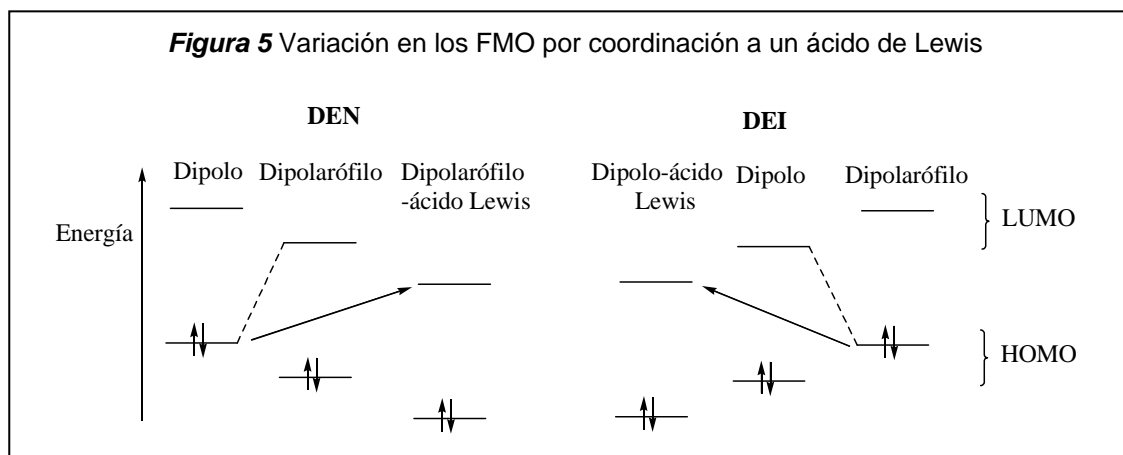
similares,  $\Delta E_i^\ddagger$  que generalmente presenta un valor entre 32-46% del valor de  $\Delta E_d^\ddagger$ , controla la diferencia la reactividad entre los dipolarófilos, por ejemplo en alquenos sustituidos.

<sup>34</sup> Engels, B.; Christl, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7968.

<sup>35</sup> (a) Sustmann, R. *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2717. (b) Sustmann, R.; Trill, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 838.



Por otra parte, la presencia de ácidos de Lewis en el medio de reacción afecta al transcurso del proceso.<sup>36</sup> Así, como se recoge en la Figura 5, su coordinación al dipolo o al dipolarófilo, conlleva una disminución de la energía de los FMO, y por lo tanto una disminución de la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO de los reactivos, que se traduce en un aumento de la velocidad de reacción en ambos casos.



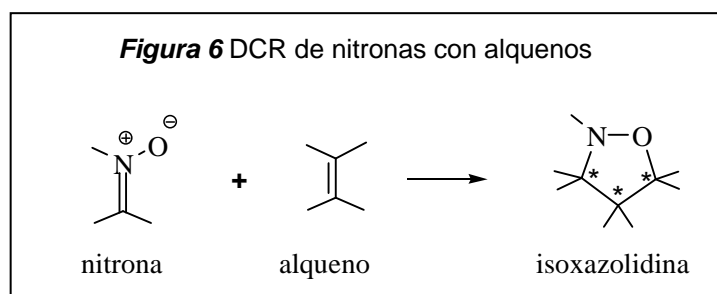
Una vez que la interacción dominante de FMO ha sido identificada, la reacción más favorable que determinará la regioselectividad del proceso estará igualmente controlada tanto por factores electrónicos como estéricos. Considerando los factores electrónicos, la dirección más favorable será aquella en la que interactúan los dos átomos terminales con mayores coeficientes de orbital. Los coeficientes de los FMO, que han sido calculados para un gran número de dipolos y dipolarófilos, nos ayudan a justificar, por lo tanto, las regioselectividades observadas.<sup>26a,37</sup> La presencia de un catalizador condiciona también las regioselectividades obtenidas. Así, por ejemplo, para la reacción de nitronas con enales, la presencia de un ácido de Lewis coordinado al alqueno, aumenta el carácter electrofílico del carbono  $\beta$ , y por lo tanto favorece el ataque nucleofílico de la nitrona sobre dicho carbono.<sup>31</sup>

<sup>36</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863.

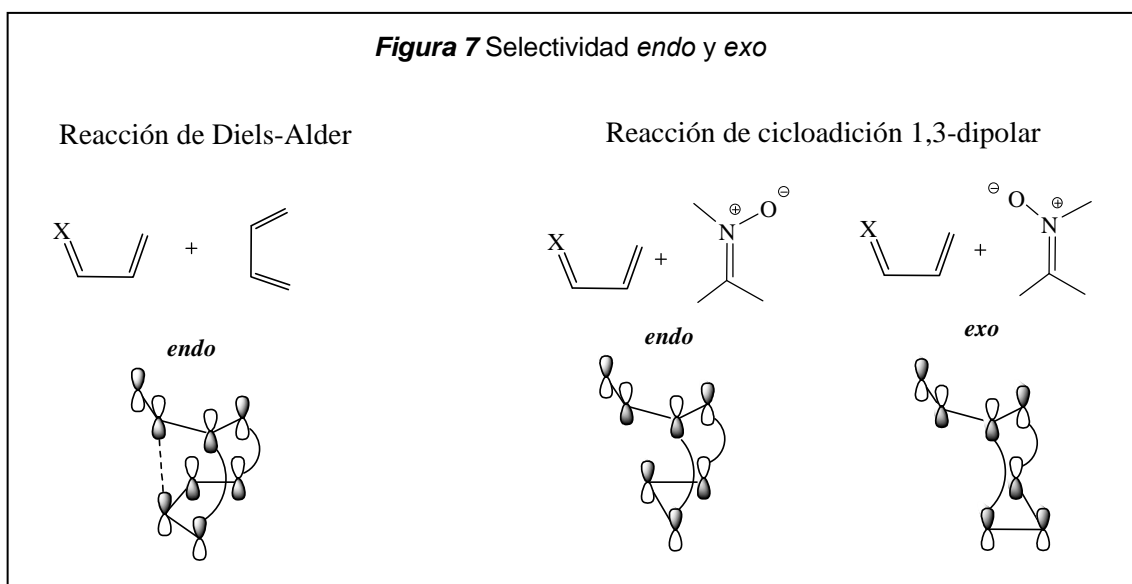
<sup>26a</sup> Huisgen, R. *1,3-Dipolar Cycloaddition, Introduction, Survey, Mechanism*, pp 1. *1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 1; Padwa, A. Ed.; Wiley: New York, 1984.

<sup>37</sup> (a) Houk, K. N.; Sims, J.; Watts, C. R.; Luskus, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7301. (b) Houk, K. N.; Yamaguchi, K. pp 407, *Theory of 1,3-Dipolar Cycloadditions. 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*, Vol. 2; Padwa, A. Ed.; Wiley: New York, 1984.

<sup>31</sup> Tanaka, J.; Kanemasa, S. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 899.



Respecto a la estereoquímica de las DCR, podemos decir que de forma general la diastereoselectividad suele ser elevada.<sup>28,36</sup> En particular, en la reacción entre nitronas y alquenos, se pueden formar hasta tres nuevos centros quirales contiguos (Fig. 6). Debido a que la reacción transcurre a través de un mecanismo concertado, la estereoquímica del dipolarófilo se mantiene en el aducto, y por lo tanto, se podrán formar hasta un máximo de cuatro diastereómeros, dos isómeros *endo* y dos *exo*.



La nomenclatura *endo* y *exo* procede de las reacciones de Diels-Alder; así, los isómeros *endo* se forman cuando en la reacción se produce la aproximación de los reactivos de forma que el átomo de nitrógeno de la nitrona apunta en la misma dirección que el átomo de carbono vecinal con hibridación  $sp^2$  del alqueno (Fig. 7). No obstante, mientras las interacciones secundarias de los orbitales p son importantes para la diastereoselectividad *endo* en las reacciones de DA, en las DCR esta interacción, y como consecuencia la estabilización, es pequeña. La selectividad *endo/exo* es controlada principalmente por la estructura de los sustratos, y en su caso por el catalizador.<sup>36</sup>

<sup>28</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Commun.* **2000**, 1449.

<sup>36</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863.

Como hemos comentado anteriormente, el desarrollo de las DCR en los últimos años ha entrado en una fase donde el mayor reto es controlar la estereoquímica del proceso en la etapa de la adición.

### 1.2.1.1 Reacciones enantioselectivas de cicloadición 1,3-dipolar de nitronas y enales

Comparado con el desarrollo de las reacciones de DA catalíticas asimétricas, que comienza a finales de los años 70,<sup>38</sup> las DCR análogas empiezan a estudiarse unos cuantos años más tarde.<sup>39</sup> Podemos decir que las DCR catalíticas enantioselectivas permanecen casi inexploradas<sup>40</sup> hasta que, en 1994, se estudian los primeros ejemplos, con nitronas y alquenos como sustratos. En la primera reacción, publicada por el grupo de Scheeren,<sup>41</sup> se utilizan *C,N*-difenilnitrona, alquenos con grupos dadores y, como catalizador, un aminoácido derivado de una oxazaborodilina; la reacción transcurre con demanda electrónica inversa. Meses más tarde Jørgensen<sup>42</sup> publica la que será la primera DCR catalizada por compuestos metálicos quirales. Utiliza como catalizadores complejos de TiCl<sub>2</sub>-Tadol y como reactivos, nitronas y alquenos con grupos aceptores, alquenoiloxazolidinonas; la reacción transcurre, en este caso, con demanda electrónica normal (Esq. 5).

Dentro de las DCR, las reacciones de nitronas con alquenos figuran entre las más estudiadas.<sup>26c, 36, 39c, 39d, 43, 44</sup> Una de las razones es que, a diferencia de la

---

<sup>38</sup> Hashimoto, S.; Komeshima, N.; Koga, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 437.

<sup>39</sup> Revisiones de DCR asimétricas: (a) ref. 36. (b) Karlsson, S.; Högberg, H. E. *Org. Prep. Prod. Int.* **2001**, 33, 103 (Organocatálisis). (c) Kanemasa, S. *Synlett.* **2002**, 1371 (Catálisis metálica). (d) Pellisier, H. *Tetrahedron* **2007**, 63, 3235. (e) Nájera, C.; Sansano, J. M.; Yus, M. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 377.

<sup>40</sup> En 1991 se publicó la primera DCR catalizada por compuestos metálicos quirales, pero con cantidades estequiométricas de catalizador. Se utilizaron como dipolos iluros de azometino. Allway, P.; Grigg, R. *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5817.

<sup>41</sup> Seerden, J. P. G.; Scholte op Reimer, A. W. A.; Scheeren, H. W. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4419.

<sup>42</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 5687.

<sup>26c</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Asymmetric Reactions*, pp 817. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 59: *Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry toward Heterocycles and Natural Products*; Padwa, A.; Pearson, W. H. Eds.; Wiley: Hoboken, New Jersey, 2002.

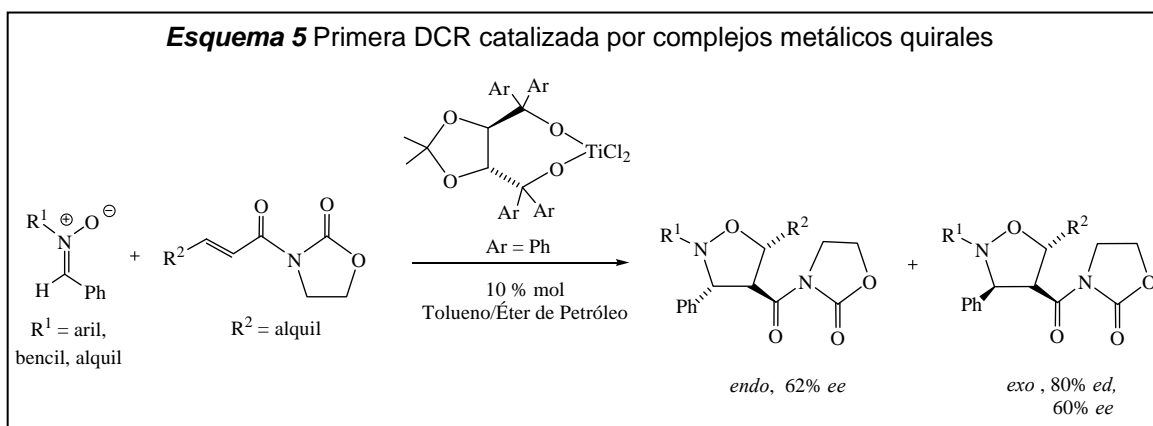
<sup>36</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863.

<sup>39c</sup> Kanemasa, S. *Synlett.* **2002**, 1371.

<sup>39d</sup> Pellisier, H. *Tetrahedron* **2007**, 63, 3235.

<sup>43</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Comm.* **2000**, 1449.

mayoría de los otros dipolos, las nitronas son compuestos estables que no requieren la preparación *in situ*. Además, la reacción de nitronas con alquenos es especialmente importante ya que, como producto de la reacción, se obtienen isoxazolidinas (Fig. 6), que pueden ser transformados en compuestos de gran interés biológico como alcaloides,  $\beta$ -lactamas, amino-ácidos y amino-azúcares.<sup>44</sup>

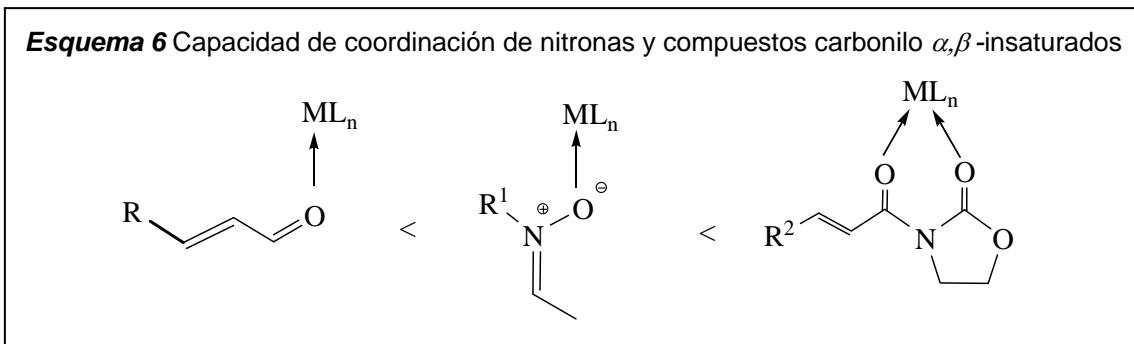


De las tres posibles estrategias para la preparación de isoxazolidinas enantiopuras, utilización de nitronas quirales, alquenos quirales y catalizador quiral, la última se presenta como la más adecuada. El catalizador quiral suele ser un ácido de Lewis, en muchos casos un metal de transición o de transición interna con un ligando quiral, aunque también puede ser un compuesto orgánico (organocatalizador). La utilización de metales transición como catalizadores para esta reacción, además de acelerarla, en muchas ocasiones, permite un eficiente control de la selectividad del proceso, en particular de la enantioselectividad.

De los grupos de reacciones, con DEN y DEI, nos vamos a referir exclusivamente a reacciones del primer tipo, ya que son las que hemos estudiado en esta Memoria. Como ya hemos comentado anteriormente, alquenos con sustituyentes electroattractores, como por ejemplo grupos carbonilo, pueden activarse por coordinación a través del grupo electroceptor al metal. Esta activación, favorecerá la interacción entre el LUMO del alqueno, que ha disminuido su energía, y el HOMO de la nitrona, de manera que la reacción transcurrirá con cesión de densidad electrónica desde la nitrona al alqueno. Por lo tanto, para llevar a cabo cicloadiciones con DEN habrá que favorecer la coordinación de la olefina con respecto a la de la nitrona. La coordinación de la nitrona a un ácido de Lewis está favorecida frente a la coordinación monodentada de un compuesto carbonilo (Esq. 6); por esta razón, la mayoría de

<sup>44</sup> Fredericson, M. *Tetrahedron* **1997**, 53, 403.

las reacciones de este tipo se han desarrollado utilizando alquenos bifuncionalizados del tipo alquenoiloxazolidinonas,<sup>26c,36,39c,39d,43,45</sup> con capacidad para actuar como quelatos a través de la coordinación de sus dos grupos carbonilo. Siguiendo esta estrategia sintética, en los últimos años se han



publicado sistemas en los que habitualmente se utilizan alquenos con capacidad para actuar como bidentados, como alquiliden malonatos,<sup>46</sup>  $\alpha$ -hidroxi enonas,<sup>47</sup> 2-acil imidazoles  $\alpha,\beta$ -insaturados<sup>48</sup> y 2-alquenoil piridina *N*-óxidos<sup>49</sup> y, consecuentemente, precursores de catalizador con, al menos, dos vacantes de coordinación. Sin embargo, catalizadores con una sola vacante de coordinación para la activación de alquenos monofuncionalizados con grupos aceptores, como por ejemplo enales, son muy escasos y los ejemplos que se encuentran en la literatura son de los últimos años. En esta línea, el grupo de Kanemasa demostró que una elección adecuada del catalizador puede inhibir la coordinación de la nitrona por razones estéricas, y por lo tanto favorecer la activación del enal para este tipo de reacciones.<sup>50</sup>

<sup>26c</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Asymmetric Reactions*, pp 817. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 59: *Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry toward Heterocycles and Natural Products*; Padwa, A.; Pearson, W. H. Eds.; Wiley: Hoboken, New Jersey, 2002.

<sup>36</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863.

<sup>39c</sup> Kanemasa, S. *Synlett.* **2002**, 1371.

<sup>39d</sup> Pellisier, H. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 3235.

<sup>43</sup> Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Comm.* **2000**, 1449.

<sup>45</sup> Stanley, L. M.; Sibi, M. P. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2887.

<sup>46</sup> (a) Huang, Z. Z.; Kang, Y. B.; Zhou, J.; Ye, M. C.; Tang, Y. *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 1677. (b) Chen, D.; Wang, Z.; Li, J.; Yang, Z.; Lin, L.; Liu, X.; Feng, X. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5226.

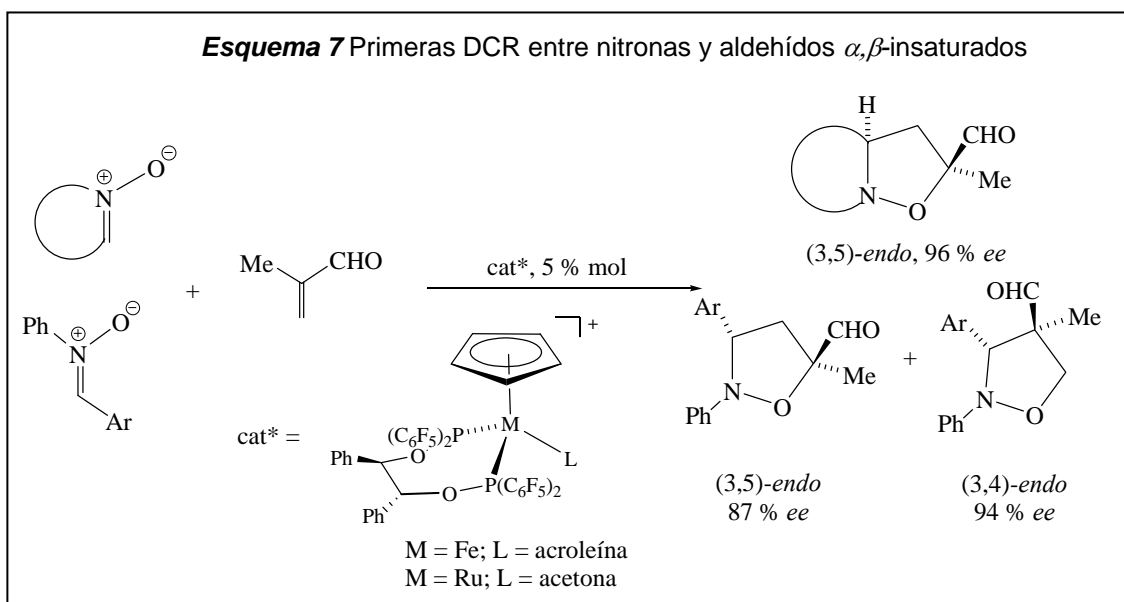
<sup>47</sup> Palomo, C.; Oiarbide, M.; Arceo, E.; García, J. M.; López, R.; González, A.; Linden A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6187.

<sup>48</sup> Evans, D. A.; Song, H. J.; Fandrick, K. R. *Org. Letters* **2006**, *8*, 3351.

<sup>49</sup> Barroso, S.; Blay, G.; Muñoz, M. C.; Pedro, J. R. *Org. Letters* **2011**, *13*, 402.

<sup>50</sup> Kanemasa, S.; Ueno, N.; Shirahase, M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 657.

En el año 2002, Kündig y col. desarrollaron las primeras DCR entre nitronas y aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados catalizadas por ácidos de Lewis quirales.<sup>51,52</sup> Como catalizadores utilizaron compuestos quirales de rutenio y hierro, y los cicloadductos fueron obtenidos con buenos rendimientos, diastereoselectividad perfecta *endo* y excesos enantioméricos de hasta el 96%. Con nitronas cíclicas la reacción es totalmente regioselectiva,<sup>51a</sup> y con diarilnitronas las isoxazolidinas se obtienen como una mezcla de regioisómeros (3,4 y 3,5) en relaciones molares que varían desde 96:4 a 15:85, en función de las propiedades electrónicas de la nitrona (Esq. 7).<sup>51b</sup> Muy recientemente, este grupo ha extendido el estudio, con estos mismos sistemas, a la DCR entre metacroleína y nitronas *N*-alquiladas ó *N*-benciladas.<sup>51c</sup>



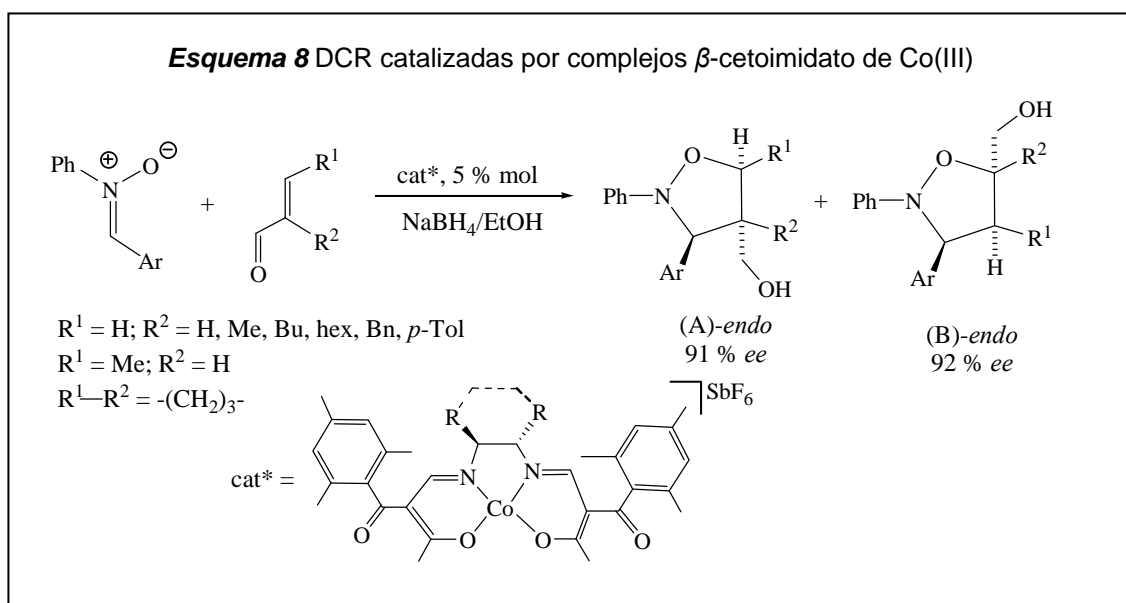
Simultáneamente, Yamada y col. publicaron<sup>53</sup> la DCR de diarilnitronas con aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados catalizada por complejos catiónicos de Co(III) con

<sup>51</sup> (a) Viton, F.; Bernardinelli, G.; Kündig, E. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4968. (b) Badoiu, A.; Bernardinelli, G.; Mareda, J.; Kündig, E. P.; Viton, F. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1298. *Ibid.* **2009**, *4*, 1021. (c) Badoiu, A.; Kündig, E. P. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 114.

<sup>52</sup> Esta transformación se había llevado a cabo en el año 2000 por el grupo de MacMillan, en la que fue la primera DCR organocatalizada. (a) Jen, W. S.; Wiener, J. J. M.; MacMillan, D. W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9874. Publicaciones que siguen la estrategia sintética de MacMillan: (b) Karlsson, S.; Hogberg, H. E.; *Tetrahedron: Asymmetry*, **2002**, *13*, 923. (c) Karlsson, S.; Hogberg, H. E.; *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2782. (d) Puglisi, A.; Benaglia, M.; Cinquini, M.; Cozzi, F.; Celentano, G. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 567. (e) Lemay, M.; Trant, J.; Ogilvie, W. W. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 11644. (f) Chow, S. S.; Nevalainen, M.; Evans, C. A.; Johannes, C. W. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 277.

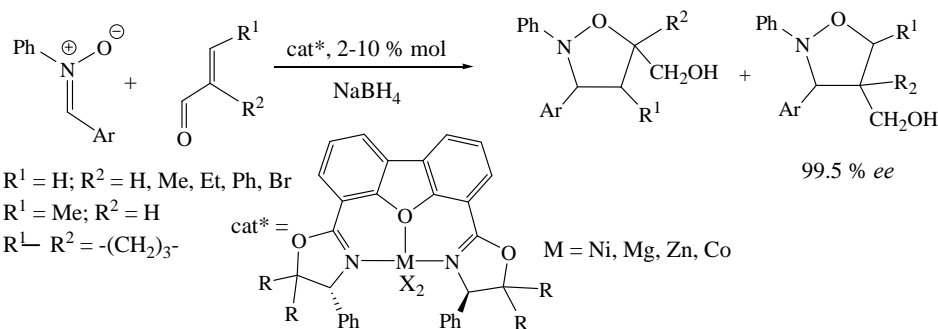
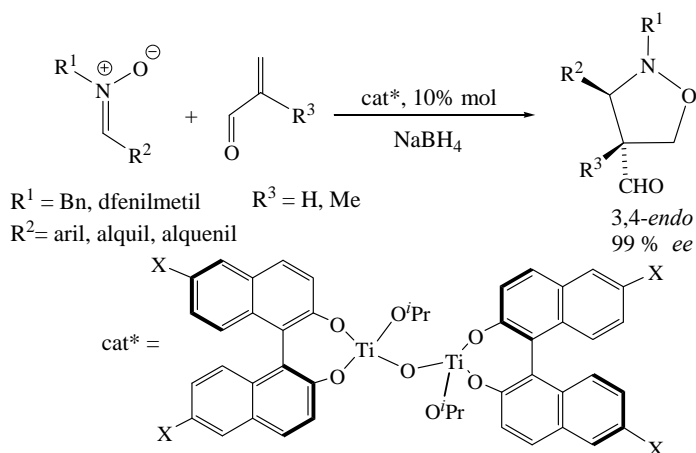
<sup>53</sup> (a) Mita, T.; Ohtsuki, N.; Ikeno, T.; Yamada, T. *Org. Letters* **2002**, *4*, 2457. (b) Ohtsuki, N.; Kezuka, S.; Kogami, Y.; Mita, T.; Ashizawa, T.; Ikeno, T.; Yamada, T. *Synth.* **2003**, 1462. (c) Kezuka, S.; Ohtsuki, N.; Mita, T.; Kogami, Y.; Ashizawa, T.; Ikeno, T.; Yamada, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2197.

ligandos  $\beta$ -cetoimidato (Esq. 8). Los cicloaductos fueron obtenidos con regio- y diastereoselectividades *endo* excelentes (A:B o B:A = 99:1; *endo:exo* = 99:1) y enantioselectividades de hasta el 92%. En 2004, Kanemasa y col. comunicaron<sup>54</sup> la utilización de compuestos de níquel, magnesio, cinc o cobalto con ligandos dibenzofuranilbisoxazolona (DBFOX) en este mismo tipo de reacciones (Esq. 9). Se obtienen regioselectividades muy diferentes en función del metal utilizado y, en particular, la reacción con  $\alpha$ -bromoacroleína catalizada por un complejo de Zn(II) da lugar al regioisómero con el grupo formilo en posición 4 con enantioselectividades de hasta el 99.5%. En los años siguientes el grupo de Maruoka demostró<sup>55</sup> que los complejos dinucleares de titanio y BINOL recogidos en el Esquema 10 catalizan muy eficientemente la reacción de nitronas menos reactivas como *N*-bencil y *N*-difenilmetil nitrona con acroleína y metacroleína, dando lugar a isoxazolidinas con sustituyentes en el átomo de nitrógeno fácilmente eliminables. Se obtiene como producto mayoritario el aducto 3,4-*endo* y enantioselectividades de hasta el 99%.

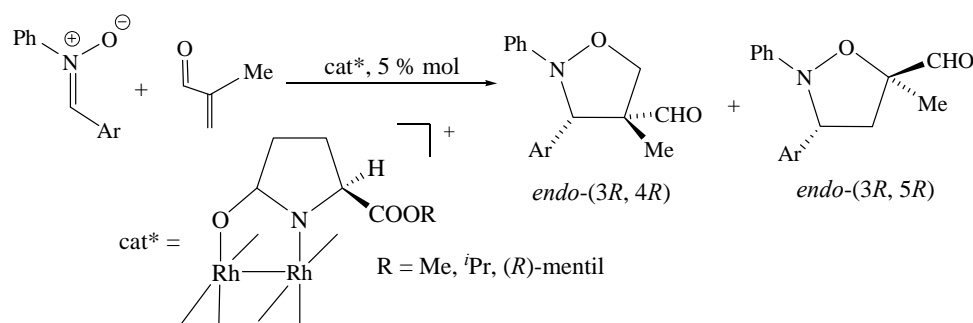


<sup>54</sup> (a) Shirahase, M.; Kanemasa, S.; Oderaotoshi, Y. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 675. (b) Shirahase, M.; Kanemasa, S.; Hasegawa, M. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4061.

<sup>55</sup> (a) Kano, T.; Hashimoto, T.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11926. (b) Hashimoto, T.; Omote, M.; Kano, T.; Maruoka, K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4805. (c) Hashimoto, T.; Omote, M.; Hato, Y.; Kano, T.; Maruoka, K. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 407. (d) Hashimoto, T.; Omote, M.; Maruoka, K. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 2263.

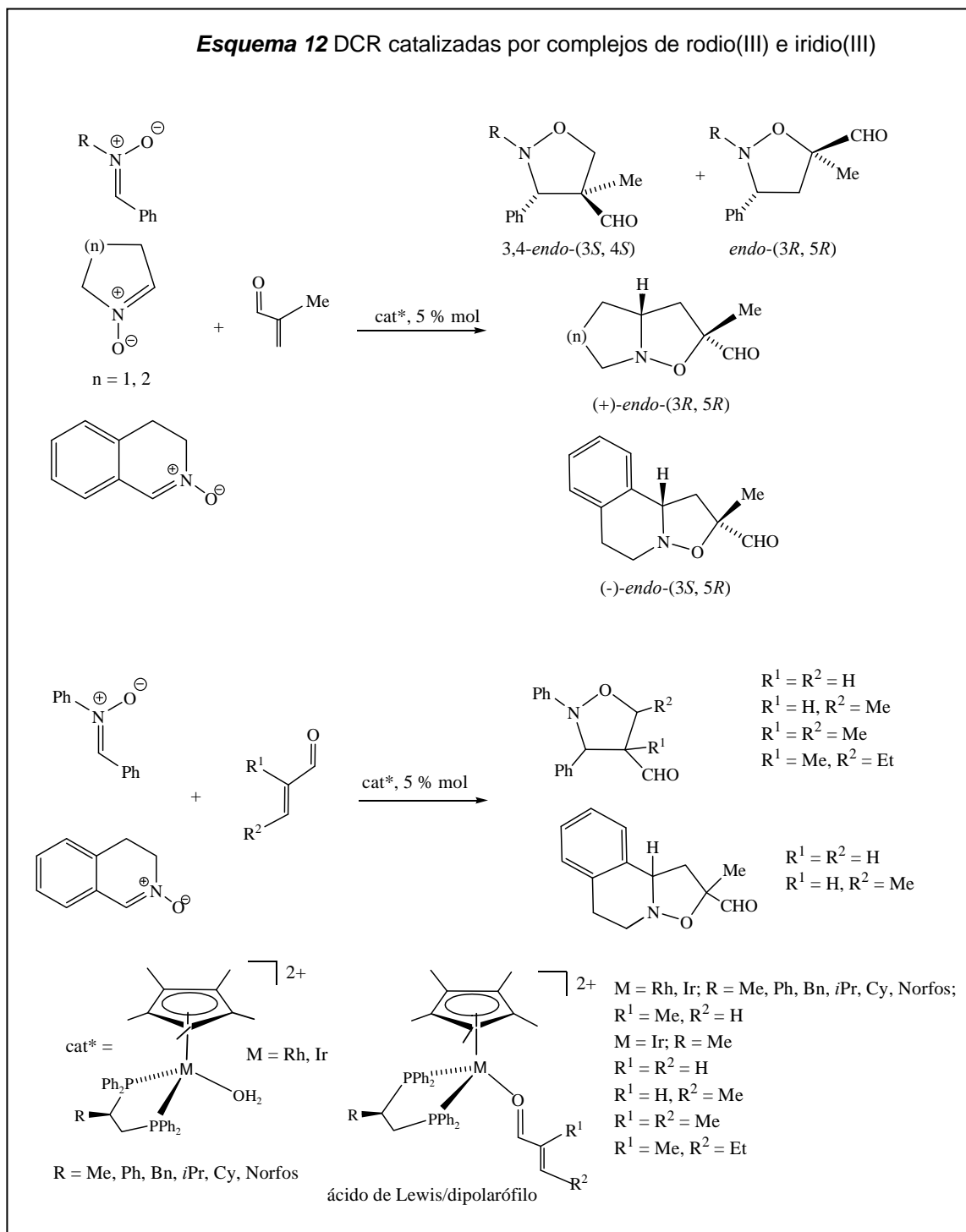
**Esquema 9** DCR catalizadas por complejos con DBFOX**Esquema 10** DCR catalizada por complejos de Ti-BINOL

En el año 2008 Doyle y col. publicaron<sup>56</sup> que complejos de valencia mixta  $\text{Rh}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{III}}$  con ligandos carboxamidatos catalizan la reacción de diaril nitronas y metacroleína (Esq. 11). Se obtienen mezclas de regioisómeros y enantioselectividades mayores en los isómeros 3,4 que en los 3,5, que aumentan hasta un *e.e.* del 95% al aumentar el tamaño del grupo éster del catalizador.

**Esquema 11** DCR catalizadas por complejos carboxamidatos de  $\text{Rh}^{\text{II}}/\text{Rh}^{\text{III}}$ 

<sup>56</sup> Wang, Y.; Wolf, J.; Zavalij, P.; Doyle, M. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1439.



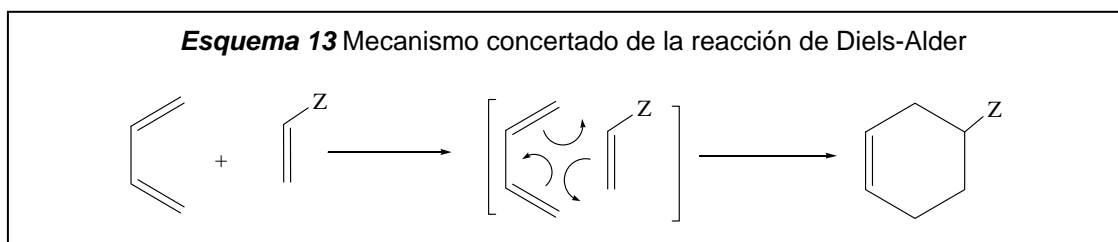


Finalmente, en nuestro grupo de investigación hemos llevado a cabo DCR de nitronas lineales y cíclicas con enales, utilizando como precursores de catalizador los acua-complejos de Rh(III) e Ir(III) de estequiometría  $(S_M, S_C)$ - $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\text{PP}^*)(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$  ( $\text{PP}^*$  = difosfano quiral, véase el Esquema 12). Se obtienen conversiones cuantitativas, excelentes regioselectividades (la reacción de *N*-bencilidenfenilamina *N*-óxido con metacroleína es una excepción),

diastereoselectividades perfectas *endo* y enantioselectividades de hasta el 99%. Cabe señalar que se aíslan, para estos procesos, las especies intermedias con los dipolarófilos coordinados al metal, que permiten proponer el transcurso de la reacción y justificar el origen de las enantioselectividades alcanzadas.<sup>57</sup>

### 1.2.2 Reacciones de Diels-Alder

Los procesos Diels-Alder deben su nombre a sus descubridores, que publicaron la primera reacción en 1928.<sup>58</sup> De las diferentes versiones que se han desarrollado de esta reacción nos vamos a centrar en las carbo Diels-Alder, las cuales transcurren por adición de un dieno conjugado a una olefina, con la consiguiente formación de ciclohexenos funcionalizados. Estos últimos son importantes en la preparación de productos naturales y de moléculas activas biológicamente.<sup>59</sup> En este proceso tiene lugar la formación de dos nuevos enlaces y se pueden generar hasta 4 centros estereogénicos contiguos. Además, transcurre a través de un mecanismo concertado y es catalizada por ácidos de Lewis. En el Esquema 13 se muestra el mecanismo concertado aceptado comúnmente para este tipo de reacciones, siendo los mecanismos de tipo iónico o radicalarios menos probables.



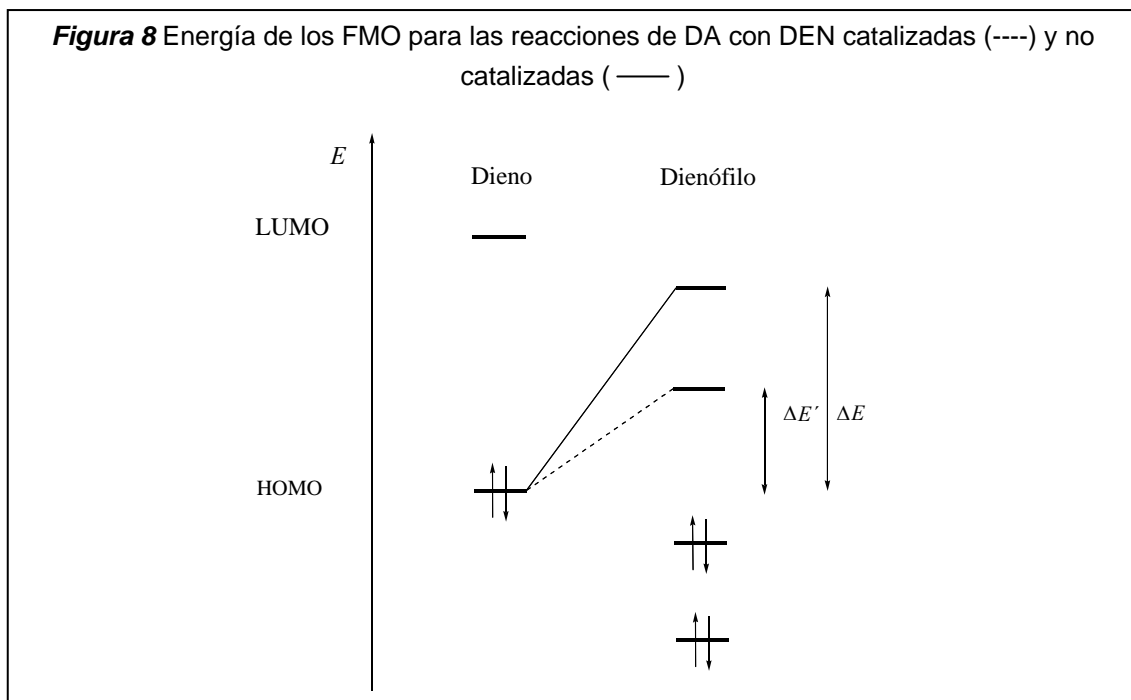
Para conseguir buenas reactividades en las reacciones de DA se suelen utilizar dienos *s-cis* con sustituyentes dadores de densidad electrónica y dienófilos de configuración *cis* con sustituyentes atractores de densidad electrónica. Por otro lado, en estas reacciones, que transcurren con demanda electrónica normal, la reactividad está gobernada por la diferencia de energía

<sup>57</sup> (a) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Balana, A.; Lahoz, F. J.; Tejero, T.; Merino, P.; Franco, S.; Montesa, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2716. (b) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J.; Balana, A.; Tejero, T.; Merino, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13386. (c) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Fischer, T.; Lahoz, F. J.; Dobrinovich, I. T.; Oro, L. A. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1751. (d) Asenjo, A. *Tesis Doctoral*, Universidad de Zaragoza, 2013.

<sup>58</sup> Diels, O.; Alder, K. *Ann.* **1928**, *460*, 98.

<sup>59</sup> (a) Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668. (b) Stocking, E. M.; Willians, R. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 3078. (c) Takao, K.; Munakata, R.; Tadano, K. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4779.

entre el HOMO del dieno (especie nucleófila) y el LUMO del dienófilo (especie electrófila). La energía de este último disminuye por la presencia de grupos electroaceptores, por lo que los dienófilos más comunes contienen grupos carbonilo, ciano o grupos nitro. Este efecto se ve acentuado por coordinación a un ácido de Lewis, que acelera considerablemente la reacción de DA (Fig. 8).<sup>60</sup>



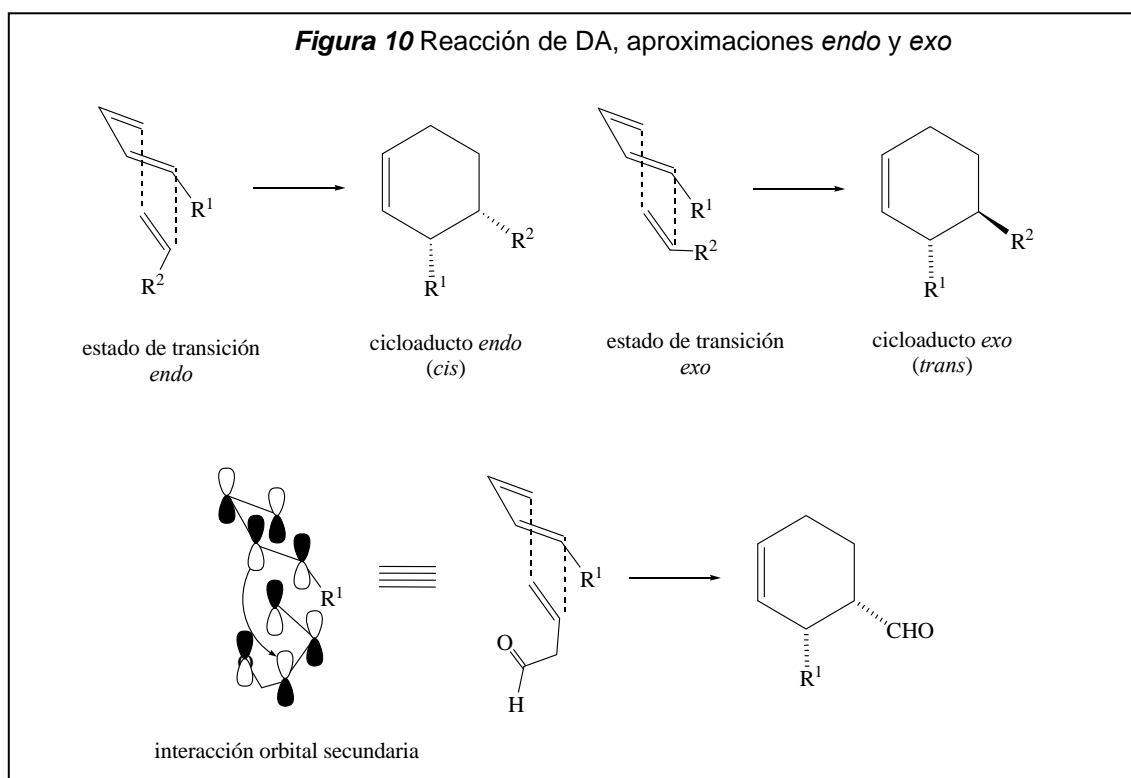
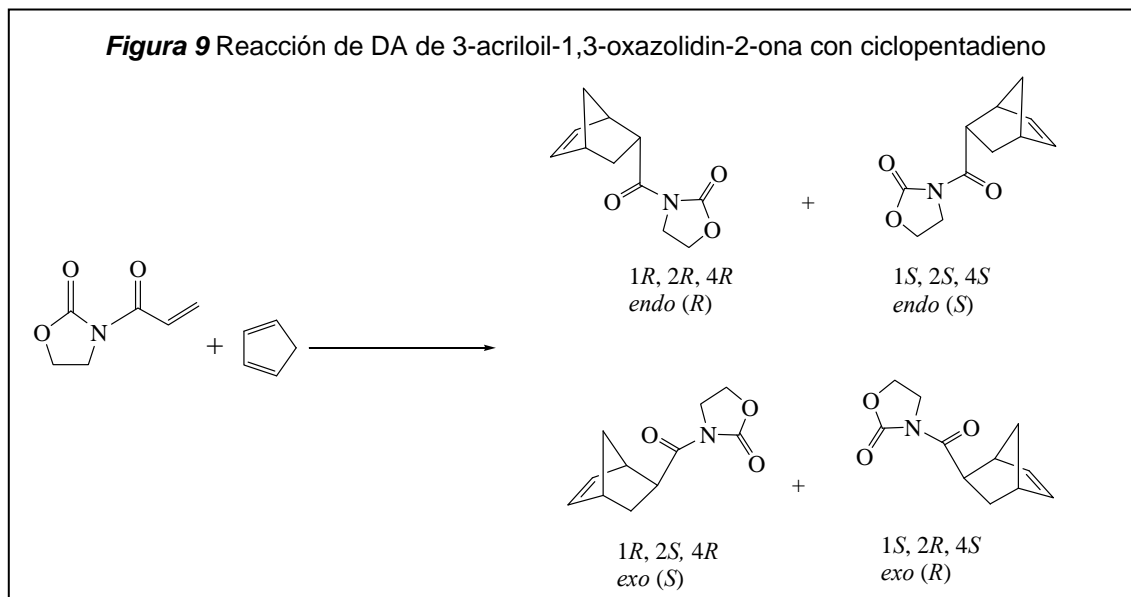
Por otra parte, el catalizador, además de acelerar las reacciones, puede hacerlas más selectivas. Respecto a la selectividad de estos procesos, dependiendo de la naturaleza de los reactivos, se pueden obtener, de forma similar a como ocurría en las DCR, regioisómeros, diastereómeros y enantiómeros. En la mayoría de los procesos de DA estudiados,<sup>25,61</sup> se ha utilizado como dieno ciclopentadieno, y como dienófilos 3-acriloil-1,3-oxazolidin-2-onas debido a la elevada reactividad del ciclopentadieno, por una parte, y a la posibilidad de coordinarse las oxazolidinonas como quelato al catalizador. Un segundo proceso que se ha estudiado, aunque en mucha menor

<sup>60</sup> (a) Yates, P.; Eaton, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4436. (b) Pindur, U.; Lutz, G.; Otto, C. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 741.

<sup>25</sup> Evans, D. A.; Johnson, J. S. *Diels-Alder Reactions*, pp 1177. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. III, Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. Eds.; Springer: New York, 1999.

<sup>61</sup> (a) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Oro, L. A. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 717. (b) Dias, L. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 289. (c) Corey, E. J.; Guzmán-Pérez, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 389. (d) Corey, E. J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1650. (e) Kagan, H.B.; Riant, O. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007.

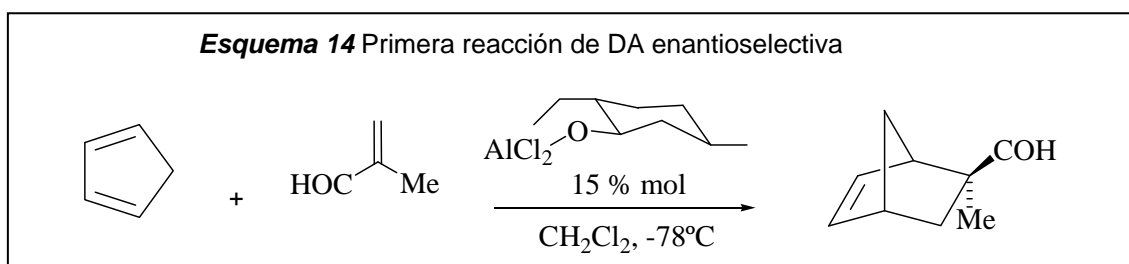
extensión, y que veremos más adelante, es la reacción de ciclopentadieno con enales. En la Figura 9 se recogen los 4 isómeros posibles para la primera reacción. Debido a la simetría del ciclopentadieno, se pueden obtener dos diastereómeros con sus correspondientes enantiómeros.



Respecto a la diastereoselectividad de estos procesos, para la reacción no catalizada, en gran número de casos está favorecida la formación de los aductos *endo*, debido a las interacciones secundarias que se establecen para estos

isómeros en el estado de transición (Fig. 10)<sup>25</sup> Como se ha comentado anteriormente, el catalizador puede modificar la diastereoselectividad del proceso,<sup>60b</sup> y si además se quiere obtener enantioselectivamente un isómero, la mejor estrategia sintética es la utilización de un catalizador quiral.

Las primeras versiones asimétricas de la reacción de DA no surgieron hasta casi los años 80, medio siglo después de su descubrimiento. El grupo de Koga fue el pionero, al publicar en 1979<sup>62</sup> la reacción de DA entre ciclopentadieno y el enal metacroleína, catalizada por un complejo quiral de aluminio con el ligando mentoxi. En este proceso se obtiene un *e.e.* del 72% en el isómero *exo* de los cicloadductos formados (Esq. 14).



Unos años más tarde, se comenzaron a desarrollar de manera sistemática los procesos de DA enantioselectivos. En una primera etapa los catalizadores más utilizados fueron ácidos de Lewis clásicos, como complejos de aluminio, boro y titanio; los grupos de Yamamoto, Corey y Narasaka<sup>63</sup> hicieron importantes aportaciones. Sin embargo, estos catalizadores presentaban algunos inconvenientes debido, por una parte, a su sensibilidad frente al agua, y por otra, a que la elevada fortaleza de enlace entre estos ácidos de Lewis y el átomo de oxígeno del dienófilo y del producto daba lugar, con frecuencia, a procesos relativamente lentos. Por esta razón, a principios de los años 90 comenzaron a desarrollarse sistemas basados en metales de transición de elementos de los grupos últimos, como cobre y hierro, con ligandos bis(oxazolona) enantiopuros.

<sup>25</sup> Evans, D. A.; Johnson, J. S. *Diels-Alder Reactions*, pp 1177. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Vol. III, Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H. Eds.; Springer: New York, 1999.

<sup>60b</sup> Pindur, U.; Lutz, G.; Otto, C. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 741.

<sup>62</sup> Hashimoto, S. I.; Komeshima, N.; Koga, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 437.

<sup>63</sup> (a) Narasaka, K. *Synthesis* **1991**, 1-10. (b) Corey, E. J.; Imwinkelried, R.; Pikul, S.; Xiang, Y. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5493. (c) Furuta, K.; Shimizu, S.; Miwa, Y.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1481. (d) Narasaka, K.; Iwasawa, N.; Inoue, M.; Tamada, T.; Nakashima, M.; Sugimori, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5340.



Como hemos comentado anteriormente, dentro de las reacciones de DA un segundo tipo de proceso investigado es la reacción de ciclopentadieno con enales. De entre éstos, la reacción más estudiada es la de metacroleína con ciclopentadieno, y los catalizadores más utilizados, complejos con estructura semisandwich con iones metálicos  $d^6$  de Fe(II), Ru(II), Rh(III), Ir(III) y Os(II) enlazados a diferentes ligandos quirales quelato, con una vacante para la coordinación del enal. En los últimos años se han realizado importantes aportaciones en este área por los grupos de Kündig,<sup>68</sup> Davies,<sup>69</sup> Faller<sup>70</sup> y por nuestro grupo de investigación (Fig. 12).<sup>71</sup> Los ligandos quelato utilizados por

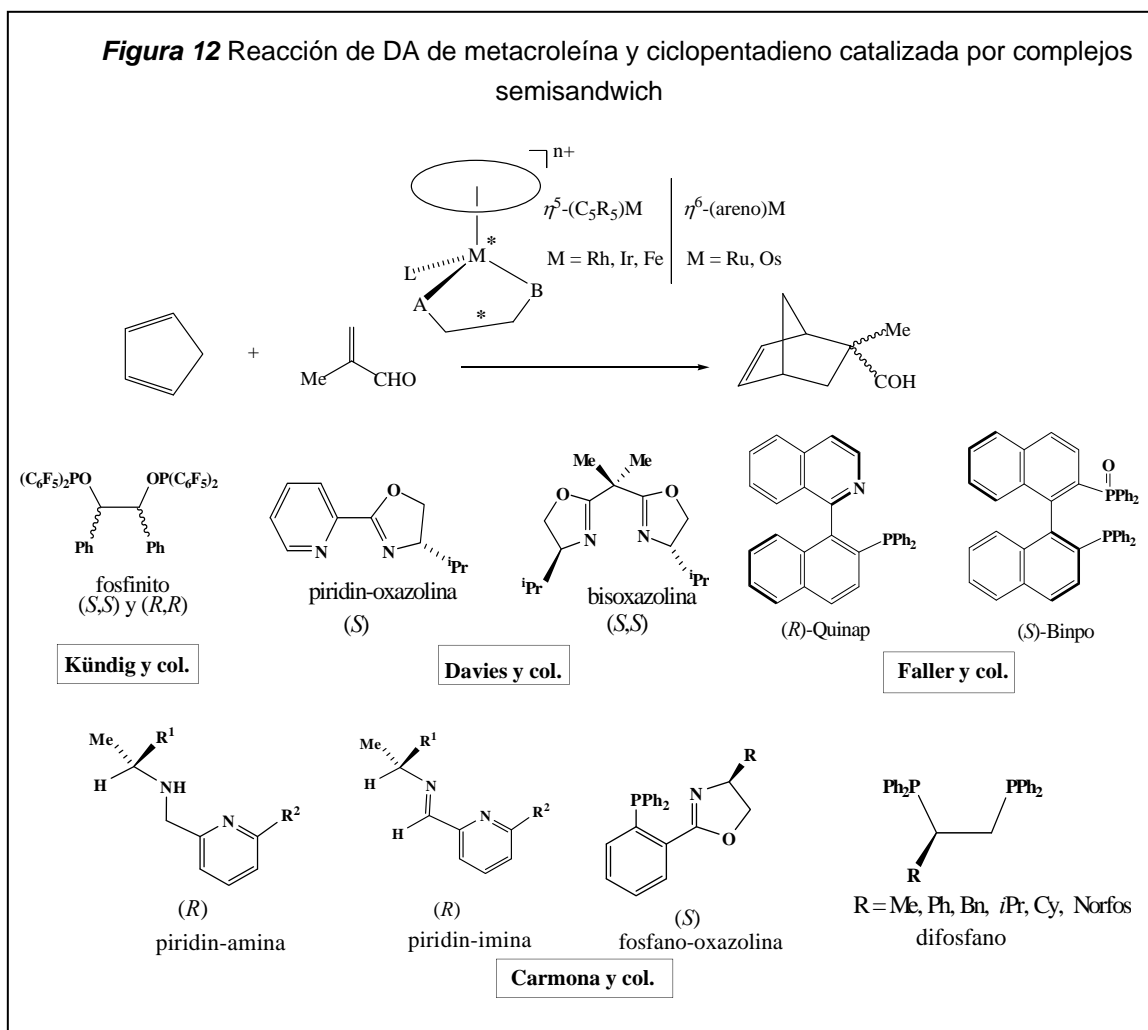
<sup>68</sup> (a) Kündig, E. P.; Bourdin, B.; Bernardinelli, G. *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1931, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33*, 1856. (b) Bruin, M. E.; Kündig, E. P. *Chem. Commun.* **1998**, 2635. (c) Kündig, E. P.; Saudan, C. M.; Bernardinelli, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1219. (d) Kündig, E. P.; Saudan, C. M.; Vito, F. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 51. (e) Kündig, E. P.; Saudan, C. M.; Alezra, V.; Viton, F.; Bernardinelli, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4481. (f) Alezra, V.; G.; Corminboeuf, C.; Frey, U.; Kündig, E. P.; Merbach, A. E.; Saudan, C. M.; Viton, F.; Weber, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4843. (g) Anil Kumar, P. G.; Pregosin, P. S.; Vallet, M.; Bernardinelli, G.; Jazzar, R. F.; Viton, F.; Kündig, E. P. *Organometallics* **2004**, *23*, 5410. (h) Rickerby, J.; Vallet, M.; Bernardinelli, G.; Viton, F.; Kündig, E. P. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3354. (i) Thamapipol, S.; Bernardinelli, G.; Besnard, C.; Kündig, E. P. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5604.

<sup>69</sup> (a) Davies, D. L.; Fawcett, J.; Garratt, S. A.; Russell, D. R. *Chem. Commun.* **1997**, 1351. (b) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Garratt, S. A.; Lac, L.; Russell, D. R. *Chem. Commun.* **1997**, 2347. (c) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Krafczyk, R.; Russell, D. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4432. (d) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Russell, D. R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2001**, 1500-1503. (e) Davies, D. L.; Fawcett, J.; Garratt, S. A.; Russell, D. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 3029. (f) Davies, D. L.; Fawcett, J.; Garratt, S. A.; Russell, D. L. *J. Org. Chem.* **2002**, *662*, 43. (g) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Russell, D. R. *Dalton Trans.* **2004**, 1481. (h) Davies, D. L.; Fawcett, J.; Garratt, S. A.; Russell, D. R. *Dalton Trans.* **2004**, 3629. (i) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Russell, D. L. *J. Org. Chem.* **2006**, *691*, 2221. (j) Davenport, A. J.; Davies, D. L.; Fawcett, J.; Russell, D. L. *J. Org. Chem.* **2006**, *691*, 3445.

<sup>70</sup> (a) Faller, J. W.; Parr, J. *Organometallics* **2000**, *19*, 1829. (b) Faller, J. W.; Lavoie, A. *J. Org. Chem.* **2001**, *630*, 17. (c) Faller, J. W.; Parr, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 697. (d) Faller, J. W.; Grimmond, J. B. *Organometallics* **2001**, *20*, 2454. (e) Faller, J. W.; Grimmond, J. B.; D'aliessi, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2525. (f) Faller, J. W.; Lavoie, A. R.; Grimmond, B. J. *Organometallics* **2002**, *21*, 1662. (g) Faller, J. W.; Fontaine, P. P. *Organometallics* **2005**, *24*, 4132.

<sup>71</sup> (a) Carmona, D.; Cativiela, C.; García-Correas, R.; Lahoz, F. J.; Lamata, M. P.; López, J. A.; López-Ram de VÍu, M. P.; Oro, L. A.; San José, E.; Viguri, F. *Chem. Commun.* **1996**, 1247. (b) Carmona, D.; Cativiela, C.; Elipe, S.; Lahoz, F. J.; Lamata, M. P.; López-Ram de VÍu, M. P.; Oro, L. A.; Vega, C.; Viguri, F. *Chem. Commun.* **1997**, 2351. (c) Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Mir, C.; Cativiela, C.; López-Ram de VÍu, M. P. *Organometallics* **1998**, *17*, 2986. (d) Carmona, D.; Vega, C.; Cativiela, C.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; García-Correas, R.; Cativiela, C.; López-Ram de VÍu, M. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 3364. (e) Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Sánchez, F.; Martínez, S.; Cativiela, C.; López-Ram de VÍu, M. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5100. (f) Brunner, H.; Henning, F.; Weber, M.; Carmona, D.; Lahoz, F. J. *Synthesis* **2003**, 1091. (g) Carmona, D.; Vega, C.; García, N.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Borao, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 1592. (h) Barba, C.; Carmona, D.; García, J. I.; Lamata, M. P.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L.; Viguri, F.

estos autores han sido: difosfitos (empleados por Kündig con los metales rutenio y hierro); piridin-oxazolininas y bisoxazolininas (por Davies, en compuestos de rutenio y rodio); y el ligando Quinap y el fosfano Binpo (por Faller, con los metales rutenio y osmio). Nuestro grupo de investigación ha desarrollado trabajos con los metales rodio, iridio, rutenio y osmio, y los ligandos quirales piridin-iminas, piridin-aminas, fosfano-oxazolininas y ligandos difosfano, principalmente *R*-profos.



*J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9831. (i) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Rodríguez, R.; Viguri, F.; Lahoz, F. J.; Dobrinovich, I.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2007**, 1911. (j) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Barba, C.; Rodríguez, R.; Lahoz, F. J.; Martín, M. L.; Oro, L. A.; Salvatella, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 6493. (k) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Rodríguez, R.; Viguri, F.; Lahoz, F. J.; Dobrinovich, I.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2008**, 3328. (l) Carmona, D.; Viguri, F.; Asenjo, A.; Lamata, M. P.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 6661. (m) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Barba C.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 6661. (n) Carmona, D.; Viguri, F.; Asenjo, A.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2012**, *31*, 4551.



### 1.2.2.1 Reacciones de Diels-Alder con nitroalquenos como dienófilos

Hemos comentado anteriormente que entre los sustituyentes aceptores de densidad electrónica que pueden contener los dienófilos se encuentran los grupos nitro. El grupo nitro, además de ser un sustituyente de alto carácter electroceptor que, por tanto, aumentará considerablemente el carácter electrófilo del alqueno enlazado a él, es un grupo especialmente versátil, ya que permite acceder a un rango importante de grupos funcionales, tales como aminas, hidroxilaminas, amidas, nitronas, oximas, nitrilos, óxidos de nitrilo, nitronatos y carbonilo.<sup>72</sup> Estas características son las que justifican el hecho de que los nitroalquenos se hayan utilizado con éxito en un número importante de procesos,<sup>72,73</sup> como por ejemplo, en reacciones catalíticas enantioselectivas de Friedel-Crafts.<sup>74</sup> Sin embargo, es sorprendente que apenas se conozcan trabajos que describan reacciones de DA catalíticas con nitroolefinas como electrófilos.<sup>75</sup> Probablemente la menor estabilidad de las nitroolefinas *cis* frente a las *trans* y el hecho de que éstas últimas no sean buenos dienófilos, sea una de las causas de que los ensayos realizados sean escasos. Además, en presencia de ácidos de Lewis, los nitroalquenos pueden actuar como dienos y reaccionar con olefinas, para dar alquil nitronatos cíclicos, por lo que este proceso competiría con la reacción de DA (Fig. 13).<sup>76</sup>

De hecho, únicamente se han publicado dos trabajos de procesos de DA con nitroalquenos y catalizador metálico. En ambos se ensaya la reacción del nitroalqueno con un dieno en presencia de un catalizador **no quiral**: *trans*- $\beta$ -

---

<sup>72</sup> (a) Ono, N. *The nitro group in organic synthesis*. Wiley-VCH: New York, 2001. (b) Berner, O.M.; Tedeschi, L.; Enders, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1877.

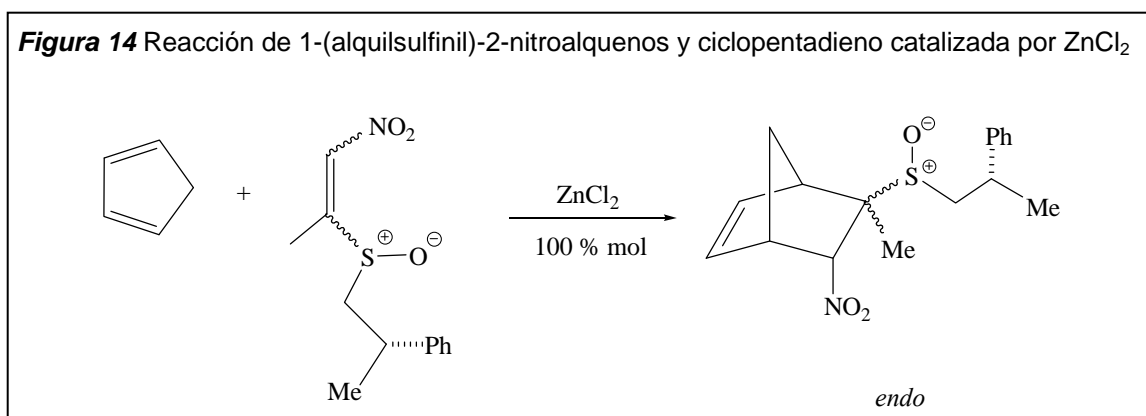
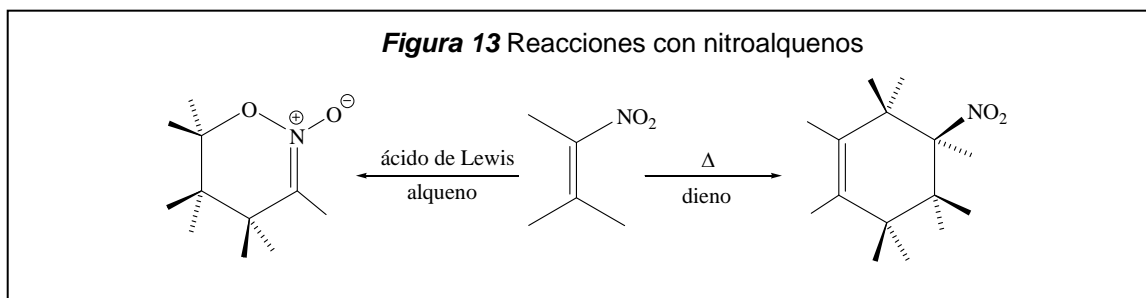
<sup>73</sup> (a) Barret, A. G. M.; Grabosky, G. G. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 751. (b) Barret, A. G. M. *Chem. Rev.* **1991**, *20*, 95.

<sup>74</sup> (a) Poulsen, T. B.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2903. (b) Bandini, M.; Eichholzer, A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9608. (c) You, S.-L.; Cai, Q.; Zeng, M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2190.

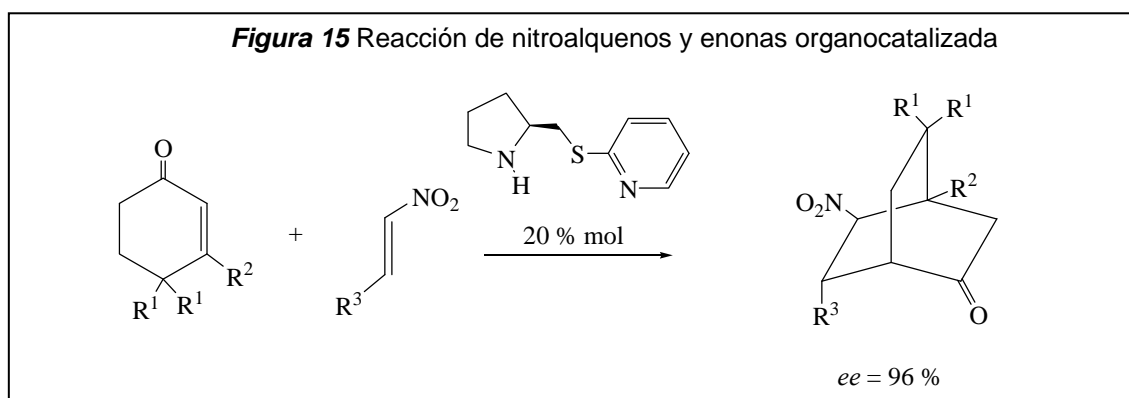
<sup>75</sup> (a) Fuji, K.; Tanaka, K.; Abe, H.; Matsumoto, K.; Harayama, T.; Ikeda, A.; Taga, T.; Miwa, Y.; Node, M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2211. (b) Kinsman, A. C.; Kerr, A. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3517. (c) Thayumanavan, R.; Dhevalapally, B.; Sakthivel, K.; Tanaka, F.; Barbas, C. F. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3817. (d) Sunden, H.; Rios, R.; Xu, Y.; Eriksson, L.; Córdova, A. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2549. (e) Xu, D. Q.; Xia, A. B.; Luo, S. P.; Tang, J.; Zhang, S.; Jiang, J. R.; Xu, Z. Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3821. (f) Takenaka, N.; Sarangthem, R. S.; Seerla, S. K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2819.

<sup>76</sup> (a) Denmark, S. E.; Kesler, B. S.; Moon, Y. C. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4912. (b) Denmark, S. E.; Thurarensen, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 137. (c) Çelebi-Ölçüm, N.; Ess, D. H.; Aviyente, V.; Houk, K. N. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7472.

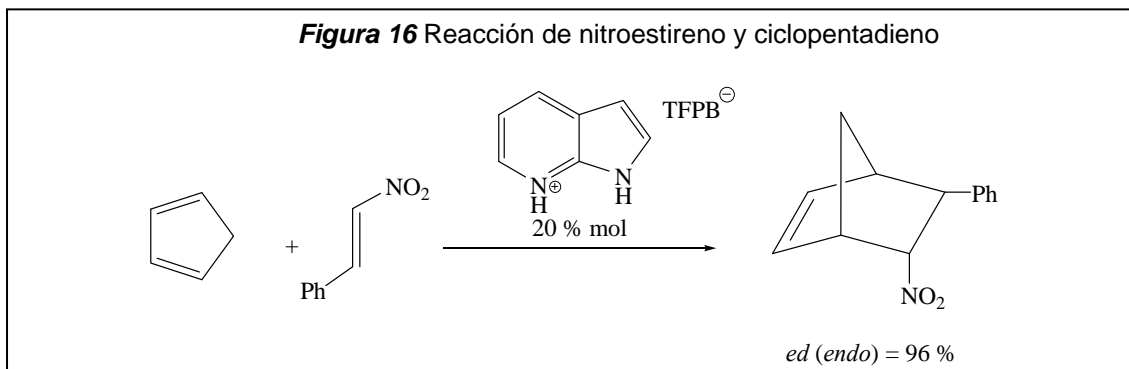
nitroestireno con 1,3-ciclohexadieno e  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ ,<sup>75b</sup> y alquilsulfinil nitroalquenos con ciclopentadieno en presencia de  $\text{ZnCl}_2$ .<sup>75a</sup> Hay que puntualizar, además, que en el primer caso, se trabaja en condiciones de ultrapresión y no se observa actividad catalítica. En el segundo caso, se alcanza un 89% de rendimiento en 15 horas a temperatura ambiente con cantidades estequiométricas de catalizador, obteniéndose preferentemente aductos *endo* (Fig. 15).



En la misma línea, respecto a reacciones de DA enantioselectivas, solamente se han publicado tres trabajos, y en todos ellos se emplean **organocatalizadores**. En concreto, se trata de procesos en los que reaccionan *trans*- $\beta$ -nitroestirenos con 2-ciclohexanonas (Homo DA) en presencia de derivados de la pirrolidina.<sup>75c-e</sup> Los mejores resultados los da el catalizador tioaminopiridina,<sup>75e</sup> alcanzándose, con un 20% de catalizador y tras 12-36 h de reacción, hasta el 96% de *e.e.* (Fig. 15).



Finalmente, cabe resaltar que para la reacción de *trans*- $\beta$ -nitroestirenos y ciclopentadieno, que hemos desarrollado en esta Memoria, sólo hay un trabajo publicado, **no asimétrico**, en el que las mejores conversiones, de hasta un 54%, se obtienen con un organocatalizador, una sal de 7-azaindolio, alcanzándose una diastereoselectividad *endo* de hasta el 96% (Fig. 16).<sup>75f</sup>



### 1.3 Ligandos fosfano-oxazolina quirales

Gran parte de los complejos preparados y ensayados como catalizadores en esta Memoria contienen como auxiliares quirales ligandos de tipo fosfano-oxazolina (PN\*) como los representados en el Esquema 15. Estos ligandos no son comerciales<sup>77</sup> y su preparación fue publicada en 1993, independientemente, por los grupos de Pfaltz, Helmchen y Williams.<sup>78</sup> Las rutas más generales de síntesis se presentan igualmente en dicho esquema.<sup>79</sup> En la ruta **I** el enlace P-C se forma por desplazamiento aniónico de 2-(2-fluorofenil)-oxazolina (procedente de un aminoalcohol quiral, comercial o sintetizado) con un anión fosfuro, mientras que en la ruta **II** dicho enlace se genera por desplazamiento organometálico (compuesto de Grignard) de un clorofosfano. En el año 2007, Stolz y col.<sup>80</sup> proponen una vía alternativa de síntesis basada en el acoplamiento de difenilfosfano (PPh<sub>2</sub>H) con bromuros de aril-oxazolinas. Con este método abarcan un rango mayor de sustratos de partida, ampliando así las posibilidades

<sup>75f</sup> Takenaka, N.; Sarangthem, R. S.; Seerla, S. K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2819.

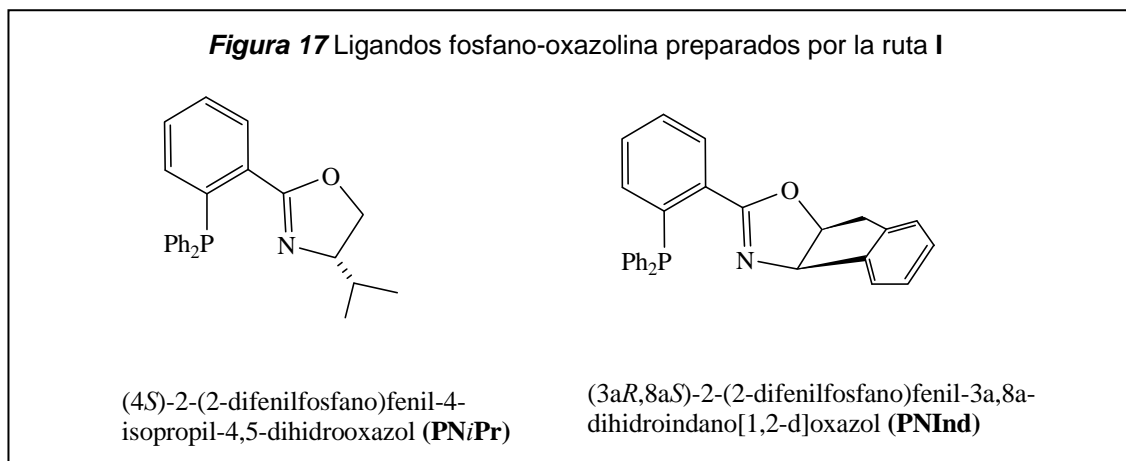
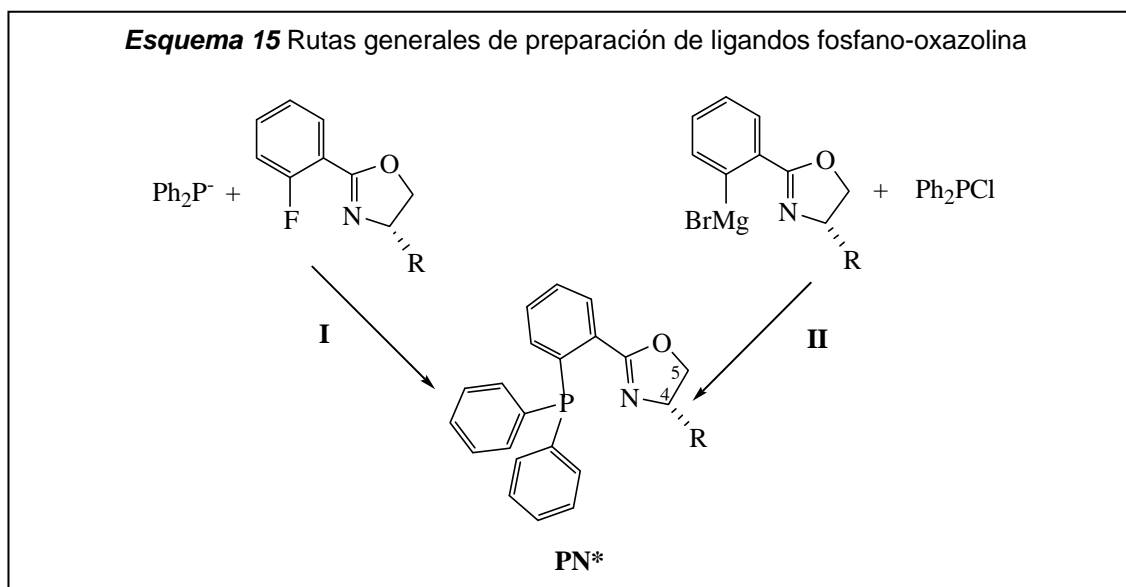
<sup>77</sup> Sólo recientemente se puede disponer de alguno de ellos comercialmente: Bélanger, E.; Pouliot, M. F.; Paquin, J. F. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2201.

<sup>78</sup> (a) von Matt, P.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566. (b) Sprinz, J.; Helmchen, G. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769. (c) Dawson, G. J.; Frost, C. G.; Williams, J. M. J.; Coote, S. J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149.

<sup>79</sup> Peer, M.; de Jong, J. C.; Kiefer, M.; Langer, T.; Rieck, H.; Schell, H.; Sennhenn, P.; Sprinz, J.; Steinhagen, H.; Wiese, B.; Helmchen, G. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7547.

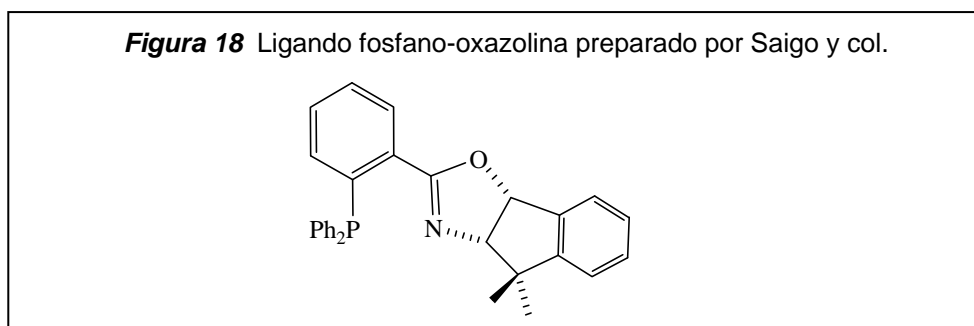
<sup>80</sup> Tani, K.; Behenna, D. C.; McFadden, R. M.; Stolz, B. M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2529.

de modulación de las propiedades electrónicas y estéricas de los ligandos preparados. Las modificaciones más habituales de estas moléculas afectan al sustituyente enlazado al carbono  $\alpha$  al nitrógeno del anillo oxazolinico ( $C_4$ ), a los grupos arilo unidos a fósforo, o a ambos. En nuestro laboratorio siguiendo la ruta **I** del Esquema anterior, reacción del fragmento oxazolina con difenilfosfuro de potasio, hemos optimizado la preparación de los dos ligandos empleados en este trabajo: PNInd y PN*i*Pr (Fig. 17). Los detalles concretos de su preparación se describen en la *Parte Experimental* de la Memoria.



El ligando PN*i*Pr fue una de las primeras moléculas de tipo fosfano-oxazolina preparadas y representa, junto con el ligando homólogo con un sustituyente *tert*-butilo en el  $C_4$ , un referente importante en la investigación de las aplicaciones de ligandos PN\* en catálisis asimétrica. La introducción de un grupo indenilo como sustituyente en las posiciones 4 y 5 del anillo oxazolinico es, sin embargo, mucho menos frecuente y el comportamiento en catálisis de los ligandos PN\* resultantes se encuentra prácticamente inexplorado. De hecho,

hasta donde sabemos, únicamente nuestro grupo de investigación ha publicado la preparación de complejos de (*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*Pr)Ru(II)/Os(II) y (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(III) con el ligando con el grupo indenilo PNInd y su empleo como catalizadores en reacciones de DA entre ciclopentadieno y metacroleína, sin que se conozcan otras aplicaciones catalíticas de este ligando. Conviene señalar, por otra parte, que un ligando similar, preparado en 1996 por Saigo y col. (Fig. 18),<sup>81</sup> ha demostrado una mayor actividad catalítica que PN*i*Pr en reacciones de aminación alílica,<sup>82</sup> reacciones de Heck asimétricas<sup>83</sup> e hidrosililación asimétrica de cetonas.<sup>84</sup>



A continuación incluimos una breve revisión del comportamiento de los ligandos fosfano-oxazolina en catálisis asimétrica. Un factor determinante en la eficiencia y control de la enantioselectividad de reacciones asimétricas proporcionados por ligandos fosfano-oxazolina es la diferencia pronunciada, tanto en propiedades electrónicas como estéricas, entre los dos átomos dadores: fósforo (base de Lewis blanda) y nitrógeno (base dura), que son los átomos que habitualmente se coordinan de forma quelato al metal.<sup>85</sup> Estas diferencias hacen que, en ocasiones, los ligandos PN\* den lugar a mejores resultados en los procesos ensayados que ligandos quelatos N,N ó P,P relacionados.<sup>86</sup>

En la década de los 90, una vez publicada su síntesis, Pfaltz y col. decidieron emplear ligandos PN\* quirales coordinados a Ir(I) en reacciones de

<sup>81</sup> Sudo, A.; Saigo, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 1239. (b) Sudo, A.; Saigo, K. *Chem. Lett.* **1997**, 97.

<sup>82</sup> Sudo, A.; Saigo, K. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5508.

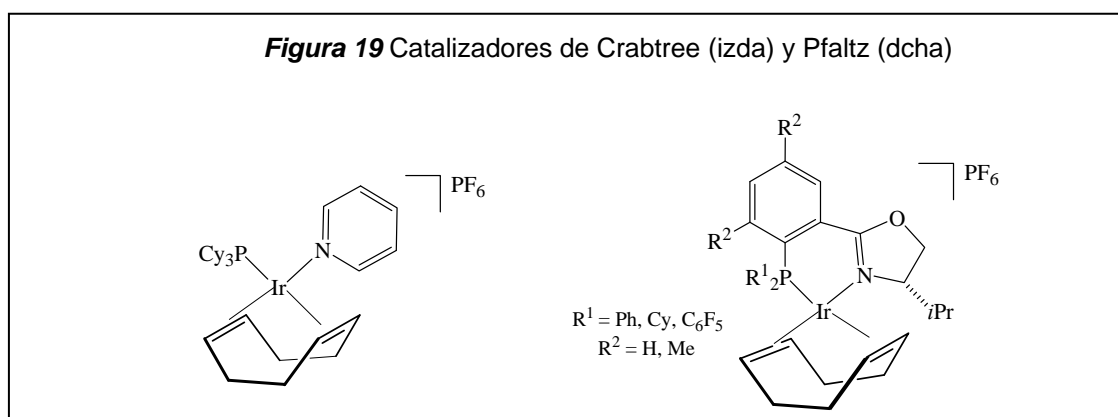
<sup>83</sup> Hashimoto, Y.; Horie, Y.; Hayashi, M.; Saigo, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 2205.

<sup>84</sup> Sudo, A.; Yoshida, H.; Saigo, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3205.

<sup>85</sup> La coordinación del anillo oxazolina a través del átomo de oxígeno es menos probable, sobre todo en metales de la última serie de transición, debido a que la energía de sus orbitales es desfavorable comparada con la del átomo de nitrógeno con hibridación sp<sup>2</sup>.

<sup>86</sup> Pfaltz, A.; Drury III, W. J. *PNAS* **2004**, *101*, 5723.

hidrogenación de olefinas no funcionalizadas. El motivo fue la baja reactividad y enantioselectividades poco satisfactorias obtenidas con ligandos difosfano quirales que, por otro lado, habían demostrado una alta eficacia, coordinados a rodio y rutenio, en reacciones de hidrogenación. El desarrollo de los nuevos sistemas con PN\* tomó como modelo el catalizador de iridio de Crabtree,<sup>87</sup> [Ir(cod)(PCy<sub>3</sub>)(py)][PF<sub>6</sub>] (Cy = ciclohexil; py = piridina), ensayado con gran éxito en procesos de hidrogenación, y que contiene un ligando fosfano y otro piridina en su esfera de coordinación (Fig. 19). Con los nuevos catalizadores se obtuvieron enantioselectividades excelentes en reacciones de hidrogenación de olefinas no funcionalizadas como la del Esquema 16, una de las primeras reacciones publicadas.<sup>88</sup>



Aparte de las reacciones de hidrogenación asimétrica de alquenos, donde la eficacia del sistema Ir(I)/fosfano-oxazolona ha sido sobradamente demostrada,<sup>89</sup> los ligandos PN\* se han empleado también con éxito en otros tipos de reacciones catalíticas enantioselectivas de interés, tales como procesos de alquilación alílica,<sup>90</sup> alilación,<sup>91</sup> aminación,<sup>92</sup> reacciones de Heck,<sup>93</sup> hidrogenación de

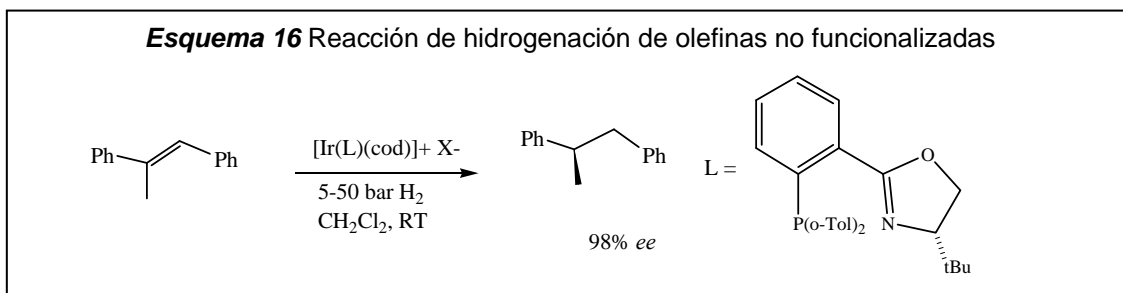
<sup>87</sup> Crabtree, R. H. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331.

<sup>88</sup> (a) Lightfoot, A.; Schnider, P.; Pfaltz, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2897. (b) Pfaltz, A.; Blankenstein, J.; Hilgraf, R.; Hoermann, E.; McIntyre, S.; Menges, F.; Schoenleber, M.; Smidt, S. P.; Wüstenberg, B.; Zimmermann, N. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33. (c) Smidt, S. P.; Zimmermann, N.; Studer, M.; Pfaltz, A. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4685.

<sup>89</sup> (a) Cui, X.; Burgess, K. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3272. (b) Roseblade, S. J.; Pfaltz, A. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1402. (c) Church, T. L.; Andersson, P. G. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 513. (d) Woodmansee, D. H.; Pfaltz, A. *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 7912.

<sup>90</sup> (a) Geisler, F. M.; Helmchen, G. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2486. (b) García Yebra, C.; Janssen, J. P.; Rominger, F.; Helmchen, G. *Organometallics* **2004**, *23*, 5459. (c) Zehnder, M.; Schaffner, S.; Neuburger, M.; Plattner, D. A. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 287. (d) Bartels, B.; Helmchen, G. *Chem. Commun.* **1999**, 741. (e) Blacker, A. J.; Clark, M. L.; Loft, M. S.; Williams, J. M. J. *Chem. Commun.* **1999**, 913. (f) Prétôt, R.; Lloyd-Jones, G. C.; Pfaltz, A. *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1035.

cetonas<sup>94</sup> e iminas,<sup>95</sup> transferencia de hidrógeno a cetonas<sup>96</sup> o adición conjugada a enonas,<sup>97</sup> entre otras. Además de iridio, como átomos metálicos se han empleado en las reacciones anteriores, rodio, rutenio y paladio entre otros.



Sin embargo, la aplicación de ligandos fosfano-oxazolina a reacciones de Diels-Alder o de cicloadición 1,3-dipolar, no ha sido apenas estudiada. En el primer caso cabe señalar la aportación de Helmchen y col., que en 1998 publicaron la reacción de DA entre dienófilos de tipo 3-acriloil-1,3-oxazolidin-2-onas y ciclopenta- o hexadieno catalizada de forma efectiva por un sistema de cobre(II)/PN\*<sup>98</sup>. Se obtienen en general buenas relaciones molares *endo/exo* y enantioselectividades de hasta el 97% (Esq. 17a).<sup>98</sup> Varios años después, Watanabe e Hiroi obtuvieron una eficiencia casi completa en rendimiento químico y enantioselectividad en reacciones DA con un catalizador de paladio y el ligando PN<sup>t</sup>Bu (Esq. 17b).<sup>99</sup> Finalmente, cabe señalar, como hemos indicado en el apartado anterior, los trabajos de nuestro grupo de investigación con catalizadores semisandwich de rodio(III) o iridio(III)<sup>71e</sup> y rutenio(II) u

<sup>91</sup> Keith, J. A.; Behenna, D. C.; Mohr, J. T.; Ma, S.; Marinescu, S. C.; Oxgaard, J.; Stoltz, B. M.; Goddard III, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11876.

<sup>92</sup> Welter, C.; Koch, O.; Lipowsky, G.; Helmchen, G. *Chem. Commun.* **2004**, 896.

<sup>93</sup> (a) Loiseleur, O.; Hayashi, M.; Keenan, M.; Schmees, N.; Pfaltz, A. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 16. (b) Loiseleur, O.; Hayashi, M.; Schmees, N.; Pfaltz, A. *Synthesis* **1997**, *11*, 1338. (c) Ripa, L.; Hallberg, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 595.

<sup>94</sup> Naud, F.; Malan, C.; Spindler, F.; Rüggeberg, C.; Schmidt, A. T.; Blaser, H. U. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 47.

<sup>95</sup> (a) Schnider, P.; Koch, G.; Prétôt, R.; Wang, G.; Bohnen, F. M.; Krüger, K.; Pfaltz, A. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887. (b) Baeza, A.; Pfaltz, A. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4003.

<sup>96</sup> (a) Langer, T.; Helmchen, G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1381. (b) Sammakia, T.; Stangeland, E. L. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6104.

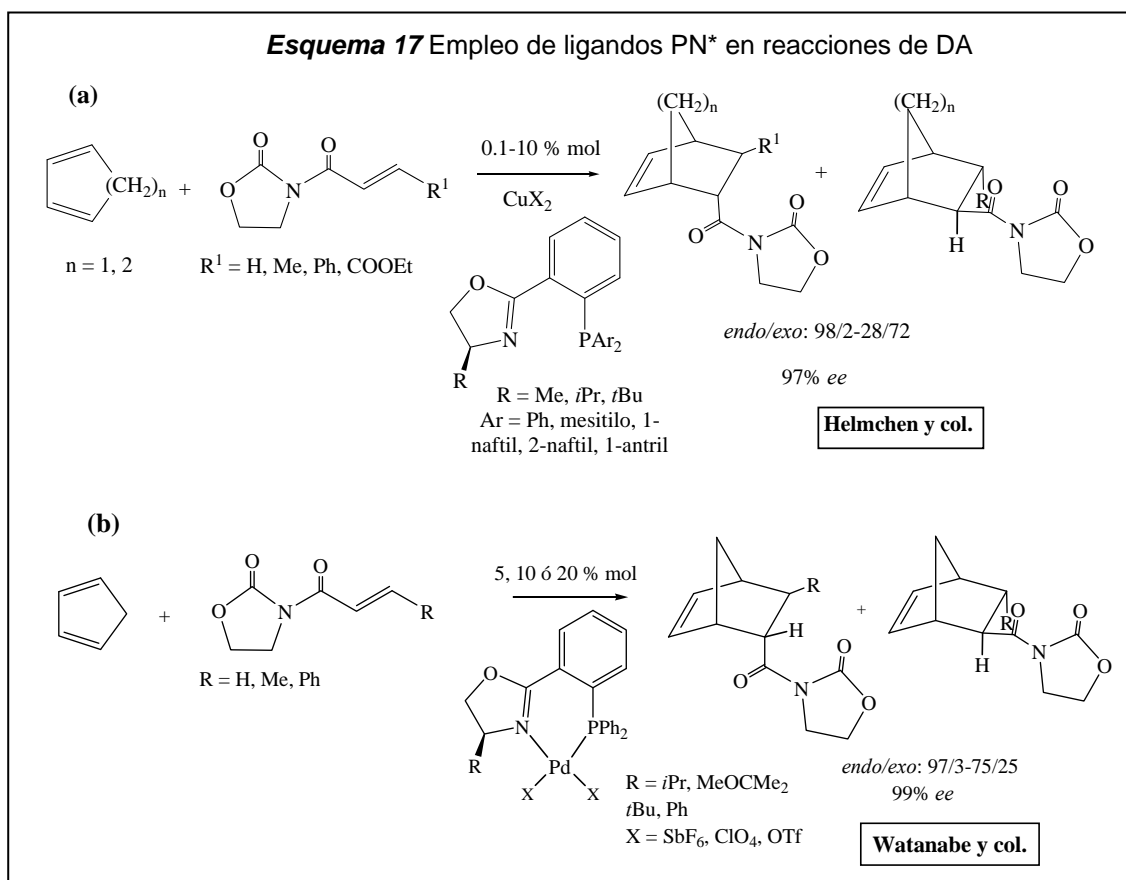
<sup>97</sup> Stangeland, E. L.; Sammakia, T. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 16503.

<sup>98</sup> Sagasser, I.; Helmchen, G. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 261.

<sup>99</sup> Hiroi, K.; Watanabe, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 1841.

<sup>71e</sup> Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Sánchez, F.; Martínez, S.; Cativiela, C.; López-Ram de Vú, M. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5100.

osmio(II)<sup>71g</sup> en la reacción de DA entre metacroleína y ciclopentadieno (véase Fig. 12). Todos estos complejos son muy reactivos a RT y dan lugar a buena selectividad *exo* y enantioselectividades de moderadas a altas.



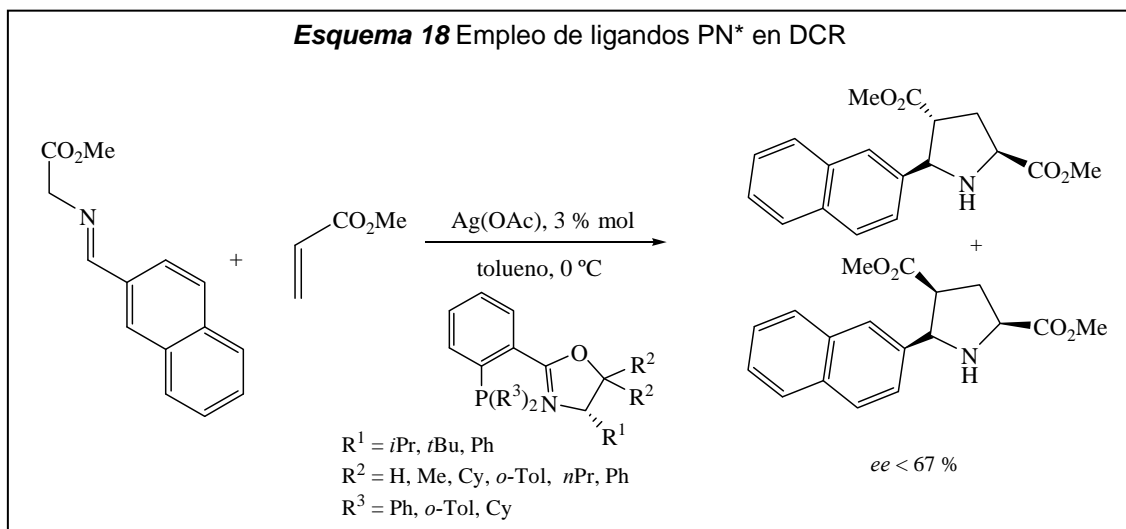
Respecto a las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar, la aplicación de ligandos PN\* es todavía más escasa, centrándose la mayor parte de las investigaciones en el uso de iluros de azometino como dipolos, sin que haya ninguna aplicación con sustratos de tipo nitrona. Los únicos resultados publicados son los de Pfaltz y col., que emplean como catalizadores complejos de plata y ligandos PN\* en la DCR de iluros de azometino con ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados, obteniendo enantioselectividades moderadas (Esq. 18).<sup>100</sup> Recientemente se han publicado trabajos de DCR entre iluros de azometino y acrolatos con derivados fosfano-oxazolina modificados, como los ferrocenil-

<sup>71g</sup> Carmona, D.; Vega, C.; García, N.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Borao, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 1592.

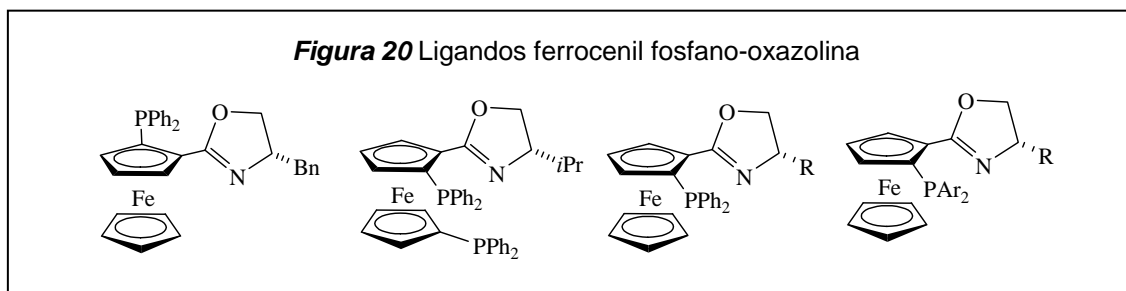
<sup>100</sup> Stohler, R.; Wahl, F.; Pfaltz, A. *Synthesis* **2005**, *9*, 1431.



PN\*, representados en la Fig. 20, y sales de Cu(I)<sup>101</sup> o Ag(I);<sup>102</sup> alcanzándose, para el metal plata, enantioselectividades muy elevadas (hasta 98% *e.e.*).



Finalmente, con el fin de aplicarlos de forma efectiva en reacciones catalíticas homogéneas, en la última década ha habido una gran explosión en el desarrollo de ligandos PN\* modificados que, como los ferrocenil-PN\* mostrados, contienen muy diversos tipos de fragmentos de unión entre los grupos fosfano y oxazolina. En la revista *Chemical Reviews* se han publicado dos completas revisiones de la química de ligandos que contienen fragmentos oxazolina.<sup>103</sup>



<sup>101</sup> Gao, W.; Zhang, X.; Raghunath, M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4241.

<sup>102</sup> Suárez, A.; Downey, W.; Fu, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11244.

<sup>103</sup> (a) Hargaden, G. C.; Guiry, P. J. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2505. (b) McManus, H. A.; Guiry, P. J. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4151.

## ***2. Antecedentes y Objetivos***



## 2 Antecedentes y Objetivos

### 2.1 Complejos semisandwich ( $\eta^6$ -areno)Ru(II)/Os(II) y ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Rh(III)/Ir(III)

Dentro de la familia de compuestos organometálicos que poseen anillos de tipo areno o relacionados coordinados al metal, los complejos semisandwich constituyen un grupo interesante y por ello bastante estudiado.<sup>1</sup> La característica de estos compuestos es que el átomo metálico se dispone en un entorno pseudooctaédrico en el que el anillo, coordinado habitualmente de forma penta- o hexahapto al metal, ocupa tres posiciones faciales de coordinación y limita, de este modo, el número de isómeros posibles. A su vez, la presencia de este anillo estabiliza y protege al centro metálico, evitando su oxidación. Para completar la esfera del metal quedan vacantes otras tres posiciones de coordinación y de esta manera, la geometría octaédrica se visualiza como un pseudotetraedro, convirtiéndose el metal, si los cuatro ligandos empleados son diferentes, en un centro estereogénico. Precisamente esta geometría facilita el estudio de la estereoquímica de las reacciones en el centro metálico. Desde finales de los años 60, cuando Brunner resolvió el primer complejo semisandwich con quiralidad centrada en el metal,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)][\text{PF}_6]$ ,<sup>2</sup> una de las principales aplicaciones de estos complejos ha sido su empleo como precursores de catalizador en diferentes transformaciones orgánicas.<sup>1a,1e,3</sup>

En este contexto, nuestro grupo de investigación tiene experiencia en la preparación de compuestos semisandwich quirales en el metal con iones d<sup>6</sup> de rodio(III)/iridio(III) y rutenio(II)/osmio(II) y ligandos bidentados, de la estequiometría y geometría recogidas en el Esquema 1, así como en su empleo como catalizadores en reacciones enantioselectivas de Diels-Alder,<sup>4</sup> entre otras.

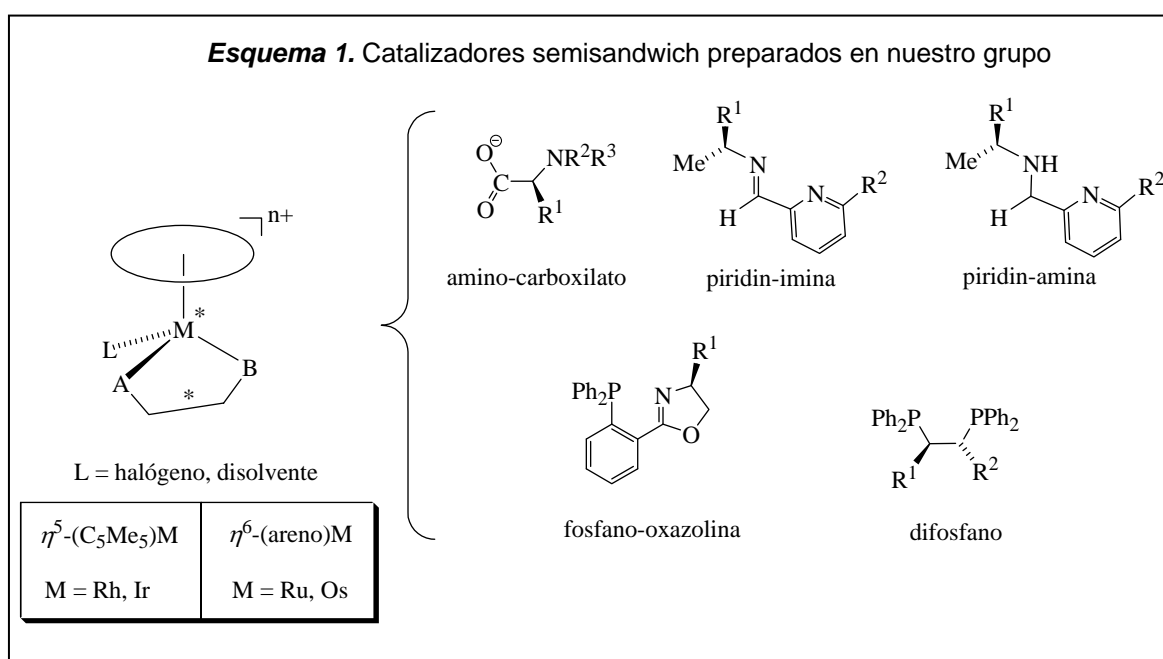
<sup>1</sup> (a) Bauer, E. B. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3153. (b) Therrien, B. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 493. (c) Liu, J.; Wu, X.; Iggo, J. A.; Xiao, J. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 782. (d) Evans, S.; Faller, J. W.; Parr, J. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *674*, 56. (e) Brunner, H.; Weber, M.; Zabel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 3.

<sup>2</sup> (a) Brunner, H. *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 382. (b) Bruner, H.; Schindler, H. D. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C7.

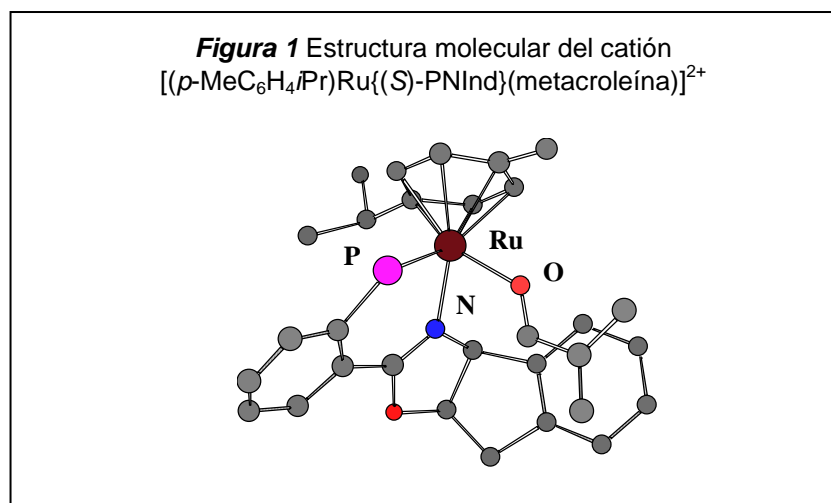
<sup>3</sup> (a) Ganter, C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 130. (b) Brunner, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1194. (d) Bennett, M. A. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *166*, 225.

<sup>4</sup> (a) Carmona, D.; Cativiela, C.; García-Correas, R.; Lahoz, F. J.; Lamata, M. P.; López, J. A.; López-Ram de VÍu, M. P.; Oro, L. A.; San José, E.; Viguri, F. *Chem. Commun.* **1996**, 1247. (b) Carmona, D.; Cativiela, C.; Elipe, S.; Lahoz, F. J.; Lamata, M. P.; López-Ram de VÍu, M. P.; Oro, L. A.; Vega, C.;

En concreto, en 1997 publicó la caracterización cristalográfica del aducto ácido de Lewis-dienófilo implicado en la reacción de DA entre metacroleína y ciclopentadieno, catalizada por un complejo semisandwich de ( $\eta^6$ -*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*Pr)Ru(II) con el ligando quiral de tipo fosfano-oxazolina (3*aS*,8*aR*)-2-(2-difenilfosfano)fenil-3*a*,8*a*-dihidroindano-[1,2-*d*]oxazol, (*S*)-PNInd, Figura 1.<sup>4b</sup> En especial, este tipo de ligandos quelato, fósforo y nitrógeno dadores, unidos a los fragmentos ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)M(III) (M = Rh o Ir),<sup>4e</sup> han dado lugar a excelentes eficiencia y enantioselectividad en la reacción de DA anterior, demostrando que, como en el caso del precursor de rutenio, la activación del proceso se produce por coordinación del enal al centro metálico.



Viguri, F. *Chem. Commun.* **1997**, 2351. (c) Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Mir, C.; Cativiela, C.; López-Ram de Vú, M. P. *Organometallics* **1998**, *17*, 2986. (d) Carmona, D.; Vega, C.; Cativiela, C.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; García-Correas, R.; Cativiela, C.; López-Ram de Vú, M. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 3364. (e) Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Sánchez, F.; Martínez, S.; Cativiela, C.; López-Ram de Vú, M. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5100. (f) Brunner, H.; Henning, F.; Weber, M.; Carmona, D.; Lahoz, F. J. *Synthesis* **2003**, 1091. (g) Carmona, D.; Vega, C.; García, N.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Borao, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 1592. (h) Barba, C.; Carmona, D.; García, J. I.; Lamata, M. P.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L.; Viguri, F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9831. (i) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Rodríguez, R.; Viguri, F.; Lahoz, F. J.; Dobrinovich, I.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2007**, 1911. (j) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Barba, C.; Rodríguez, R.; Lahoz, F. J.; Martín, M. L.; Oro, L. A.; Salvatella, L. *Organometallics* **2007**, *26*, 6493. (k) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Rodríguez, R.; Viguri, F.; Lahoz, F. J.; Dobrinovich, I.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2008**, 3328. (l) Carmona, D.; Viguri, F.; Asenjo, A.; Lamata, M. P.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 6661. (m) Carmona, D.; Viguri, F.; Asenjo, A.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2012**, *31*, 4551.

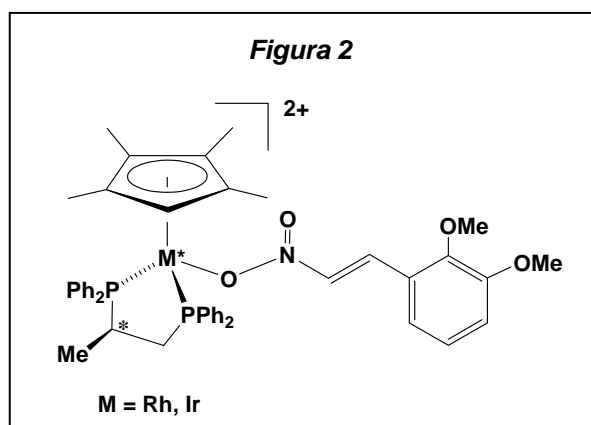


Como hemos comentado en la Introducción, aunque el sistema metacroleína/ciclopentadieno ha sido intensamente estudiado, el empleo de nitroalquenos como dienófilos en las reacciones DA está, sin embargo, prácticamente inexplorado. En concreto, sólo en dos ocasiones se ha utilizado un catalizador metálico (no quiral), en este tipo de reacciones, mientras que en el resto de los escasos ejemplos publicados se hace uso de organocatalizadores. Estos presentan el inconveniente de requerir cargas elevadas de catalizador (del 20% mol) y, a pesar de ello, en los ejemplos disponibles, las velocidades alcanzadas son bajas, necesitándose entre varias horas y varios días para obtener rendimientos aceptables.

Dentro de este contexto, recientemente, en nuestro laboratorio se ha demostrado que el fragmento quiral  $(S_M, R_C)\text{-}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}\{(R)\text{-profos}\}$  ( $M = \text{Rh}$  e  $\text{Ir}$ ) puede activar *trans*- $\beta$ -nitroestirenos mediante la coordinación de estos derivados a través de uno de los átomos de oxígeno del grupo nitro, lo que ha permitido la preparación del par de complejos semisandwich representados en la Figura 2.<sup>5</sup> Este resultado nos ha llevado a investigar complejos de esta familia en reacciones de DA que impliquen a nitroestirenos como electrófilos. Así, cabe señalar que, paralelamente a los trabajos descritos en la Memoria con los catalizadores octaédricos de Ir(III), se han ensayado los precursores semisandwich de Rh(III) e Ir(III) de estequiometría  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}\{(R)\text{-profos}\}(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$  en este tipo de reacciones. Ambos complejos han demostrado ser catalizadores muy efectivos en las reacciones entre

<sup>5</sup> Carmona, D; Lamata, M. P.; Sánchez, A; Viguri, F.; Oro, L. A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, 22, 893.

ciclopentadieno y *trans*- $\beta$ -nitroestirenos, aunque moderadamente enantioselectivos (el valor más alto de *e.e.* es un 44%, conseguido en la reacción con el electrófilo 2,3-dimetoxi-*trans*- $\beta$ -nitroestireno).<sup>6</sup>



Por otro lado, desde hace una década, nuestro grupo se ha interesado por los procesos de cicloadición 1,3-dipolar, con el empleo de nitronas como dipolos y de aldehídos  $\alpha,\beta$ -insaturados o metacrilonitrilo actuando de dipolarófilos.<sup>7</sup> Como catalizadores ha empleado complejos semisandwich con el fragmento ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)M<sup>III</sup>(PP\*) (M = Rh,<sup>7a,7e</sup> Ir;<sup>7b-e</sup> PP\* = difosfano quiral, principalmente (*R*)-profos). Los resultados obtenidos hasta la fecha son muy alentadores. Se han obtenido buenas regio y *endo* selectividades, y *e.e.* elevados (hasta el 99%, para el difosfano Norfos<sup>7d</sup>). En lo referente al metal iridio, los trabajos llevados a cabo por nuestro grupo de investigación en reacciones catalíticas de adición 1,3-dipolar son los únicos publicados hasta la fecha.<sup>8</sup>

## 2.2 Complejos octaédricos de Ir(III) con ligandos fosfano-oxazolina

Otra línea de trabajo en nuestro laboratorio tiene como objetivo el estudio de nuevos complejos plano-cuadrados u octaédricos de rodio e iridio con

<sup>6</sup> Pardo, P., *Trabajo Fin de Máster*. Universidad de Zaragoza, 2011.

<sup>7</sup> (a) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Balana, A.; Lahoz, F. J.; Tejero, T.; Merino, P.; Franco, S.; Montesa, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2716. (b) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J.; Balana, A.; Tejero, T.; Merino, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13386. (c) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Fischer, T.; Lahoz, F. J.; Dobrinovich, I. T.; Oro, L. A. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1751. (d) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9746. (e) Asenjo, A. *Tesis Doctoral*, Universidad de Zaragoza, 2013.

<sup>8</sup> Carmona, D.; Oro, L. A. *Iridium-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions*, pp 209, *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 34: Iridium Catalysis*, Andersson, P. G. Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2011.

ligandos fosfano-oxazolina quirales (PN\*).<sup>9</sup> Varios de los complejos de iridio(I) preparados hasta la fecha han demostrado buenas propiedades catalíticas en reacciones de Michael asimétricas.<sup>9d</sup> Es interesante resaltar que, a pesar de que en muchos casos las especies de Ir(III) son intermedios cruciales de los procesos catalíticos, sin embargo, el empleo de especies bien definidas de iridio(III)/PN\* como catalizadores es infrecuente, con la excepción de los derivados de ( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>)Ir(III).<sup>4e</sup>

Trabajos preliminares de nuestro grupo han demostrado que complejos apropiados de iridio(I) con ligandos PN\* son precursores adecuados de dihidruros de iridio(III) estables, de estequiometría [Ir(H)<sub>2</sub>Cl(PN\*)(PR<sub>3</sub>)].<sup>9c</sup> La síntesis de derivados relacionados, que contengan alguna posición de coordinación labilizada, por ejemplo, por la presencia de una molécula de halógeno o disolvente, es una vía de potenciales catalizadores de Ir(III). Este requisito lo cumplen los cloruros y solvatos de formulación [IrHL(PN\*)(difosfano)]<sup>n+</sup> (L = Cl, H<sub>2</sub>O; n = 1, 2), que se estudiarán en la Memoria.

Desde un punto de vista estructural, los complejos de iridio anteriores se asemejan a los derivados de rutenio(II) de estequiometría *trans*-[RuXY(difosfano)(diamina)] (X, Y = Cl, H), desarrollados, desde comienzos de siglo, principalmente por el grupo de Noyori.<sup>10</sup> Dichos compuestos presentan una geometría octaédrica formada por coordinación de dos ligandos quelato, difosfano y diamina, en el plano ecuatorial y dos ligandos aniónicos que ocupan las dos posiciones apicales. Recientemente, Baratta y col.<sup>11</sup> han analizado la química de un sistema homólogo con osmio(II), mientras que Morris<sup>12</sup> investiga

<sup>9</sup> (a) Lalaguna, E.; Tesis de Licenciatura, Universidad de Zaragoza, 2002. (b) Carmona, D.; Ferrer, J.; Lalaguna, E.; Lorenzo, M.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 259. (c) Carmona, D.; Ferrer, J.; Lorenzo, M.; Santander, M.; Ponz, S.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Oro, L. A. *Chem. Commun.* **2002**, 870. (d) Carmona, D.; Ferrer, J.; Lorenzo, M.; Lahoz, F. J.; Dobrinovich, I. T.; Oro, L. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 9, 1657.

<sup>4e</sup> Carmona, D.; Lahoz, F.; J. Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Sánchez, F.; Martínez, S.; Cativiela, C.; López-Ram de Vú, M. P. *Organometallics* **2002**, 21, 5100.

<sup>10</sup> (a) Noyori, R.; Ohkuma, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40. (b) Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1998. (c) Hems, W. P.; Groarke, M.; Zanotti-Gerosa, A.; Grasa, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1340-1347.

<sup>11</sup> Baratta, W.; Barbato, C.; Magnolia, S.; Siega, K.; Rigo, P. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3201.

<sup>12</sup> Morris, R. H. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2282.



el comportamiento de los derivados correspondientes de hierro(II). Los excelentes resultados obtenidos por este tipo de compuestos en reacciones de hidrogenación y transferencia de hidrógeno apuntan a que la estequiometría indicada es capaz de generar entornos estéricos y electrónicos alrededor del metal favorables, tanto para la actividad catalítica como la inducción asimétrica. A pesar de estos resultados, sin embargo, la extensión a otros iones  $d^6$  de los metales de transición vecinos apenas se ha documentado. De hecho, hasta donde sabemos, los únicos ejemplos publicados son los complejos de rodio(III)<sup>13</sup> o iridio(III)<sup>14</sup> *trans*-[MClH{(R)-binap}(diamina)][BF<sub>4</sub>] y *trans*-[Ir(H)<sub>2</sub>{(R)-binap}(diamina)]Cl.<sup>15</sup> Por otra parte, los complejos anteriores se han aplicado casi exclusivamente a reacciones de hidrogenación o transferencia de hidrógeno, sin que, hasta donde conocemos, se hayan explorado como catalizadores en procesos de cicloadición.

### 2.3 Objetivos

De acuerdo a los antecedentes comentados, en esta Memoria se plantea, en concreto, los siguientes objetivos:

i) Preparar y caracterizar nuevos complejos semisandwich quirales de Ru(II) de fórmula general  $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{AB})^*\text{L}]^{n+}$ .

ii) Estudiar el comportamiento de los compuestos anteriores como precursores catalíticos en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre nitronas y metacroleína.

iii) Estudiar la estereoquímica de los potenciales intermedios catalíticos metálicos.

iv) Diseñar un método de preparación de hidruro-complejos de iridio(III) de estequiometría  $[\text{IrHCl}(\text{PN}^*)(\text{difosfano})]^+$  ( $\text{PN}^*$  = Ligando fosfano-oxazolina quiral) y sus derivados  $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}^*)(\text{difosfano})]^{2+}$ .

---

<sup>13</sup> Dahlenburg, L.; Treffert, H.; Farr, C.; Heinemann, F. W.; Zahl, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1738.

<sup>14</sup> Dahlenburg, L.; Menzel, R.; Heinemann, F. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4364.

<sup>15</sup> Dahlenburg, L.; Kramer, D.; Heinemann, F. W. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63, 2673.

v) Estudiar la actividad de estos últimos como catalizadores en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre nitronas y metacroleína y reacciones de Diels-Alder con *trans*- $\beta$ -nitroestirenos como dienófilos

vi) Estudiar las especies metálicas intermedias implicadas en procesos catalíticos intentando explicar los resultados obtenidos.

El trabajo desarrollado en esta Memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- Chiral Half-Sandwich Ruthenium(II) Complexes as Catalysts in 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Nitrones with Methacrolein. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3155-3166.
- Chiral Phosphinoxazoline-Ruthenium(II) and -Osmium(II) Complexes as Catalysts in Diels-Alder Reactions. *Organometallics* **2006**, 25, 1592-1606.
- Diastereoselective Synthesis of Chiral Octahedral Iridium(III) Phosphano-Oxazoline Complexes. *Organometallics* **2013**, 32, 1595-1608.
- Chiral Octahedral Phosphano-Oxazoline Iridium(III) Complexes as Catalysts in Asymmetric Cycloaddition Reactions. *Organometallics* **2013**, 32, 1609-1619.

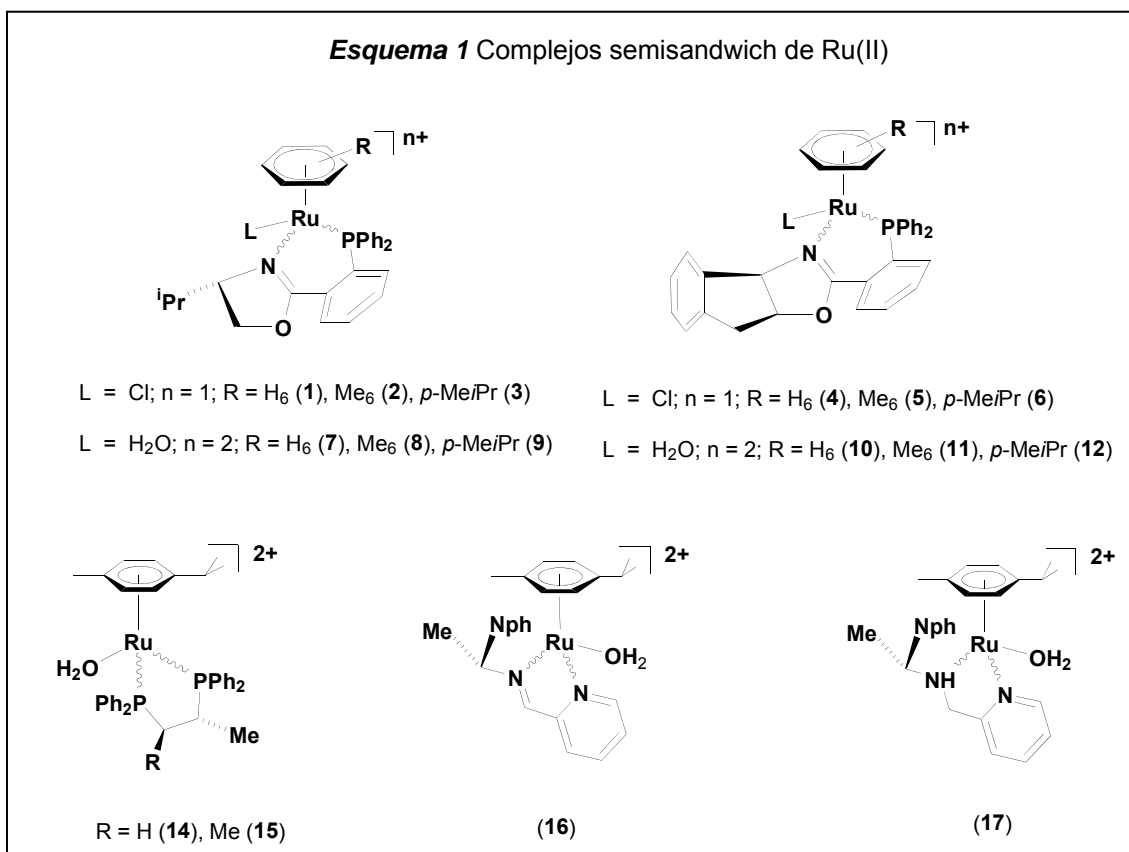
### ***3. Resultados y Discusión***



***3.1 Preparación de complejos de Ru(II) y estudio de su actividad catalítica en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar enantioselectivas***



En este Capítulo se estudia la preparación, caracterización y el comportamiento como catalizadores en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar enantioselectivas entre nitronas y metacroleína, de acua-complejos semisandwich de Ru(II) de estequiometría  $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{LL}^*)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  ( $\text{LL}^*$  = ligando bidentado quelato quirale enantiopuro). Su síntesis se lleva a cabo a partir de los correspondientes precursores cloruro  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\text{LL}^*)]^+$ , que a su vez se obtienen empleando como material de partida los dímeros  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2$ .<sup>1</sup> Los complejos preparados se recogen en el Esquema 1.

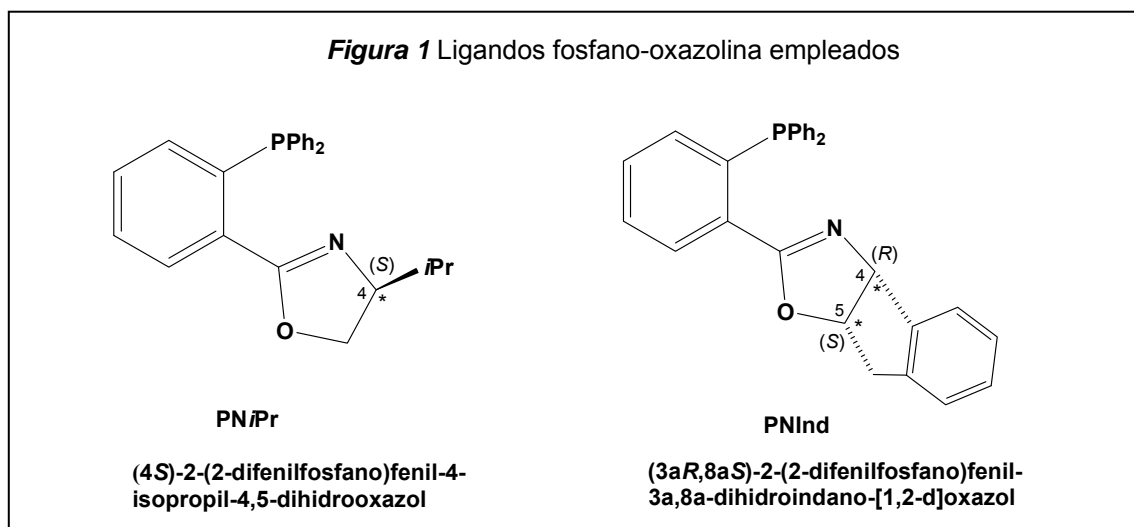


Como puede apreciarse en el Esquema, los auxiliares quelato quirales empleados son del tipo fosfano-oxazolona, difosfano, piridin-imina o piridin-amina. Algunos de los representantes anteriores se habían sintetizado y caracterizado previamente en nuestro laboratorio (véase *Parte Experimental*); sin embargo, gran parte de los complejos que contienen ligandos fosfano-oxazolona (PN\*) se preparan y estudian por vez primera. Por ello, en primer lugar y antes de presentar los resultados catalíticos, discutiremos los aspectos más destacados de la síntesis, caracterización y propiedades de esta familia de compuestos.

<sup>1</sup> Benett, M. A.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.



En la Figura 1 se muestran los dos ligandos fosfano-oxazolina utilizados. Se diferencian en el sustituyente de la cadena oxazolinica: un grupo isopropilo en el carbono 4 (**PNiPr**) o un grupo indenilo enlazado a los carbonos en posiciones 4 y 5 (**PNInd**). Conviene resaltar que el átomo de carbono asimétrico enlazado al nitrógeno oxazolinico, C<sub>4</sub>, posee quiralidad opuesta en ambas moléculas: **S** en PNiPr y **R** en PNInd. El conocimiento de estas configuraciones nos ayudará a entender las estereoquímicas de los compuestos y productos catalíticos derivados.



### 3.1.1 Preparación y caracterización de los complejos $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\text{PN}^*)][\text{SbF}_6]$ (1-6) y $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PN}^*)(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$ (7-12)

Los cloro-complejos **1-6** se obtienen por tratamiento en metanol del dímero apropiado de rutenio  $[\{(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]^1$  con dos equivalentes de  $\text{NaSbF}_6$  y el ligando  $\text{PN}^*$  enantiopuro correspondiente ( $\text{PN}^* = \text{PNiPr}, \text{PNInd}$ ) (Ec. 1, Esq. 2). Por otro lado, la reacción de disoluciones de **1-6** en mezclas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  con una cantidad equimolar de  $\text{AgSbF}_6$  permite preparar, con rendimientos del orden del 90%, los correspondientes acua-complejos **7-12**<sup>2</sup> (Ec. 2, Esq. 2). Los complejos cloruro **3** con aniones distintos de  $\text{SbF}_6^-$ , **3.A** ( $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-$ ), de un lado, y los solvatos **9.A** ( $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{BF}_4^-$ ), de otro,

<sup>1</sup> Benett, M. A.; Huang, T. N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.

<sup>2</sup> La molécula de agua procede de trazas de agua del disolvente. Véase, por ejemplo: (a) Faller, J. W.; Grimmond, B. J.; D'Alliessi, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2525. (b) Carmona D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Sánchez, F.; Martínez, S.; Cativiela, C; López-Ram de Viu, M. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5100.



diastereoselectividad (excesos diastereoméricos (*e.d.*) comprendidos entre 10 y 96%, véase Tabla 1). Respecto a la estereoquímica del centro metálico, debe tenerse en cuenta que, cuando los cloruros **1-6** y los acua-complejos derivados **7-12** presenten una disposición espacial idéntica, se les asignará un descriptor opuesto, debido a la regla de prioridad:<sup>3</sup>  $\eta^6$ -areno > Cl > P > N (cloruros) y  $\eta^6$ -areno > P > O > N (acua-complejos). Para simplificar la notación estereoquímica, tanto en la Tabla 1 como en adelante, representaremos a los epímeros  $R_{Ru}S_{C4}$  y  $R_{Ru}R_{C4}S_{C5}$  como  $R_{Ru}$  y, correspondientemente, la notación  $S_{Ru}$  representará a los diastereómeros  $S_{Ru}S_{C4}$  y  $S_{Ru}R_{C4}S_{C5}$ . La determinación de la configuración del centro metálico se explicará más adelante.

Los espectros de infrarrojo de los nuevos compuestos **1-12** presentan una banda alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al modo de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del ligando<sup>4</sup> PN\*, junto con una absorción característica del anión  $\text{SbF}_6^-$ , sobre<sup>5</sup>  $660\text{ cm}^{-1}$ . Asimismo, en los acua-complejos **7-12** la coordinación de una molécula de agua queda patente por la presencia de una banda ancha en la región de  $3370$  a  $3560\text{ cm}^{-1}$ , asignable a la vibración de tensión  $\nu(\text{O}-\text{H})$ .

Por otra parte, las medidas de RMN de protón y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  son consistentes con la existencia en todos los complejos de los ligandos areno y PN\* en una relación molar 1:1. La asignación de los diferentes núcleos se ha llevado a cabo mediante correlaciones homo-( $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) y hetero-( $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ ) nucleares,<sup>6</sup> así como experimentos de efecto nuclear Overhauser<sup>7</sup> (espectros NOESY, NOEDIFF o ambos). Vamos a discutir en detalle algunos espectros de RMN representativos.

<sup>3</sup> (a) Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *5*, 385. (b) Prelog, V.; Helmchen, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 567. (c) Sloan, T. E. *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 1. (d) Stanley, K.; Baird, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598. (e) Lecomte, C.; Dusausoy, Y.; Protas, J.; Tirouflet, J.; Dormond, A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67.

<sup>4</sup> Lenze, M.; Sedinkin, S. L.; Rath, N. P.; Bauer, E. B. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2855.

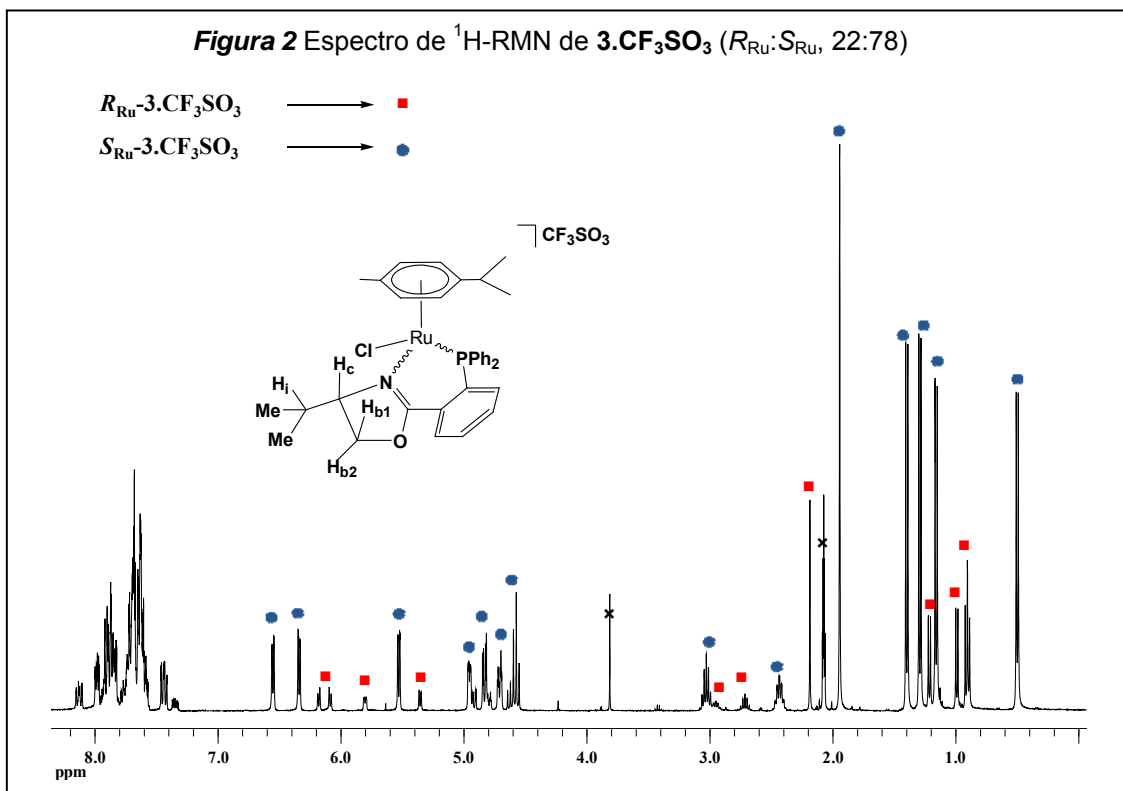
<sup>5</sup> Para los derivados con los aniones  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  y  $\text{BF}_4^-$  se observan absorciones alrededor de  $1260$ ,  $840$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> ed., Wiley-Interscience: New York, 1986.

<sup>6</sup> Gunther, H. *NMR Spectroscopy*, Wiley: 1995.

<sup>7</sup> Neushaus, D.; Williamson, M. *The Nuclear Overhauser Effect in Structural and Conformational Analysis*, VCH: 1989.

### RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de complejos con PNiPr (1-3, 7-9)

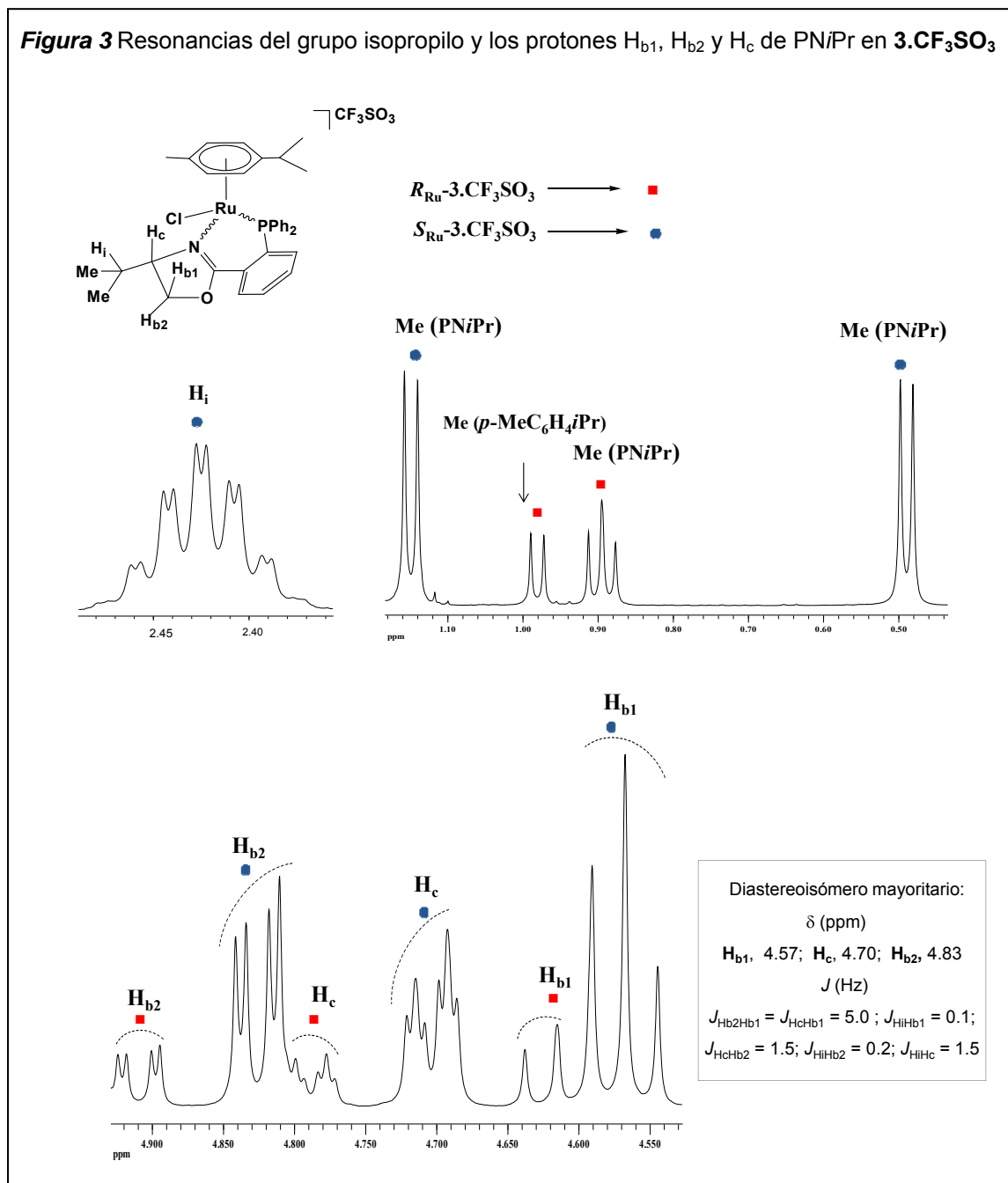
A modo de ejemplo, se discutirán las señales asignadas al ligando fosfano-oxazolina del cloro-complejo  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{RuCl}(\text{PNiPr})][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  (**3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**). En su espectro de  $^1\text{H}$ -RMN ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT), recogido en la Figura 2, aparecen dos grupos de señales, correspondientes a cada uno de los dos epímeros en el metal, con una relación molar  $R_{\text{Ru}}:S_{\text{Ru}}$ , 22:78.



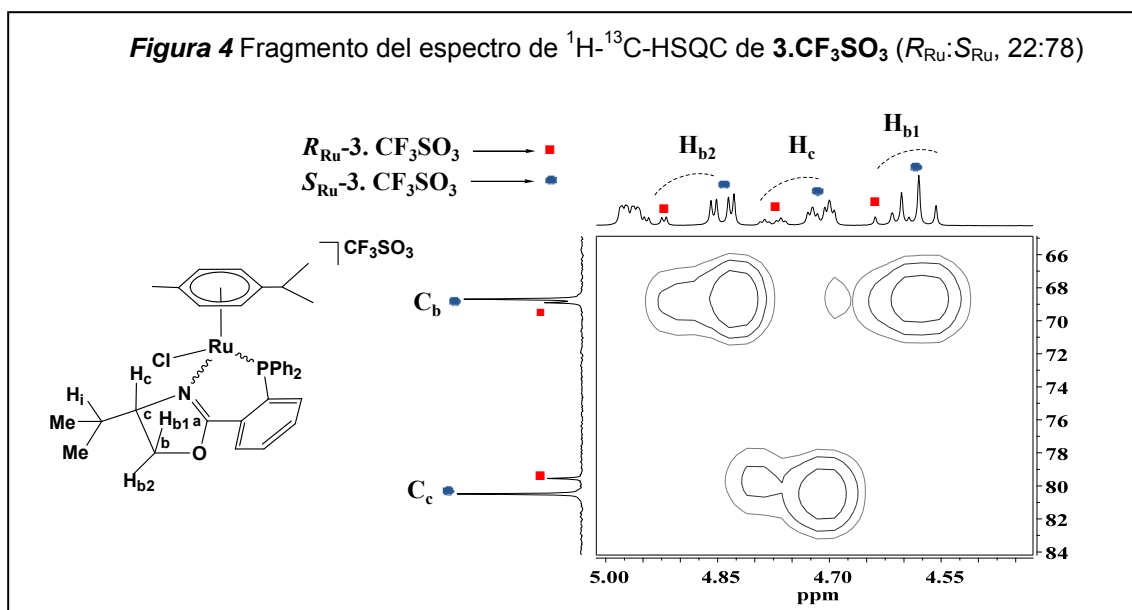
Centrándonos en el diastereoisómero mayoritario, para el ligando **PNiPr**, además de las señales de los protones aromáticos, se observan las siguientes resonancias (Fig. 3): i) dos dobletes centrados en 0.49 y 1.15 ppm (grupos metilo diastereotópicos) y un pseudoseptuplete de dobletes en 2.43 ppm, (protón metínico,  $\text{H}_i$ ,  $J_{\text{MeHi}} \approx 7.0$  Hz,  $J_{\text{HcHi}} = 1.5$  Hz); ii) la parte ABX de un sistema de espines ABXY, que da lugar a tres señales complejas con aspecto de pseudotriplete, doblete de pseudotripletes y doblete de dobletes, que se asignan a los protones oxazolínicos  $\text{H}_{b1}$ ,  $\text{H}_c$  y  $\text{H}_{b2}$ , respectivamente (etiquetas mostradas en Figs. 2 y 3). El sistema de espines ha sido modelizado<sup>8</sup> con los valores de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento mostrados en la parte inferior de la Figura 3.

<sup>8</sup> Programa *gnmr* v 4.1.

**Figura 3** Resonancias del grupo isopropilo y los protones H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub> y H<sub>c</sub> de PN*i*Pr en **3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**



En el espectro de RMN de  $^{13}C\{^1H\}$  el isómero mayoritario del compuesto **3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**, además de las resonancias de los carbonos aromáticos a campos bajos, presenta las siguientes señales para el PN*i*Pr: un doblete a  $\delta = 167.85$  ( $J_{P,C} = 8.3$  Hz), asignado al átomo de carbono C<sub>a</sub> y dos singuletes en 68.69 y 80.49 ppm, atribuidos a los carbonos oxazolínicos C<sub>b</sub> y C<sub>c</sub>, respectivamente. El grupo *i*Pr da lugar a tres singuletes a campos más altos, en 29.83, 18.91 y 14.34 ppm, correspondientes al carbono metínico y a los grupos metilo, respectivamente. En la Figura 4 se recogen las etiquetas de estos carbonos y un fragmento del espectro 2D  $^1H-^{13}C$ -HSQC (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT), que muestra las asignaciones de los carbonos C<sub>b</sub> y C<sub>c</sub>.

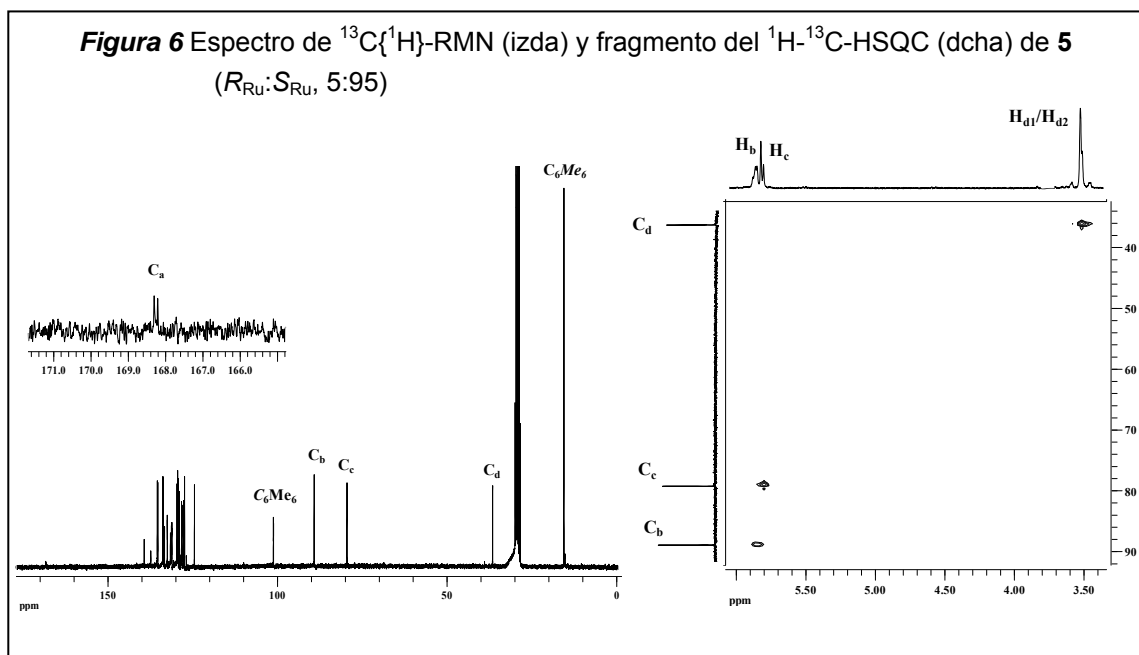
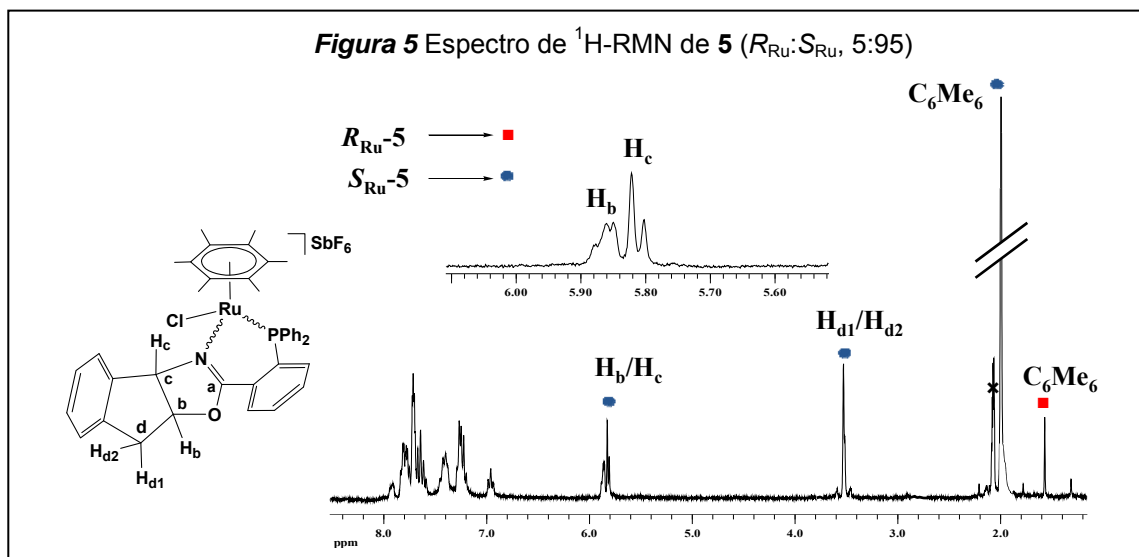


### RMN de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ de complejos con **PNInd** (4-6, 10-12)

Como modelo de este tipo de complejos se ha elegido el compuesto  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\text{PNInd})][\text{SbF}_6]$  (**5**), enriquecido en el diastereómero de configuración  $S_{\text{Ru}}$  mediante recristalización ( $R_{\text{Ru}}:S_{\text{Ru}}$ , 5:95, véase *Parte Experimental*). En la Figura 5 se muestra su espectro de RMN de protón medido en  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , a RT, junto con las etiquetas de los átomos más representativos. Para los protones  $\text{H}_{d1}$ ,  $\text{H}_{d2}$ ,  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$  del ligando **PNInd** del epímero mayoritario se ha simulado el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN y del modelo generado se han extraído los valores de las constantes de acoplamiento. Dichos protones forman un sistema de espines ABXY, con los siguientes valores de constantes de acoplamiento:  $J_{\text{H}_{d1},\text{H}_{d2}} = 1.5$  Hz;  $J_{\text{H}_b,\text{H}_{d2}} = 0.2$  Hz;  $J_{\text{H}_c,\text{H}_{d2}} = 0.2$  Hz;  $J_{\text{H}_b,\text{H}_{d1}} = 2.1$  Hz;  $J_{\text{H}_c,\text{H}_{d1}} = 0.5$  Hz;  $J_{\text{H}_c,\text{H}_b} = 2.9$  Hz, que dan lugar a un singlete ancho centrado en 3.52 ppm en el que se solapan las señales correspondientes a  $\text{H}_{d1}$  y  $\text{H}_{d2}$ , un doblete ancho localizado en 5.81 ppm, que se asigna a  $\text{H}_c$  y un multiplete centrado en 5.85 ppm que corresponde al protón  $\text{H}_b$ .

En el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN se observan, para isómero mayoritario  $S_{\text{Ru}}\text{-}5$ , las señales características del ligando **PNInd** coordinado (etiquetas de los átomos, en Fig. 5): un doblete a 168.24 ppm ( $J_{\text{p,C}} = 7.2$  Hz), correspondiente al carbono cuaternario  $\text{C}_a$  y tres singletes en 89.0, 79.31 y 36.30 ppm asignados a los carbonos  $\text{C}_b$ ,  $\text{C}_c$  y  $\text{C}_d$ , respectivamente. La asignación de estas tres señales se

ha realizado mediante el espectro de correlación  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT) (Fig. 6).

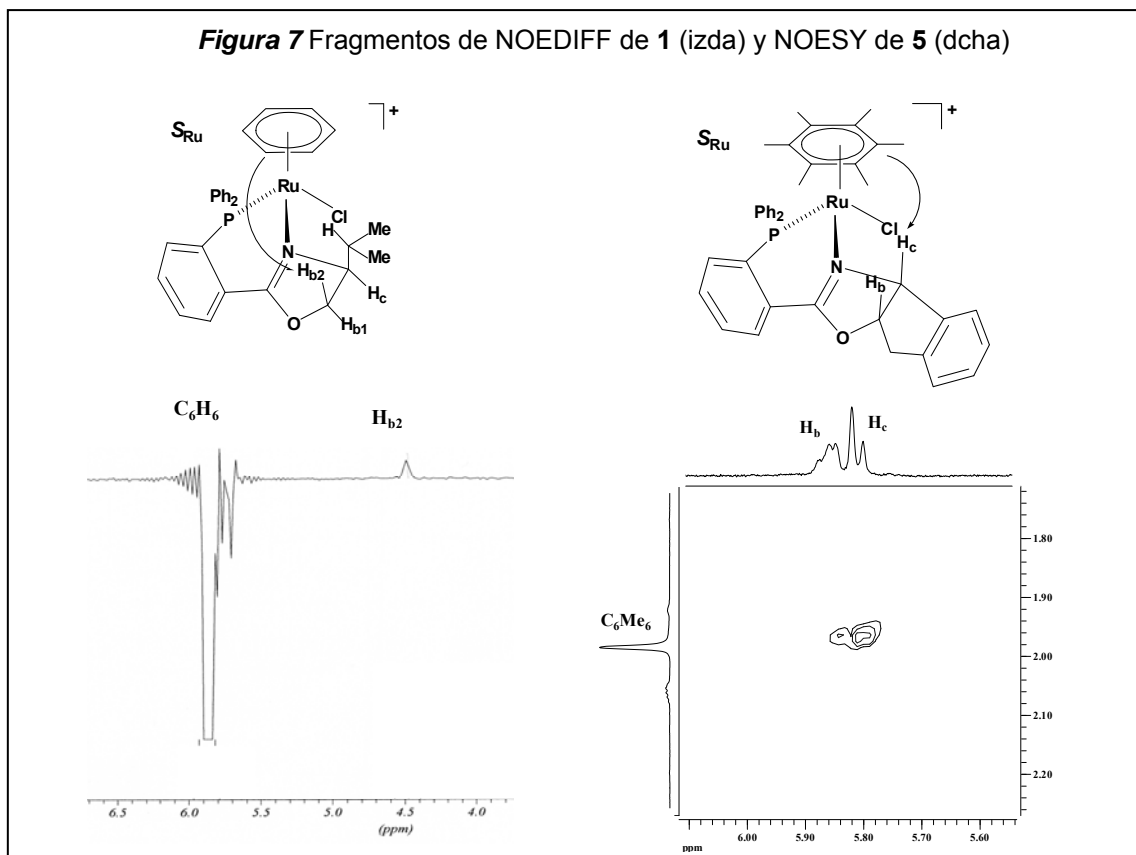


### 3.1.2 Asignación de la configuración absoluta

La asignación de la configuración absoluta en los complejos **1-12** se ha llevado a cabo mediante medidas de RMN y de dicroísmo circular.

De la inspección de modelos moleculares se deduce que la irradiación de los protones del grupo areno en el diastereómero  $S_{\text{Ru}}$  de los complejos cloruro (o en el  $R_{\text{Ru}}$  de los acua-complejos) deberá producir NOE en los protones  $\text{H}_{b2}$  en los complejos con la fosfano-oxazolona  $\text{PNiPr}$  o en el protón  $\text{H}_c$  en los derivados con el ligando  $\text{PNInd}$ . En la Figura 7, a modo de ejemplo, se recogen fragmentos de

espectros NOEDIFF y NOESY (acetona- $d_6$ , RT) en los que se observan las interacciones mencionadas. De forma análoga, la irradiación de los protones del areno dará lugar, en los compuestos cloruro  $R_{Ru}$  (o en los acua-solvatos  $S_{Ru}$ ) a NOE con los protones  $H_c$  (complejos con  $PNiPr$ ) o  $H_e$  y  $H_f$  (complejos con  $PNInd$ ). En la Figura 8 se muestran fragmentos de espectros NOEDIFF (acetona- $d_6$ , RT), correspondientes a los derivados **1** y **4**, que muestran estas interacciones. Hemos asignado los espectros de RMN a cada uno de los epímeros en el metal empleando estos criterios.

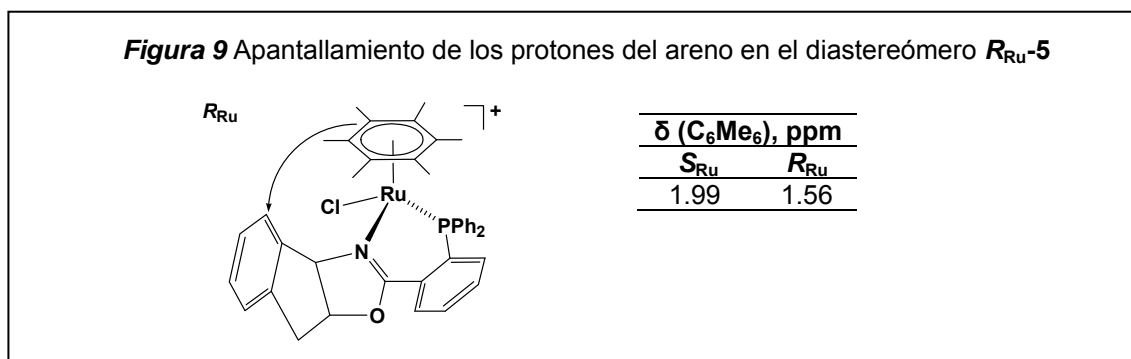
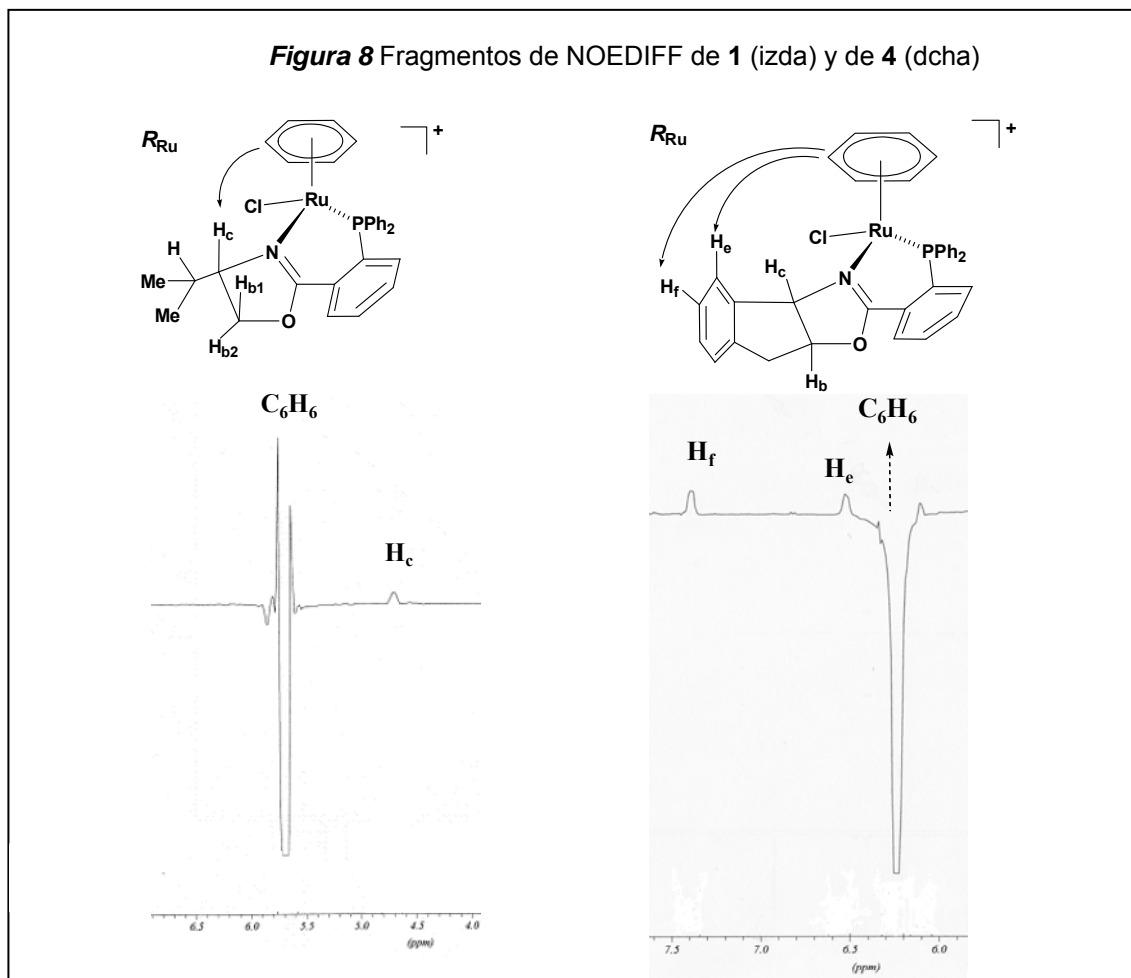


Por otra parte, para el complejo **5** que contiene los ligandos  $C_6Me_6$  y  $PNInd$  se observa que el desplazamiento químico de los protones del grupo hexametilbenceno es significativamente diferente en los dos isómeros, valiendo 0.43 ppm menos para el epímero  $R_{Ru}$ . De la inspección de los modelos moleculares se deduce que únicamente en el epímero  $R_{Ru}$  estos protones pueden situarse próximos al anillo aromático del grupo indano (Fig. 9) y, por tanto, verse afectados por la corriente diamagnética de la nube  $\pi$  de dicho anillo (efecto  $\beta$ -fenilo).<sup>9</sup> La estructura molecular en estado sólido del epímero  $R_{Ru}$  para el complejo homólogo **4** con el areno  $C_6H_6$  muestra una conformación del anillo

<sup>9</sup> Brunner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 897.



Ru-PN\* en la que se confirma la proximidad de estos dos grupos (véase el apartado siguiente).

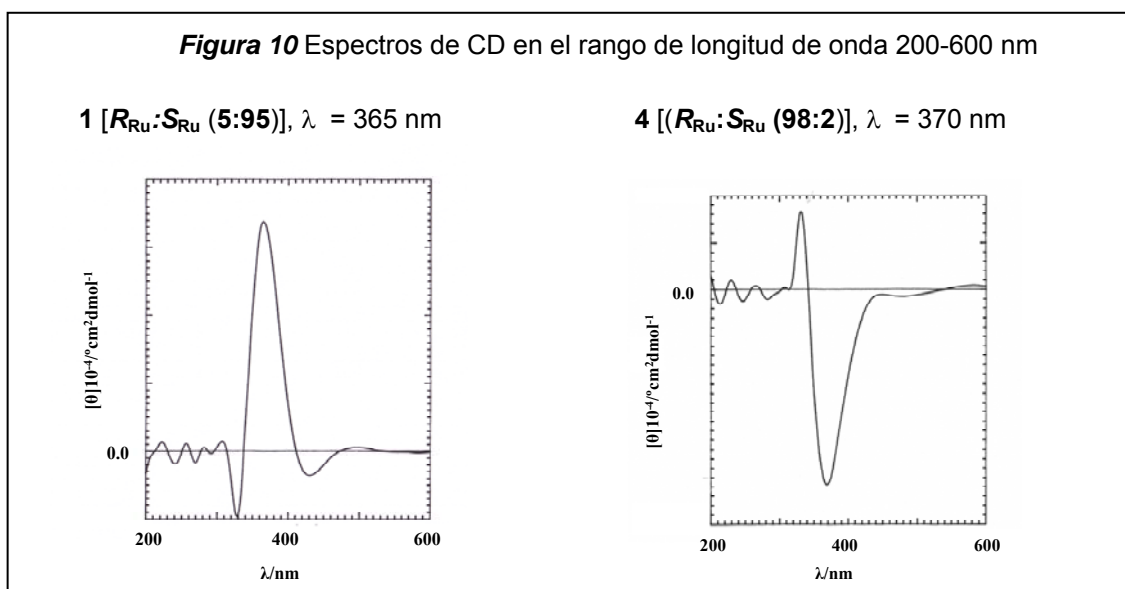


En la misma línea, en los complejos que contienen el ligando PN*i*Pr se observa que en uno de los epímeros en el metal, uno de los dos sustituyentes metilo del grupo isopropilo se apantalla notablemente respecto al otro, siendo la diferencia entre los desplazamientos químicos de ambos dobles, en la mayor parte de los casos, de cerca de 1 ppm (Tabla 2). Hemos asignado a estos epímeros la configuración *S* en el metal en el caso de los complejos cloruro **1-3**

(*R* para los correspondientes acua-solvatos 7-9). Este hecho será explicado más adelante, al describir las estructuras moleculares de los compuestos con PNiPr  $R_{Ru}$ -7 y  $R_{Ru}$ -8.

**Tabla 2** Desplazamientos químicos de los grupos Me del *i*Pr

Complejo	$\delta$ (Me), ppm	
	$S_{Ru}$	$R_{Ru}$
<b>1</b>	<b>0.12,1.04</b>	0.90,1.19
<b>2</b>	<b>0.28,1.12</b>	0.67,1.14
<b>3</b>	<b>0.47,1.11</b>	0.84,0.88
<b>3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	<b>0.49,1.15</b>	0.88,0.89
<b>3.PF<sub>6</sub></b>	<b>0.54,1.17</b>	0.91,1.22
<b>3.BF<sub>4</sub></b>	<b>0.47,1.08</b>	0.87,0.95
<b>7</b>	0.86,1.25	<b>0.01,1.03</b>
<b>8</b>	-	<b>-0.05,1.12</b>
<b>9</b>	1.07,1.25	<b>0.29,1.16</b>
<b>9.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	-	<b>0.24,1.16</b>
<b>9.BF<sub>4</sub></b>	0.62,1.05	<b>0.05,1.04</b>



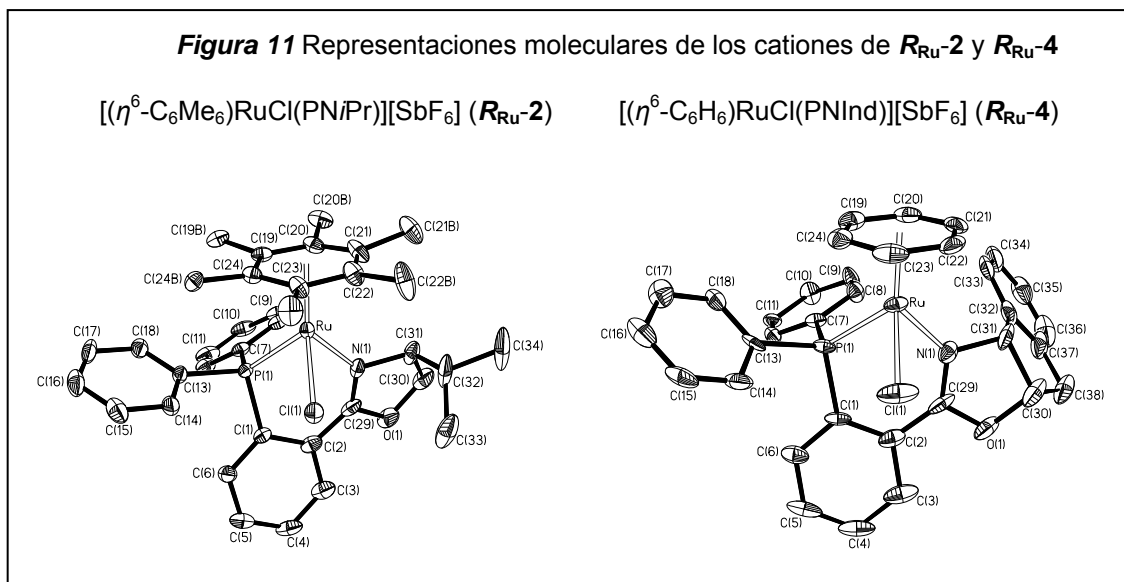
Medidas de dicroísmo circular corroboran las configuraciones propuestas para el centro metálico a través de datos de RMN. La principal característica de los espectros de CD de los cloruros  $S_{Ru}$  (o acua-complejos  $R_{Ru}$ ) es un máximo con efecto Cotton positivo en un intervalo de 360-390 nm. Los espectros de los correspondientes diastereoisómeros con configuración opuesta en el metal presentan, habitualmente, un trazado pseudoenantiomorfo, indicativo de que la contribución principal a la transición corresponde al cromóforo metálico y su interacción con el ligando. En la Figura 10 se muestran como ejemplos los espectros de CD (acetona, RT) de los complejos **1** y **4**, enriquecidos en el diastereómero de configuración *S* y *R* en el metal, respectivamente. Las medidas

de CD dan, por tanto, información directa acerca de la configuración del metal en esta familia de compuestos.

Respecto a la estabilidad de la configuración del metal, hay que señalar que en todos los casos la composición de las mezclas diastereoméricas permanece esencialmente sin cambios durante varios días, a temperatura ambiente, en  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  o  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ . Únicamente se observó epimerización de los complejos cloruro en MeOH. Así, por ejemplo, el calentamiento a reflujo en este disolvente de una mezcla de los epímeros  $R_{\text{Ru-2}}:S_{\text{Ru-2}}$  de composición molar 66:34 originó, tras 24 h, una mezcla de composición diastereomérica 89:11.

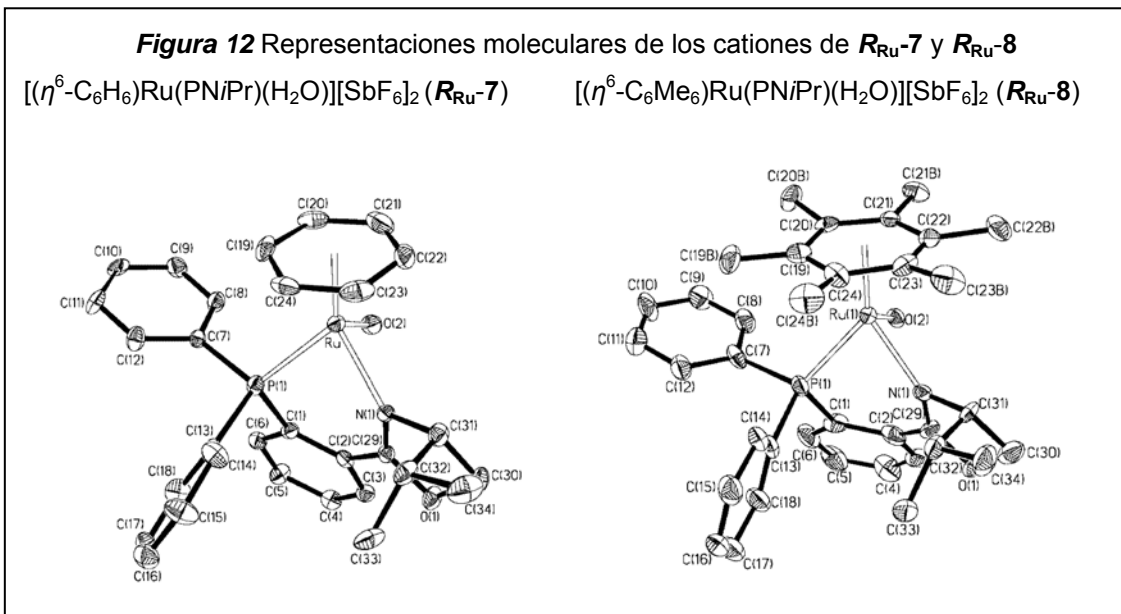
### 3.1.3 Estructuras moleculares de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\text{PNiPr})][\text{SbF}_6]$ (**2**), $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{PNInd})][\text{SbF}_6]$ (**4**), $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$ (**7**) y $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$ (**8**)

Se obtuvieron monocristales adecuados para medidas de difracción de rayos-X de estos compuestos por recristalización en  $\text{Et}_2\text{O}$  de disoluciones de mezclas de diastereómeros en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Las Figuras 11 y 12 muestran las representaciones gráficas de los cuatro cationes. En todos los casos se observa que la coordinación alrededor del átomo de rutenio es pseudooctaédrica, con el anillo  $\eta^6$ -areno ocupando tres posiciones de coordinación, de tipo *fac*. El ligando



fosfano-oxazolina se coordina a través de sus átomos de fósforo y nitrógeno, y la esfera de coordinación del metal se completa con un átomo de cloro (**2**, **4**), o un átomo de oxígeno de una molécula de agua (**7**, **8**). La configuración absoluta del

centro metálico es *R* para todos los complejos, de acuerdo con las reglas de prioridad.<sup>3</sup>



**Tabla 3** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) representativos de 2, 4, 7 y 8

	$R_{Ru-2}$	$R_{Ru-4}$	$R_{Ru-7}$	$R_{Ru-8}$
<b>Ru-P(1)</b>	2.2920(10)	2.3011(18)	2.3235(15)	2.357(2)
<b>Ru-O(2)/Cl(1)<sup>a</sup></b>	2.3973(10)	2.3993(16)	2.156(4)	2.182(5)
<b>Ru-N(1)</b>	2.133(3)	2.125(5)	2.095(4)	2.115(6)
<b>Ru-C(19)</b>	2.238(4)	2.183(7)	2.195(5)	2.230(8)
<b>Ru-C(20)</b>	2.267(4)	2.217(6)	2.186(6)	2.244(7)
<b>Ru-C(21)</b>	2.372(4)	2.260(6)	2.236(6)	2.230(7)
<b>Ru-C(22)</b>	2.338(4)	2.269(7)	2.271(6)	2.288(8)
<b>Ru-C(23)</b>	2.238(4)	2.211(6)	2.229(6)	2.324(7)
<b>Ru-C(24)</b>	2.253(4)	2.211(6)	2.208(6)	2.280(8)
<b>Ru-G<sup>b</sup></b>	1.7897(17)	1.727(3)	1.723(2)	1.766(3)
<b>P(1)-C(1)</b>	1.824(4)	1.816(6)	1.825(6)	1.837(8)
<b>N(1)-C(29)</b>	1.297(6)	1.301(8)	1.284(7)	1.292(10)
<b>N(1)-C(31)</b>	1.499(5)	1.502(9)	1.508(7)	1.522(11)
<b>C(1)-C(2)</b>	1.405(5)	1.397(10)	1.384(7)	1.406(12)
<b>C(2)-C(29)</b>	1.460(6)	1.465(10)	1.484(8)	1.469(12)
<b>C(2)-C(3)</b>	1.391(6)	1.414(9)	1.395(8)	1.393(11)
<b>P(1)-Ru-O(2)/Cl(1)</b>	87.00(3)	87.06(6)	85.43(13)	84.50(14)
<b>P(1)-Ru-N(1)</b>	83.73(9)	84.12(15)	83.03(12)	80.47(19)
<b>P(1)-Ru-G<sup>a,b</sup></b>	129.21(6)	128.69(11)	130.68(9)	135.27(12)
<b>O(2)/Cl(1)-Ru-N(1)<sup>a</sup></b>	84.06(8)	83.89(16)	80.88(16)	81.9(2)
<b>O(2)/Cl(1)-Ru-G<sup>a,b</sup></b>	123.38(6)	123.32(10)	124.79(16)	121.49(18)
<b>N(1)-Ru-G<sup>b</sup></b>	133.62(11)	133.96(17)	134.31(14)	134.4(2)
<b>Ru-P(1)-C(1)</b>	111.76(12)	111.5(2)	108.26(19)	106.7(3)
<b>Ru-N(1)-C(29)</b>	131.5(3)	125.4(5)	128.8(4)	127.9(6)
<b>P(1)-C(1)-C(2)</b>	117.8(3)	121.1(5)	121.0(4)	120.1(7)
<b>C(1)-C(2)-C(29)</b>	123.9(4)	123.9(6)	122.5(5)	122.4(7)
<b>N(1)-C(29)-C(2)</b>	129.2(4)	130.9(7)	130.1(5)	127.1(7)

<sup>a</sup> Datos referidos al enlace Ru-Cl (2, 3) o Ru-O (7, 8). <sup>b</sup> G representa el centroide del anillo C(19)-C(24) del ligando areno.

<sup>3</sup> (a) Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *5*, 385. (b) Prelog, V.; Helmchen, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 567. (c) Sloan, T. E. *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 1. (d) Stanley, K.; Baird, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598. (e) Lecomte, C.; Dusausoy, Y.; Protas, J.; Tirouflet, J.; Dormond, A. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67.

En la Tabla 3 se recogen las distancias y ángulos de enlace más representativos. Las distancias de enlace Ru-C para los átomos de carbono del ligando areno muestran diferencias significativas, probablemente debido a la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo, respecto a los átomos de nitrógeno, cloro u oxígeno. En los derivados con el areno hexametilbenceno, **2** y **8**, cabe destacar una elongación de la distancia Ru-G (G, centroide del grupo areno), más acusada para el primero (1.7897(17) Å), que puede ser provocada por las restricciones estéricas impuestas por los grupos metilo del grupo C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>.<sup>10</sup>

Una propiedad interesante de estas moléculas es que el metalaciclo de seis miembros formado por el metal y el ligando fosfano-oxazolina, Ru-P(1)-C(1)-C(2)-C(29)-N(1), no es plano. Esta propiedad se encuentra habitualmente en complejos con ligandos PN\*, preparados en nuestro grupo<sup>11,12</sup> (véase el próximo Capítulo), u otros grupos de investigación.<sup>13</sup> En concreto, para el complejo cloruro **4** y los solvatos **7** y **8**, este anillo adopta una conformación<sup>14</sup> de *bote retorcido* <sup>1</sup>S<sub>2</sub>, con el metal y el átomo de fósforo situados por encima y debajo del mejor plano del metalaciclo, respectivamente. Cabe señalar que dicha conformación fuerza a los grupos fenilo *pro-R* y *pro-S* a adoptar disposiciones pseudoaxial y pseudoequatorial, respectivamente. En particular, en los acua-complejos con la fosfano-oxazolina PN*i*Pr, R<sub>Ru</sub>-**7** y R<sub>Ru</sub>-**8**, el átomo de carbono C(33) correspondiente a uno de los metilos del grupo grupo isopropilo se sitúa próximo al fenilo *pro-R* del grupo PPh<sub>2</sub>, a distancias de 3.260(6) (**7**) y 3.405(9) Å (**8**) del plano de dicho fenilo, que ocupa una posición axial (véase las Figs. 12 y 13a). Este grupo metilo se verá, por tanto, afectado por la corriente diamagnética

<sup>10</sup> (a) Singh, A.; Chandra, M.; Sahay, A. N.; Pandey, D. S.; Pandey, K. K.; Mobin, S. M.; Puerta, M. C.; Valerga, P. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1821. (b) Renfrew, A. K.; Philips, A. D.; Egger, A. E.; Hartinger, C. G.; Bosquain, S. S.; Nazarov, A. A.; Keppler, B. K.; Gonsalvi, L.; Peruzzini, M.; Dyson, P. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 1165. (c) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Barba, C.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Organometallics* **2011**, *30*, 6726.

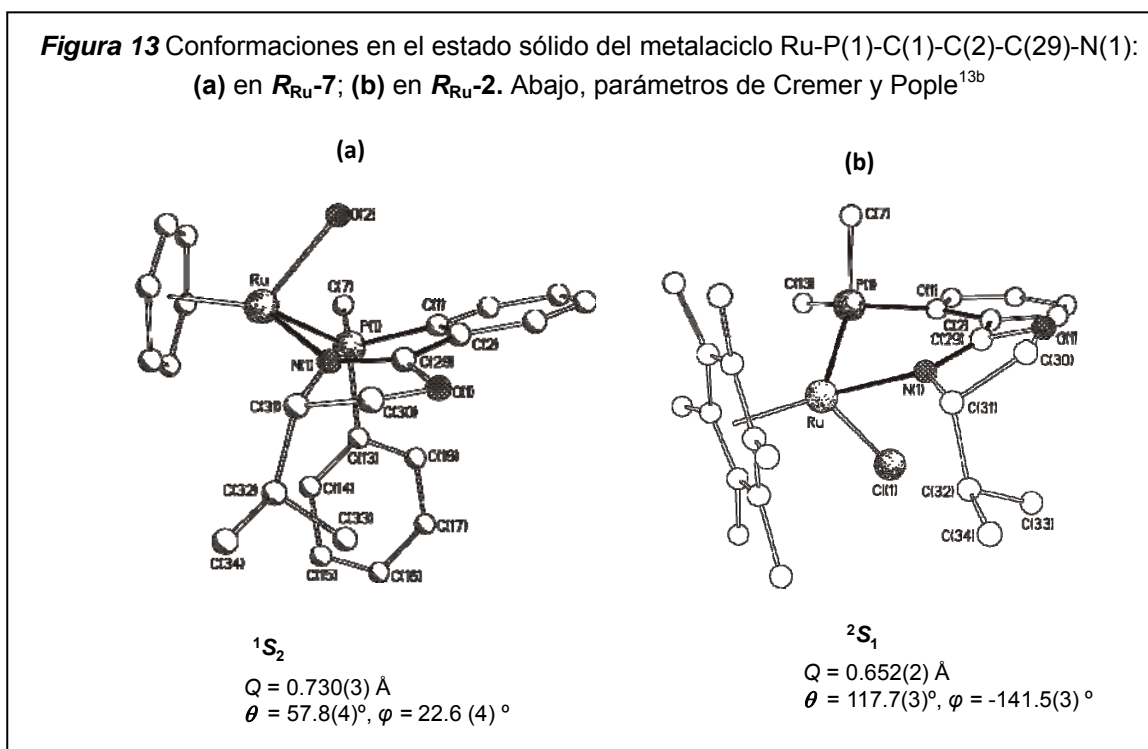
<sup>11</sup> (a) Carmona, D.; Ferrer, J.; Lorenzo, M.; Santander, M.; Ponz, S.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Oro, L. A. *Chem. Commun.* **2002**, 870. (b) Carmona, D.; Ferrer, J.; Lorenzo, M.; Lahoz, F. J.; Dobrinovitch, I. T.; Oro, L. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1657.

<sup>12</sup> Carmona, D.; Vega, C.; García, N.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Borao, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 1592.

<sup>13</sup> Smidt, S. P.; Pfaltz, A.; Martínez-Viviente, E.; Pregosin, P. S.; Albinati, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1000.

<sup>14</sup> (a) Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*, 2<sup>nd</sup> edn., Oxford University Press: Oxford, 2002. (b) Cremer, D.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.

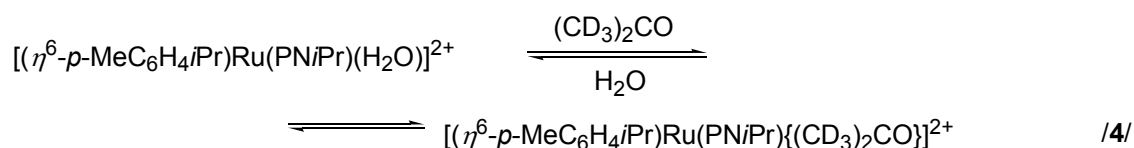
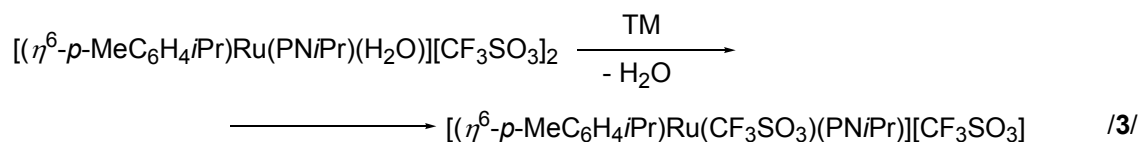
de la nube electrónica  $\pi$  de dicho anillo aromático, explicándose así el apantallamiento observado para estos protones en disolución. Es importante apuntar que esta disposición únicamente puede darse en los cloruros con configuración  $S$  en el metal y los acua-solvatos con configuración  $R$ . Con este criterio hemos asignado las señales de los espectros de protón en los epímeros correspondientes. Los resultados son coherentes con la asignación de la configuración absoluta del metal realizada mediante las medidas de NOE. Por otra parte, en el compuesto cloruro  $R_{Ru-2}$ , el metalaciclo adopta una conformación de *bote retorcido*  ${}^2S_1$ , enantiomérica respecto a la anterior, con el metal y el átomo de fósforo por debajo y por encima del mejor plano del metalaciclo, respectivamente (Fig. 13b).



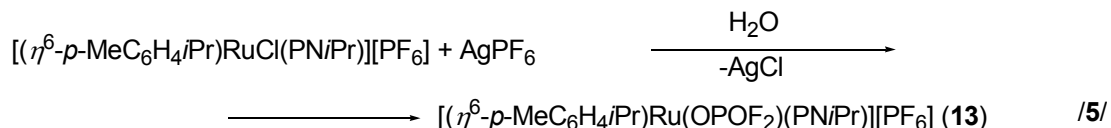
### 3.1.4 Estudio en disolución de los acua-complejos 7-12

El comportamiento en disolución del acua-complejo  $9.CF_3SO_3$  pone de manifiesto la labilidad de la molécula de agua coordinada en este tipo de compuestos. Así, en los espectros de RMN de  ${}^1H$  y  ${}^{31}P$  en  $CD_2Cl_2$  se aprecia la aparición de una nueva especie, a expensas del compuesto original, que por adición de tamices moleculares pasa a ser la única presente en el medio. Muy probablemente el proceso que tiene lugar es el representado en la Ecuación 3, en el que la molécula de agua es desplazada por un anión  $CF_3SO_3$  de la esfera de

coordinación del metal.<sup>15</sup> De acuerdo con esta propuesta, en (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, un disolvente con mayor capacidad de coordinación, se forma el catión con acetona coordinada,  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})\{(\text{CD}_3)_2\text{CO}\}]^{2+}$ , que hemos comprobado que revierte al complejo original  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  por adición de agua (Ec. 4).



En este contexto, cuando el compuesto cloruro **3.PF<sub>6</sub>** reacciona con AgPF<sub>6</sub>, en lugar del acua-complejo dicatiónico esperado (**9.PF<sub>6</sub>**), se aísla el compuesto de estequiometría  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{OPOF}_2)(\text{PNiPr})][\text{PF}_6]$  (**13**) (Ec. 5). Probablemente, el acua-solvato  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  sea un intermedio de esta reacción, que evoluciona al complejo aislado por hidrólisis parcial de uno de los aniones PF<sub>6</sub> para dar el anión PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, que se coordina al centro metálico dando lugar al complejo monocatiónico **13**.<sup>12,16</sup>



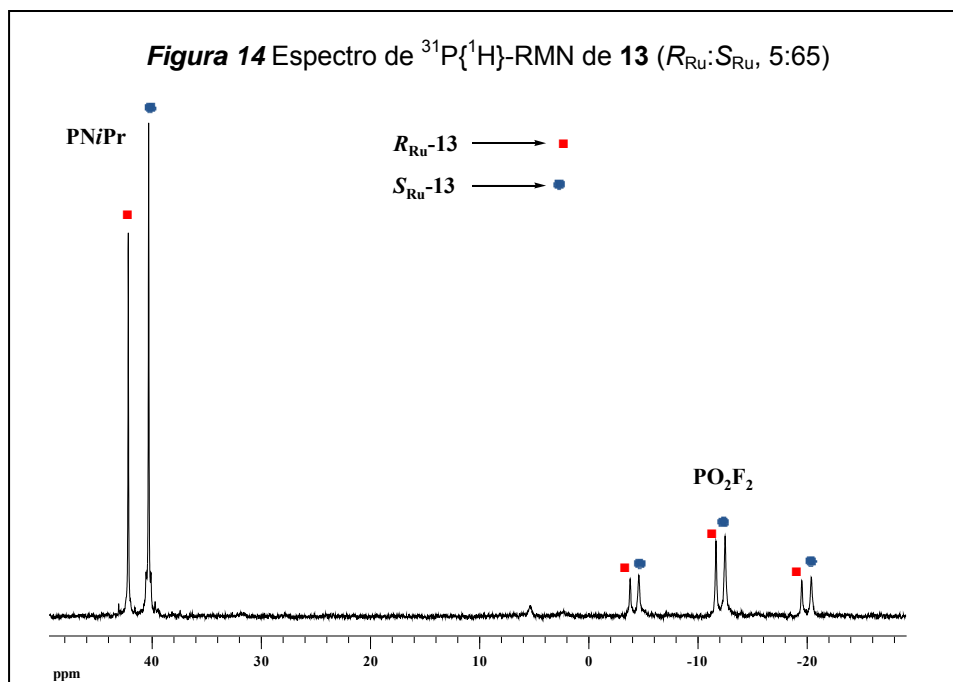
Los datos analíticos y espectroscópicos del compuesto **13**, junto con su estructura cristalina determinada por difracción de rayos-X, confirmaron esta propuesta. En particular, en el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN, medido en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a RT, se observan, además de sendos singuletes en 43.29 (*R<sub>Ru</sub>*) y 41.43 (*S<sub>Ru</sub>*) ppm,

<sup>15</sup> Hayashida, T.; Kondo, H.; Terasawa, J.; Kirchner, K.; Sunada, Y.; Nagashima, H. *J. Org. Chem.* **2007**, *692*, 382.

<sup>12</sup> Carmona, D.; Vega, C.; García, N.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Borao, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 1592.

<sup>16</sup> (a) Trzeciak, A. M.; Olejnik, Z.; Ziólkowski, J. J.; Lis, T. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *350*, 339. (b) Branam, D. M.; Hoffman, N. W.; McElroy, E. A.; Prokopuk, N.; Salazar, A. B.; Robbins, M. J.; Hill, W. E.; Webb, T. R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1200. (c) Reger, D. L.; Huff, M. F.; Lebioda, L. *Acta Crystallogr.* **1991**, *C 47*, 1167. (d) Connelly, N. G.; Einig, T.; García Herbosa, G.; Hopkins, P. M.; Mealli, C.; Orpen, A. G.; Rosair, G. M.; Viguri, F. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2025.

asignados al átomo de fósforo del ligando PN*i*Pr de cada uno de los epímeros en el metal, dos tripletes a campos notablemente más altos, -10.71 ( $R_{Ru}$ ) y -11.60 ( $S_{Ru}$ ) ppm, con una constante de acoplamiento alta, típica de acoplamientos fósforo-flúor<sup>17</sup> ( $J_{F,P} = 953.3$  ( $R_{Ru}$ ), 957.3 ( $S_{Ru}$ ) Hz) (Fig. 14). Los tripletes se asignan al átomo de fósforo del anión difluorofosfato coordinado, acoplado a dos átomos de flúor equivalentes. El estudio cristalográfico del compuesto **13**, que comentamos a continuación, corrobora los datos espectroscópicos.



### 3.1.5 Estructura molecular de $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{OPOF}_2)(\text{PNiPr})][\text{PF}_6]$ ( $R_{Ru}\text{-13}/S_{Ru}\text{-13}$ )

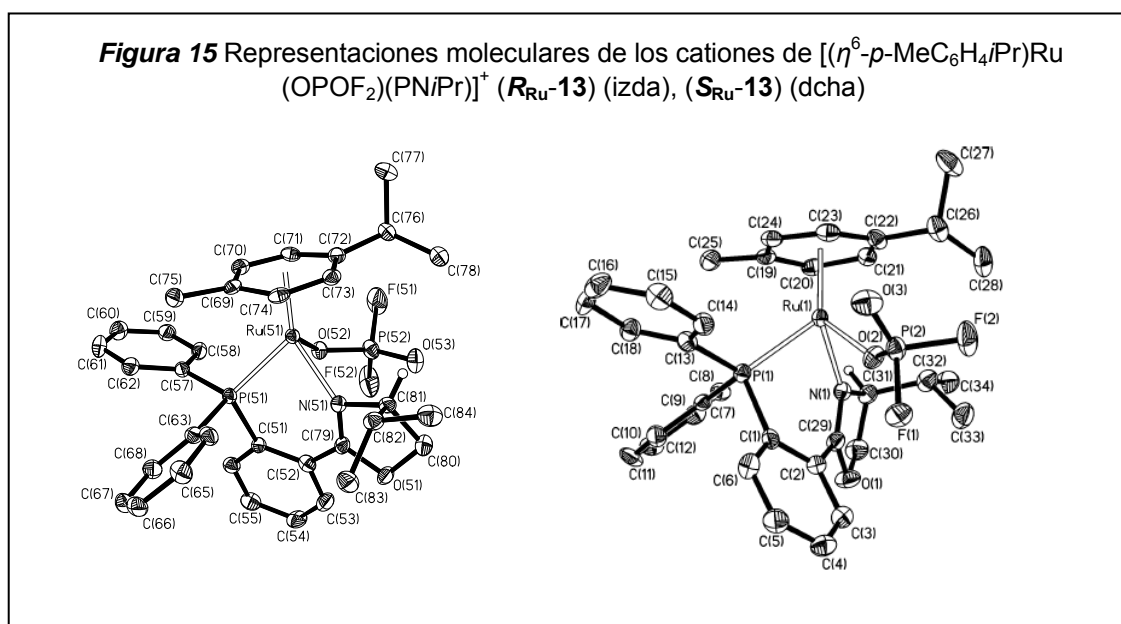
Monocristales de este compuesto se obtuvieron por difusión lenta de *n*-hexano sobre una disolución en acetona de una mezcla de  $R_{Ru}\text{-13}$  y  $S_{Ru}\text{-13}$ , en relación molar 65:35. Cabe destacar que el complejo cristaliza como una mezcla equimolar de los dos epímeros. Aunque para complejos semisandwich se conocen ejemplos de cocrystalización de los dos epímeros en el metal en el mismo monocristal,<sup>18,19</sup> la cristalización habitual de este tipo de mezclas es en monocristales con solamente un diastereómero.

<sup>17</sup> Fernández-Galán, R.; Manzano, B. R.; Otero, A.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2309.

<sup>18</sup> (a) Carmona, D.; Mendoza, A.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; San José, E. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *396*, C17. (b) Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Sánchez, F.; Martínez, S.; Cativiela, C.; López-Ram de Viu, M. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5100. (c)



Ambos isómeros poseen parámetros estructurales análogos (véase Tabla 4), y presentan la geometría esperada del tipo “*three-legged piano stool*”. Un grupo *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*Pr ocupa tres posiciones faciales de un entorno octaédrico ideal y el ligando quelato fosfano-oxazolina y un anión OPOF<sub>2</sub><sup>-</sup>, enlazado a través de uno de sus átomos de oxígeno, completan la esfera de coordinación del rutenio. La Figura 15 muestra una representación gráfica de los cationes epímeros *R*<sub>Ru</sub> y *S*<sub>Ru</sub>.



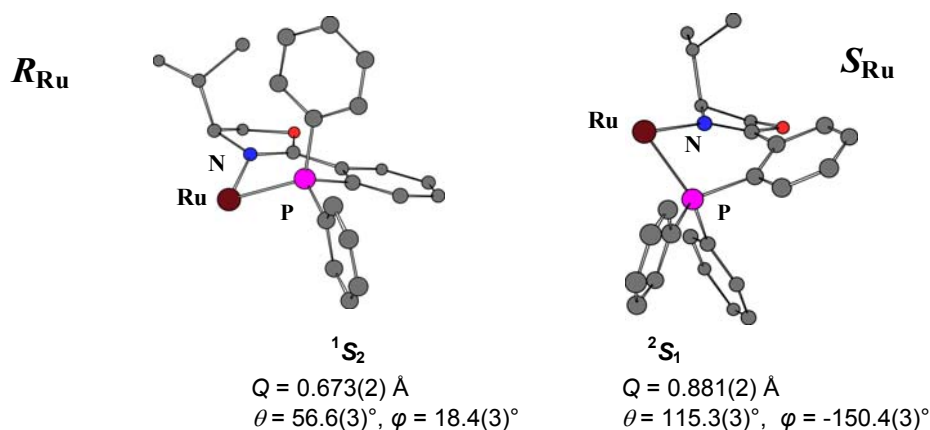
Respecto al metalociclo de seis miembros Ru-P-C-C-C-N, cabe señalar que mientras en el diastereómero ***R*<sub>Ru</sub>-13** este anillo adopta una conformación<sup>14</sup> de *bote retorcido* <sup>1</sup>*S*<sub>2</sub>, en el isómero ***S*<sub>Ru</sub>-13** presenta una conformación enantiomérica, <sup>2</sup>*S*<sub>1</sub>, tal como se muestra de forma simplificada en la Figura 16, donde se incluyen también los parámetros de Cremer y Pople,<sup>14b</sup> que cuantifican el plegamiento de los metalociclos.

Carmona, D.; Viguri, F.; Lamata, M. P.; Ferrer, J.; Bardají, E.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10298.

<sup>19</sup> (a) Krämer, R.; Polborn, K.; Wanjek, H.; Zahn, I.; Beck, W. *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 767. (b) Sheldrick, W. S.; Heeb, S. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *168*, 93. (c) Carter, L. C.; Davies, D. L.; Duffy, K. T.; Fawcett, J.; Russell, D. R. *Acta Crystallogr.* **1994**, *C50*. (d) Brunner, H.; Weber, M.; Zabel, M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *242*, 3.

<sup>14</sup> (a) Giacomazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*, 2<sup>nd</sup> edn., Oxford University Press: Oxford, 2002. (b) Cremer, D.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.

**Figura 16** Vista de las conformaciones del metalaciclo Ru-P-C-C-C-N en el compuesto **13**



**Tabla 4** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) representativos de  $R_{Ru}$ -**13** y  $S_{Ru}$ -**13**

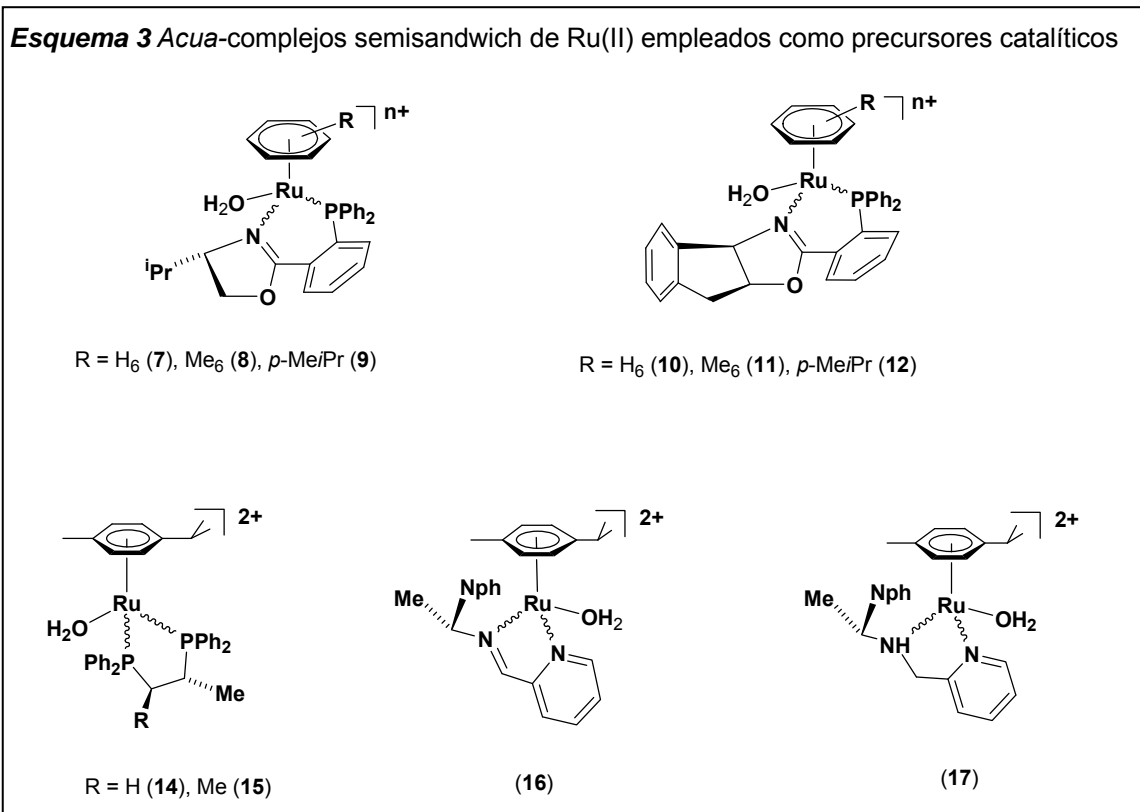
	$R_{Ru}$ - <b>13</b>	$S_{Ru}$ - <b>13</b>
Ru-P(1)	2.3132(11)	2.3122(11)
Ru-O(2)	2.143(3)	2.117(3)
Ru-N(1)	2.114(3)	2.124(3)
Ru-C(19)	2.240(4)	2.223(4)
Ru-C(20)	2.208(4)	2.172(4)
Ru-C(21)	2.189(4)	2.276(4)
Ru-C(22)	2.333(4)	2.293(4)
Ru-C(23)	2.293(4)	2.182(4)
Ru-C(24)	2.206(4)	2.211(4)
Ru-G <sup>a</sup>	1.7477(17)	1.7211(17)
P(1)-C(1)	1.825(4)	1.825(4)
N(1)-C(29)	1.297(5)	1.287(5)
N(1)-C(31)	1.503(5)	1.512(5)
C(1)-C(2)	1.393(6)	1.401(6)
C(2)-C(29)	1.470(6)	1.479(6)
C(2)-C(3)	1.417(6)	1.395(6)
P(1)-Ru-O(2)	84.32(8)	90.19(9)
P(1)-Ru-N(1)	84.08(9)	81.55(10)
P(1)-Ru-G <sup>a</sup>	129.16(6)	128.22(7)
O(2)-Ru-N(1)	82.37(12)	79.48(12)
O(2)-Ru-G <sup>a</sup>	124.89(9)	125.77(10)
N(1)-Ru-G <sup>a</sup>	134.65(12)	134.94(10)
Ru-P(1)-C(1)	109.98(13)	106.88(14)
Ru-N(1)-C(29)	128.0(3)	126.5(3)
P(1)-C(1)-C(2)	121.1(3)	115.7(3)
C(1)-C(2)-C(29)	124.2(4)	122.2(4)
N(1)-C(29)-C(2)	129.9(4)	128.8(4)

<sup>a</sup> G representa el centroide del anillo C(19)-C(24) del areno *p*-cimeno.

### 3.1.6 Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre nitronas y metacroleína

Nos propusimos estudiar la aplicación de los acua-complejos **7-12** como precursores de catalizador en la reacción de cicloadición 1,3-dipolar (DCR) entre nitronas y metacroleína. Con fines comparativos se ensayó también, como catalizadores, los complejos relacionados de estequiometría  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{LL}^*)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  con los difosfanos (*R*)-profos (**14**), (*R,R*)-quirafos (**15**), la piridin-imina 2-piridilmetilen (*R*)-1-naftiletilimina (Imina(Nph)) (**16**) y la

piridin-amina 2-piridilmetil (*R*)-1-naftiletilamina (Amina(Nph)) (17) como ligandos quelato quirales (Esquema 3).

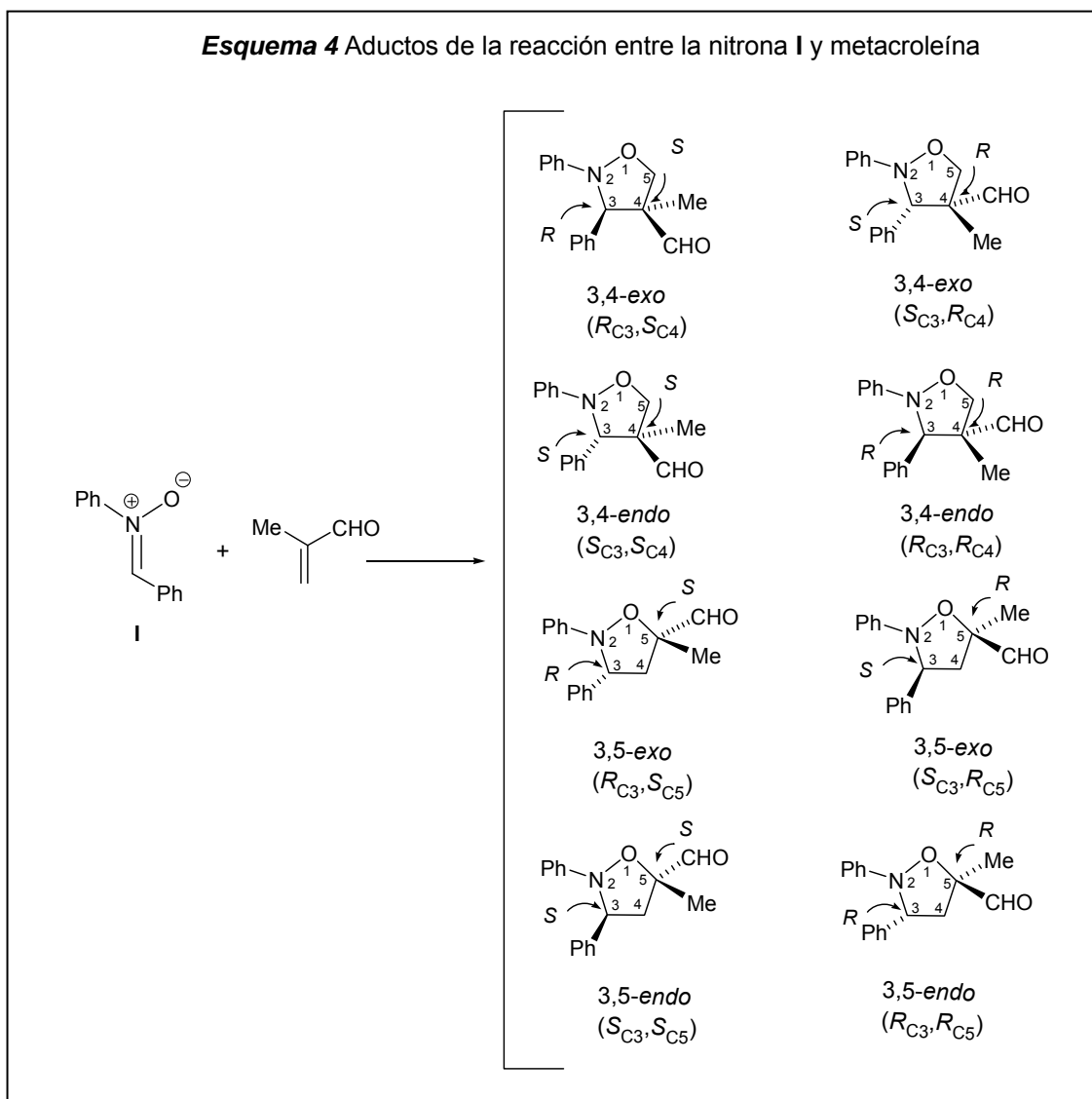


Cabe señalar que en las reacciones entre nitronas y metacroleína se puede obtener ocho isómeros diferentes: dos regioisómeros (isómeros 3,4 y 3,5), cada uno de los cuales puede dar lugar a dos diastereoisómeros (*endo* y *exo*), los cuales, a su vez, presentan dos enantiómeros. En el Esquema 4 se muestran los ocho aductos posibles para la reacción entre la nitrona *N*-bencilidenfenilamina *N*-óxido (I) y metacroleína.

### 3.1.7 Resultados de las reacciones catalíticas

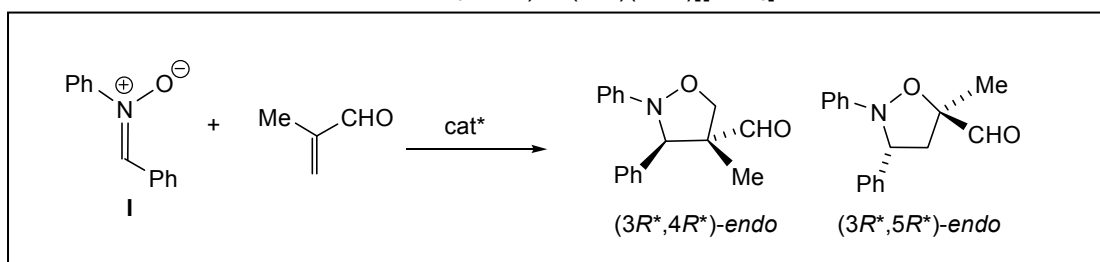
Los precursores de catalizador son compuestos semisandwich de rutenio que difieren en el ligando quelato quiral y en el ligando areno empleado. En primer lugar, se empleó los derivados 9, 12 y 14-17, que presentan en común el areno *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*Pr como ligando. Como modelo se eligió la reacción de la nitrona *N*-bencilidenfenilamina *N*-óxido (I) con metacroleína. Para llevar a cabo la reacción catalítica, antes de adicionar la nitrona, se añade la metacroleína al precursor catalítico correspondiente (9, 12, 14-17) en presencia de tamices moleculares para, como se verá en el siguiente Apartado, generar en el medio de reacción los complejos con metacroleína coordinada  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{LL}^*)(\text{metacroleína})]^{2+}$ , a expensas de los acua-complejos de

partida. De esta manera se evita el contacto de agua y nitrona en presencia de los complejos metálicos, lo que, en algunas ocasiones, produce la hidrólisis de la nitrona.<sup>20</sup>



En la Tabla 5 se recoge una selección de los resultados obtenidos, junto con los métodos analíticos utilizados para la caracterización de los aductos. Los valores positivos de *e.e.* corresponden al aducto 3*R*,4*R*-endo. Para el aducto 3,5-endo, los valores positivos se asignan arbitrariamente al diastereómero con la señal a campo más bajo en el <sup>1</sup>H-RMN. Tanto en estas reacciones catalíticas como en las que se discutirán más adelante, para cada reacción los resultados tabulados son el promedio de, al menos, dos experiencias con resultados comparables.

<sup>20</sup> Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J.; Balana, A. I.; Tejero, T.; Merino, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13386.

**Tabla 5** DCR de metacroleína y nitrona **I** catalizada por los complejos  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{LL}^*)(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$ 

Ent.	cat*	LL*	t (h)	Conv. (%) <sup>a,b</sup>	Relación 3,4-endo/3,5-endo (%) <sup>b</sup>	E.e. (%) <sup>c</sup>
1	<b>9</b>	PNiPr	15	100	69:31	54:40
2	<b>12</b>	PNInd	15	98	62:38	25:-20
3	<b>14</b>	(R)-profos	48	40	40:60	43:-42
4	<b>15</b>	(R,R)-quirafos	15	90	32:68	6:3
5 <sup>d</sup>	<b>16</b>	Imina(Nph)	48	98	36:64	-18:-31
6 <sup>d</sup>	<b>17</b>	Amina(Nph)	48	100	91:9	-6:-4

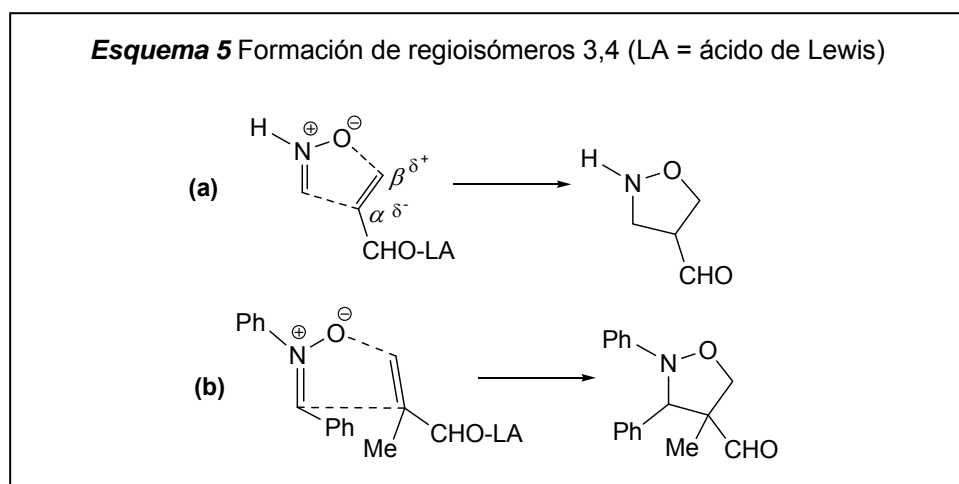
Condiciones de reacción: 0.060 mmol de catalizador (5% mol), 1.68 mmol de metacroleína, 1.20 mmol de nitrona y 100 mg de tamices moleculares de 4 Å en 5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Temperatura -25 °C. <sup>a</sup> Basada en la nitrona. <sup>b</sup> Determinada por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN. <sup>c</sup> Determinado por integración de las señales de <sup>1</sup>H-RMN del protón H<sub>3</sub> del derivado diastereomérico generado *in situ* por reacción con (R)-metil-bencilamina. <sup>d</sup> Se utilizan 8.4 mmol de metacroleína.

En ausencia de catalizador, a -25 °C no se observa la formación de productos tras 24 horas de tratamiento. A esa misma temperatura, todos los complejos catalizan eficientemente la cicloadición. Con una carga de catalizador de 5% mol, se obtienen conversiones a los productos de cicloadición prácticamente cuantitativas en la mayor parte de los casos, en un intervalo de 15 a 48 horas. Solamente se obtienen isómeros *endo*, por lo que la diastereoselectividad del proceso es perfecta. En cuanto a la regioselectividad, el proceso catalítico da lugar, en función del catalizador, a proporciones variables de los isómeros 3,4 y 3,5-*endo*, el primero de ellos inaccesible por vía no catalítica.<sup>21</sup> Las enantioselectividades son moderadas, alcanzándose los mejores resultados cuando se emplea el ligando fosfano-oxazolina **PNiPr** como fuente de quiralidad (complejo **9**, Entrada 2).

<sup>21</sup> Kanemasa, S. en *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*; Kobayashi, S.; Jorgensen, K. A. Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002; 249.

Se han llevado a cabo varios estudios teóricos sobre estos sistemas.<sup>22</sup> En particular, los realizados por Kanemasa y col.<sup>22b</sup> sobre la reacción entre  $\text{CH}_2=\text{N}(\text{O})\text{H}$  y acroleína, en presencia de  $\text{BH}_3$  o  $\text{BF}_3$  como catalizadores, indican que la obtención de aductos 3,4 en la reacción catalítica puede explicarse admitiendo que la coordinación de alquenos con sustituyentes abstradores de densidad electrónica (por ejemplo, enales) al catalizador ácido de Lewis incrementa el carácter electrófilo del carbono  $\beta$  del enal y, por tanto, favorece el ataque del oxígeno de la nitrona a dicho carbono (Esq. 5a). En esta misma línea, los estudios teóricos llevados a cabo por Salvatella y col.<sup>22d</sup> para la reacción entre la nitrona **I** y metacroleína, catalizada por  $\text{BH}_3$ , justifican la obtención preferente de los aductos 3,4 (Esq. 5b).

Con respecto a la diastereoselectividad de la reacción, los estudios teóricos<sup>22</sup> muestran una mayor estabilización en el estado de transición de la aproximación *endo* frente a la *exo*, de acuerdo con lo encontrado en nuestras experiencias.



### 3.1.7.1 Efecto de la temperatura y del contraíón. Reutilización del catalizador

Como los mejores resultados se obtuvieron con el compuesto **9**, pasamos a estudiar el efecto de la temperatura y del contraíón empleado sobre los resultados

<sup>22</sup> (a) Magnuson, E. C.; Pranata, J. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1795. (b) Tanaka, J.; Kanemasa, S. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 899. (c) Pérez, P.; Domingo, L. R.; MAurell, M. J.; Contreras, R. *Tetrahedron* **2003**, 3117. (d) Barba, C.; Carmona, D.; García, J. I.; Lamata, M. P.; Mayoral, J. A.; Salvatella, L.; Viguri, F. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9831. (e) Domingo, L. R.; Benchoukb, W.; Mekelleche, S. M.; *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4464. (f) Badoiu, A.; Bernardinelli, G.; Mareda, J.; Kündig, E. P.; Viton, F. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1298.

catalíticos. Asimismo, ensayamos la posibilidad de reutilizar el catalizador. La Tabla 6 recoge los resultados obtenidos. Cuando se disminuye la temperatura desde 0 hasta -45 °C se observa una ligera mejora, tanto de la regioselectividad (aumenta la proporción del regioisómero 3,4-*endo*), como de la enantioselectividad (Entradas 1-4). Una diferencia de energía entre los estados de transición que dan lugar a los productos podría explicar estas variaciones.

**Tabla 6** DCR de metacroleína y nitrona I catalizadas por  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  <sup>a</sup>

Ent.	cat*	T (°C)	t (h)	Conv. (%) <sup>a</sup>	Relación 3,4- <i>endo</i> / 3,5- <i>endo</i> (%) <sup>b</sup>	E.e. (%) <sup>c</sup>
1	<b>9</b>	0	15	100	57:43	40:30
2	<b>9</b>	-10	24	100	62:38	46:31
3	<b>9</b>	-25	15	100	69:31	54:40
4	<b>9</b>	-45	48	93	74:26	56:49
5	<b>9.BF<sub>4</sub></b>	-25	15	79	73:27	29:30
6	<b>9.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	-25	15	5	72:28	-
7	<b>13</b>	-25	15	-	-	-
8.1	<b>9</b>	-25	15	100	69:31	54:40
8.2	<b>9</b>	-25	15	92	70:30	56:38
8.3	<b>9</b>	-25	15	75	70:30	56:39
8.4	<b>9</b>	-25	15	62	68:32	56:39

<sup>a</sup> Véase las condiciones de reacción y determinación de resultados indicados en el pie de la Tabla 5.

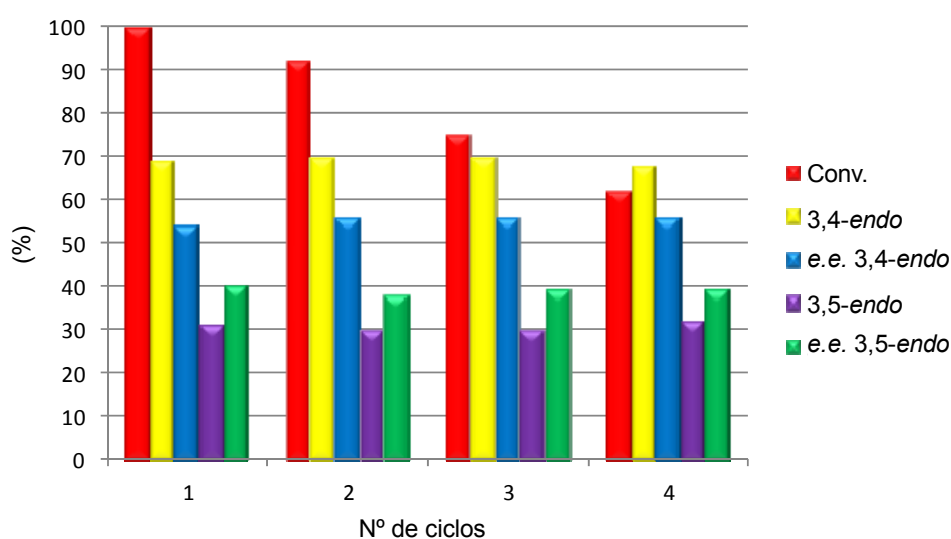
Por otra parte, al emplear los complejos con aniones más coordinantes que  $\text{SbF}_6^-$ , como tetrafluoroborato o triflato (Entradas 5 y 6) se observa un decrecimiento de la reactividad catalítica, especialmente importante para el anión triflato (sólo un 5% de conversión, tras 15 h a -25 °C, Entrada 6), junto con una sensible disminución de la enantioselectividad (Entrada 5). Como era de esperar, el complejo  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{OPOF}_2)(\text{PNiPr})][\text{PF}_6]$  (**13**), con un anión difluorofosfato coordinado al rutenio, no catalizó el proceso (Entrada 7). La competencia por la vacante de coordinación en el metal entre el dipolarófilo y el contraión justifica estos resultados,<sup>23,24</sup> concluyéndose que el anión  $\text{SbF}_6^-$  es el más eficiente en estos sistemas.

<sup>23</sup> Evans, D. A.; Murry, J. A.; von Matt, P.; Norcross, R. D.; Miller, S. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 798.

<sup>24</sup> Kündig, E. P.; Saudan, C. M.; Bernardinelli, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 1219.

Por otra parte, hay que señalar que aunque se trata de un sistema homogéneo, el catalizador puede ser fácilmente recuperado del medio de reacción y reutilizado (véase *Parte Experimental*). En la Tabla 6 (Entradas 8.1-8.4) y en la Figura 17 se presentan las conversiones y selectividades obtenidas en cada uno de los cuatro ciclos catalíticos realizados, empleando el complejo **9** como precursor de catalizador. Se observa una disminución gradual en la conversión (barras rojas), pero apenas varía ni la regioselectividad (barras amarillas y violetas) ni la enantioselectividad (barras azules y verdes) a lo largo de los diferentes ciclos consecutivos.

**Figura 17** Experimentos de reutilización de **9**



### 3.1.7.2 Efecto del ligando areno

Con el fin de investigar la influencia estereoelectrónica del ligando  $\eta^6$ -areno coordinado a rutenio se ensayaron los derivados de benceno (**7** y **10**) y de hexametilbenceno (**8** y **11**) con  $\text{PNiPr}$  o  $\text{PNInd}$ , como precursores de catalizador en la DCR de metacroleína y la nitrona **I** (Tabla 7).

Las reacciones ensayadas a  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  dan conversiones prácticamente cuantitativas en 15 horas de reacción, así como perfecta diastereoselectividad hacia los aductos *endo*. La presencia de sustituyentes en el areno favorece la formación del regioisómero 3,4-*endo*. Además, es interesante comprobar cómo el cambio de areno afecta significativamente a la enantioselectividad. Aunque no es obvia la racionalización de estos resultados, en general los complejos que contienen el ligando  $\text{PNiPr}$  conducen a resultados mejores que los correspondientes con  $\text{PNInd}$ , alcanzándose con el complejo de  $\text{PNiPr}$  y el areno  $\text{C}_6\text{Me}_6$  un *e.e.* del 74% en el regioisómero 3,4-*endo* (Entrada 2). Si



observamos el signo de las enantioselectividades obtenidas, se aprecia también cómo la cara de la metacroleína por la que preferentemente se produce el ataque de la nitrona, en la mayor parte de los casos, cambia con el ligando fosfano-oxazolina empleado, PN*i*Pr o PNInd, independientemente de cuál sea el areno utilizado. En este punto hay que tener presente que en el ligando fosfano-oxazolina PNInd el carbono asimétrico contiguo al átomo de nitrógeno (C<sub>4</sub>) presenta una configuración *R*, mientras que en PN*i*Pr la quiralidad del carbono homólogo es *S*.

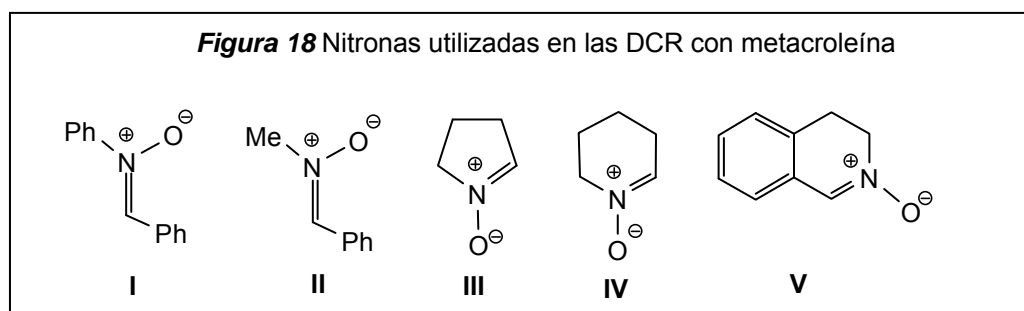
**Tabla 7** DCR entre metacroleína y la nitrona I catalizadas por los complejos 7-12 <sup>a</sup>

Ent.	cat*	areno	PN*	Conv. (%)	Relación 3,4-endo/ 3,5-endo (%)	E.e. (%)
1 <sup>b</sup>	7	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	PN <i>i</i> Pr	93	48:52	20:52
2	8	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>		94	67:33	74:45
3	9	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <i>i</i> Pr		100	69:31	54:40
4 <sup>b</sup>	10	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	PNInd	98	38:62	-22:-56
5	11	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>		95	66:34	-32:-34
6	12	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <i>i</i> Pr		98	62:38	25:-20

<sup>a</sup> Véase las condiciones de reacción y determinación de resultados indicadas en la Tabla 5. <sup>b</sup> Se usan 8.4 mmol de metacroleína.

### 3.1.7.3 Reacciones con otras nitronas

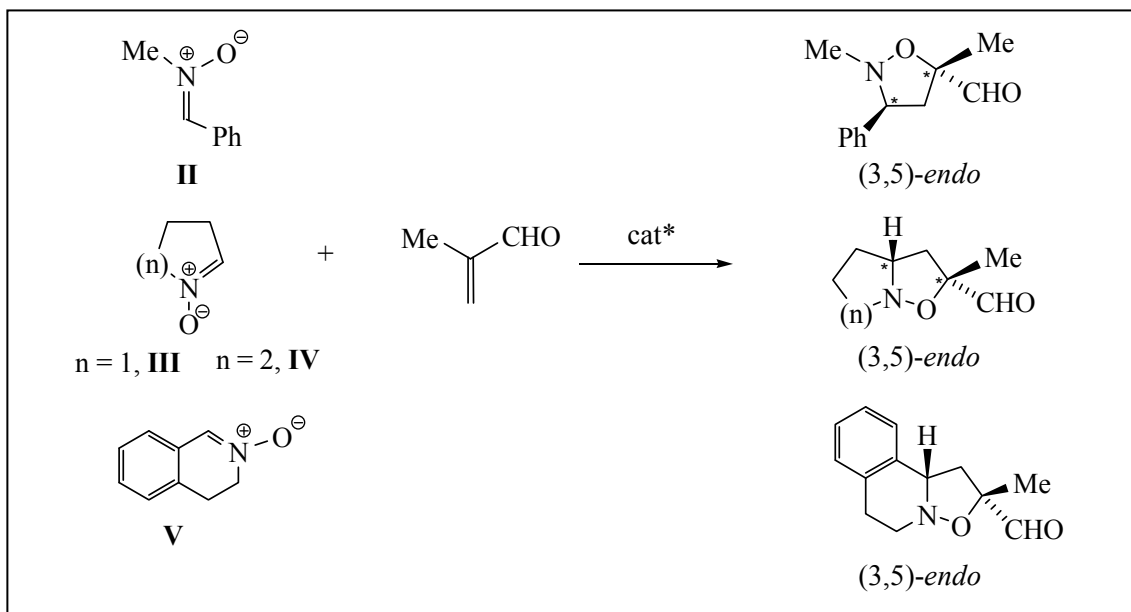
La reacción de cicloadición 1,3 dipolar se ha extendido a las nitronas *N*-bencilidenmetilamina *N*-óxido (II), 1-pirrolidina *N*-óxido (III), 2,3,4,5-tetrahidropiridina *N*-óxido (IV) y 3,4-dihidroisoquinolina *N*-óxido (V) (Fig. 18).



Como precursores de catalizador en la DCR de metacroleína con estas nitronas se han ensayado los complejos con ligandos fosfano-oxazolina 7-9 y 12. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 8. Los valores positivos de *e.e.* corresponden a los aductos (+)-endo-3*R*,5*R* (nitrona III), (-)-endo-3*R*,5*R* (nitrona IV) y (-)-endo-3*S*,5*R* (nitrona V). Para la nitrona II, los valores positivos se

asignan de forma arbitraria al diastereómero con la señal a más bajo campo en el  $^1\text{H}$ -RMN.

**Tabla 8** DCR entre metacroleína y las nitronas **II-V** catalizada por los complejos **7-9** y **11**<sup>a</sup>



Entrada	cat*	Nitrona	T (°C)	t (h) <sup>b</sup>	Conv. (%)	3,5-endo (%)	E.e. (%) <sup>c</sup>
1	<b>9</b>	<b>II</b>	0	48	99	98 <sup>d</sup>	27
2	<b>9</b>	<b>III</b>	-25	16	92	100	39
3	<b>9</b>	<b>IV</b>	-25	16	100	100	7
4	<b>9</b>	<b>V</b>	-25	48	98	100	16
5	<b>7</b>	<b>II</b>	0	48	5	100	6
6	<b>7</b>	<b>V</b>	-25	48	86	100	6
7	<b>8</b>	<b>II</b>	0	24	17	100	-36
8	<b>8</b>	<b>V</b>	-25	24	51	100	-61
9	<b>12</b>	<b>II</b>	0	48	100	96 <sup>e</sup>	27
10	<b>12</b>	<b>V</b>	-25	48	100	100	12

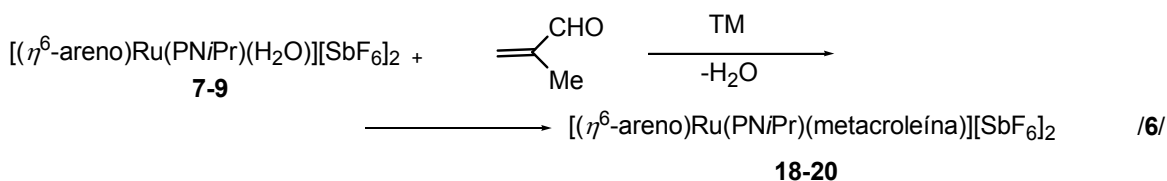
<sup>a</sup> Las condiciones de la reacción son las indicadas en la Tabla 5, usando 8.4 mmol de metacroleína. <sup>b</sup> Tiempo total de reacción; la adición de las nitronas se lleva a cabo durante 15 h. <sup>c</sup> Determinado por integración de las señales de  $^1\text{H}$ -RMN del protón H<sub>3</sub> del derivado diastereomérico generado *in situ* por reacción con *R*-metilbencilamina (nitrona **II**), del protón CHO del derivado de la reacción con ácido (+)-*S*-mandélico (nitrona **IV**) y del protón CHO observado tras la adición del reactivo de desplazamiento quiral Eu(hfc)<sub>3</sub> (nitronas **III** y **V**). <sup>d</sup> Aducto 3,5-*exo*, 2%. <sup>e</sup> Aducto 3,4-*endo*, 4%.

Como veremos en el Apartado 3.1.9, se comprobó por  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN que en las condiciones catalíticas estas nitronas provocan el desplazamiento completo del aldehído coordinado en el complejo de rutenio  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{metacroleína})]^{2+}$  (**20**), dando lugar al correspondiente derivado metálico con nitrona coordinada. Dado que en las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar que transcurren con demanda electrónica normal (DEN)



### 3.1.8 El sistema $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2/\text{metacroleína}$ . Complejos de formulación $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{metacroleína})][\text{SbF}_6]_2$

Con objeto de obtener un mejor conocimiento de los sistemas catalíticos ensayados, se ha estudiado por espectroscopia de RMN el comportamiento en disolución de los acua-complejos  $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  en presencia de excesos de metacroleína. Así, de acuerdo a medidas de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, la adición del aldehído sobre disoluciones de los complejos **7-9** (relación molar metacroleína/complejo 4:1), a 0 °C, da lugar a la formación de los correspondientes solvatos de metacroleína  $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{metacroleína})]^{2+}$  (Ec. 6). Ambos compuestos se encuentran en equilibrio pero, en presencia de tamices moleculares, éste se desplaza completamente hacia la formación de los derivados de metacroleína, pudiendo aislarse de las disoluciones los complejos **18-20** con buenos rendimientos y excesos diastereoméricos de alrededor del 40%.

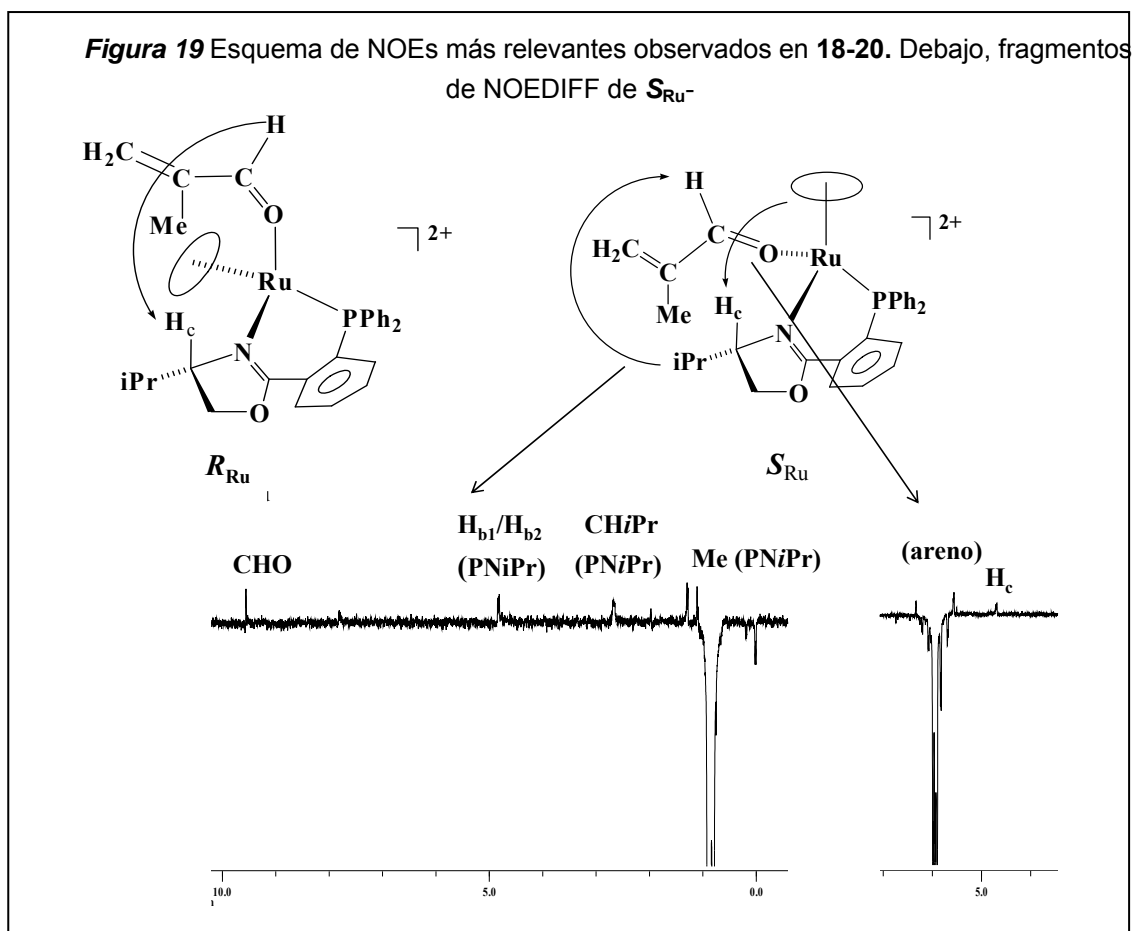


**Tabla 9** Composiciones diastereómeras obtenidas

Complejo	Areno	$R_{\text{Ru}}/S_{\text{Ru}}$
<b>18</b>	$\text{C}_6\text{H}_6$	70:30
<b>19</b>	$\text{C}_6\text{Me}_6$	70:30
<b>20</b>	$\text{MeC}_6\text{H}_4\text{iPr}$	32:68

Los nuevos complejos **18-20** se han caracterizado por microanálisis de C, H y N y espectroscopias infrarroja y de RMN. En los espectros de IR se observa una banda asociada al modo de vibración de tensión  $\nu(\text{CO})$  del aldehído, alrededor de  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda está desplazada hacia menores frecuencias, con respecto a la metacroleína libre, lo que indica que el carácter de doble enlace del grupo CO decrece al coordinarse al metal.<sup>26</sup> Por otro lado, se observan señales de  $^1\text{H}$ -RMN a  $\delta \approx 9.50$  (CHO),  $6.70$  ( $=\text{CH}_2$ ) y  $1.10$  (Me) ppm, y de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN a  $\delta \approx 213$  (CHO) ppm, características de la metacroleína coordinada al metal.

<sup>26</sup> Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Part B: *Application in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*; Wiley: New York, 1997.



La asignación de los espectros de RMN a cada uno de los epímeros en el metal se realiza mediante experimentos de NOE. Así, como se recoge en la Figura 19, en los epímeros de configuración  $R$  en el rutenio la irradiación del protón aldehídico produce NOE en el protón  $H_c$ , que está enlazado al carbono asimétrico del ligando  $PNiPr$ . Sin embargo, en los epímeros  $S_{Ru}$ , la irradiación de los protones del ligando areno induce NOE en el protón  $H_c$ , mientras que la irradiación de los grupos metilo del isopropilo del ligando fosfano-oxazolina afecta al protón del grupo CHO. De acuerdo con estos datos, proponemos que el epímero mayoritario es el de configuración  $R_{Ru}$  en los compuestos con el areno benceno (**18**) o hexametilbenceno (**19**) y el de configuración  $S_{Ru}$  en el complejo con  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4iPr$  (**20**).

### 3.1.9 El sistema $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4iPr)Ru(PNiPr)(H_2O)][SbF_6]_2$ /metacroleína/nitrona. Complejos de estequiometría $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4iPr)Ru(PNiPr)$ (nitrona)][ $SbF_6$ ] $_2$

La reacción entre una nitrona y un alqueno coordinado es habitualmente la etapa determinante de la velocidad y enantioselectividad en las DCR entre

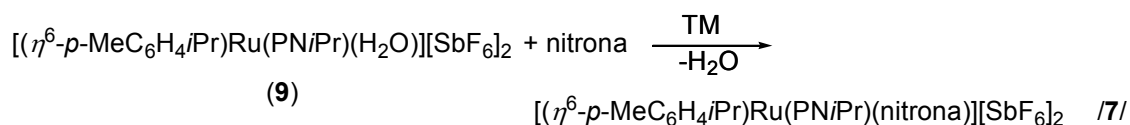
nitronas y enales.<sup>27</sup> Por este motivo se estudió por espectroscopia de RMN el sistema generado al adicionar nitrona sobre una disolución del complejo con metacroleína  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{metacroleína})]^{2+}$  (**20**), eligiéndose las nitronas *N*-bencilidenfenilamina *N*-óxido (**I**), *N*-bencilidenmetilamina *N*-óxido (**II**) y 3,4-dihidroisoquinolina *N*-óxido (**V**) como modelo (Fig. 18). El complejo **20** se generó *in situ*, a 0° C, a partir de una disolución del acua-complejo **9** ( $R_{\text{Ru}}:S_{\text{Ru}}$ , 69:31) en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  y 28 equiv de metacroleína. A continuación se añadió 20 equiv de las nitronas **I**, **II** ó **V**, en presencia de tamiz molecular. La relación molar acua-complejo **9**/metacroleína/nitrona es la empleada en las reacciones catalíticas con la nitrona **I** (véase el Apartado 3.1.7). Mientras que esta nitrona sustituyó solo parcialmente a la molécula de metacroleína de la esfera de coordinación del rutenio, quedando alrededor del 40% de complejo **20** sin reaccionar, las nitronas **II** y **V** desplazaron completamente al enal, dando lugar a la formación de los nuevos complejos con nitrona coordinada  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{II ó V})]^{2+}$ . Como ya hemos comentado anteriormente, la información obtenida en estas experiencias nos llevó a adicionar lentamente las nitronas **II-V** en las reacciones catalíticas ensayadas (Apartado 3.1.7.3).

De acuerdo con el comportamiento encontrado, nos propusimos aislar complejos con nitronas coordinadas. La caracterización de estas especies es de especial importancia ya que, por una parte, pueden intervenir en los procesos catalíticos que estamos estudiando y, por otra, podrían a su vez comportarse como catalizadores, por ejemplo, en DCR con demanda electrónica inversa frente a olefinas con grupos dadores de densidad electrónica. Además, hay que señalar que los ejemplos de complejos con nitronas no funcionalizadas (como es nuestro caso) coordinadas a un centro metálico son muy escasos.<sup>20,28</sup>

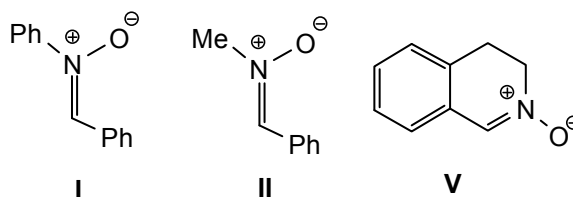
<sup>27</sup> Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Balana, A. I.; Lahoz, F. J.; Tejero, T.; Merino, P.; Franco, S.; Montesa, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2716.

<sup>20</sup> Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J.; Balana, A. I.; Tejero, T.; Merino, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13386.

<sup>28</sup> (a) Hutchison, J. R.; La Mar, G. N.; Horrocks, W. D. Jr. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 126. (b) Sivasubramanian, S.; Manisankar, P.; Palaniandavar, M.; Arumugan, N. *Trans. Metal Chem.* **1982**, *7*, 346. (c) Villamena, F. A.; Dickman, M. H.; Crist, D. R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1446. (d) Das, P.; Boruah, M.; Kumari, N.; Sharma, M.; Konwar, D.; Dutta, D. K. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 283. (e) Lee, J.; Twamley, B.; Richter-Addo, G. B. *Chem. Commun.* **2002**, 380. (f) Merino, P.; Tejero, T.; Laguna, M.; Cerrada, E.; Moreno, A.; López, J. A. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 2336. (g) Ade, A.; Cerrada, E.; Contel, M.; Laguna, M.; Merino, P.; Tejero, T. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1788.

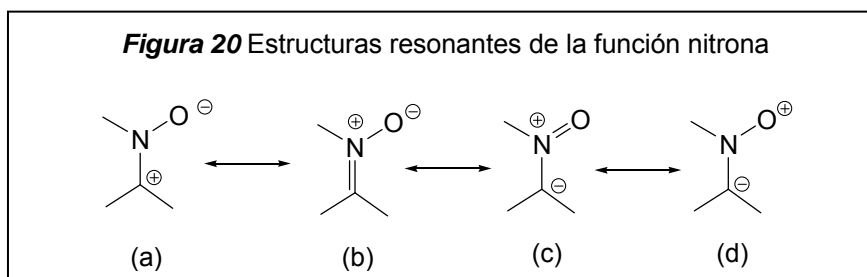


nitrona = I (21), II (22), V (23)



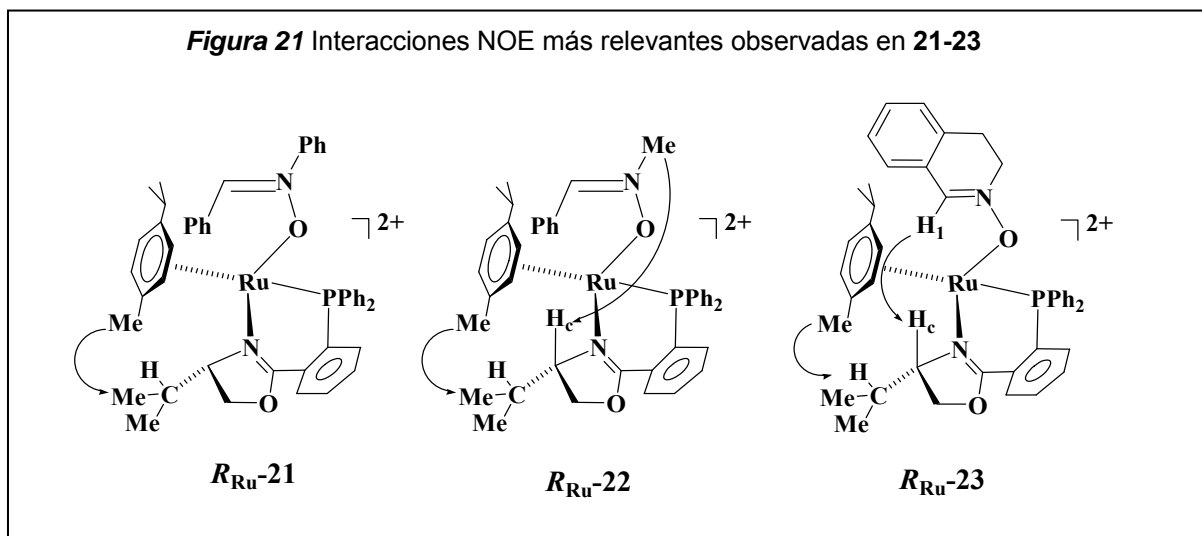
Los complejos de formulación  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{nitrona})][\text{SbF}_6]_2$  [nitrona = I (21), II (22), V (23)] se preparan con buenos rendimientos por tratamiento, a 0 °C, de disoluciones del acua-complejo  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$  (9) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con las correspondientes nitronas en cantidades equimolares y en presencia de tamices moleculares (Ec. 7).

Los espectros de infrarrojo de los compuestos 21-23 muestran en la zona de vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  dos bandas: una alrededor de  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , característica del ligando PNiPr y otra, a frecuencias, próximas a  $1570 \text{ cm}^{-1}$ , asignada a la nitrona coordinada.<sup>28g</sup> Para esta última se observa un desplazamiento hacia menores frecuencias, respecto a las bandas observadas en los ligandos libres, lo que puede justificarse si se admite una menor contribución de la forma resonante (b) de la nitrona al coordinarse (Fig. 20).



Los espectros de RMN muestran las resonancias esperadas para los ligandos  $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr}$  y PNiPr (véase *Parte Experimental*). Además, la coordinación de la nitrona al átomo de rutenio se pone de manifiesto por la aparición de un singlete en la región de 8 a 8.7 ppm del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, y un pico a  $\delta \approx 150 \text{ ppm}$  en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, asignados al protón y carbono del grupo  $\text{N}=\text{CH}$ , respectivamente.

Por otro lado, las medidas de RMN de los complejos de nitrona desde -90 °C hasta RT muestran la existencia de un solo grupo señales por lo que proponemos que solo se obtiene un diastereómero en disolución.



De los experimentos NOE llevados a cabo proponemos que el único diastereoisómero detectado es el epímero *R* en el rutenio. En la Figura 21 se muestran las interacciones NOEs más relevantes encontradas en las medidas espectroscópicas, compatibles con la configuración propuesta: en los tres casos se observa NOE entre el metilo del areno *p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*Pr y los protones del grupo *i*Pr del ligando fosfano-oxazolina. Además, en los derivados **22** y **23**, hay interacción entre el protón H<sub>c</sub> del PN*i*Pr y las nitronas (grupo Me en **22** y N=CH en **23**).

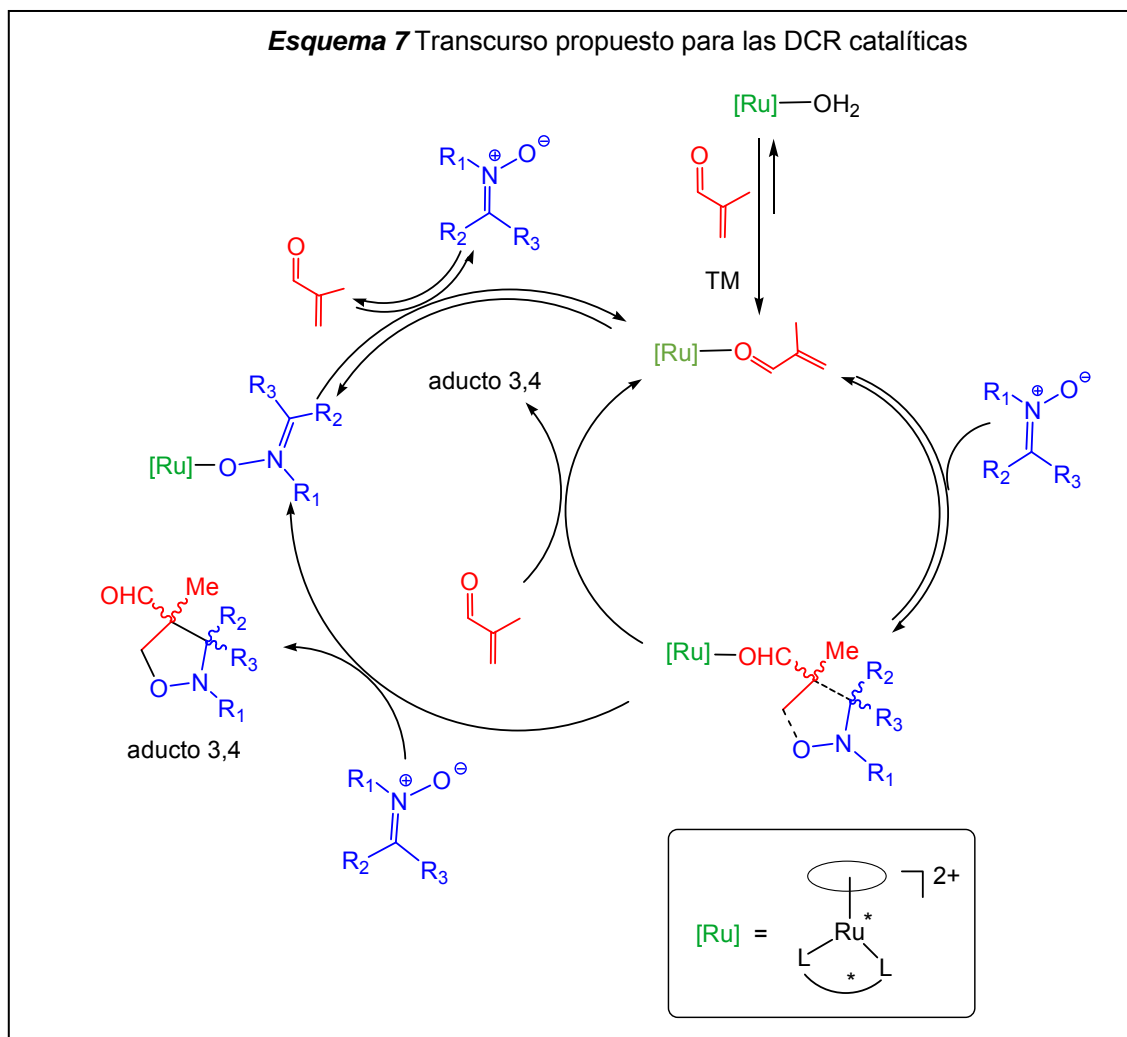
### 3.1.10 Transcurso de las reacciones catalíticas

Los resultados recogidos en las Tablas 5-8 del Apartado 3.1.7, los datos espectroscópicos y las síntesis de los intermedios con metacroleína y nitrona llevadas a cabo nos proporcionan información acerca del transcurso del proceso catalítico. En el Esquema 7 se propone un camino de reacción que explica satisfactoriamente los datos experimentales.

Los acua-complejos de rutenio de formulación  $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{LL}^*)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ , en presencia de metacroleína, están en equilibrio con los correspondientes complejos con el aldehído coordinado  $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{LL}^*)(\text{metacroleína})]^{2+}$ . Es importante desplazar este equilibrio hacia los segundos, ya que éstos son los que actúan como verdaderos catalizadores en la reacción, lo que se consigue retirando el H<sub>2</sub>O del medio de reacción mediante la adición de tamices moleculares. La caracterización espectroscópica de los complejos con

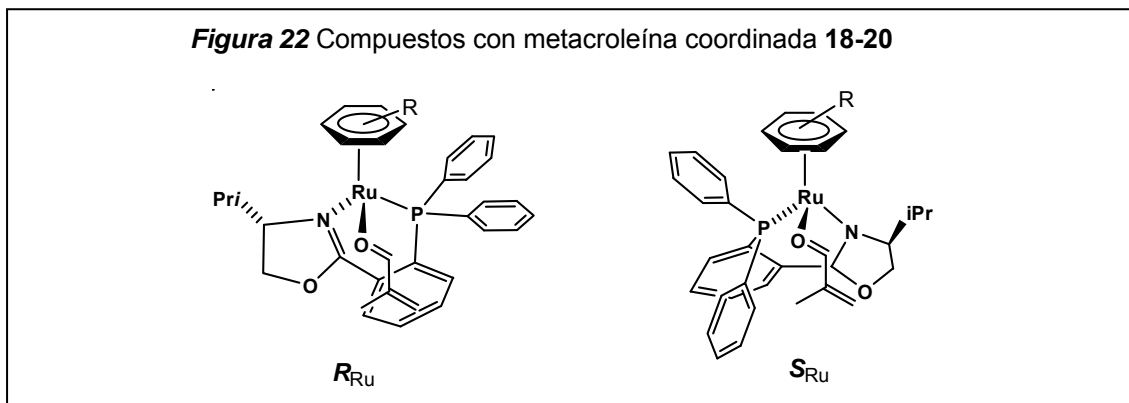


metacroleína coordinada **18-20** corrobora la formación de este tipo de compuestos. La metacroleína activada por la coordinación al centro metálico de rutenio interacciona con las nitronas formando las correspondientes isoxazolidinas, que son desplazadas de la esfera del metal por una nueva molécula de metacroleína, regenerando el catalizador. Ahora bien, alternativamente, la nitrona puede desplazar a la metacroleína (o también puede desplazar a la isoxazolidina coordinada) de la esfera del metal abortando el proceso catalítico. Hemos puesto de manifiesto esta posibilidad realizando estudios en disolución, aislando y caracterizando los complejos de rutenio con nitronas coordinadas **21-23**. Por consiguiente, llevar a cabo el proceso en presencia de exceso de metacroleína y, en los casos en los que el aldehído es desplazado por la nitrona, adicionar esta última lentamente para que en todo momento su concentración sea baja, favorece la reacción catalítica.



Por otra parte, el hecho de que, en general, las enantioselectividades obtenidas no sean muy elevadas merece algún comentario. El estudio

espectroscópico de los sistemas organometálicos utilizados revela que, en la mayor parte de los casos, en el medio de reacción coexisten los dos posibles diastereómeros, epímeros en el metal, para los compuestos con metacroleína coordinada (Fig. 22). Ambos pueden ser productivos y conducir, con cinéticas comparables, a cada uno de los dos enantiómeros de los cicloaductos, lo que conduce a un deterioro de la enantioselectividad.



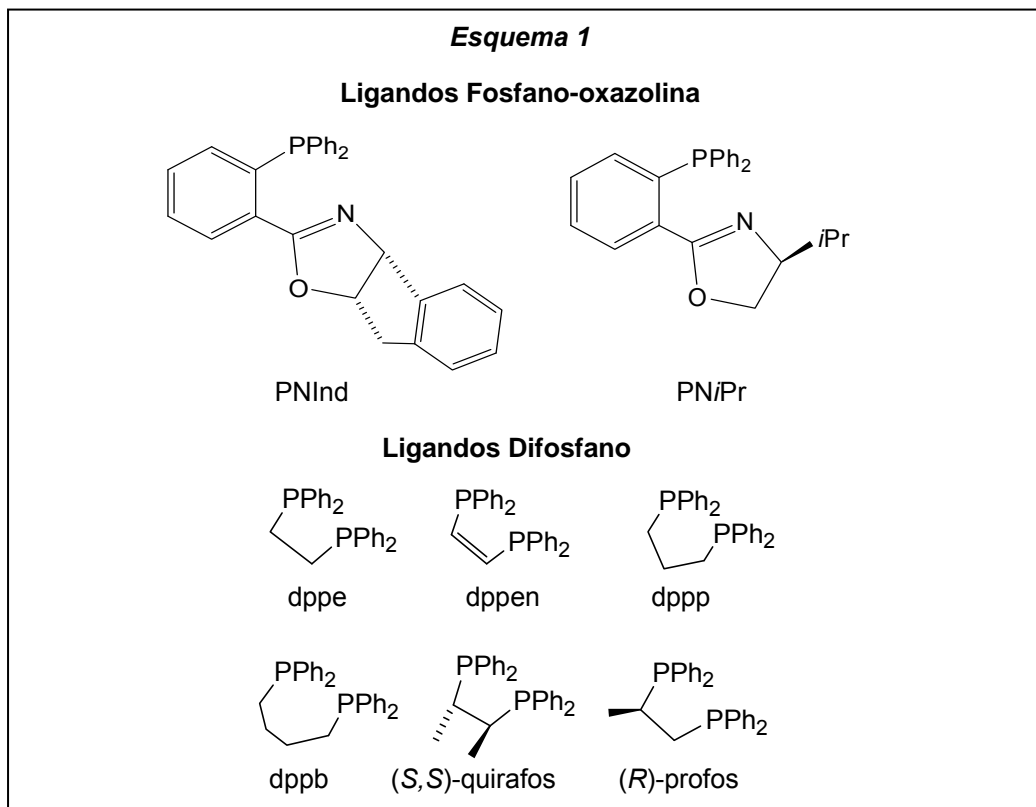
En resumen, los complejos semisandwich de rutenio(II) de estequiometría  $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{LL}^*)(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  son catalizadores eficientes para la reacción de cicloadición 1,3-dipolar de metacroleína con una serie de nitronas. A  $-25\text{ }^\circ\text{C}$ , se obtienen conversiones cuantitativas en unas horas, y una diastereoselectividad perfecta para los aductos *endo*, si bien las enantioselectividades son moderadas. Por otra parte, la preparación de epímeros  $R_{\text{Ru}}$  puros para los complejos  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{nitrona})]^{2+}$  abre vías para el estudio de nuevos procesos enantioselectivos.

## *Capítulo 1*

***3.2 Preparación de compuestos de Ir(III) y estudio de su actividad catalítica en reacciones enantioselectivas de cicloadición***



En este Capítulo se describe la preparación y caracterización de nuevos complejos octaédricos de Ir(III) de estequiometrías  $[\text{IrClH}(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]$  y  $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$  ( $\text{PN}^*$  = fosfano-oxazolina quiral;  $\text{PP}$  = difosfano quiral o no). En el Esquema 1 se recogen los ligandos  $\text{PN}^*$  y  $\text{PP}$  empleados. Los acua-complejos se ensayan como catalizadores en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre nitronas y metacroleína y de Diels-Alder entre ciclopentadieno y *trans*- $\beta$ -nitroestirenos.

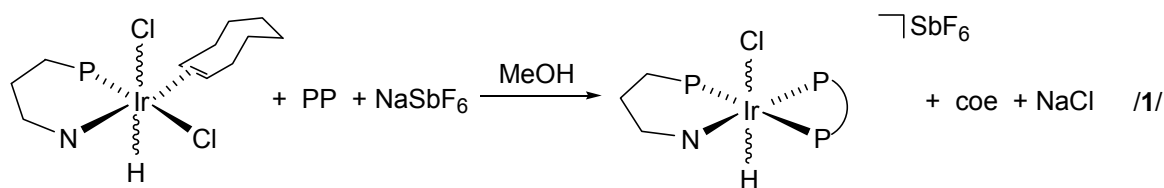


### 3.2.1 Preparación de complejos de estequiometría $[\text{IrClH}(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]$ (3-12)

Estos compuestos se obtienen por reacción de los complejos olefínicos de iridio(III)  $[\text{IrCl}_2\text{H}(\eta^2\text{-coe})(\text{PN}^*)]$  [ $\text{PN}^*$  = PNInd (1),<sup>1</sup> PN/Pr (2),<sup>2</sup> coe = cicloocteno] a temperatura ambiente, con cantidades equimolares del correspondiente difosfano (PP), en presencia de  $\text{NaSbF}_6$ , (Ec. 1).

<sup>1</sup> Ciercoles, R. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Zaragoza, 2005.

<sup>2</sup> Lorenzo, M. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Zaragoza, 2000.



Complejo	PN*	PP
<b>3</b>	PNInd	dppe
<b>4</b>	PNInd	dppen
<b>5</b>	PNInd	dppp
<b>6</b>	PNInd	dppb
<b>7</b>	PNInd	( <i>S,S</i> )-quirafos
<b>8</b>	PNInd	( <i>R</i> )-profos
<b>9</b>	PN <i>i</i> Pr	dppe
<b>10</b>	PN <i>i</i> Pr	dppen
<b>11</b>	PN <i>i</i> Pr	dppp
<b>12</b>	PN <i>i</i> Pr	( <i>R</i> )-profos

La ruta preparativa es altamente diastereoselectiva, puesto que se forman, con rendimientos superiores al 90%, dos diastereoisómeros de los 10 posibles (20 para los compuestos **8** y **12** que contienen el difosfano (*R*)-profos).<sup>3</sup>

**Tabla 1** Composición de los productos <sup>a</sup>

Complejo	Relación molar a:b del crudo de reacción	Rdto. aislado (%) (relación molar a:b)
<b>3</b>	79:21	66 (100:0)
<b>4</b>	55:45	48 (100:0) 36 (4:96)
<b>5</b>	89:11	73 (100:0)
<b>6</b>	87:13	53 (95:5)
<b>7</b>	98:2	76 (100:0)
<b>8</b>	90:10 <sup>b</sup>	63 (100:0) <sup>c</sup>
<b>9</b>	94:6	52 (95:5)
<b>10</b>	59:41	76 (60:40)
<b>11</b>	82:18	38 (100:0)
<b>12</b>	96:4 <sup>d</sup>	66 (94:6) <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Determinada por RMN de protón, en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a RT. Composiciones en %: <sup>b</sup> a, 39; b, 8; a', 51; b', 2. <sup>c</sup> a, 38; a', 62. <sup>d</sup> a, 48; b, 2; a', 48; b', 2. <sup>e</sup> a, 48; b, 3; a', 46; b', 3.

La Tabla 1 recoge la composición diastereomérica del crudo obtenido en la reacción y la del sólido aislado por recrystalización. En este último caso se indica asimismo el rendimiento del sólido aislado. Las etiquetas **a** y **b** hacen referencia a dos epímeros en el metal, siendo **a** el más abundante en el crudo de reacción. Por otra parte, para los compuestos **8** y **12** se observan, además, dos isómeros de coordinación derivados de las dos posibles orientaciones que el difosfano de

<sup>3</sup> Se detectan también pequeñas cantidades (< 10 %) de hidruros no identificados.

simetría  $C_1$  (*R*)-profos puede adoptar cuando se coordina como quelato. Etiquetamos estos isómeros como **a'** y **b'** debido a la relación estereoquímica que presentan con los isómeros **a** y **b**, como veremos más adelante. De los datos de la Tabla 1 se desprende que, en la mayor parte de los casos, podemos obtener muestras puras o altamente enriquecidas en el isómero **a**.

Por otra parte, en metanol a reflujo los isómeros **a** se epimerizan a los correspondientes diastereómeros **b**, lo que nos ha permitido obtener muestras puras de los complejos **3b** y **6b**, o altamente enriquecidas en el isómero **b** para el compuesto **10** (relación molar **10a:10b**, 8:92). Estos resultados nos indican que los diastereómeros **a** se preparan bajo control cinético, mientras que los **b** son preferidos termodinámicamente.

### 3.2.2 Caracterización de los complejos 3-12

Estos compuestos se han caracterizado por microanálisis, espectrometría de masas y espectroscopias de IR y RMN (véase *Parte Experimental*). En cuatro casos representativos se ha llevado a cabo la determinación de las estructuras cristalinas por difracción de rayos-X.

En los espectros de IR de los sólidos se observa una absorción débil, alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (complejos **3-8**) o  $1615\text{ cm}^{-1}$  (complejos **9-12**), asignable a la vibración de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  del grupo oxazolina,<sup>4</sup> junto con una banda próxima a  $655\text{ cm}^{-1}$ , típica de la vibración de tensión del enlace Sb-F del anión  $\text{SbF}_6^-$ .<sup>5</sup> Asimismo, aparece una banda débil y ancha característica de la vibración de tensión  $\nu(\text{Ir}-\text{H})$  en el rango  $2200\text{-}2250\text{ cm}^{-1}$ , similar al encontrado en hidruros mononucleares de iridio(III) con el difosfano (*S*)-binap.<sup>6</sup>

En los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN se observan las resonancias esperadas para los ligandos fosfano-oxazolina, difosfano e hidruro metálico, en relación molar 1:1:1. La asignación de estos espectros se ha llevado a cabo mediante medidas de NOE y correlaciones 2D homo- y heteronucleares ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ ). La presencia del hidruro se constata por una resonancia a campos altos (entre  $-17.8$  y  $-19.6$

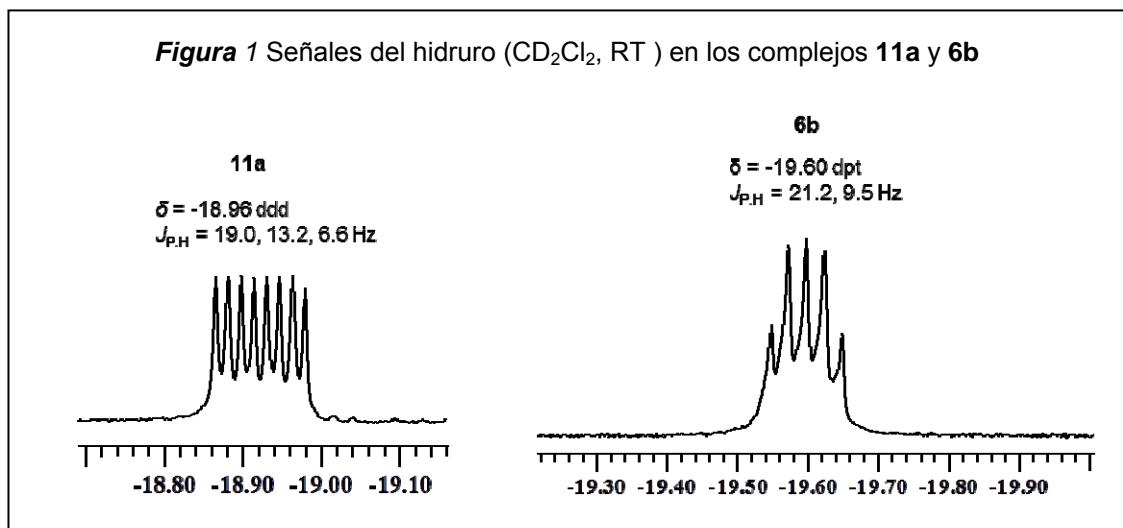
<sup>4</sup> Lenze, M.; Sedinkin, S. L.; Rath, N. P.; Bauer, E. B. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2855.

<sup>5</sup> Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>a</sup> edición, Wiley-Interscience: New York, 1986.

<sup>6</sup> Yamagata, T.; Tadaoka, H.; Nagata, M.; Hirao, T.; Kataoka, Y.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Genet, J. P.; Mashima, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 2505.



ppm). En todos los casos, su patrón de acoplamiento (doblete de doblete de dobletes o doblete de pseudotripletas), y sus relativamente pequeñas constantes de acoplamiento P-H (entre 6.2 y 25.3 Hz) indican que el átomo de hidrógeno debe estar en una posición *cisoides* respecto a los tres átomos de fósforo.<sup>7</sup> En la Figura 1 se recoge, a modo de ejemplo, la zona de hidruros del espectro de <sup>1</sup>H-RMN de los isómeros **11a** y **6b**.

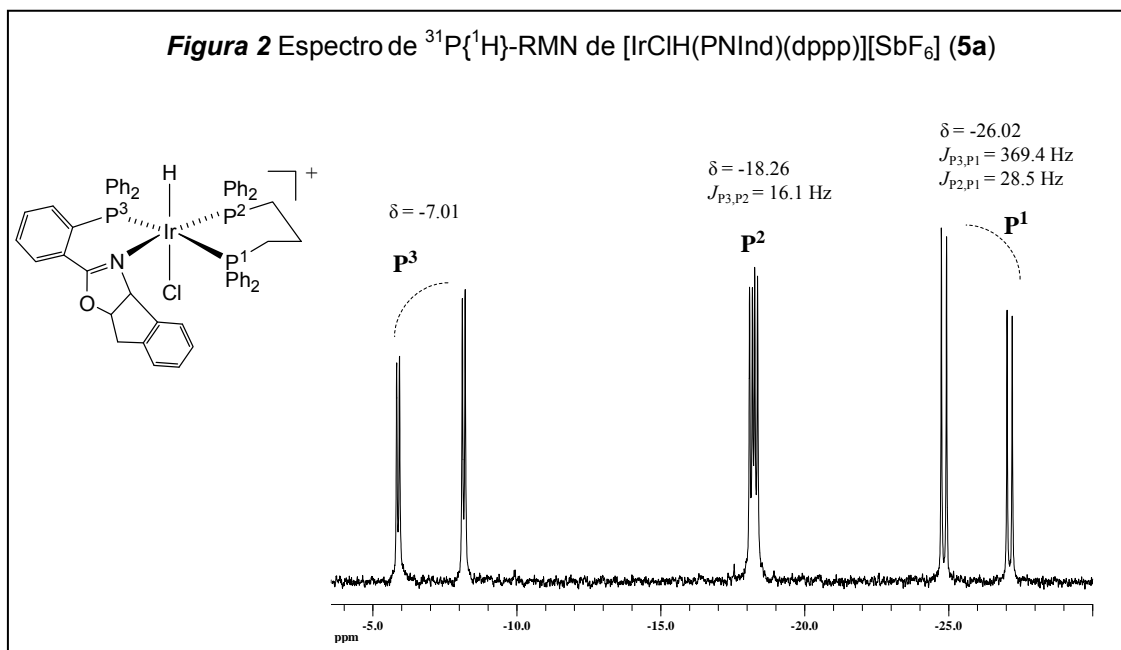


En el caso de los complejos con PN*i*Pr (**9-12**), cabe destacar que aunque en general, las resonancias de los protones oxazolinicos apenas se ven afectadas por la coordinación al metal, en las resonancias de los grupos metilo del sustituyente isopropilo se aprecian importantes apantallamientos. Los picos correspondientes aparecen entre -0.66 y 0.57 ppm. Discutiremos este hecho más adelante cuando describamos la estructura molecular en estado sólido del compuesto **11a**.

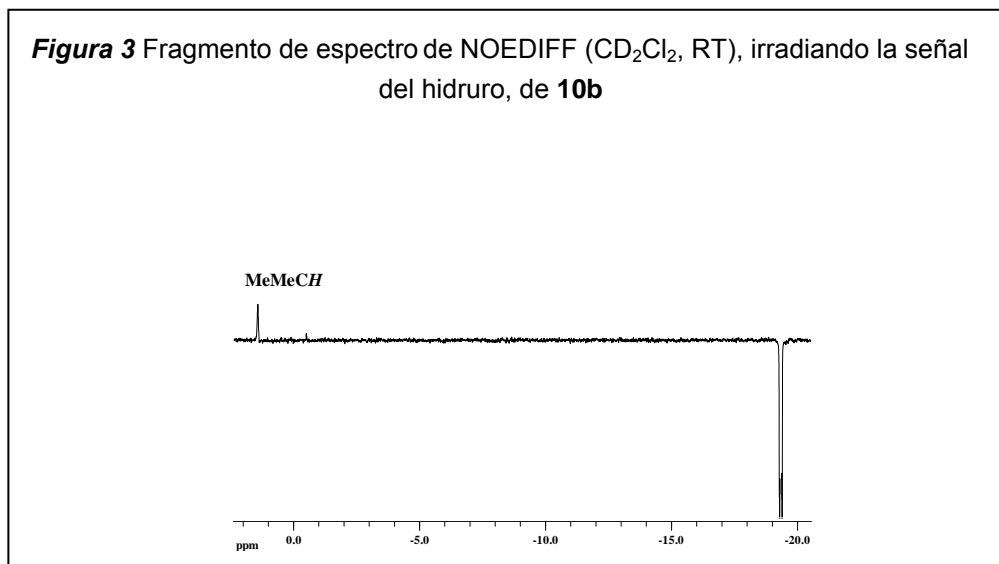
Las medidas de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN muestran un sistema de espines AMX (o ABX), característico de tres átomos de fósforo magnéticamente no equivalentes mutuamente acoplados. La disposición meridional de estos núcleos se deduce de la existencia de una constante de acoplamiento P-P grande (346-380 Hz) y otras dos más pequeñas (11-28.5 Hz).<sup>8</sup> A modo de ejemplo, en la Figura 2 se muestra el espectro de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN del complejo **5a**, medido en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a RT.

<sup>7</sup> Jameson, C. J. en *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, Verkade, J. G.; Quin, L. D. Eds.; VCH: Deerfield Beach, FL, 1987; Cap. 6.

<sup>8</sup> Hara, T.; Yamagata, T.; Mashima, K. *Organometallics* **2007**, *26*, 110, y refs. incluidas.



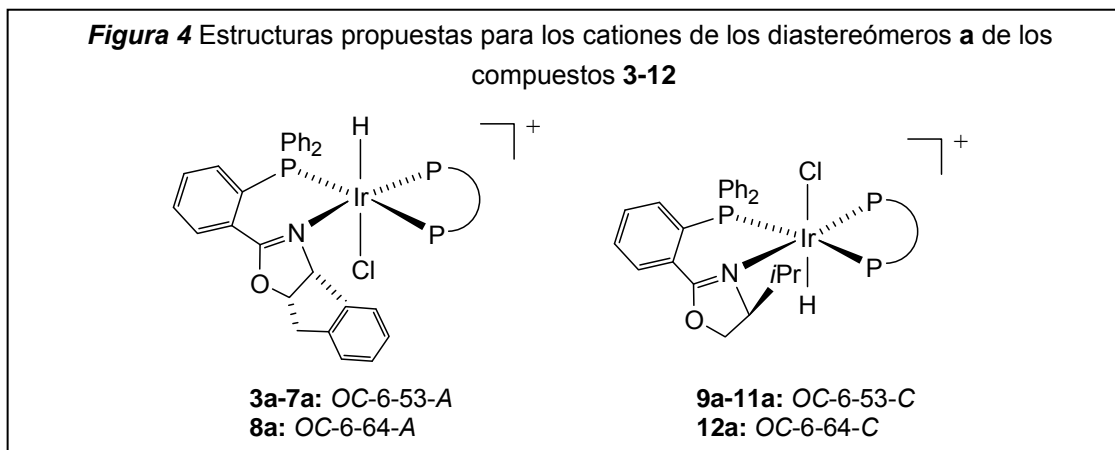
De las medidas de NOE se obtiene información estructural adicional que nos permite distinguir entre los epímeros **a** y **b**. Así, mientras que para los diastereómeros **a** de los derivados con PN*i*Pr **9-12** no se observa NOE entre el ligando hidruro y el protón CH del sustituyente *i*Pr, en los correspondientes diastereómeros **b**, dicho protón metínico presenta NOE cuando se irradia la señal del hidruro (Fig. 3).



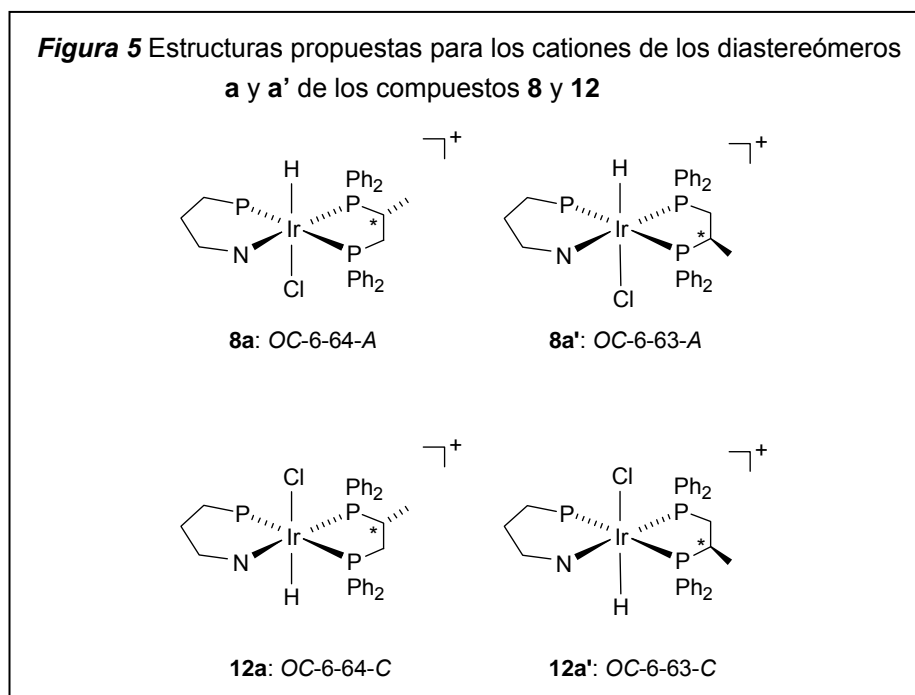
Teniendo en cuenta los datos espectroscópicos encontrados, proponemos para los compuestos con PN*i*Pr, **9a-12a**, una estereoquímica absoluta<sup>9</sup> OC-6-53-

<sup>9</sup> (a) von Zelewsky, A. *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley: Chichester, 1996. (b) Amouri, H.; Gruselle, M. *Chirality in Transition Metal Chemistry*, Wiley: Chichester, 2008.

C (OC-6-64-C para **12a**). Los isómeros **b** serán los correspondientes epímeros en el metal, OC-6-53-A y OC-6-64-A, respectivamente. Por otra parte, para los derivados con PNInd, se propone la estereoquímica OC-6-53-A para los cationes de los complejos **3a-7a** y OC-6-64-A para **8a** (Fig. 4).



La RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  nos ha permitido distinguir entre los diastereómeros etiquetados **a** y **a'** (ó **b** y **b'**) de los derivados que contienen (*R*)-profos, **8** y **12**. La estructura de la resonancia asignada al carbono asimétrico del difosfano nos sirve de diagnóstico. Así, si se aprecia la constante de acoplamiento de este carbono con el núcleo de fósforo del ligando fosfano-oxazolina, y aparece como un doble doblete de dobletes, lo asignamos a un isómero **a'**. Por el contrario, si la resonancia de este carbono aparece como un doblete, asignamos al complejo correspondiente una estructura del tipo **a** (Fig. 5).



### 3.2.3 Estructuras moleculares de los compuestos [IrClH(PN\*)(PP)][SbF<sub>6</sub>] [PN\* = PNInd, PP = dppen (4a, 4b), dppp (5a); PN\* = PNiPr, PP = dppp (11a)]

Por difusión lenta de *n*-hexano (4a, 5a) o éter dietílico (4b, 11a) sobre disoluciones de los compuestos en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se han obtenido cristales adecuados para la determinación de su estructura cristalina por difracción de rayos-X. En la Figura 6 se representan diagramas ORTEP de los cationes, y en la Tabla 2 los parámetros estructurales más relevantes. En los cuatro compuestos el átomo de iridio presenta una coordinación octaédrica distorsionada; los dos ligandos quelato, fosfano-oxazolina y difosfano, ocupan un plano ecuatorial y el hidruro y el átomo de cloro, mutuamente *transoides*, se sitúan en posiciones axiales. Los complejos con PNInd, 4a y 4b, son los epímeros en el metal OC-6-53-A y OC-6-53-C, respectivamente, de acuerdo con las reglas de nomenclatura.<sup>9</sup> El complejo 5a, que contiene también el ligando PNInd, tiene la misma configuración que 4a, mientras que el derivado con PNiPr 11a es el diastereómero OC-6-53-C. Las estereoquímicas propuestas en disolución a partir de los datos espectroscópicos coinciden con las encontradas en estado sólido.

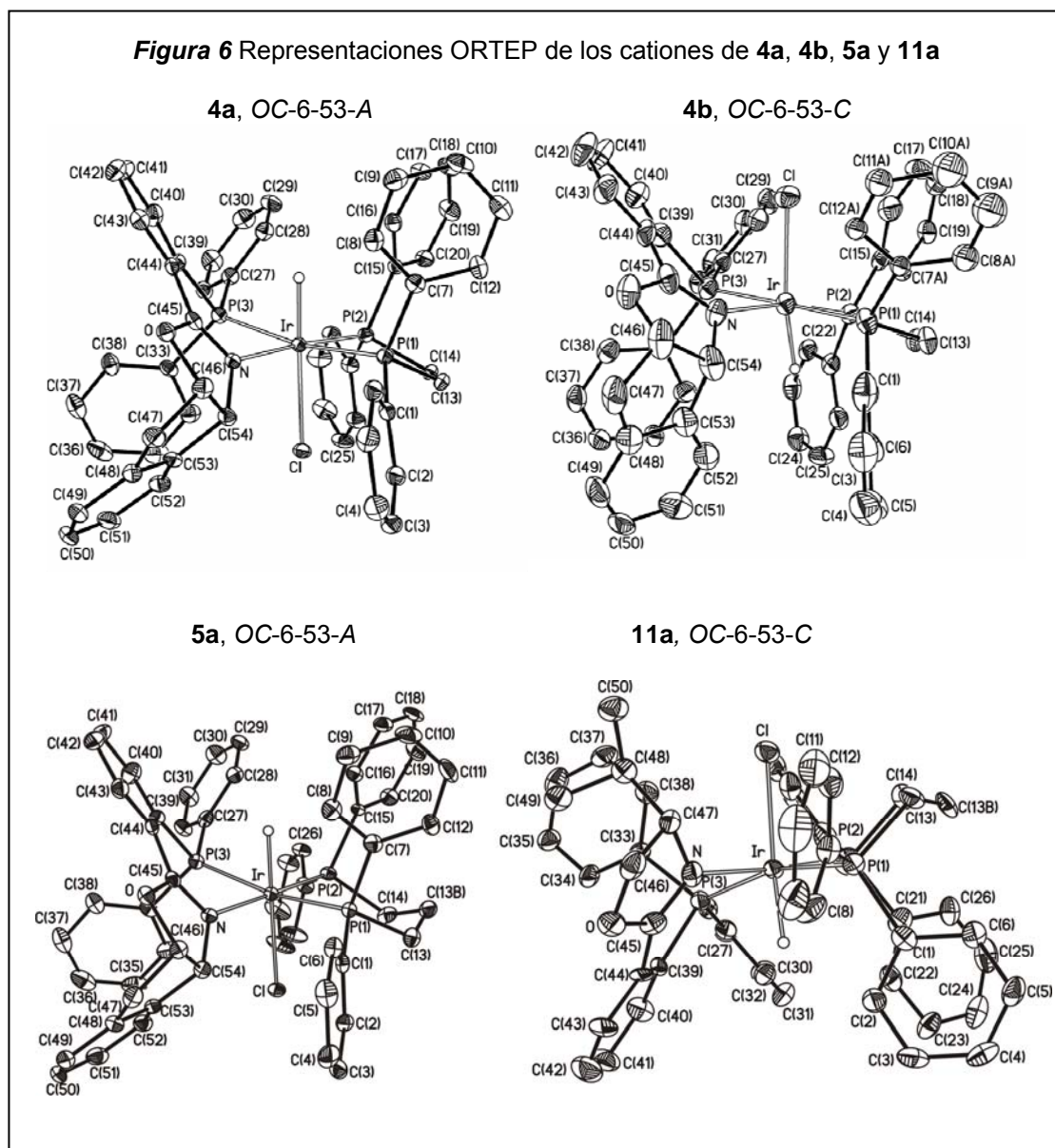
Los parámetros estructurales del ligando fosfano-oxazolina son semejantes a los encontrados en complejos de iridio/PN\* relacionados.<sup>10</sup> Las distancias de enlace Ir-P(1) e Ir-P(2) se encuentran en el rango descrito para complejos de Ir(III) que contienen difosfanos.<sup>11</sup> Se observa que las primeras son ligeramente superiores a las segundas, posiblemente debido a la diferente influencia *trans*

<sup>9</sup> (a) von Zelewsky, A. *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley: Chichester, 1996. (b) Amouri, H.; Gruselle, M. *Chirality in Transition Metal Chemistry*, Wiley: Chichester, 2008.

<sup>10</sup> (a) Schnider, P.; Koch, G.; Prétôt, R.; Wang, G.; Bohnen, F. M.; Krüger, C.; Pfaltz, A. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887. (b) Carmona, D.; Ferrer, J.; Lorenzo, M.; Santander, M.; Ponz, S.; Lahoz, F. J.; López, J. A.; Oro, L. A. *Chem. Commun.* **2002**, 870. (c) Smidt, S. P.; Pfaltz, A.; Martínez-Viviente, E.; Pregosin, P. S.; Albinati, A. *Organometallics* **2003**, *22*, 1000. (d) Carmona, D.; Ferrer, J.; Lorenzo, M.; Lahoz, F. J.; Dobrinovitch, I. T.; Oro, L. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1657.

<sup>11</sup> (a) Johnson, C. E.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3148. (b) *ibid.* **1985**, *107*, 6531. (c) Deutsch, P. P.; Eisenberg, R. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1147. (d) Wang, H.-H.; Casalnuovo, A. L.; Johnson, B. J.; Muetting, A. M.; Pignolet, L. H. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 325. (e) Tani, K.; Iseki, A.; Yamagata, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3381. (f) Dahlenburg, L.; Menzel, R.; Heinemann, F. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4364.

ejercida por los átomos P(3) (*transoide* a P(1)) y N (*transoide* a P(2)).<sup>6,12</sup> Por otra parte, la elevada influencia *trans* del ligando hidruro se pone de manifiesto en las distancias de enlace Ir-Cl elongadas, en el rango de 2.4710(8) a 2.502(2) Å. Los valores observados, sensiblemente superiores a la distancia media Ir-Cl<sub>terminal</sub> (2.426(7) Å), se hallan próximos al valor promedio medido en hidruros octaédricos de iridio con átomos de Cl *transoides* a ligandos hidruro (2.499(1) Å).<sup>13</sup>



<sup>6</sup> Yamagata, T.; Tadaoka, H.; Nagata, M.; Hirao, T.; Kataoka, Y.; Ratovelomana-Vidal, V.; Genet, J. P.; Mashima, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 2505.

<sup>12</sup> Auburn, M. J.; Holmes-Smith, R. D.; Stobart, S. R.; Bakshi, P. K.; Cameron, T. S. *Organometallics* **1996**, *15*, 3032.

<sup>13</sup> Base de Datos estructurales de Cambridge, CCDC 2012. Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380.

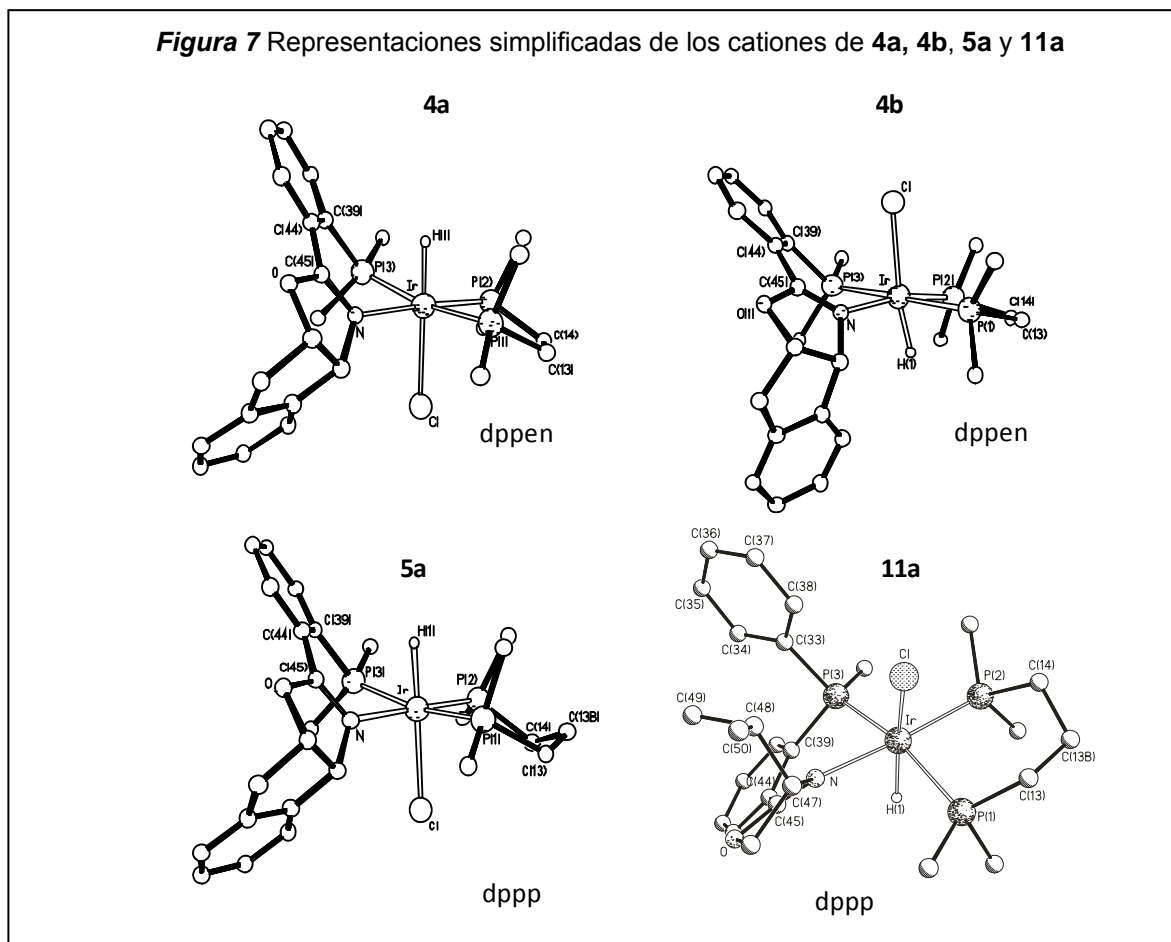
**Tabla 2** Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace relevantes de **4a**, **4b**, **5a** y **11a**

	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>5a</b>	<b>11a</b>
<b>Ir-Cl</b>	2.4710(8)	2.4755(17)	2.4843(9)	2.502(2)
<b>Ir-P(1)</b>	2.3373(8)	2.339(2)	2.3805(10)	2.354(2)
<b>Ir-P(2)</b>	2.2696(8)	2.2721(15)	2.2859(10)	2.287(2)
<b>Ir-P(3)</b>	2.3130(9)	2.3304(17)	2.3206(10)	2.330(2)
<b>Ir-N</b>	2.132(3)	2.145(5)	2.163(3)	2.149(8)
<b>Ir-H</b>	1.582(10)	1.594(10)	1.662	1.63(9)
<b>N-C(45)</b>	1.287(4)	1.295(9)	1.302(5)	1.283(12)
<b>N-C(54)/C(47)<sup>a</sup></b>	1.494(4)	1.497(9)	1.486(5)	1.507(12)
<b>Cl-Ir-P(1)</b>	87.26(3)	92.64(6)	86.56(3)	86.35(7)
<b>Cl-Ir-P(2)</b>	88.90(3)	102.65(6)	91.21(3)	89.01(8)
<b>Cl-Ir-P(3)</b>	104.50(3)	87.51(6)	106.56(3)	108.12(8)
<b>Cl-Ir-N</b>	87.50(7)	88.80(16)	87.94(8)	87.5(2)
<b>Cl-Ir-H</b>	170(2)	170(2)	169.1	157(3)
<b>P(1)-Ir-P(2)</b>	82.35(3)	84.18(6)	89.33(4)	87.44(8)
<b>P(1)-Ir-P(3)</b>	167.86(3)	177.29(6)	165.48(3)	164.72(7)
<b>P(1)-Ir-N</b>	95.94(8)	95.82(16)	92.98(9)	94.5(2)
<b>P(1)-Ir-H</b>	86(2)	84(2)	85.9	75(3)
<b>P(2)-Ir-P(3)</b>	100.62(3)	98.43(6)	96.43(4)	97.47(8)
<b>P(2)-Ir-N</b>	176.08(8)	168.55(16)	177.48(9)	175.9(2)
<b>P(2)-Ir-H</b>	97(2)	68(2)	96.5	102(3)
<b>P(3)-Ir-N</b>	81.78(8)	81.48(16)	81.54(9)	81.6(2)
<b>P(3)-Ir-H</b>	82(2)	97(2)	80.2	90(3)
<b>N-Ir-H</b>	86(2)	101(2)	84.6	82(3)
<b>C(45)-N-C(54)/C(47)<sup>a</sup></b>	105.2(3)	107.2(6)	105.3(3)	106.2(7)

<sup>a</sup> C(47) corresponde a la etiqueta del complejo **11a**.

En la Figura 7 se muestran representaciones simplificadas de las estructuras moleculares donde se aprecian las conformaciones de los metalaciclos formados por la coordinación del par de ligandos quelato, PN\* y PP, al iridio. Mientras que los metalaciclos de seis miembros, Ir-P(3)-C(39)-C(44)-C(45)-N e Ir-P(1)-C(13)-C(13b)-C(14)-P(2), están fuertemente plegados en todos los casos, el metalaciclo de cinco miembros formado por el iridio y el difosfano dppen presenta valores de amplitud de plegamiento ( $Q$ ) significativamente más bajos<sup>14</sup> (0.4268(16) **4a** y 0.155(4) Å **4b**). El metalaciclo formado por la coordinación del ligando fosfano-oxazolina no es plano en ningún caso, con amplitudes de plegamiento altas, alrededor de 0.8 Å. La Tabla 3 recoge los parámetros de Cremer y Pople<sup>14</sup> de los dos metalaciclos en cada molécula, así como la conformación adoptada.

<sup>14</sup> (a) Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*, 2nd edn., Oxford University Press: Oxford, 2002. (b) Cremer, D.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.



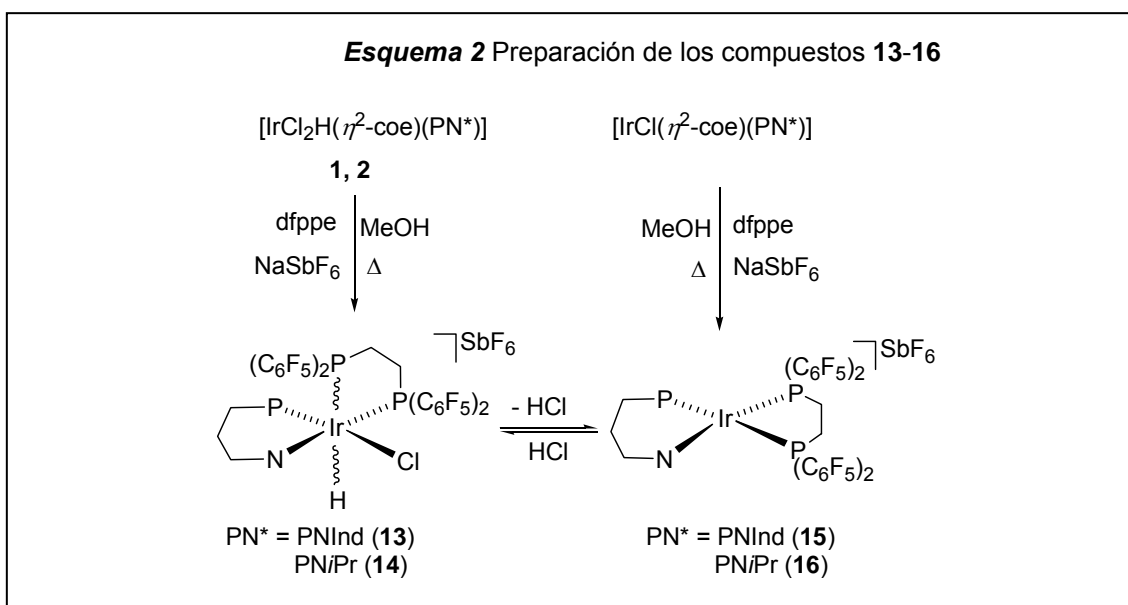
**Tabla 3** Parámetros de Cremer & Pople y conformaciones de los metalociclos Ir-PN\* e Ir-PP en **4a**, **4b**, **5a** y **11a**

Metalociclo Ir-PN*					Metalociclo Ir-PP			
Comp.	Q (Å)	$\varphi$ (°)	$\theta$ (°)	Confor.	Q (Å)	$\varphi$ (°)	$\theta$ (°)	Confor.
<b>4a</b>	0.832(2)	-12.9(2)	60.0(2)	<sup>1</sup> E	0.4268(16)	-2.0(5)	-	<sup>1</sup> E
<b>4b</b>	0.786(4)	-21.7(6)	62.6(6)	<sup>1</sup> E	0.155(4)	-25(2)	-	<sup>1</sup> T <sub>5</sub>
<b>5a</b>	0.832(2)	-11.6(2)	60.2(3)	<sup>1</sup> E	0.640(4)	-118(2)	11.4(3)	<sup>1</sup> C <sub>4</sub>
<b>11a</b>	0.810(5)	-165.5(6)	120.0(6)	E <sub>7</sub>	0.750(7)	159(7)	174.7(6)	<sup>a</sup> C <sub>1</sub>

Es importante señalar que la conformación de sobre  $E_1$  adoptada por el metalociclo Ir-PN\* en el complejo con PN*i*Pr **11a** conduce a una disposición casi paralela de la cadena de átomos de carbono C(47)-C(48)-C(49) respecto al fenilo *pro-S* (C(33)-C(38)) del grupo PPh<sub>2</sub> de dicho ligando, y coloca al grupo metilo C(49) próximo a dicho anillo. Muy probablemente, en esta disposición los protones de los grupos metilo, C(49) y C(50), resultan apantallados por la corriente diamagnética de los electrones del anillo aromático C(33)-C(38), quedando de esta manera explicado el apantallamiento observado para estos protones en sus espectros de RMN de <sup>1</sup>H.

### 3.2.4 Preparación de compuestos de estequiometría $[\text{IrClH}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$ (**13**, **14**) y $[\text{Ir}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$ (**15**, **16**)

Etano-1,2-diilbis(bispentafluorofenil)fosfano (dfppe), un difosfano menos básico que los anteriores, no reacciona con los complejos **1** ó **2** bajo las condiciones indicadas en la Ecuación 1. Sin embargo, los nuevos compuestos  $[\text{IrClH}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$  [ $\text{PN}^* = \text{PNInd}$  (**13**),  $\text{PNiPr}$  (**14**)], de la misma estequiometría que **3-12**, pueden ser preparados por tratamiento de **1** ó **2** con  $\text{NaSbF}_6$  y dfppe en condiciones más energéticas (metanol a reflujo, varios días, Esq. 2). En la reacción se forman, asimismo, cantidades variables de los compuestos deshidrohalogenados de iridio(I)  $[\text{Ir}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$  [ $\text{PN}^* = \text{PNInd}$  (**15**),  $\text{PNiPr}$  (**16**)], junto con trazas de hidruros no identificados. En las



mismas condiciones en que son preparados, los complejos **13** y **14** pierden lentamente  $\text{HCl}$ , dando lugar a **15** ó **16**, respectivamente. Este hecho indica que, muy probablemente, la formación de los compuestos **15** y **16** a partir de **1** y **2** tiene lugar a través de **13** y **14** (Esq. 2). Se comprueba, además, que este proceso es reversible, ya que la adición de  $\text{HCl}$  a los compuestos de  $\text{Ir(I)}$  **15** y **16** regenera los correspondientes derivados de  $\text{Ir(III)}$  **13** y **14**. Sin embargo, en estado sólido y en disolución de diclorometano, los complejos **13** y **14** son estables frente a la eliminación reductora de  $\text{HCl}$  durante varios días a temperatura ambiente. Alternativamente, los compuestos **15** y **16** pueden prepararse a partir de los correspondientes complejos olefinicos de  $\text{Ir(I)}$ <sup>1,10d</sup>  $[\text{IrCl}(\eta^2\text{-coe})(\text{PN}^*)]$ , dfppe y

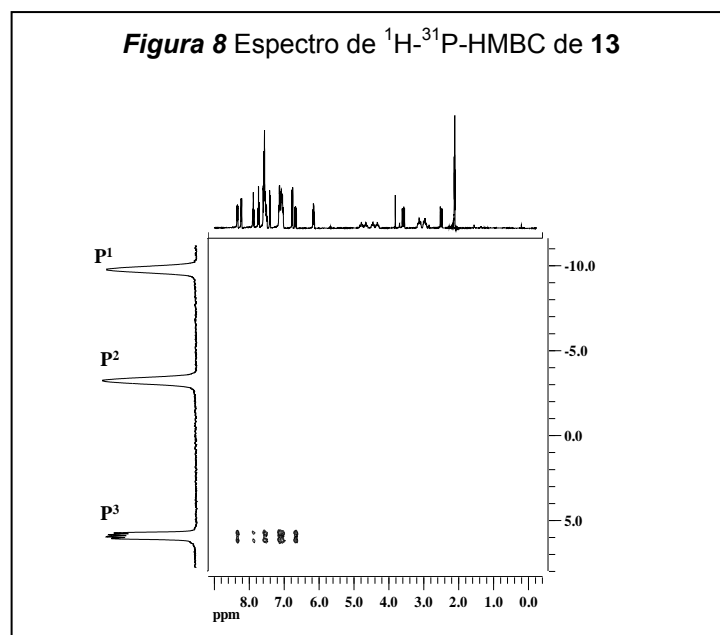
<sup>1</sup> Ciércoles, R. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Zaragoza, 2005.



NaSbF<sub>6</sub>, tal como se muestra en el Esquema 2. El compuesto con PNInd **13** se aísla como un único isómero, mientras que para el derivado con PNiPr **14** se obtiene una mezcla de dos diastereómeros, **14M**, **14m**, en relación molar 90:10.

Los complejos **13-16** se han caracterizado por espectroscopias de IR y RMN, espectrometría de masas, análisis elemental (véase *Parte Experimental*) y mediante la determinación de las estructuras cristalinas por difracción de rayos-X de los compuestos **13**, **15** y **16**.

La similitud de las propiedades espectroscópicas del isómero minoritario del compuesto **14** (**14m**) con las de los complejos **3-12**, descritos en el apartado anterior, nos llevan a proponer una geometría del mismo tipo. Sin embargo, los espectros de RMN de protón de **13** y del isómero **14M** presentan para el ligando hidruro una señal alrededor de -12 ppm con una constante de acoplamiento grande (~ 220 Hz), típica de acoplamiento entre núcleos de fósforo e hidrógeno en posiciones mutuamente *transoides*, otras dos constantes significativamente más pequeñas (alrededor de 20 y 16 Hz), indicativas de acoplamientos P-H de tipo *cisoides*, y una cuarta más pequeña (7.9 (**13**), 5.1 (**14M**) Hz), que se asigna a acoplamientos F-H a cinco enlaces. Cabe destacar el alto valor de la constante  $J_{P,H}$  *trans*, por encima del rango habitual para este tipo de acoplamientos.<sup>15</sup>

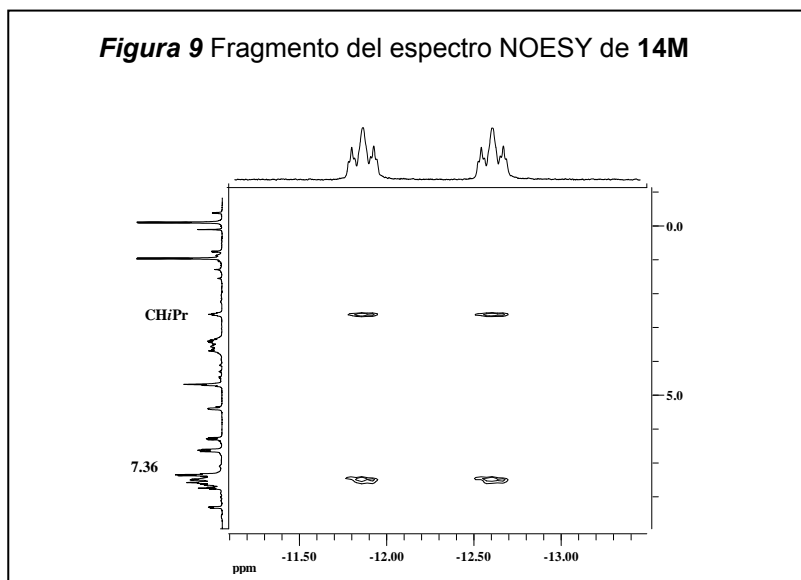


<sup>10d</sup> Carmona, D.; Ferrer, J.; Lorenzo, M.; Lahoz, F. J.; Dobrinovitch, I. T.; Oro, L. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1657.

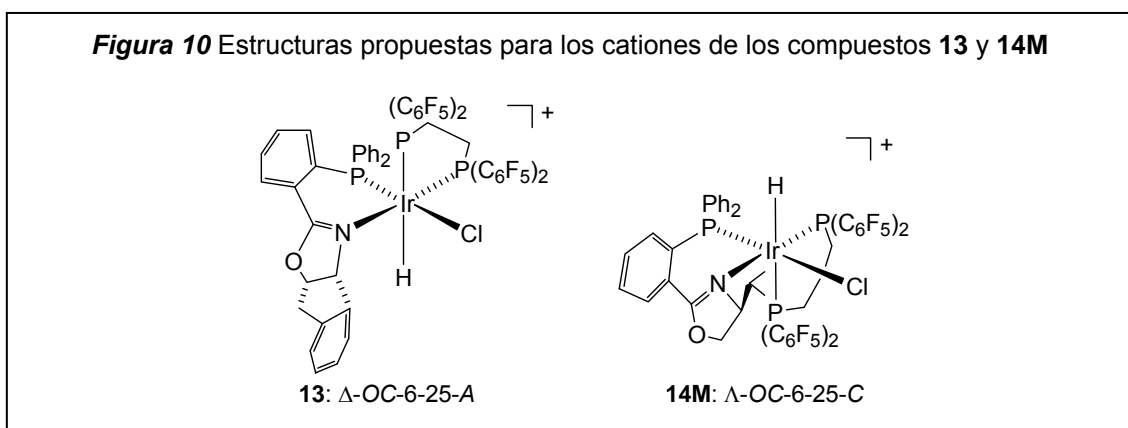
<sup>15</sup> Suardi, G.; Cleary, B. P.; Duckett, S. B.; Sleight, C.; Rau, M.; Reed, E. W.; Lohman, J. A. B.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7716.

Los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **13** y **14M** presentan tres multipletes, con constantes de acoplamiento  $^2J_{\text{P,P}}$  pequeñas, de tipo *cisoides*, indicativas de una disposición *facial* de los átomos de fósforo en la esfera de coordinación del metal. La asignación inequívoca de los átomos de fósforo se ha llevado a cabo mediante: i) medidas de espectros bidimensionales  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$ -HMBC, que muestran correlaciones entre protones aromáticos y el átomo de fósforo de  $\text{PN}^*$  ( $\text{P}^3$ ) (Fig. 8); ii) experimentos de  $^{31}\text{P}$ -RMN *off resonance*, demostrativos de que el átomo de fósforo *transoide* al hidruro pertenece al ligando *dfppe*.

Finalmente, en el complejo **14M**, medidas de NOESY muestran interacciones NOE entre el hidruro y el protón metínico del grupo *iPr* ( $\delta$ , 2.62) (Fig. 9).



Los datos espectroscópicos encontrados son compatibles con las estructuras mostradas en la Figura 10 para los cationes de los compuestos **13** y **14M**.

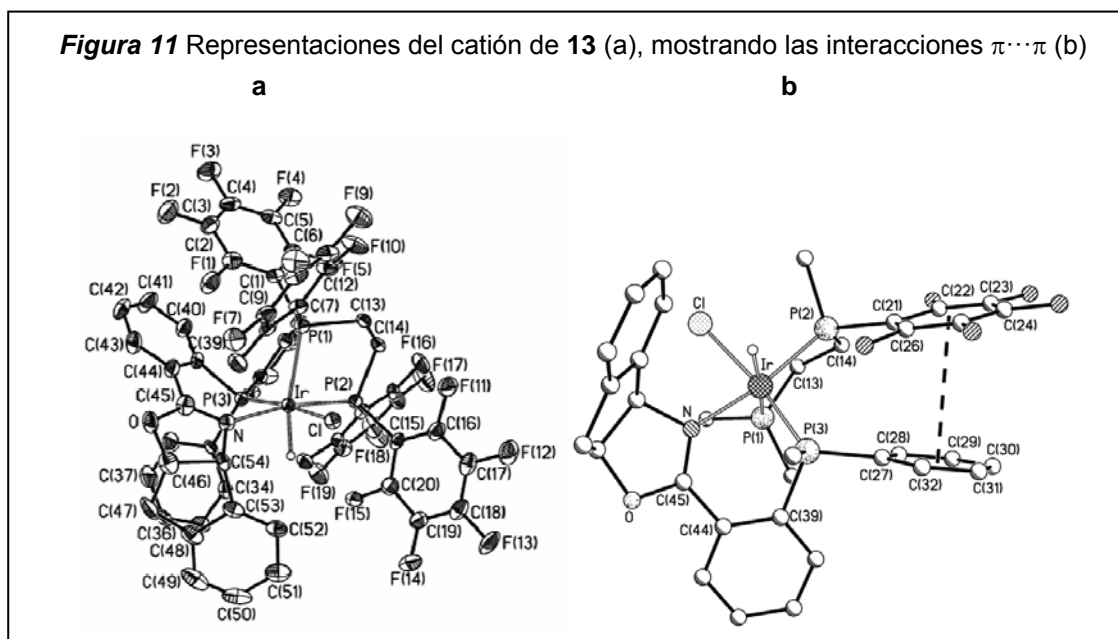


Respecto a los compuestos de Ir(I) [Ir(PN\*)(dfppe)][SbF<sub>6</sub>] [PN\* = PNInd (15), PNiPr (16)], la RMN de protón indica la presencia de un ligando PN\* por grupo dfppe. Los espectros de <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN muestran un patrón de espines de tipo AMX, asociado a tres átomos de fósforo no equivalentes entre sí, con una constante de acoplamiento P,P grande (~ 360 Hz) y dos más pequeñas.

### 3.2.5 Estructura molecular de [IrClH(PNInd)(dfppe)][SbF<sub>6</sub>] (13)

Se obtuvieron monocristales adecuados para medidas de difracción de rayos-X por evaporación lenta de disoluciones del compuesto en acetona. En la Figura 11a se muestra una representación del catión y la Tabla 4 recoge las distancias y ángulos de enlace más significativos. El átomo de iridio presenta una coordinación octaédrica distorsionada, con el hidruro *cisoides* al ligando cloruro y los dos ligandos quelato coordinados al metal, dando lugar al diastereómero Δ-OC-6-25-A.

Interacciones π···π observadas entre el anillo fenilo C(27)-C(32), rico en densidad electrónica, y el anillo pentafluorofenilo C(21)-C(26), electrónicamente más pobre, contribuyen a la estabilidad de la molécula (Fig. 11b).



De acuerdo a la escala de influencia *trans*, la disposición relativa *transoides* P(1)-Ir-H (164(2)°), conduce a una distancia de enlace Ir-P(1) relativamente larga (2.4723(15) Å). De forma similar, la distancia Ir-Cl (2.4383(13) Å), en este caso *trans* a un átomo de fósforo, es notablemente más corta que la encontrada en los

compuestos **4a**, **4b**, **5a** ó **11a** (véase Tabla 2), donde el cloruro se halla *transoide* al ligando hidruro.

**Tabla 4** Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) relevantes de **13**

Ir-Cl	2.4383(13)	Ir-P(1)	2.4723(15)
Ir-P(2)	2.2767(13)	Ir-P(3)	2.2626(14)
Ir-N	2.104(5)	Ir-H	1.52(6)
N-C(45)	1.294(7)	N-C(54)	1.514(7)
Cl-Ir-P(1)	79.63(5)	P(1)-Ir-H	164(2)
Cl-Ir-P(2)	85.95(5)	P(2)-Ir-P(3)	102.60(5)
Cl-Ir-P(3)	170.27(5)	P(2)-Ir-N	168.93(12)
Cl-Ir-N	89.46(12)	P(2)-Ir-H	87(2)
Cl-Ir-H	85(2)	P(3)-Ir-N	81.30(12)
P(1)-Ir-P(2)	87.22(5)	P(3)-Ir-H	90(2)
P(1)-Ir-P(3)	105.15(5)	N-Ir-H	83(2)
P(1)-Ir-N	101.87(13)	C(45)-N-C(54)	107.2(5)

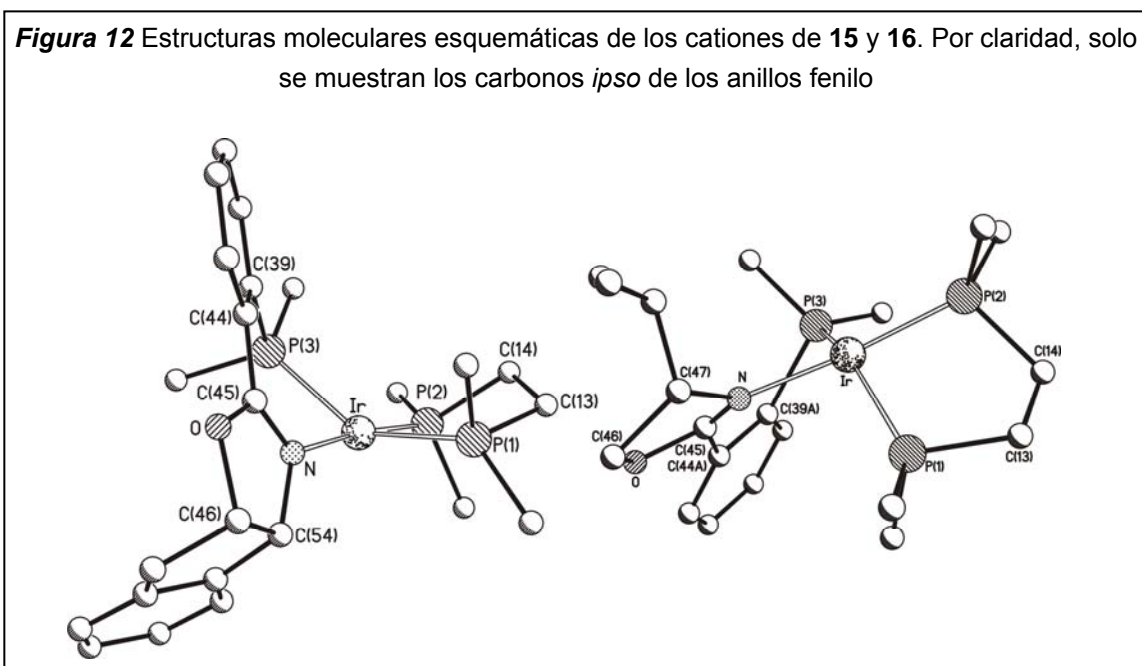
### 3.2.6 Estructuras moleculares de [Ir(PN\*)(dfppe)][SbF<sub>6</sub>] [PN\* = PNInd (**15**), PNiPr (**16**)]

Monocristales adecuados para medidas de difracción de rayos-X se obtuvieron por difusión de éter dietílico sobre disoluciones de los compuestos en diclorometano. Ambos cationes complejos contienen un átomo de iridio tetracoordinado, enlazado a dos ligandos quelato, PN\* y dfppe (Fig. 12). Las distancias y ángulos de enlace más representativas se incluyen en la Tabla 5. La característica más relevante de estas moléculas es que sus parámetros estructurales muestran una situación intermedia entre las geometrías plano-cuadrada y tetraédrica, muy poco frecuente. Si consideramos una coordinación ideal plano-cuadrada, el átomo de iridio presenta un desplazamiento notable respecto del plano medio formado por los cuatro átomos de coordinación (0.5955(3) (**15**), 0.4218(6) Å (**16**)). Se observan, igualmente, altas desviaciones del átomo de nitrógeno respecto de este plano (1.178(6) (**15**), 0.951(9) Å (**16**)). Probablemente, las restricciones estéricas impuestas por la coordinación de tipo quelato de ambos ligandos, junto con sus requerimientos espaciales, sean los responsables de esta atípica coordinación.

Por otra parte, podemos cuantificar de manera sencilla una distorsión estructural desde una geometría plano-cuadrada hacia una tetraédrica mediante los valores de los ángulos diedros entre planos definidos por el átomo metálico y diferentes pares de átomos coordinados. En nuestro caso, esta distorsión se ha estimado a partir de los ángulos diedros entre los planos NIrP(3) y P(1)IrP(2). Se han encontrado valores de 39.6(1) (**15**) y 39.1(2)° (**16**), frente al valor ideal 0° de

una coordinación plano-cuadrada. Cabe apuntar que únicamente se han descrito distorsiones tan elevadas de la habitual geometría plana de iridio(I) en un número reducido de complejos tetracoordinados de este metal; en concreto, con los ligandos 1,1'-bis(difenilfosfanil)ferroceno<sup>16</sup> ó 1,2-bis(diisopropilfosfanil)etano.<sup>17</sup> Además, es importante indicar que la disposición relativa de los ligandos quelato PN\* y PP en los compuestos **15** y **16** permite mantener interacciones  $\pi \cdots \pi$  similares a las encontradas en el derivado de Ir(III) **13**, las cuales, probablemente, contribuirán a estabilizar las estructuras sólidas.

**Figura 12** Estructuras moleculares esquemáticas de los cationes de **15** y **16**. Por claridad, solo se muestran los carbonos *ipso* de los anillos fenilo



**Tabla 5** Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) seleccionados de **15** y **16**

	<b>15</b>	<b>16</b>
Ir-P(1)	2.2474(19)	2.251(4)
Ir-P(2)	2.227(2)	2.221(5)
Ir-P(3)	2.266(2)	2.258(4)
Ir-N	2.101(6)	2.016(10)
N-C(45)	1.274(9)	1.21(3)
N-C(54)/C(47) <sup>a</sup>	1.481(9)	1.53(2)
P(1)-Ir-P(2)	83.44(7)	83.47(17)
P(1)-Ir-P(3)	140.92(7)	143.22(18)
P(1)-Ir-N	93.05(17)	95.3(3)
P(2)-Ir-P(3)	99.98(7)	102.3(2)
P(2)-Ir-N	174.13(17)	169.4(3)
P(3)-Ir-N	85.71(17)	85.0(3)
C(45)-N-C(54) <sup>a</sup>	107.6(6)	106.9(16)

<sup>a</sup> En **16** esta etiqueta corresponde a C(47).

<sup>16</sup> Castellato, U.; Corain, B.; Graziani, R.; Longato, B.; Pilloni, G. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1193.

<sup>17</sup> Oster, S. S.; Jones, W. D. *Polyhedron* **2004**, *23*, 2959.

En los compuestos **15** y **16** ambos metalaciclos, Ir-PN\* e Ir-PP, están fuertemente plegados, especialmente el anillo de seis miembros Ir-PN\*. Los parámetros de empaquetamiento de los anillos (Cremer y Pople) y las conformaciones adoptadas por éstos se presentan en la Tabla 6.<sup>14</sup>

**Tabla 6** Parámetros de Cremer &Pople y conformaciones de los metalaciclos Ir-PN\* e Ir-PP en **13, 15 y 16**

Metalacido Ir-PN*				Metalacido Ir-PP			
	Q (Å)	$\varphi$ (°)	$\theta$ (°)	Confor.	Q (Å)	$\varphi$ (°)	Confor.
<b>13</b>	0.826(3)	-31.1(4)	61.0(4)	<sup>1</sup> S <sub>6</sub>	0.423(5)	74.5(4)	<sup>3</sup> E
<b>15</b>	0.767(4)	-25.4(2)	61.9(2)	<sup>1</sup> S <sub>6</sub>	0.547(5)	139.8(7)	<sup>3</sup> T <sub>4</sub>
<b>16</b>	0.774(11)	149.5(10)	115.0(14)	<sup>3</sup> S <sub>1</sub>	0.472(14)	-51.2(13)	<sup>4</sup> T <sub>5</sub>

Conviene resaltar en este punto, que en todas las estructuras mostradas en este Capítulo, el metalacido Ir-PN\* presenta conformaciones muy parecidas, <sup>1</sup>E o <sup>1</sup>S<sub>6</sub>, lo cual refleja la elevada rigidez de los ligandos fosfano-oxazolina al coordinarse al iridio. Incluso en el caso de los complejos tetracoordinados **15** y **16**, con menos requerimientos estéricos, el plegamiento de los ligandos PN\* no se ve apenas alterado.

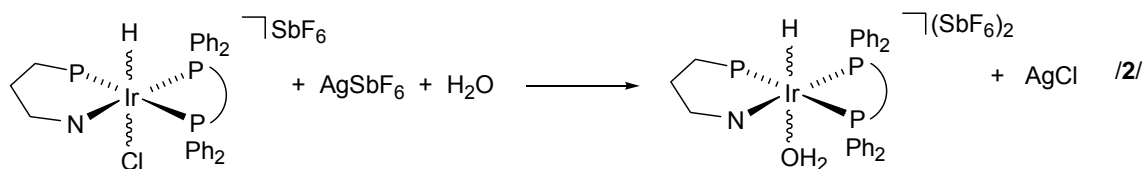
### 3.2.7 Preparación de complejos de estequiometría [IrH(H<sub>2</sub>O)(PN\*)(PP)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (17-25)

Acua-complejos de Ir(III) de la estequiometría indicada se obtienen con buenos rendimientos por reacción de los correspondientes compuestos cloruro [IrClH(PN\*)(PP)][SbF<sub>6</sub>] con AgSbF<sub>6</sub> y agua, de acuerdo con la Ecuación 2. Sin embargo, a partir de los derivados con el difosfano fluorado dfppe **13** ó **14**, se detectan los correspondientes complejos de Ir(I) [Ir(PN\*)(dfppe)][SbF<sub>6</sub>] (**15**, **16**), sin que se observe la formación de acua-complejos de Ir(III).

La ruta preparativa empleada en la Ecuación 2 es altamente diastereoselectiva: los compuestos **17**, **18**, **20**, **22** y **23** se obtienen como un único diastereómero, mientras que los complejos que contienen los difosfanos dppp (**19**, **24**) o (*R*)-profos (**21**, **25**) son aislados como mezclas de dos diastereómeros, con relaciones molares 84:16 (**19**), 68:32 (**21**), 85:15 (**24**) y 62:38 (**25**).

<sup>14</sup> (a) Giacobozzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. *Fundamentals of Crystallography*, 2nd edn., Oxford University Press: Oxford, 2002. (b) Cremer, D.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.

Siguiendo el criterio empleado para los compuestos **3-12**, descritos en el Apartado 3.2.1, las etiquetas **a** y **b** representan un par de epímeros en el metal, mientras que **a** y **a'** se usan, en el caso de los complejos con (*R*)-profos, para distinguir isómeros de coordinación, como veremos más adelante. En ambos casos, la notación **a** se refiere al isómero mayoritario.



Complejo	PN*	PP
<b>17</b>	PNInd	dppe
<b>18</b>	PNInd	dppen
<b>19a,b</b>	PNInd	dppp
<b>20</b>	PNInd	( <i>S,S</i> )-quirafos
<b>21a,a'</b>	PNInd	( <i>R</i> )-profos
<b>22</b>	PNiPr	dppe
<b>23</b>	PNiPr	dppen
<b>24a,b</b>	PNiPr	dppp
<b>25a,a'</b>	PNiPr	( <i>R</i> )-profos

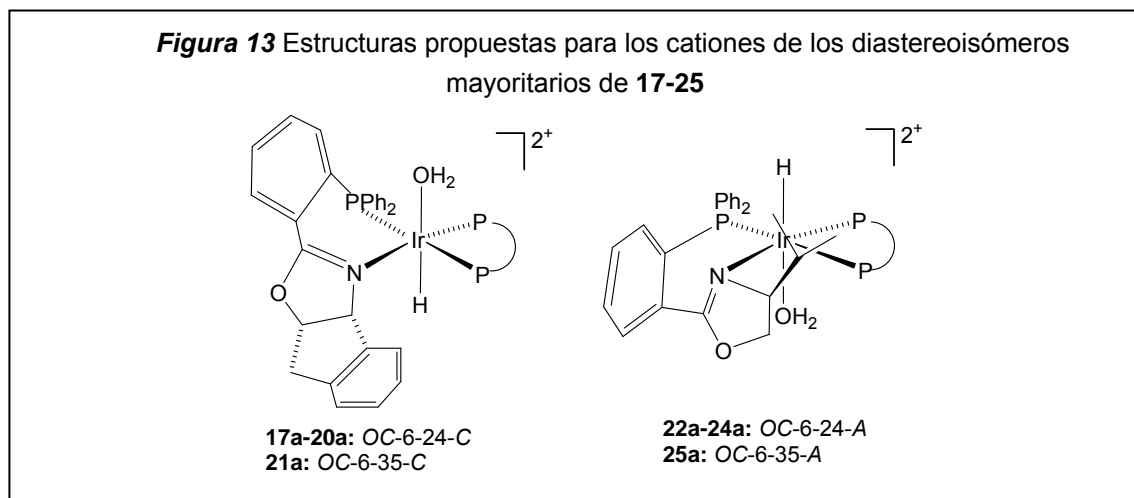
Por otra parte, se comprueba que la composición diastereomérica de los acua-complejos **17-25** es independiente de la composición de los cloruros de partida. Además, no se observan reacciones de isomerización a RT. El calentamiento a reflujo de disoluciones en MeOH, diclorometano o acetona provoca, en todos los casos, una rápida descomposición.

Los nuevos compuestos se han caracterizado por microanálisis, espectrometría de masas, espectroscopias de IR y RMN, y se ha determinado las estructuras cristalinas de **17** y **18** por difracción de rayos-X.

Los datos de RMN ponen de manifiesto la existencia en los complejos de los ligandos PN\*, PP, hidruro y H<sub>2</sub>O, en relación molar 1:1:1:1 (véase *Parte Experimental*). La asignación de las señales se ha llevado a cabo mediante correlaciones 2D homo- y heteronucleares (<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P-<sup>1</sup>H), así como experimentos NOE. La presencia de agua coordinada queda patente por una banda ancha en los espectros de IR, en el intervalo 3450-3600 cm<sup>-1</sup>, característica de la vibración de tensión ν(OH), junto con una señal ancha en los espectros de RMN de protón, a desplazamientos químicos variables (δ entre 3 y 5 ppm),

debida probablemente a equilibrios de intercambio entre agua coordinada y agua libre presente en el medio en pequeñas cantidades. Por otro lado, la permanencia del ligando hidruro se constata por una banda ancha y débil a altas frecuencias en el IR (2296-2326  $\text{cm}^{-1}$ ), asignada a la vibración de tensión  $\nu(\text{IrH})$ , junto con un doblete de pseudotripletas a campos altos (alrededor de -27 ppm), en los espectros de RMN de protón. El valor de  $\delta$  apunta a una disposición *transoide* entre el hidruro y el átomo de oxígeno del agua coordinada.<sup>6</sup> Los pequeños valores de las constantes de acoplamiento P-H (alrededor de 22 y 11 Hz) son indicativos de una disposición *cisoide* del hidruro respecto a los tres átomos de fósforo. En el caso de los derivados con el ligando PNiPr, **22-25**, se registran valores relativamente bajos para los desplazamientos químicos de los grupos metilo del sustituyente isopropilo (entre 0.65 y -0.58 ppm).

Por otra parte, en los espectros de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN, se observan sistemas de espines ABX o AMX, con una constante de acoplamiento  $J_{\text{P,P}}$  grande ( $\sim 320$  Hz) y otras dos más pequeñas indicativas de una disposición meridional de tres átomos de fósforo alrededor del metal.



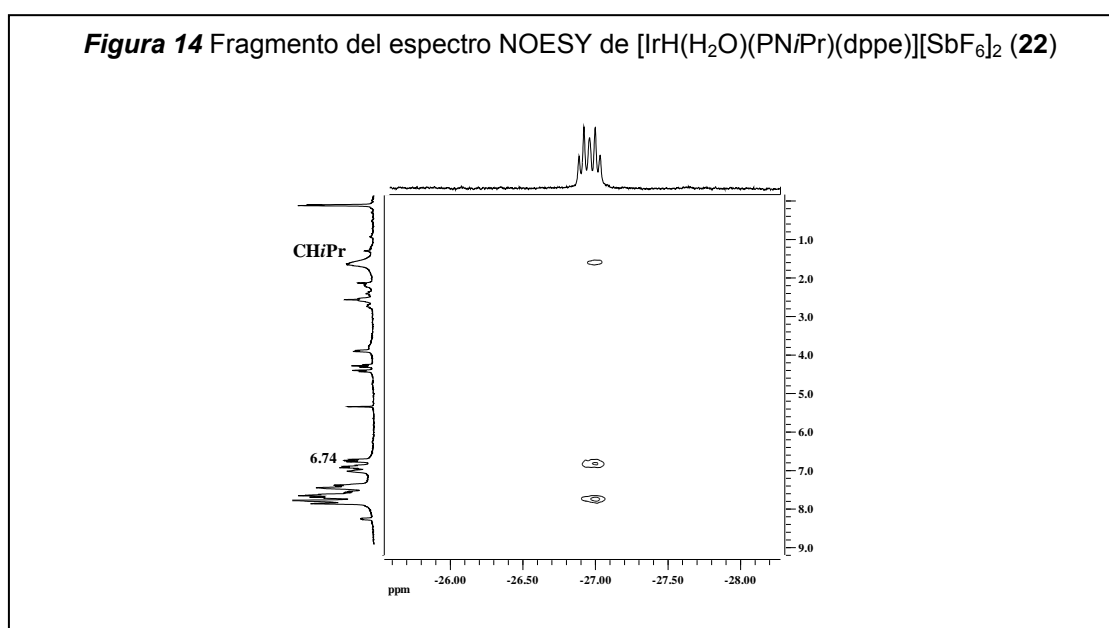
La determinación de las estructuras cristalinas de los complejos con PNIInd **17** y **18**, confirma los datos estructurales encontrados en disolución y revela una configuración absoluta *C* para ambos, de acuerdo a las reglas de nomenclatura.<sup>9</sup> Teniendo en cuenta la similitud de los datos espectroscópicos de todos los

<sup>6</sup> Yamagata, T.; Tadaoka, H.; Nagata, M.; Hirao, T.; Kataoka, Y.; Ratovelomanana-Vidal, V.; Genet, J. P.; Mashima, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 2505.

<sup>9</sup> (a) von Zelewsky, A. *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley: Chichester, 1996. (b) Amouri, H.; Gruselle, M. *Chirality in Transition Metal Chemistry*, Wiley: Chichester, 2008.

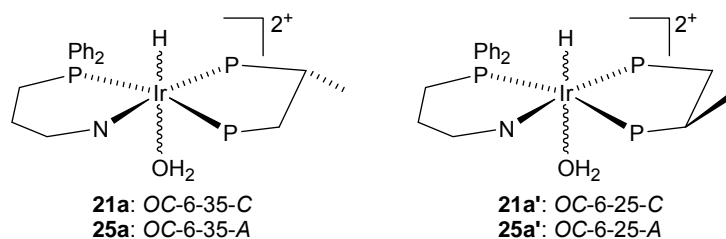


isómeros mayoritarios de los derivados que contienen PNInd, **17-21**, proponemos para todos ellos una configuración *C* (Fig. 13). En el caso del diastereoisómero mayoritario de los complejos con PN*i*Pr (**22a-25a**), la irradiación de la resonancia del ligando hidruro produce NOE en el protón CH del grupo isopropilo, tal como puede apreciarse en la Figura 14 para el compuesto **22**. Este hecho es compatible únicamente con una configuración *A* para estos isómeros. Por comparación con los isómeros cloruro relacionados descritos en el Apartado 3.2.1, se asigna una configuración absoluta *A* al diastereoisómero minoritario del complejo con PNInd **19** (isómero **b**), y una configuración *C* al diastereómero **b** del derivado con PN*i*Pr, **24**.



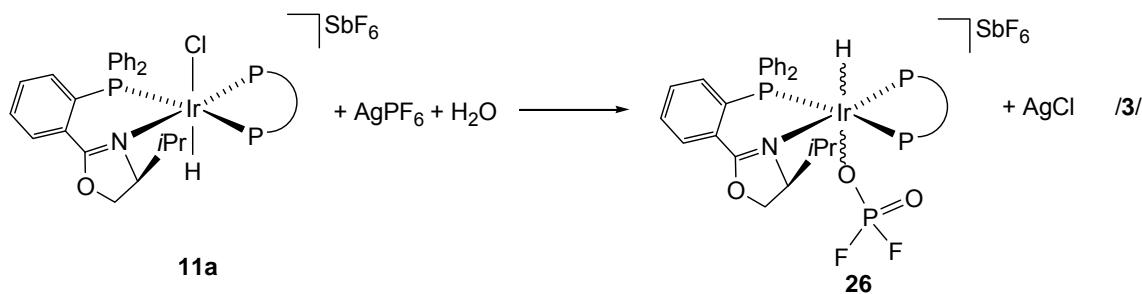
Es interesante hacer notar que únicamente para los compuestos que contienen el difosfano dppp (**19** y **24**), se obtienen los dos epímeros en el metal. Muy probablemente, la mayor flexibilidad de la cadena alifática de tres átomos de carbono de este ligando (sólo dos átomos de C en el resto de difosfanos empleados), permite la coordinación de la molécula de agua en ambos lados del plano ecuatorial definido por los dos átomos de fósforo del difosfano y uno de fósforo y otro de nitrógeno del ligando fosfano-oxazolina.<sup>18</sup>

<sup>18</sup> En las preparaciones de los compuestos **21** y **25** se detectan pequeñas cantidades de otros isómeros que se asignan tentativamente a **21b,b'** y **25b,b'**. En disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a RT, evolucionan a los correspondientes **21a,a'** y **25a,a'**.

**Figura 15** Estructuras propuestas para los cationes de **21a'** y **25a'**


Por otra parte, la asignación de la estereoquímica del par de isómeros geométricos **a**, **a'** de los complejos que contienen el ligando (*R*)-profos, **21** y **25**, se lleva a cabo por comparación de la resonancia de <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} del carbono asimétrico de dicho difosfano con la de los correspondientes complejos cloruro (véase el Apartado 3.2.2).

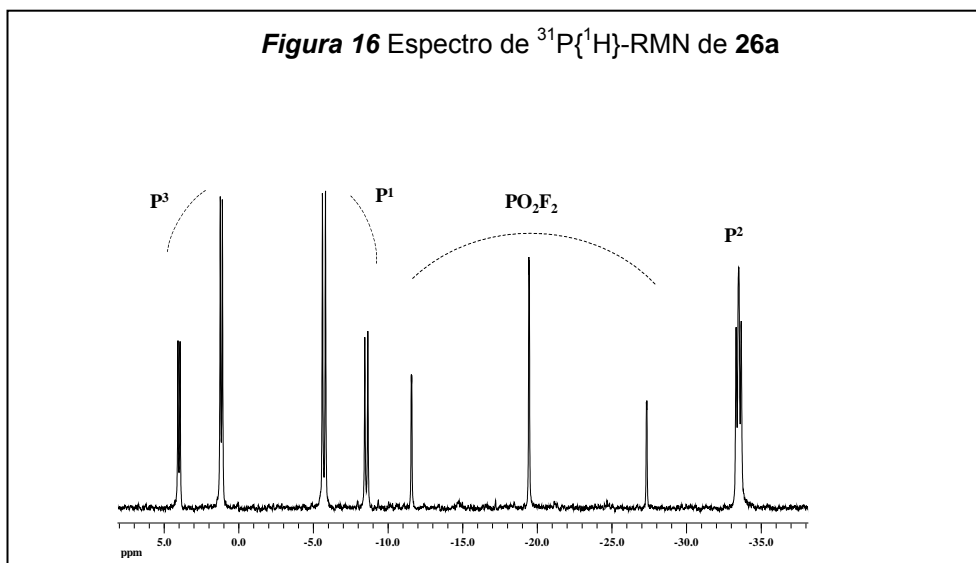
Con objeto de obtener monocristales del catión del complejo con PN*i*Pr **24**, adecuados para medidas de difracción de rayos-X, se llevó a cabo la reacción indicada en la Ecuación 3 empleando la sal AgPF<sub>6</sub> como agente abstractor del cloruro, en lugar de AgSbF<sub>6</sub> (Ec. 3). Del medio de reacción se aísla un sólido de color amarillo pálido que, de acuerdo a sus datos analíticos y espectroscópicos, se formula como el compuesto [IrH(OPOF<sub>2</sub>)(PN*i*Pr)(dppp)][SbF<sub>6</sub>] (**26**). El anión difluorofosfato se forma, muy probablemente, por hidrólisis parcial del anión PF<sub>6</sub>.<sup>19</sup>



El compuesto **26** se obtuvo como una mezcla de dos diastereoisómeros, **26a** y **26b**, en relación molar 92:8. Sus propiedades espectroscópicas son comparables a las de **24a** y **24b**, respectivamente (véase *Parte Experimental*).

<sup>19</sup> (a) Carmona, D.; Vega, C.; García, N.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L.A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Borao, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 1592. (b) White, C.; Thompson, S. J.; Maitlis, P. M. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *134*, 319. (c) Branan, D. M.; Hoffman, N. W.; McElroy, E. A.; Prokopuk, N.; Salazar, A. B.; Robbins, M. J.; Hill, W. E.; Webb, T. R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1200. (d) Connelly, N. G.; Einig, T.; García-Herbosa, G.; Hopkins, P. M.; Mealli, C.; Orpen, A. G.; Rosair, G. M.; Viguri, F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2025.

Por recristalización se pudo aislar **26a** puro, del cual se obtuvieron monocristales adecuados para su caracterización por difracción de rayos-X.



Tanto la frecuencia de vibración  $\nu(\text{IrH})$  como el valor del desplazamiento químico del ligando hidruro en **26** son semejantes a los presentados por los acua-complejos **17-25**. La resonancia de este último, ddt con constantes de acoplamiento de 10.5, 21.0 y 38.4 Hz, indica que está acoplado a cuatro núcleos. Por otra parte, el espectro de  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN muestra cuatro núcleos de fósforo no equivalentes (Fig. 16). Tres de estos núcleos dan un sistema de espines ABX, valiendo una de las constantes 345.7 Hz; el cuarto resuena como un triplete con una constante de 957.9 Hz, característica de acoplamientos  $^1J(\text{PF})$ .<sup>20</sup>

Todos estos datos son compatibles con una estructura para el catión de **26** como la mostrada en la Ecuación 3. La determinación de la estructura cristalina de **26a** corroboró la asignación espectroscópica que acabamos de comentar.

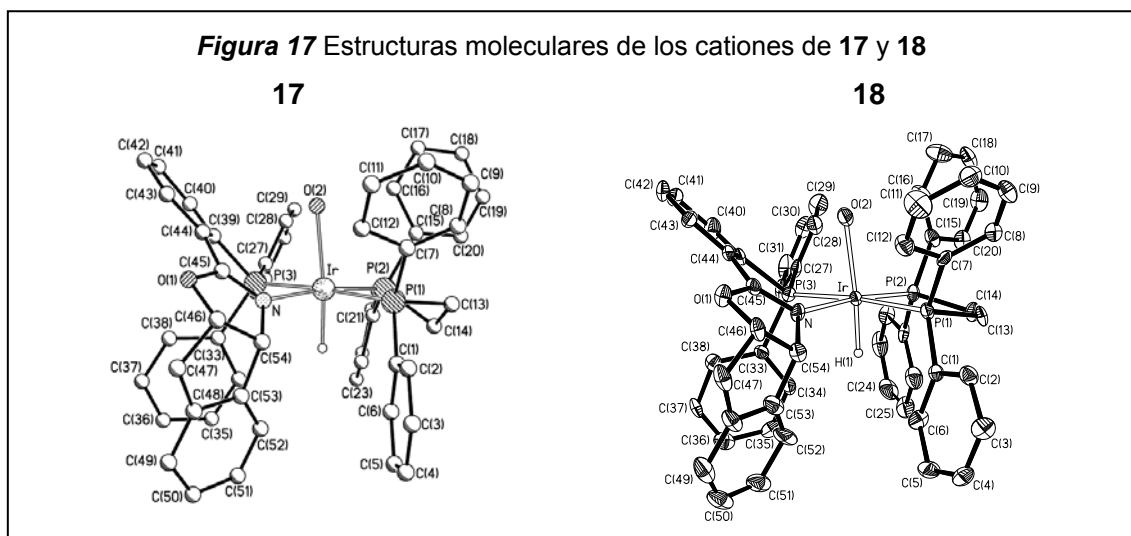
### 3.2.8 Estructuras moleculares de $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PNInd})(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$ [PP = dppe (17), dppen (18)] y $[\text{IrH}(\text{OPOF}_2)(\text{PNiPr})(\text{dppp})][\text{SbF}_6]$ (26a)

La difusión lenta de dietil éter sobre disoluciones de estos compuestos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  da lugar a la formación de monocristales adecuados para estudios de difracción de rayos-X. En las Figuras 17 y 18 se muestran representaciones gráficas de los tres cationes. Consisten en un átomo de iridio en un entorno

<sup>20</sup> Fernández-Galán, R.; Manzano, B. R.; Otero, A.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2309.

octaédrico, rodeado por un ligando hidruro *transoide* a un átomo de oxígeno de una molécula de agua coordinada (complejos **17** y **18**) o a uno de los dos oxígenos de un anión difluorofosfato (**26a**). El plano ecuatorial del octaedro de coordinación lo forman un ligando fosfano-oxazolina, coordinado a través de los átomos de fósforo y nitrógeno, y un difosfano, enlazado por los dos átomos de fósforo. De acuerdo con las reglas de nomenclatura, los tres cationes son diastereómeros *OC*-6-24.<sup>9</sup> La configuración absoluta es *C* para el par de complejos que contienen PNInd (**17** y **18**) y *A* para **26a**.

La Tabla 7 recoge las distancias y ángulos de enlace más representativos. Como consecuencia de la influencia *trans* del ligando hidruro, se observan distancias de enlace Ir-O significativamente elongadas (2.238(7) (**17**), 2.258(6) (**18**) y 2.231(5) Å (**26a**)), comparadas con los valores medios obtenidos en hidruros octaédricos de iridio(III) (valor medio: 2.134(7) Å).<sup>21</sup> Las distancias de enlace Ir-P(1) e Ir-P(2), están dentro del intervalo encontrado en complejos de Ir(III) enlazado a difosfanos,<sup>11</sup> observándose valores algo más altos en las primeras, como consecuencia de la mayor influencia *trans* ejercida por el átomo de fósforo del ligando PN\*, P(3).

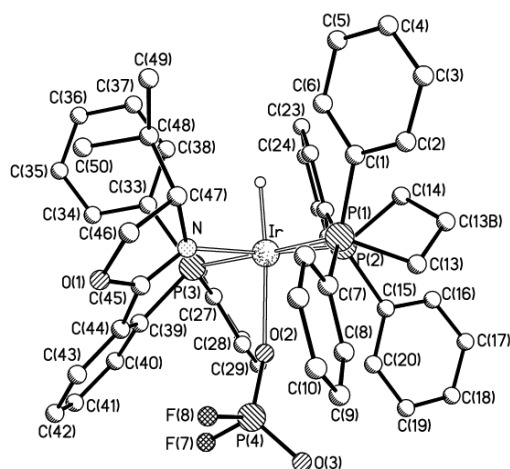


<sup>9</sup> (a) von Zelewsky, A. *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley: Chichester, 1996. (b) Amouri, H.; Gruselle, M. *Chirality in Transition Metal Chemistry*, Wiley: Chichester, 2008.

<sup>21</sup> Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, B58, 380.

<sup>11</sup> (a) Johnson, C. E.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3148. (b) *ibid.* **1985**, 107, 6531. (c) Deutsch, P. P.; Eisenberg, R. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 1147. (d) Wang, H.-H.; Casalnuovo, A. L.; Johnson, B. J.; Mueting, A. M.; Pignolet, L. H. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 325. (e) Tani, K.; Iseki, A.; Yamagata, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3381. (f) Dahlenburg, L.; Menzel, R.; Heinemann, F. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4364.

**Figura 18** Estructura molecular del catión de **26a**



Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace seleccionados para el fragmento OPOF<sub>2</sub>: O(2)-P(4) 1.459(5); O(3)-P(4) 1.449(5); P(4)-F(7) 1.537(5); P(4)-F(8) 1.538(5). Ir-O(2)-P(4) 167.1(4); O(2)-P(4)-O(3) 121.1(4); O(2)-P(4)-F(7) 108.2(3); O(2)-P(4)-F(8) 106.7(4); O(3)-P(4)-F(7) 110.3(3); O(3)-P(4)-F(8) 109.0(3); F(7)-P(4)-F(8) 99.3(3).

**Tabla 7** Principales distancias (Å) y ángulos (°) de enlace de **17**, **18** y **26a**

	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>26a</b>
Ir-P(1)	2.353(2)	2.341(2)	2.3599(18)
Ir-P(2)	2.287(2)	2.286(2)	2.294(2)
Ir-P(3)	2.345(2)	2.335(2)	2.3235(18)
Ir-O(2)	2.238(7)	2.258(6)	2.231(5)
Ir-N	2.145(7)	2.143(7)	2.120(6)
Ir-H	1.6036	1.599(10)	1.589(10)
N-C(45)	1.283(11)	1.312(11)	1.269(9)
N-C(54)/C(47) <sup>a</sup>	1.496(11)	1.489(11)	1.524(9)
P(1)-Ir-P(2)	83.52(7)	83.79(8)	87.38(8)
P(1)-Ir-P(3)	174.68(10)	174.73(8)	174.49(8)
P(1)-Ir-N	94.4(2)	95.5(2)	92.83(18)
P(1)-Ir-O(2)	90.8(2)	92.9(2)	90.03(13)
P(1)-Ir-H	90.2	93(5)	89(3)
P(2)-Ir-P(3)	100.60(8)	97.22(8)	98.09(8)
P(2)-Ir-N	172.6(2)	173.8(2)	172.78(18)
P(2)-Ir-O(2)	103.47(19)	103.53(16)	101.94(18)
P(2)-Ir-H	84.3	77(3)	86(3)
P(3)-Ir-N	81.1(2)	83.0(2)	81.67(18)
P(3)-Ir-O(2)	91.53(19)	91.9(2)	89.48(13)
P(3)-Ir-H	86.9	82(4)	91(3)
N-Ir-O(2)	83.7(3)	82.7(2)	85.3(2)
N-Ir-H	88.6	97(3)	87(3)
O(2)-Ir-H	172.3	174(5)	172(3)
Ir-N-C(45)	125.6(6)	125.9(6)	129.8(5)
Ir-N-C(54)	126.2(6)	128.0(5)	123.6(5)
C(45)-N-C(54)	107.9(7)	106.0(7)	106.4(6)

<sup>a</sup> La etiqueta C(47) corresponde al complejo **26**.

La coordinación bidentada de los ligandos fosfano-oxazolina y difosfano da lugar a la formación de los metalaciclos, Ir-PN\* e Ir-PP. Los parámetros de Cremer y Pople,<sup>14</sup> recogidos en la Tabla 8, cuantifican los plegamientos de dichos anillos. La conformación plegada del metalaciclo Ir-PN\* adoptada obliga a los grupos fenilo *pro-R* (C(33)-C(38)) y *pro-S* (C(27)-C(32)), del fragmento PPh<sub>2</sub> del ligando fosfano-oxazolina a ocupar posiciones pseudoaxial y pseudoecuatorial, respectivamente. Muy probablemente, esta conformación se mantiene en disolución, como pone de manifiesto el importante apantallamiento de las señales de los grupos metilo del isopropilo observado en los compuestos **22-25**. El apantallamiento es consecuencia de que dichos protones se verán afectados por la corriente diamagnética de la nube  $\pi$  del anillo PPh pseudoaxial.

Es interesante resaltar que la sustitución de un átomo de cloro por una molécula de agua (Ec. 2), apenas modifica los parámetros estructurales de la esfera de coordinación del metal, ya que tanto el complejo **18** como su precursor [IrClH(PNInd)(dppen)]<sup>+</sup> presentan características geométricas muy parecidas. Sin embargo, cuando se tiene en cuenta las interacciones intermoleculares, destaca la tendencia de la molécula de agua coordinada a dar interacciones por enlace de hidrógeno. Así, los cationes **17** y **18** interaccionan a través de enlace de hidrógeno (O-H $\cdots$ O) con moléculas de agua y éter dietílico, respectivamente, (distancias O $\cdots$ O: 2.613(14) (**17**) y 2.701(11) Å (**18**)).

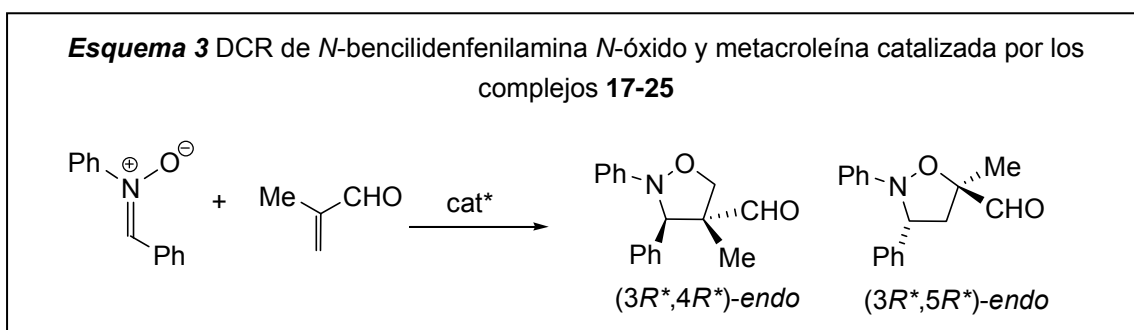
**Tabla 8** Parámetros de Cremer & Pople y conformaciones de los metalaciclos Ir-PN\* e Ir-PP en **17, 18, 26a y 27**

Metalaciclo Ir-PN*					Metalaciclo Ir-PP		
Comp.	Q (Å)	$\varphi$ (°)	$\theta$ (°)	Confor.	Q (Å)	$\varphi$ (°)	Confor.
<b>17</b>	0.858(5)	-18.9(6)	61.8(6)	<sup>1</sup> S <sub>6</sub>	0.58(1)	-64.6(8)	<sup>4</sup> E/ <sup>4</sup> T <sub>5</sub>
<b>18</b>	0.743(5)	-15.3(6)	61.1(7)	<sup>1</sup> S <sub>6</sub> / <sup>1</sup> E	0.161(5)	-26(3)	<sup>1</sup> T <sub>5</sub> /E <sub>5</sub>
<b>26a</b>	0.766(4)	163.6(5)	120.2(5)	<sup>6</sup> S <sub>1</sub>	0.986(6)	91.7(3) $\theta$ , 90.7(3)°	<sup>6</sup> T <sub>2</sub>
<b>27</b>	0.74(1)	-21(2)	63(2)	<sup>1</sup> S <sub>6</sub>	0.54(2)	-83(1)	<sup>4</sup> T <sub>3</sub>

<sup>14</sup> (a) Giacovazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. en *Fundamentals of Crystallography*, Universidad de Oxford, Oxford, 2<sup>nd</sup> edn, 2002. (b) Cremer, D.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.

### 3.2.9 Reacción de cicloadición 1,3-dipolar de *N*-bencilidenfenilamina *N*-óxido y metacroleína

Los acua-complejos de iridio(III) de estequiometría  $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$  (**17-25**) se han ensayado como precursores catalíticos en reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre nitronas y metacroleína. Para este estudio se ha elegido la nitrona *N*-bencilidenfenilamina *N*-óxido (Esq. 3). Los ocho posibles aductos de esta reacción se muestran en el Esquema 4 del Apartado 3.1.6.



Como precursores de catalizador se utilizan disoluciones de los complejos en diclorometano. Éstas se tratan en primer lugar con metacroleína y tamices moleculares (4 Å) y, a continuación, se añade la nitrona (véase *Parte Experimental*). Como veremos más adelante, en estas condiciones se forman especies de estequiometría  $[\text{IrH}(\text{metacroleína})(\text{PN}^*)(\text{PP})]^{2+}$ , por desplazamiento de la molécula de agua de los correspondientes solvato-complejos iniciales.

En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos, así como las condiciones de reacción y los métodos de caracterización de los aductos. Para todas las reacciones estudiadas, los resultados presentados son el promedio de, al menos, dos experiencias con resultados comparables. Los valores positivos de *e.e.* corresponden al aducto *3R,4R-endo*. Para el aducto *3,5-endo*, los valores positivos se asignan arbitrariamente al diastereómero con la señal del protón  $\text{H}_3$  a campo más bajo en el  $^1\text{H}$ -RMN.

En ausencia de catalizador, a RT, al cabo de 1.5 h se obtiene una conversión de un 17% (Entrada 1). Por lo tanto, los complejos de iridio(III) catalizan la reacción, con preferencia hacia los aductos *endo*, alcanzándose en la mayoría de los casos, perfecta diastereoselectividad. En cuanto a la regioselectividad de la reacción se obtienen mezclas de los isómeros *3,4-endo* (no accesibles por rutas no catalíticas) y *3,5-endo*. Las enantioselectividades alcanzadas son de

moderadas a buenas, siendo los derivados con PNInd (**17-21**) los más enantioselectivos. Sorprendentemente, los valores más altos de *e.e.* se alcanzan con los precatalizadores obtenidos como mezclas de diastereómeros (Entradas 6, 7 y 10). A más bajas temperaturas se mantiene la diastereoselectividad hacia los productos *endo*, pero se obtienen notables mejoras en la enantioselectividad, alcanzándose con el catalizador **19** un *e.e.* del 85% en el isómero 3*S*,4*S*-*endo*.

**Tabla 9** Resultados catalíticos de la DCR entre metacroleína y *N*-bencilidenfenilamina *N*-óxido

Ent.	cat*	T (°C)	t (h)	Conv. (%) <sup>a</sup>	3,4- <i>endo</i> / 3,5- <i>endo</i> (%) <sup>b</sup>	<i>E.e.</i> (%) <sup>c</sup>
1	-	RT	1.5	17	0:100	-
2	<b>17</b>	RT	1.5	47	9:91	-22:-21
3	<b>17</b>	-25	96	29	8:92	-31:-25
4	<b>18</b>	RT	1.5	85	8:90 <sup>d</sup>	-23:-12
5	<b>18</b>	-25	48	20	22:78	-32:-31
6	<b>19a,b (84:16)</b>	RT	1.5	45	37:63	-72:-6
7	<b>19a,b (84:16)</b>	-25	96	34	41:59	-85:-14
8	<b>20</b>	RT	48	98	5:93 <sup>d</sup>	-53:-26
9	<b>20</b>	-25	96	20	7:93	-71:-22
10	<b>21a,a' (68:32)</b>	-25	96	87	60:40	77:38
11	<b>22</b>	RT	3	82	7:91 <sup>d</sup>	19:10
12	<b>22</b>	-25	96	36	15:85	5:32
13	<b>23</b>	RT	1.5	47	14:86	18:2
14	<b>23</b>	-25	96	54	25:75	27:18
15	<b>24a,b (85:15)</b>	RT	1.5	47	13:87	8:8
16	<b>24a,b (85:15)</b>	-25	96	38	17:83	25:25
17	<b>25a,a' (62:38)</b>	RT	1.5	29	11:89	13:18
18	<b>25a,a' (62:38)</b>	-25	96	22	12:88	22:35

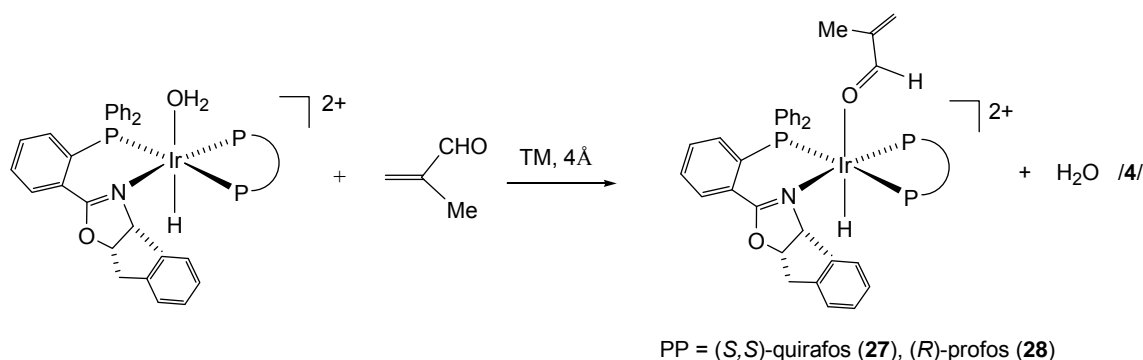
Condiciones de reacción: 0.030 mmol de catalizador (5% mol), 4.2 mmol de metacroleína, 0.60 mmol de nitrona y 100 mg de tamices moleculares de 4 Å en 2.5 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. <sup>a</sup> Basada en la nitrona. <sup>b</sup> Determinada por <sup>1</sup>H-RMN. <sup>c</sup> Determinado por integración de las señales de <sup>1</sup>H-RMN del protón H<sub>3</sub> de los derivados diastereoméricos obtenidos por reacción con (*R*)-metilbencilamina. <sup>d</sup> Aductos *exo*, 2 %.



### 3.2.10 Preparación de complejos de formulación [IrH(metacroleína)(PNInd)(PP)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> [PP = (S,S)-quirafos (27), (R)-profos (28)]

Las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar anteriores, promovidas por los acua-complejos de iridio(III) **17-25**, emplean metacroleína como dipolarófilo. De ahí que, con el fin de explicar los resultados obtenidos, se intente aislar y caracterizar intermedios metálicos en los procesos catalíticos.

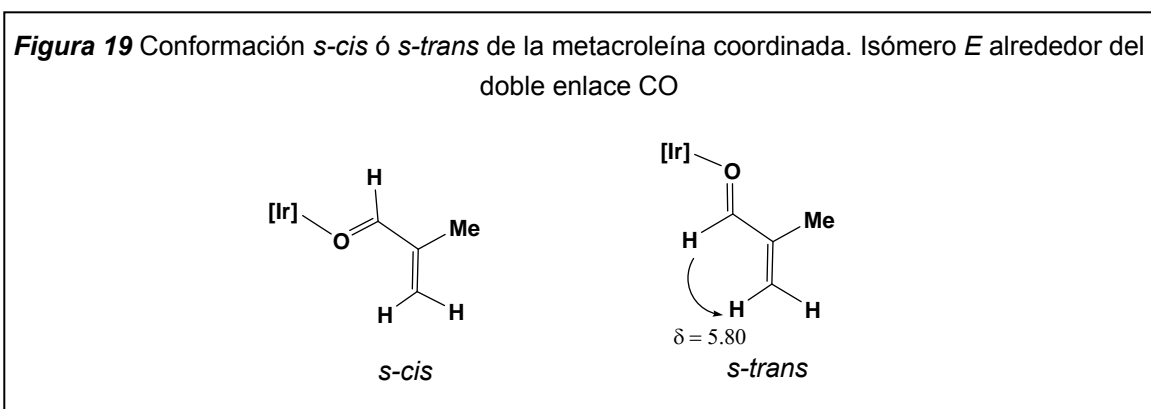
Con este objetivo, estudiamos por espectroscopia de RMN el comportamiento en disolución de los solvatos **17-25** en presencia de excesos de metacroleína. En la mayor parte de los casos se observaron mezclas complejas de productos no identificados. Sin embargo, cuando se añaden, a 0 °C, 5 equivalentes de metacroleína sobre disoluciones en diclorometano de los acua-solvatos con PNInd [IrH(H<sub>2</sub>O)(PNInd)(PP)]<sup>2+</sup> [PP = (S,S)-quirafos (**20**), (R)-profos (**21**)] se observa, por medidas de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P {<sup>1</sup>H}, la formación de un nuevo catión complejo cuya concentración aumenta con el tiempo de reacción, hasta alcanzarse un equilibrio con el correspondiente acua-solvato. Este equilibrio puede ser desplazado completamente hacia la formación del nuevo complejo por adición de tamices moleculares. De estas disoluciones se aíslan complejos con metacroleína coordinada de formulación [IrH(metacroleína)(PNInd)(PP)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> [PP = (S,S)-quirafos (**27**), (R)-profos (**28**)] (Ec. 4).



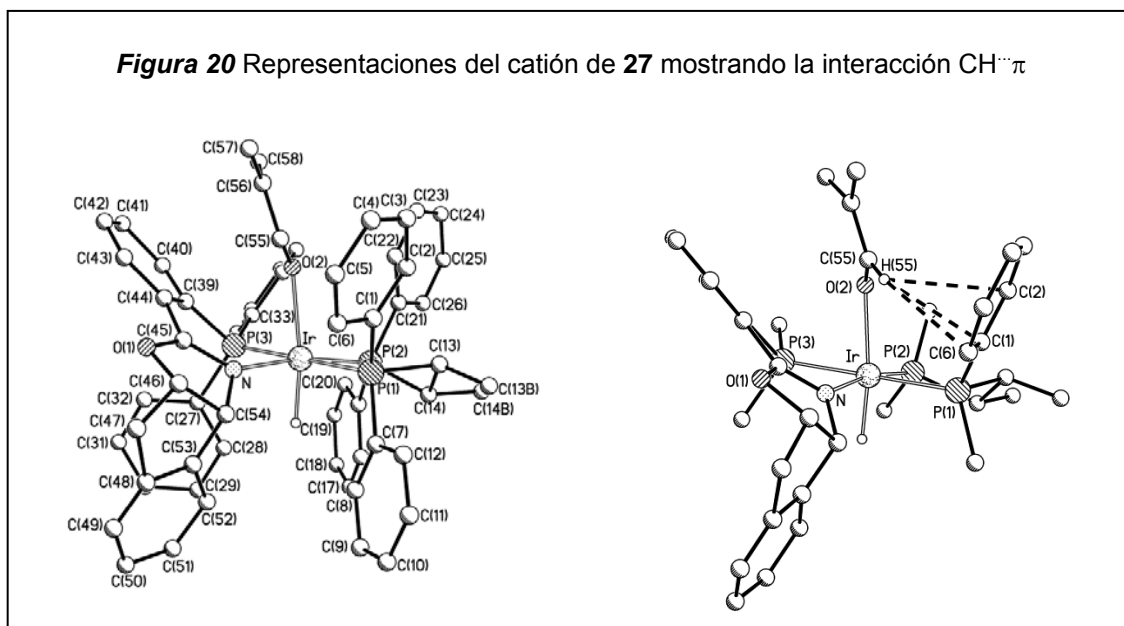
El complejo **27** se obtiene como un único diastereoisómero; sin embargo, debido a la simetría *C*<sub>1</sub> del difosfano (R)-profos, para el derivado **28** se forman dos diastereoisómeros, **28a** y **28a'**, en relación molar 74:26.

Los compuestos anteriores se han caracterizado por métodos espectroscópicos, junto con la determinación de la estructura cristalina, por difracción de rayos-X, del complejo **27**.

Los espectros de RMN indican una disposición meridional de los tres átomos de fósforo, al observarse una constante de acoplamiento P-P grande y otras dos más pequeñas, así como tres constantes P-H de tipo *cisoides*. Además, el desplazamiento químico del hidruro metálico, sobre -26 ppm, está próximo al encontrado para este ligando en los acua-solvatos precursores, apuntando a una disposición *transoides* del hidruro y el átomo de oxígeno de la metacroleína. En los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN se observan, además, las resonancias características del aldehído coordinado. En concreto, una señal sobre 207 ppm (CHO) en el espectro de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN, y dos resonancias alrededor de 6 ppm (protones olefínicos) en las medidas de RMN de protón ponen de manifiesto la presencia de este ligando en los complejos. Por otra parte, un dato destacable del espectro de protón del compuesto **27** es el notable apantallamiento observado para el hidrógeno aldehídico ( $\delta$ , 7.39), desplazado alrededor de 2.1 ppm hacia campo más alto, respecto a la correspondiente resonancia en la metacroleína libre ( $\delta$ , 9.53). Su asignación se confirma a través de un experimento  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC, que muestra la correlación de dicho protón con el carbono aldehídico a 207 ppm. En los diastereómeros **28a** y **28a'**, el protón aldehídico se apantalla algo menos, 0.5 y 1.3 ppm, respectivamente. Finalmente, medidas de NOEDIFF del complejo **27** muestran que la irradiación de la señal del protón olefínico del aldehído que resuena a 5.80 ppm produce efecto NOE en el protón CHO. Este resultado es compatible, únicamente, con una conformación *s-trans* respecto al enlace CHO-C para la metacroleína coordinada (Fig. 19).



Los parámetros estructurales obtenidos del estudio de difracción de rayos-X del complejo **27** son de exactitud limitada, debido a que los cristales obtenidos difractaron débilmente. Sin embargo, la estructura refinada apoya la conectividad y conformación de la molécula, y permite racionalizar los resultados catalíticos.



En la unidad asimétrica están presentes dos moléculas independientes isoestructurales (**27** y **27'**), con diferencias poco significativas en sus parámetros geométricos. En la Figura 20 se muestran dos representaciones del catión de **27**. El complejo consiste en un átomo de iridio(III) con una geometría octaédrica distorsionada, enlazado a los ligandos quelato PNInd y (*S,S*)-quirafos (coordinación  $\kappa^2$ -*P,N* y  $\kappa^2$ -*P,P*, respectivamente), a un ligando hidruro y una molécula de metacroleína (coordinada  $\eta^1$  a través de su átomo de oxígeno). El hidruro metálico y el átomo de oxígeno se disponen en posiciones mutuamente *trans*, exhibiendo el diastereómero formado la estereoquímica *OC-6-24-C*. El aldehído se coordina como una molécula esencialmente plana y adopta una conformación *s-trans* y una configuración *E* alrededor del enlace doble carbonílico (Fig. 19). Esta estructura molecular es compatible con los datos espectroscópicos comentados, indicando que la geometría en estado sólido se mantiene esencialmente en disolución.

En la Tabla 8 se recogen las coordenadas de plegamiento de los metalaciclos Ir-PN\* e Ir-PP en el complejo **27**.<sup>14</sup> Resulta de especial relevancia el hecho de que el metalaciclo de cinco miembros Ir-P(1)-C(13)-C(14)-P(2) adopte una conformación  ${}^4T_3$ . Esta disposición es apropiada para el establecimiento de

<sup>14</sup> (a) Giacobazzo, C.; Monaco, H. L.; Artioli, G.; Viterbo, D.; Ferraris, G.; Gilli, G.; Zanotti, G.; Catti, M. en *Fundamentals of Crystallography*, Universidad de Oxford, Oxford, 2<sup>nd</sup> edn, 2002. (b) Cremer, D.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354.

interacciones intramoleculares CH/ $\pi$ , que afectan al protón aldehídico CHO y al anillo fenilo *pro-R* unido al átomo de fósforo P(1) del ligando (*S,S*)-quirafos (Fig. 20), potencialmente importantes en su comportamiento catalítico.<sup>22</sup> Así, a partir de las posiciones calculadas de los hidrógenos se han estimado distancias interatómicas H(55)···Ph cortas, menores o comparables a la suma de los radios de Van der Waals (valor promedio H···C, 3.05 Å).<sup>23</sup> Estas interacciones CH/ $\pi$ , de tipo atractivo, fijarán el rotámero alrededor del enlace Ir-O, y situarán al protón aldehídico próximo al anillo fenilo indicado, sobre su nube electrónica  $\pi$ , zona en la que el apantallamiento diamagnético es máximo. Además, con mucha probabilidad, se hallarán operando en disolución, el medio donde tienen lugar las reacciones catalíticas, explicando así el acusado apantallamiento observado para el hidrógeno CHO en el espectro de protón de **27**.

El hecho de que quede fijado el rotámero alrededor del enlace Ir-O mediante interacciones CH/ $\pi$  es de crucial importancia para entender las propiedades catalíticas encontradas. Un giro libre alrededor de dicho enlace ofrece, con la misma probabilidad, las dos caras enantiotópicas del dipolarófilo al ataque nitrona, provocando así un deterioro en la enantioselectividad. En la conformación observada para el enal coordinado en el complejo **27**, su cara *Si* se halla impedida por el grupo fenilo implicado en las interacciones CH/ $\pi$ ; por lo tanto, el ataque de la nitrona ocurrirá preferentemente por la cara *Re* de este sustrato. En particular, un ataque 3,4-*endo* de la nitrona dará enantiómeros (3*S*,4*S*)-*endo*, que son los isómeros mayoritarios obtenidos experimentalmente. De forma análoga, un ataque 3,5-*endo* a través de la cara *Re* del aldehído originará aductos (3*R*,5*R*)-*endo* como enantiómeros mayoritarios.

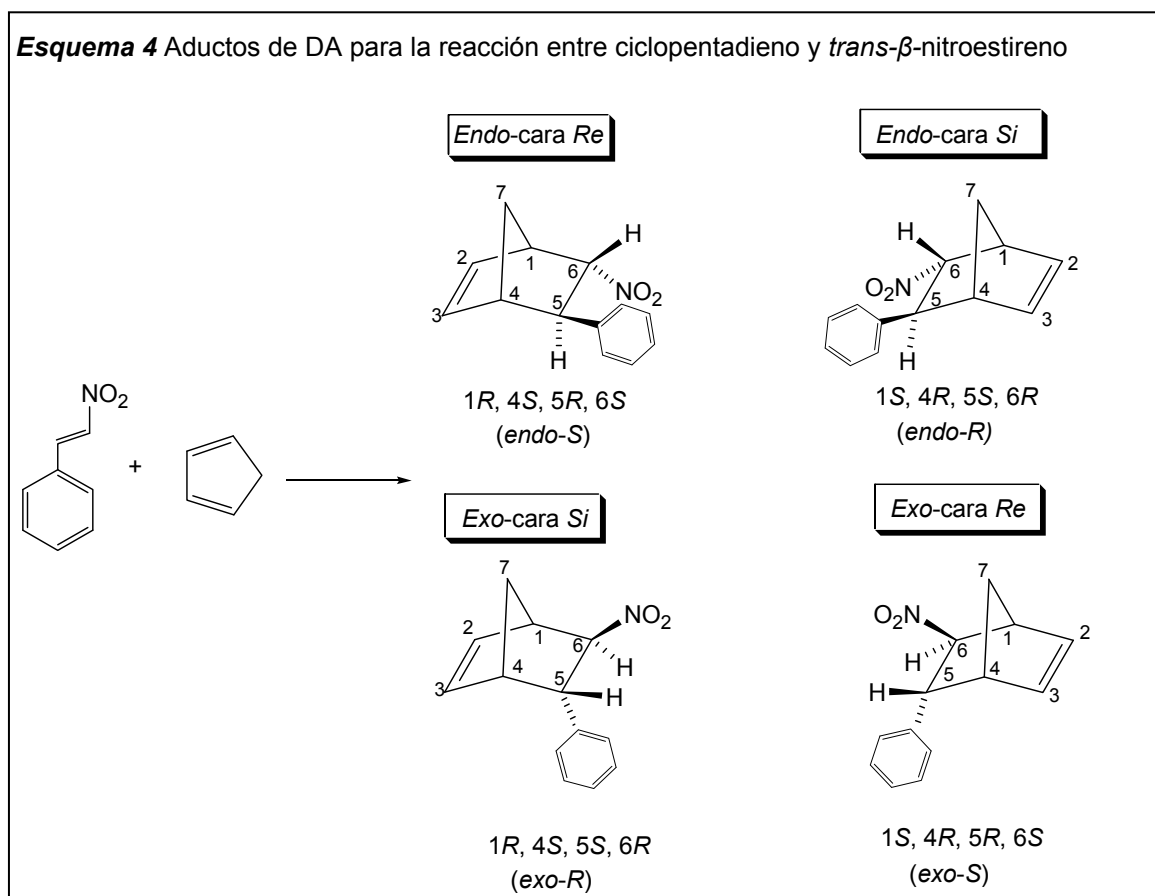
### 3.2.11 Reacciones de Diels-Alder entre ciclopentadieno y *trans*- $\beta$ -nitroestirenos

Como ya hemos comentado en la Introducción de esta Memoria, el empleo de catalizadores metálicos en reacciones de Diels-Alder (DA) asimétricas con nitroalquenos como filodienos permanece inexplorado. Por esta razón, se estudió el comportamiento de los compuestos [IrH(H<sub>2</sub>O)(PN\*)(PP)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**17-25**)

<sup>22</sup> Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J.; Balana, A. I.; Tejero, T.; Merino P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13386.

<sup>23</sup> Takahashi, O.; Kohni, Y.; Nishio, M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6049.

como catalizadores de esta reacción. En el Apartado anterior hemos demostrado que la molécula de agua coordinada en los solvato-complejos puede ser desplazada fácilmente por sustratos que contienen átomos de oxígeno dadores, como la metacroleína. Ello nos llevó a considerar la posibilidad de activar nitroestireno, un reactivo comercial, en su reacción de DA con ciclopentadieno.<sup>24</sup> El Esquema 4 muestra los cuatro cicloaductos (un par de enantiómeros de cada uno de los dos diastereómeros posibles) que se pueden obtener en la reacción, según el tipo de ataque que los origina.

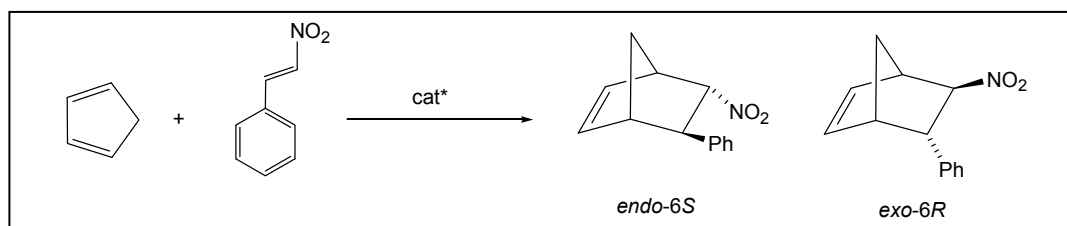


En primer lugar se ensayó la reacción entre ciclopentadieno y *trans*- $\beta$ -nitroestireno a RT. Los resultados, condiciones de reacción y métodos analíticos de caracterización de los aductos se muestran en la Tabla 10. La catálisis se lleva a cabo en presencia de tamices moleculares para favorecer el desplazamiento de

<sup>24</sup> Los derivados con PNInd **19** y **21** se ensayaron, también, en la reacción de DA entre ciclopentadieno y metacroleína, mucho más estudiada. En ausencia de catalizador, a temperatura ambiente, la reacción de DA no tiene lugar, pero en presencia de disoluciones en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de estos catalizadores se obtienen rendimientos prácticamente cuantitativos en sólo 1(**19**) ó 5 horas (**21**). La diastereoselectividad obtenida es en ambos casos muy alta (*e.d.* del orden del 90% en el isómero *exo*), si bien la enantioselectividad alcanzada es solo moderada (*e.e.* del 18% (**19**) ó 45% (**21**)). El aducto formado preferentemente es (1S, 2R, 4S)-2-*exo*-formil-2-*endo*-metilbicyclo[2.2.1]hept-5-eno (véase *Parte Experimental*).

la molécula de agua coordinada de los precatalizadores empleados.<sup>25</sup> Por otra parte, se utiliza un disolvente de bajo poder de coordinación, como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, con el fin de evitar reacciones competitivas por la coordinación con los sustratos, que podrían impedir la reacción catalítica. El ciclopentadieno se usa en exceso porque, aunque se emplea recién destilado, presenta elevada tendencia a di o polimerizarse. Las reacciones se paran a los tiempos indicados en la Tabla 10 por adición de un exceso de disolución de N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>Br en metanol.

**Tabla 10** Resultados catalíticos para la reacción de DA de ciclopentadieno con *trans*-β-nitroestireno



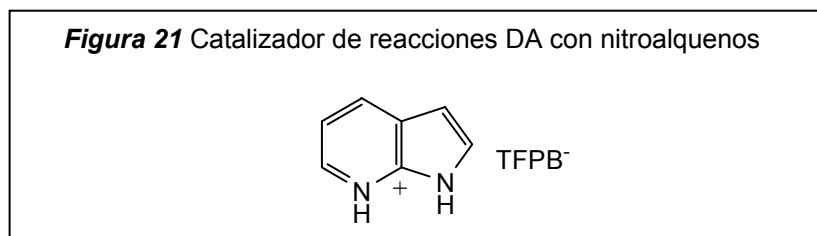
Entrada	cat*	tiempo (h)	Conv. (%) <sup>a,b</sup>	Relación <i>endo/exo</i> (%) <sup>b</sup>	E.e. (%) <sup>c</sup>
1	-	2	1	-	-
2	-	18.5	15	96:4	-
3	<b>17</b>	4	100	97:3	59
4	<b>18</b>	4.5	100	96:4	44
5	<b>19a,b (84:16)</b>	8	43	96:4	20
6	<b>21a,a' (68:32)</b>	0.75	100	100:-	84
7 <sup>d</sup>	<b>21a,a' (68:32)</b>	45	23	100:-	90
8	<b>22</b>	5	97	97:3	53
9	<b>23</b>	6	100	96:4	46
10	<b>24a,b (85:15)</b>	8	25	94:6	4
11	<b>25a,a' (62:38)</b>	7	62	95:5	25

Condiciones de reacción: 0.030 mmol de catalizador (5 % mol), 3.6 mmol de ciclopentadieno, 0.60 mmol de nitroestireno y 100 mg de tamices moleculares de 4 Å en 4 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente. <sup>a</sup> Basada en nitroestireno. <sup>b</sup> Determinada por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN. <sup>c</sup> Isómero *endo*; determinado por HPLC. <sup>d</sup> A -25 °C.

En ausencia de catalizador, la reacción de DA entre ciclopentadieno y *trans*-β-nitroestireno es muy lenta, con una conversión, al cabo de 2 h a RT de

<sup>25</sup> Carmona, D.; Lamata, M. P.; Sánchez, A.; Viguri, F.; Oro, L. A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 893.

sólo un 1%, que alcanza el 15% tras 18.5 horas de reacción (Entradas 1 y 2). Las conversiones recogidas en la Tabla 10 indican que todos los complejos de iridio(III) empleados son activos; se alcanzan en varios casos conversiones cuantitativas en tiempos cortos, entre 4 y 6 horas, o incluso en menos de una hora. Se trata de los catalizadores más activos descritos por ahora para la reacción de DA ensayada. Tanemaka y colaboradores han publicado un TOF de  $0.31 \text{ h}^{-1}$  al 49% de conversión, para la reacción entre HCp y *trans*- $\beta$ -nitroestireno a temperatura ambiente, empleando como organocatalizador la sal tetraquis[3,5-bis(trifluorometil)fenil]borato (TFPB) de 7-azaindolio mostrada en la Figura 21.<sup>26</sup> Es el valor de TOF más elevado de los descritos hasta la fecha. Para esta misma reacción y a la misma temperatura, los complejos de iridio estudiados en esta Memoria, **17-25**, producen valores de TOF que oscilan entre  $0.58$  y  $27 \text{ h}^{-1}$ , en ocasiones calculados a conversiones del 100%.



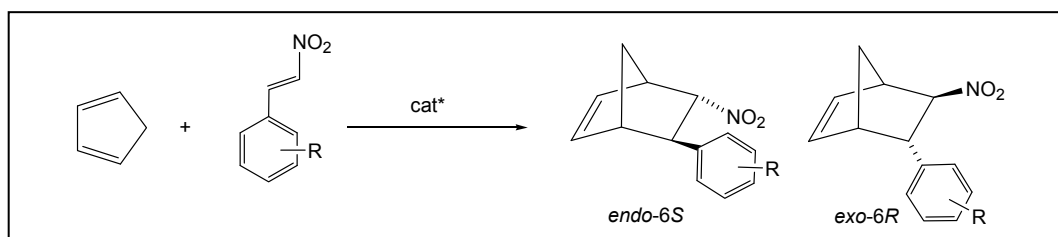
Seleccionamos el compuesto con PNInd y (*R*)-profos **21** para llevar a cabo la reacción de DA de HCp con diferentes *trans*- $\beta$ -nitroestirenos puesto que con él se alcanzó el TOF más elevado, y además dio lugar a diastereoselectividad perfecta hacia el enantiómero *endo*, y un exceso enantiomérico del 84% (Entrada 6). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 11. Los sustituyentes del nitrocompuesto y su posición se indican en la columna 2 de dicha Tabla. Las condiciones de reacción son las que aparecen en el pie de la Tabla 10.

Se observa que la presencia de un sustituyente abstractor de densidad electrónica en la posición 2 del anillo aromático del nitroalqueno o bien no modifica sustancialmente la velocidad del proceso (Ent. 5) o bien la incrementa, siendo el sustrato 2-cloro-*trans*- $\beta$ -nitroestireno el dienófilo más reactivo (Ent. 6). Sin embargo, dos sustituyentes aceptores en el anillo aromático, en posiciones 2,3 ó 2,4, ralentizan fuertemente el proceso (Entradas 8 y 9). Por otra parte, la presencia de sustituyentes dadores de densidad electrónica reduce la velocidad de

<sup>26</sup> Takenaka, N.; Sarangthem, R. S.; Seerla, S. K. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2819.

la reacción catalítica, de forma más drástica en el caso de disustitución (Entradas 2-4). La influencia favorable de los sustituyentes aceptores de densidad electrónica es congruente con el comportamiento como electrófilo del dienófilo en reacciones de DA. En cualquier caso, el efecto estérico es negativo para este proceso.

**Tabla 11** Resultados catalíticos de las reacciones de DA entre ciclopentadieno y *trans*- $\beta$ -nitroestirenos sustituidos catalizadas por **21**



Ent.	R	t (h)	Conv. (%) <sup>a, b</sup>	Relación endo/exo (%) <sup>b</sup>	E.e. <sup>c</sup>
1	H	0.75	100	100:-	84
2	2-OMe	1.5	100	99:1	79
3	2,3-(OMe) <sub>2</sub>	17	100	98:2	79
4	2,4-(OMe) <sub>2</sub>	71	82	99:1	67
5	2-CF <sub>3</sub>	1	100	91:9	87
6	2-Cl	0.5	100	97:3	77
7 <sup>d</sup>	2-Cl	144	49	98:2	86
8	2,3-Cl <sub>2</sub>	144	98	87:13	70
9	2,4-Cl <sub>2</sub>	143	59	99:1	71

<sup>a</sup> Basada en el nitroestireno. <sup>b</sup> Determinada por espectroscopia de <sup>1</sup>H-RMN. <sup>c</sup> Isómero *endo*; determinado por HPLC. <sup>d</sup> A -25 °C.

La diastereoselectividad de las reacciones catalíticas es alta (*e.d.* superiores, en general, al 90% en el isómero *endo*) y apenas se ve afectada por la introducción de sustituyentes, o por el número y posición de éstos, o ambos.

Finalmente, respecto a la enantioselectividad, los excesos enantioméricos obtenidos para todos los nitroestirenos sustituidos son algo inferiores al valor del nitroalqueno sin sustituir, con la excepción de 2-trifluorometil-*trans*- $\beta$ -nitroestireno (*e.e.* del 87%, Entrada 5). Como cabe esperar, al bajar la temperatura se mejora la enantioselectividad (véase Entradas 6 y 7 de Tablas 10 y 11).



En conclusión, se han llevado a cabo por vez primera reacciones de DA enantioselectivas entre ciclopentadieno y distintos *trans*- $\beta$ -nitroestirenos catalizadas por complejos metálicos. Se alcanzan conversiones cuantitativas en tiempos cortos, y buenas diastereoselectividades. El complejo octaédrico de Ir(III)  $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PNInd})\{(R)\text{-profos}\}][\text{SbF}_6]_2$  (**21**) origina las mayores reactividad y enantioselectividad (hasta el 90% de *e.e.* con el dienófilo *trans*- $\beta$ -nitroestireno).

## ***4. Parte Experimental***



## 4 Parte Experimental

### 4.1 Instrumentación

**Análisis elemental.** Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno de todos los compuestos descritos en esta Memoria se han realizado con un microanalizador Perkin-Elmer, modelo 240-B.

**Espectroscopia de infrarrojo (IR).** Los espectros infrarrojos se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 1330 en el rango comprendido entre 4000 y 200  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros se han realizado sobre suspensiones homogéneas de la muestra en Nujol (absorciones a 2490, 1460, 1375 y 720  $\text{cm}^{-1}$ ), colocadas entre láminas de polietileno (absorciones a 728 y 718  $\text{cm}^{-1}$ ). Se ha empleado también un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum-100 con accesorio ATR (Reflectancia Total Atenuada) para muestras sólidas, en el rango comprendido entre 4000 y 250  $\text{cm}^{-1}$ .

**Resonancia magnética nuclear (RMN).** Los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$  y  $^{19}\text{F}$  se han realizado en los espectrofotómetros que se citan a continuación: Varian GEMINI 2000 [121.45 ( $^{31}\text{P}$ ), 75.44 ( $^{13}\text{C}$ ), 300.07 ( $^1\text{H}$ ) MHz]; Varian UNITY 300 [121.40 ( $^{31}\text{P}$ ), 75.40 ( $^{13}\text{C}$ ) y 299.90 ( $^1\text{H}$ ) MHz]; Bruker AV-500 [202.46 ( $^{31}\text{P}$ ), 125.77 ( $^{13}\text{C}$ ), 500.10 ( $^1\text{H}$ ) MHz]; Bruker AV-400 [161.98 ( $^{31}\text{P}$ ), 100.61 ( $^{13}\text{C}$ ), 400.16 ( $^1\text{H}$ ) MHz]; Bruker AV-300 [121.49 ( $^{31}\text{P}$ ), 75.46 ( $^{13}\text{C}$ ), 300.13 ( $^1\text{H}$ ) MHz]; Bruker ARX-300 [121.48 ( $^{31}\text{P}$ ), 75.50 ( $^{13}\text{C}$ ) y 300.10 ( $^1\text{H}$ ) MHz]. Los desplazamientos químicos, expresados en ppm, se han referenciado respecto al tetrametilsilano (TMS) ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ) o referencias externas de ácido fosfórico (85%, w/w, en  $\text{D}_2\text{O}$ ) ( $^{31}\text{P}$ ) o  $\text{CFCl}_3$  ( $^{19}\text{F}$ ). Las constantes de acoplamiento,  $J$ , se dan en Hertzios. Los experimentos COSY, NOESY, NOEDIFF, y correlaciones heteronucleares  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  (HSQC y HMBC) se han llevado a cabo utilizando programas optimizados estándar de Varian o Bruker.

**Espectrometría de masas (MS).** Los espectros de masas se han realizado en un espectrómetro Bruker Microflex MALDI-TOF utilizando dithranol (antralina) como matriz (PM = 226.2312 g/mol).

**Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).** La cromatografía líquida de alta precisión analítica se ha realizado en un cromatógrafo Alliance Waters 2695 (Waters 2996 PDA Detector). Se ha utilizado la columna quiral Chiralpack AD-

H (0.46 cm × 25 cm). Para los compuestos medidos se compararon los tiempos de retención con los obtenidos para mezclas racémicas.

**Cromatografía de gases (GC).** Se ha realizado en un cromatógrafo modelo Hewlett-Packard 6890N con columna capilar Ultra-1 (25 mm × 0.32 mm d.i. × 0.17 μm). Para el cálculo de excesos eantioméricos se empleó un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 3398A con columna capilar CP-Chirasil-DEX CB (25 mm × 0.25 mm d.i. × 0.25 μm). Se compararon los tiempos de retención medidos, con los obtenidos para la mezcla racémica.

**Cromatografía en capa fina (CCF).** Las capas finas empleadas son de silica gel 0.20 mm POLYGRAM<sup>®</sup> SIL G/UV<sub>254</sub>.

**Difracción de rayos-X.** La toma de datos necesarios y la resolución de las estructuras cristalinas que se describen en esta Memoria se ha llevado a cabo por el Dr. Fernando J. Lahoz, la Dra. Pilar García-Orduña y las Lcdas. M<sup>a</sup> Luisa Martín y M<sup>a</sup> José Fabra del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza, con un difractor Bruker SMART APEX CCD de tres círculos ( $\theta$ ,  $\omega$  y  $\varphi$ ) equipado con un detector de área de tipo CCD y utilizando radiación de Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) monocromada a través de grafito. En todos los casos, las imágenes se tomaron con barridos del ángulo  $\omega$ . Los programas SMART y SADABS se utilizan en la integración y la corrección del efecto de la absorción en las intensidades medidas, respectivamente. Las estructuras se resuelven con el programa SHELXS-97 y se refinan por mínimos cuadrados utilizando el programa SHELXL-97. Para una correcta determinación de la configuración absoluta, además de la referencia interna, se refinó el parámetro de Flack.<sup>1</sup>

**Dicroísmo circular (CD).** Los espectros de dicroísmo circular se han realizado en un dicrógrafo Jasco J-710. Las medidas se llevaron a cabo sobre disoluciones de diclorometano o acetona  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ , en celdillas de 1 cm de longitud.

**Rotación Óptica.** La rotación óptica se registró a 589 nm en un polarímetro Perkin-Elmer modelo 241, en celdilla de 10 cm.

---

<sup>1</sup> Flack, H. D. *Acta Crystallogr.* **1983**, A39, 876.

## 4.2 Información general

Todas las preparaciones se han llevado a cabo bajo atmósfera de argón utilizando técnicas de Schlenk. Los disolventes se secan por los agentes desecantes apropiados, se destilan bajo atmósfera de argón y desoxigenan antes de su uso, o bien se recogen directamente, secos y bajo atmósfera de argón, del sistema purificador de disolventes (SPS), modelo PS-400-6 Innovative Technolog. Inc. En las separaciones por columna cromatográfica se utiliza sílica gel 60 y disolventes de calidad analítica.

Los dímeros de rutenio(II)<sup>2</sup> [ $\{(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-Cl})_2$ ] e iridio(I)<sup>3</sup> [ $\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-coe})_2$ ]<sub>2</sub> se han preparado de acuerdo a la bibliografía. Los cloruros y solvatos catiónicos de Ru(II) de estequiometrías [ $(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4i\text{Pr})\text{RuCl}(\text{LL}^*)$ ][SbF<sub>6</sub>] y [ $(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4i\text{Pr})\text{Ru}(\text{LL}^*)(\text{H}_2\text{O})$ ][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> [LL\* = PN*i*Pr, PNInd, (*R*)-profos, Amina(Nph) e Imina(Nph)] se obtienen según rutas puestas en marcha en nuestro grupo de investigación.<sup>4</sup> La obtención del acua-complejo [ $(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4i\text{Pr})\text{Ru}\{(R,R)\text{-quirafos}\}(\text{H}_2\text{O})$ ][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**15**) se describe en la Memoria. Los complejos olefinicos de iridio(III) de formulación [ $\text{IrCl}_2\text{H}(\eta^2\text{-coe})(\text{PN}^*)$ ] [PN\* = PNInd (**1**),<sup>5</sup> PN*i*Pr (**2**)<sup>6</sup>] han sido sintetizados previamente en nuestro grupo.

Los ligandos fosfano-oxazolina se sintetizan de acuerdo al método desarrollado independientemente por Williams, Helmchen y Pfaltz.<sup>7,8</sup> En nuestro

<sup>2</sup> Bennett, M. A.; Huang, T-N.; Matheson, T. W.; Smith, A. K. *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74.

<sup>3</sup> Van der Ent, A.; Onderdelinden, A. L. *Inorg. Synth.* **1973**, *14*, 92.

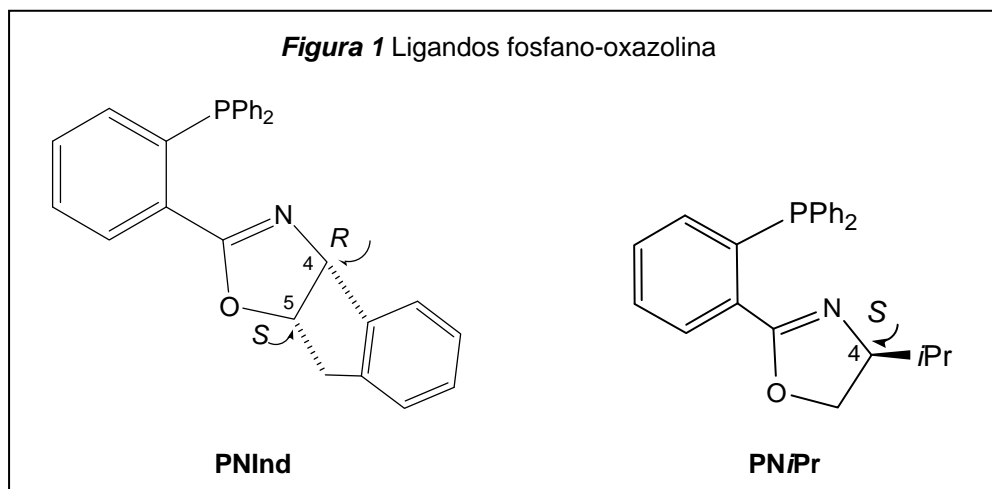
<sup>4</sup> Complejos con Imina(Nph): (a) Carmona, D.; Vega, C.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; García-Correas, R.; Cativiela, C.; López-Ram de Víu, M. P. *Organometallics* **1999**, *18*, 3364. Complejos con Amina(Nph): (b) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Rodríguez, R.; Viguri, F.; Lahoz, F. J.; Dobrinovitch, I. T.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2007**, 1911. (c) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Rodríguez, R.; Viguri, F.; Lahoz, F. J.; Dobrinovitch, I. T.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2008**, 3328. Complejos con PN\*: (d) Carmona, D.; Cativiela, C.; Elipe, S.; Lahoz, F. J.; Lamata, M. P.; López-Ram de Víu, M. P.; Oro, L. A.; Vega, C.; Viguri, F. *Chem. Commun.* **1997**, 2351. (e) Carmona, D.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Sánchez, F.; Martínez, S.; Cativiela, C.; López-Ram de Víu, M. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 5100. (f) Carmona, D.; Vega, C.; García, N.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Borao, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 1592. Complejos con (*R*)-profos: (g) Carmona, D.; Cativiela, C.; García-Correas, R.; Lahoz, F. J.; Lamata, M. P.; López, J. A.; López-Ram de Víu, M. P.; San José, E.; Viguri, F. *Chem. Commun.* **1996**, 1247.

<sup>5</sup> Ciercoles, R. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Zaragoza, 2005.

<sup>6</sup> Lorenzo, M. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Zaragoza, 2000.

<sup>7</sup> (a) Von Matt, P.; A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.* **1993**, *32*, 566. (b) Sprinz, J.; Helmchen, G. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1769. (c) Dawson, G. J.; Frost, C. G.; Williams, J. M. J.; Coote, S. J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149.

laboratorio hemos optimizado su preparación para los ligandos PNInd y PN*i*Pr (Fig.1), que incluimos a continuación.



**Síntesis de (3aR,8aS)-2-(2-(difenilfosfanil)fenil)-3a,8a-dihidroindan[1,2-d]oxazol (PNInd).**

La preparación se lleva a cabo siguiendo las tres etapas que se indican en el Esquema 1. En la Etapa **I** se transforma el precursor 2-fluorobenzonitrilo en clorhidrato de 2-fluorobencimidato de etilo, el cual en el paso **II** se condensa con el aminoalcohol indicado para formar el anillo oxazolínico en el producto intermedio, FNInd. En la Etapa **III** se obtiene el ligando buscado por desplazamiento aniónico del fluoruro con un anión fosforo.

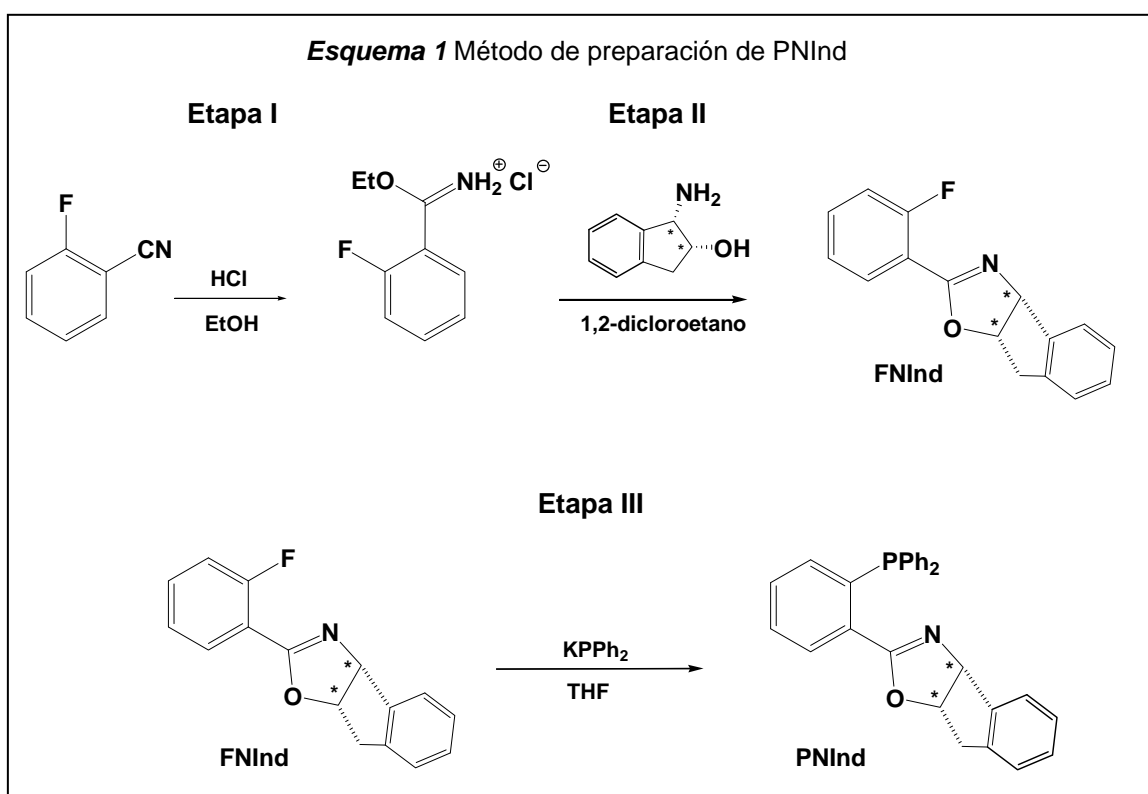
**Etapa I. Síntesis de clorhidrato de 2-fluorobencimidato de etilo.**

Sobre una disolución de 10.8 mL de 2-fluorobenzonitrilo de densidad 1.12 g/mL (12.1 g, 0.100 mol) en 6 mL de EtOH anhidro y 17 mL de Et<sub>2</sub>O, se borbotea HCl gas a 0 °C durante 2 h y 30 min. La mezcla se deja a 5 °C durante 6 días, a lo largo de los cuales se forma un sólido cristalino blanco que se separa por decantación. Sobre las aguas se añaden 100 mL de Et<sub>2</sub>O para completar la precipitación. El sólido se filtra, se lava con Et<sub>2</sub>O y se seca al aire por succión. Rdto: 11.2 g, 55%.

**Etapa II. Síntesis de (3aR,8aS)-2-(2-fluorofenil)-3a,8a-dihidroindan[1,2-d]oxazol (FNInd).**

<sup>8</sup> (a) Peer, M.; de Jong, J. C.; Kifer, M.; Langer, T.; Rieck, H.; Schell, H.; Sennhenn, P.; Sprinz, J.; Steinhagen, H.; Wiese, B.; Helmchen, G. *Tetrahedron* **1996**, 52, 7547.

Bajo atmósfera de argón, a una suspensión de 7.59 g de clorhidrato de 2-fluorobencimidato de etilo (0.037 mol) en 100 mL de 1,2-dicloroetano anhidro se añaden 3.71 g (0.025 mol) de (1*R*, 2*S*)-(+)-*cis*-1-amino-2-indanol. El sistema se calienta a la temperatura de reflujo del disolvente durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se filtra la suspensión y se separa un precipitado blanco que se desecha. Las aguas de filtrado se evaporan a sequedad mediante bomba de vacío y el residuo resultante se purifica por columna cromatográfica (sílica gel 60; eluyente, *n*-hexano:AcOEt, 7:3 v/v), introduciendo el producto disuelto en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El transcurso de la reacción se sigue por cromatografía de capa fina. Se obtiene como producto un sólido blanco. Rdto: 3.40 g, 54%.



**Etapa III. Síntesis de (3*aR*, 8*aS*)-2-(2-difenilfosfanilfenil)-3*a*, 8*a*-dihidroindan[1,2-*d*]oxazol (PNInd).**

Bajo atmósfera de argón se calienta, hasta la temperatura de reflujo de THF, 37 mL de una disolución de difenilfosfuro de potasio 0.5 M en este disolvente (4.14 g, 0.018 mol). Se adicionan, a continuación, 4.29 g (0.017 mmol) de FNInd disueltos en 20 mL de THF. El sistema se deja reaccionando 2 h en estas condiciones. A continuación se enfría a 5 °C y se deja en reposo alrededor de 24 h. Pasado este tiempo, se añaden 18 mL de agua destilada para hidrolizar el exceso de KPh<sub>2</sub>. La disolución, inicialmente roja, se aclara y se evapora hasta la



eliminación total del disolvente. Se obtiene un residuo formado por dos fases, una orgánica y otra acuosa. La separación de dichas fases se lleva a cabo por extracción con 30 mL de una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O 1:1, v/v. La fase orgánica se extrae con una disolución acuosa saturada de NaCl (3 × 50 mL) y la fase acuosa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL). Se unen las fracciones orgánicas y se agitan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro durante 5 h. Se retira por filtración el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y las aguas de filtrado se evaporan hasta sequedad mediante bomba de vacío. Se obtiene un residuo que se purifica por columna cromatográfica (sílica gel 60; eluyente, Et<sub>2</sub>O:éter de petróleo, 1:3 v/v. El producto se introduce en la columna disuelto en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se obtiene como un sólido amarillo. Rdto: 4.05 g, 57%.

***Síntesis de (4S)-2-(2-(difenilfosfanil)fenil)-4-isopropil-4,5-dihidro-oxazol (PNiPr).***

En este caso la síntesis se lleva a cabo a través de dos pasos (Esq. 2). Etapa **I**: Condensación de 2-fluorobenzonitrilo con el aminoalcohol *L*-valinol. Etapa **II**: Transformación del producto intermedio, FNiPr, en el ligando deseado por desplazamiento del fluoruro con difenilfosfuro de potasio.

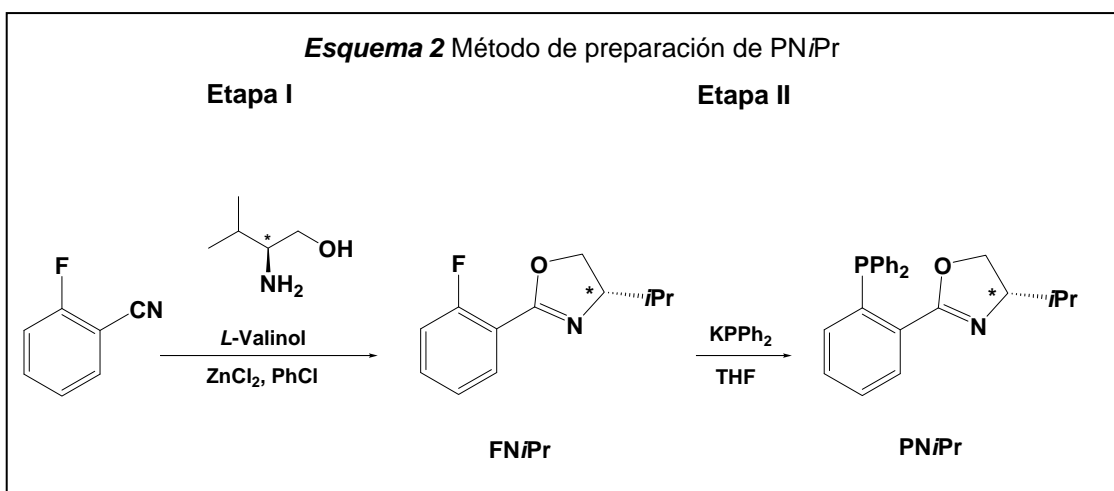
***Etapa I. Síntesis de 2-(2-fluorofenil)-4-isopropil-4,5-dihidro-oxazol (FNiPr).***

En un matraz de 100 mL se sublima a presión reducida 1.0 g (0.0073 mol) de ZnCl<sub>2</sub> y se deja enfriar el sistema bajo argón hasta temperatura ambiente. Se añaden 50 mL de clorobenceno, (*S*)-(+)-2-amino-3-metil-1-butanol (*L*-valinol) (4.0 g, 0.040 mol) y 2-fluorobenzonitrilo (3.24 mL, 0.030 mol). Se calienta la mezcla a la temperatura de reflujo del disolvente durante 60 h. Transcurrido este tiempo se evapora el disolvente a vacío hasta sequedad y el residuo obtenido se purifica por columna cromatográfica (sílica gel 60; eluyente, éter de petróleo:Et<sub>2</sub>O, 3:1 v/v. El producto se introduce en la columna disuelto en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Rdto: 3.97 g, 64%.

***Etapa II. Síntesis de (4S)-2-(2-(difenilfosfanil)fenil)-4-isopropil-4,5-dihidro-oxazol (PNiPr).***

Una disolución de 46 mL de KPPH<sub>2</sub> 0.5 M en THF (5.2 g, 0.023 mol) se calienta hasta la temperatura de reflujo del disolvente. Se añaden 4.0 g (0.019 mol) de FNiPr disueltos en 5 mL de THF y se mantiene el sistema a reflujo con agitación durante 2 h. Tras ese tiempo se hidroliza el exceso de KPPH<sub>2</sub> con 20 mL de agua destilada y la disolución resultante se concentra a vacío hasta un

volumen aproximado de 4 mL. Se lleva a cabo una extracción de la mezcla con una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O, 1:1 v/v. La fase orgánica se extrae con una disolución acuosa saturada de NaCl (3 × 50 mL) y la fase acuosa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL). Se juntan las fracciones orgánicas y se agitan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro durante 5 h. Se retira por filtración el Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y las aguas de filtrado se evaporan hasta sequedad mediante bomba de vacío. El residuo se disuelve en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y el producto se purifica por columna cromatográfica (sílica gel 60; eluyente, éter de petróleo:Et<sub>2</sub>O, 3:1 v/v). El producto se aísla como un sólido blanco. Rdto: 5.38 g, 75%.



### 4.3 Preparación de complejos semisandwich de Ru(II)

#### 4.3.1 Preparación de complejos de estequiometría [( $\eta^6$ -areno)RuCl(PN\*)][SbF<sub>6</sub>] (1-6)

En atmósfera de argón, a una suspensión del dímero apropiado [ $\{(\eta^6$ -areno)RuCl<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>] (0.250 mmol) en MeOH (5 mL) se añade NaSbF<sub>6</sub> (129.4 mg, 0.500 mmol) y el correspondiente ligando PN\* (0.500 mmol). Después de 5 h de agitación se observa la aparición de un precipitado anaranjado. La suspensión se evapora hasta sequedad y el residuo resultante se extrae con diclorometano (3 × 5 mL). La disolución obtenida se concentra hasta un volumen de *ca.* 2 mL. La adición lenta de Et<sub>2</sub>O (15 mL) produce la precipitación de un sólido anaranjado que se filtra, lava con Et<sub>2</sub>O y seca a vacío. Los complejos **3.A** (A = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) se obtienen de manera análoga a partir de [ $\{(\eta^6$ -*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*Pr)RuCl<sub>2</sub>( $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>], PN*i*Pr y la sal sódica NaA correspondiente. En todos los casos los sólidos consisten en una mezcla de ambos epímeros en el metal. Las composiciones diastereoméricas de las mezclas y rendimientos obtenidos se recogen en la Tabla 1. Los complejos **1** y **5** se recristalizan de MeOH/Et<sub>2</sub>O. En el

primer caso se obtiene una mezcla de composición molar  $S_{Ru-1}:R_{Ru-1}$ , 95:5. Para el complejo **5** se obtiene el epímero  $R_{Ru-5}$ , junto con una mezcla de composición molar  $S_{Ru-5}:R_{Ru-5}$ , 95:5.

**Tabla 1** Rendimientos y composiciones diastereoméricas

Complejo	areno	PNi*	Rdto	$R_{Ru}:S_{Ru}$
<b>1</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	PNiPr	314.1 mg, 76.3%	25:75
<b>2</b>	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	PNiPr	387.0 mg, 94.0%	56:44
<b>3<sup>a</sup></b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> iPr	PNiPr	283.7 mg, 73.0%	5:95
<b>3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> iPr	PNiPr	365.7 mg, 94.1%	22:78
<b>3.PF<sub>6</sub></b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> iPr	PNiPr	361.3 mg, 93.5%	27:73
<b>3.BF<sub>4</sub></b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> iPr	PNiPr	285.9 mg, 74.0%	40:60
<b>4</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	PNInd	369.7 mg, 85.0%	98:2
<b>5</b>	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	PNInd	432.2 mg, 90.6%	45:55
<b>6<sup>a</sup></b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> iPr	PNInd	348.2 mg, 73.0%	5:95

<sup>a</sup> Compuesto sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación<sup>4f</sup>

Por medidas de espectroscopia de RMN se observa que una mezcla de  $R_{Ru-2}:S_{Ru-2}$  de composición molar 66:34 evoluciona, tras 24 h en MeOH a reflujo, a una mezcla de composición diastereomérica 89:11.

**$[(\eta^6-C_6H_6)RuCl(PNiPr)](SbF_6)$  (**1**)**

$R_{Ru-1}:S_{Ru-1}$  (25:75):

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>ClF<sub>6</sub>NOPRuSb, calculado 43.7/3.7/1.7; encontrado 43.6/3.9/1.7.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 1603$  (m, C=N), 658 (s, SbF<sub>6</sub>).

**CD** (Me<sub>2</sub>CO; máximos, mínimos y nodos):  $\Theta$  ( $\lambda$ , nm) = -10000 (330), 0 (340), +34000 (365), 0 (410), -4000 (430).

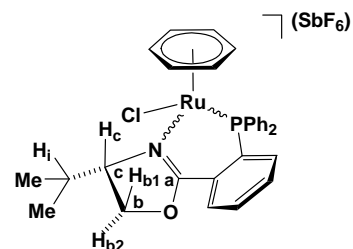
$R_{Ru-1}$ :

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr:

0.90 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.19 (d,  $J = 7.2$  Hz, 3H, MeMeCH); 2.74 (psp,  $J = 6.8$  Hz, 1H, H<sub>i</sub>); 4.58 (m, 2H, H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub>); 4.76 (m, 1H, H<sub>c</sub>); 7.1-8.1 (m, 14H, Ar).

$\eta^6$ -areno: 5.74 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN**

(161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 41.10 (s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 14.74 (MeMeCH), 18.38 (MeMeCH), 29.32



<sup>4f</sup> Carmona, D.; Vega, C.; García, N.; Lahoz, F. J.; Elipe, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Borao, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 1592.

(MeMeCH), 69.16 (C<sub>b</sub>), 78.48 (C<sub>c</sub>), 128.0-134.0 (Ar).  $\eta^6$ -areno: 91.51 (d,  $J_{P,C}$  = 2.4 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

**S<sub>Ru-1</sub>:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.12 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H, MeMeCH); 1.04 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, MeMeCH); 1.91 (psp,  $J$  = 6.9 Hz, 1H, H<sub>i</sub>); 4.53 (m, 3H, H<sub>c</sub>, H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub>); 7.1-8.1 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 5.89 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).  
**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 39.70 (s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 13.44 (MeMeCH), 18.76 (MeMeCH), 29.87 (MeMeCH), 68.37 (C<sub>b</sub>), 80.93 (C<sub>c</sub>), 128.0-134.0 (Ar), 167.10 (d,  $J_{P,C}$  = 4.7 Hz, C<sub>a</sub>).  $\eta^6$ -areno: 92.02 (d,  $J_{P,C}$  = 3.2 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

**[( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)RuCl(PNiPr)][SbF<sub>6</sub>] (2)**

**R<sub>Ru-2</sub>:S<sub>Ru-2</sub>** (56:44):

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>36</sub>H<sub>42</sub>ClF<sub>6</sub>NOPRuSb, calculado 47.6/4.7/1.5; encontrado 47.7/4.3/1.4.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 1591 (m, C=N), 657 (s, SbF<sub>6</sub>).

**R<sub>Ru-2</sub>:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.67 (d,  $J$  6.7 Hz, 3H, MeMeCH); 1.14 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, MeMeCH); 2.20 (1H, H<sub>i</sub>), 4.25 (1H, H<sub>c</sub>), 4.37 (1H, H<sub>b2</sub>), 4.63 (1H, H<sub>b1</sub>) (sistema ABXY,  $J_{Hb1,Hb2} \approx J_{Hb2,Hc} = 5.0$  Hz,  $J_{Hb1,Hc} \approx J_{Hi,Hc} = 1.5$  Hz,  $J_{Hb1,Hi} = 0.1$  Hz,  $J_{Hb2,Hi} = 0.2$  Hz);<sup>9</sup> 7.3-7.8 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.87 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 44.50 (s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.46 MHz,

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 14.66 (MeMeCH), 18.44 (MeMeCH), 28.96 (MeMeCH), 68.56 (C<sub>b</sub>), 76.02 (C<sub>c</sub>), 129.0-135.0 (Ar), 166.06 (d,  $J_{P,C}$  = 8.3 Hz).  $\eta^6$ -areno: 16.44 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 101.65 (d,  $J_{P,C}$  = 2.8 Hz, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).

**S<sub>Ru-2</sub>:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.28 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 3H, MeMeCH); 1.12 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 3H, MeMeCH); 2.01 (1H, H<sub>i</sub>), 4.20 (1H, H<sub>c</sub>), 4.30 (1H, H<sub>b2</sub>), 4.53 (1H, H<sub>b1</sub>) (sistema ABXY,  $J_{Hb1,Hb2} \approx J_{Hb2,Hc} = 5.0$  Hz,  $J_{Hb1,Hc} \approx J_{Hi,Hc} = 1.5$  Hz,  $J_{Hb1,Hi} = 0.2$  Hz,  $J_{Hb2,Hi} = 0.1$  Hz);<sup>9</sup> 7.3-7.8 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -

<sup>9</sup> Programa gnmr v 4.1.

## Parte Experimental

areno: 1.92 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): 42.90 (bs). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): PNiPr: 14.41 (MeMeCH), 18.31 (MeMeCH), 29.77 (MeMeCH), 67.57 (C<sub>b</sub>), 76.30 (C<sub>c</sub>), 129.0-135.0 (Ar). η<sup>6</sup>-areno: 15.94 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 101.84 (d, J<sub>P,C</sub> = 2.8 Hz, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).

**[(η<sup>6</sup>-p-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>iPr)RuCl(PNiPr)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) (3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)**

**R<sub>Ru</sub>-3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>:S<sub>Ru</sub>-3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (22:78):**

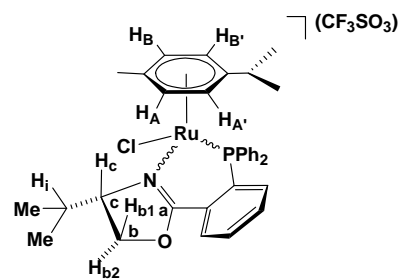
**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>ClF<sub>3</sub>NSO<sub>4</sub>PRu, calculado 51.5/4.7/1.8; encontrado 51.8/4.8/1.7.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 1598 (m, C=N), 1258 (m, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>).

**CD** (Me<sub>2</sub>CO; máximos, mínimos y nodos): Θ (λ, nm) = -10000 (330), 0 (340), +17000 (370), +1000 (430), +3000 (480).

**R<sub>Ru</sub>-3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>:**

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT, δ (ppm)): PNiPr: 0.88 (d, J = 6.8 Hz, 6H, MeMeCH); 0.89 (d, J = 6.8 Hz, 3H, MeMeCH); 2.94 (1H, H<sub>i</sub>), 4.61 (1H, H<sub>b1</sub>), 4.78 (1H, H<sub>c</sub>), 4.92 (1H, H<sub>b2</sub>) (sistema ABXY, J<sub>Hb1,Hb2</sub> ≈ J<sub>Hb1,Hc</sub> = 5.0 Hz, J<sub>Hb2,Hc</sub> ≈ J<sub>Hc,Hi</sub> = 1.5 Hz, J<sub>Hb2,Hi</sub> = 0.2 Hz, J<sub>Hb1,Hi</sub> = 0.1 Hz);<sup>9</sup> 7.3-8.2 (m, 14H, Ar). η<sup>6</sup>-areno: 0.97 (d, J = 7.1 Hz, 3H, MeMeCH); 1.20 (d, J = 7.1 Hz, 3H, MeMeCH); 2.19 (s, 3H, Me); 2.70 (psp, J = 6.8 Hz, 1H, MeMeCH); 5.36 (d, J<sub>A,B</sub> = 6.3 Hz, 1H, H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 5.85 (bd, 1H, H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 6.07 (d, J<sub>A',B'</sub> = 6.1 Hz, 1H, H<sub>A'</sub>H<sub>B'</sub>); 6.18 (d, 1H, H<sub>A'</sub>H<sub>B'</sub>).



<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT, δ (ppm)): 39.29 (s). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.46 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT, δ (ppm)): PNiPr: 21.16 (MeMeCH), 21.69 (MeMeCH), 31.26 (MeMeCH), 68.92 (C<sub>b</sub>), 79.48 (C<sub>c</sub>), 128.1-135.1 (Ar), 165.49 (d, J<sub>P,C</sub> = 9.3 Hz, C<sub>a</sub>). η<sup>6</sup>-areno: 14.83 (MeMeCH), 18.30 (Me), 18.32 (MeMeCH), 29.91 (MeMeCH), 89.12 (Ar), 92.40 (d, J<sub>P,C</sub> = 4.1 Hz, Ar), 93.12 (Ar), 93.52 (Ar), 100.54 (CMe), 119.75 (CCMe<sub>2</sub>H). CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>: 124.03.

**S<sub>Ru</sub>-3.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>:**

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT, δ (ppm)): PNiPr: 0.49 (d, J = 6.8 Hz, 3H, MeMeCH); 1.15 (d, J = 7.1 Hz, 3H, MeMeCH); 2.43 (1H, H<sub>i</sub>), 4.57 (1H, H<sub>b1</sub>), 4.70 (1H, H<sub>c</sub>), 4.83 (1H, H<sub>b2</sub>) (sistema ABXY, J<sub>Hb1,Hb2</sub> ≈ J<sub>Hb1,Hc</sub> = 5.0 Hz, J<sub>Hb2,Hc</sub> ≈ J<sub>Hc,Hi</sub> = 1.5 Hz, J<sub>Hb2,Hi</sub> = 0.2 Hz, J<sub>Hb1,Hi</sub> = 0.1 Hz);<sup>7</sup> 7.3-8.2 (m, 14H, Ar).

$\eta^6$ -areno: 1.28 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.39 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.94 (s, 3H, Me); 3.02 (psp,  $J = 7.0$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 4.95 (bd,  $J_{A,B} = 6.4$  Hz, 1H,  $H_A H_B$ ); 5.53 (d, 1H,  $H_A H_B$ ); 6.33 (d,  $J_{A',B'} = 6.3$  Hz, 1H,  $H_{A'} H_{B'}$ ); 6.55 (d, 1H,  $H_{A'} H_{B'}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 41.16 (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (75.46 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 14.34 (*MeMeCH*), 18.91 (*MeMeCH*), 29.83 (*MeMeCH*), 68.69 ( $C_b$ ), 80.49 ( $C_c$ ), 128.1-135.1 (Ar), 167.85 (d,  $J_{P,C} = 8.3$  Hz,  $C_a$ ).  $\eta^6$ -areno: 18.56 (Me), 21.69 (*MeMeCH*), 22.31 (*MeMeCH*), 31.82 (*MeMeCH*), 86.85 (Ar), 87.20 (Ar), 91.97 (Ar), 95.27 (d,  $J_{P,C} = 6.8$  Hz, Ar), 103.06 (CMe), 118.72 (d,  $J_{P,C} = 7.5$  Hz,  $\text{CCMe}_2\text{H}$ ).  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ : 115.63.

**$[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{RuCl}(\text{PNiPr})][\text{PF}_6]$  (**3.PF<sub>6</sub>**)**

$R_{\text{Ru}}\text{-3.PF}_6\text{:}S_{\text{Ru}}\text{-3.PF}_6$  (27:73):

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{ClF}_6\text{NOP}_2\text{Ru}$ , calculado 51.8/4.7/1.8; encontrado 51.9/4.8/1.8.

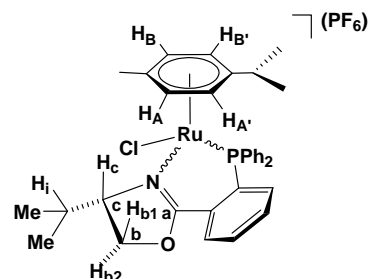
**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1600$  (s, C=N), 837 (s,  $\text{PF}_6$ ).

**CD** ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ; máximos, mínimos y nodos):  $\Theta$  ( $\lambda$ , nm) = +16500 (370), +2000 (440), +2500 (470).

**$R_{\text{Ru}}\text{-3.PF}_6$ :**

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

PNiPr: 0.91 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.22 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.71 (psp,  $J = 6.6$  Hz, 1H,  $H_i$ ); 4.61-4.92 (m, 3H,  $H_{b1}$ ,  $H_{b2}$ ,  $H_c$ ); 7.2-8.2 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 0.92 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 0.98 (d,  $J = 7.1$ , 3H, *MeMeCH*); 2.21 (s, 3H, Me);



2.96 (psp,  $J = 7.0$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 5.35 (d,  $J_{A,B} = 6.1$  Hz, 1H,  $H_A H_B$ ); 5.75 (m, 1H,  $H_A H_B$ ); 6.10 (bs, 1H,  $H_{A'} H_{B'}$ ); 6.22 (bs, 1H,  $H_{A'} H_{B'}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 39.20 (s).

**$S_{\text{Ru}}\text{-3.PF}_6$ :**

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.54 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.17 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.44 (sp,  $J = 6.7$  Hz, 1H,  $H_i$ ); 4.60 (1H,  $H_{b1}$ ), 4.72 (1H,  $H_c$ ), 4.86 (1H,  $H_{b2}$ ) (sistema ABX,  $J_{H_{b1}, H_{b2}} \approx J_{H_{b1}, H_c} = 4.5$  Hz,  $J_{H_{b2}, H_c} \approx 0$  Hz); 7.4-8.2 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.30 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.40 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.96 (s, 3H, Me); 3.06 (psp,  $J = 6.9$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 5.04 (m, 1H,  $H_A H_B$ ); 5.55 (d,  $J_{A,B} = 5.8$  Hz, 1H,  $H_A H_B$ );

## Parte Experimental

6.28 (d,  $J_{A',B'}$  = 6.2 Hz, 1H,  $H_{A',H_{B'}}$ ); 6.54 (d, 1H,  $H_{A',H_{B'}}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 40.97 (s).

### $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PNInd})\text{Cl}][\text{SbF}_6]$ (4)

$R_{\text{Ru-4}}:S_{\text{Ru-4}}$  (98:2):

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{ClF}_6\text{NOPRuSb}$ , calculado 46.9/3.2/1.6; encontrado 46.7/2.9/1.6.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 1588 (m, C=N), 659 (s,  $\text{SbF}_6$ ).

**CD** ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ; máximos, mínimos y nodos):  $\Theta$  ( $\lambda$ , nm) = +16000 (330), 0 (340), -42000 (370).

$R_{\text{Ru-4}}$ :

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

PNInd: 3.55 (1H,  $H_{d1}$ ), 3.62 (1H,  $H_{d2}$ ), 5.84 (1H,  $H_b$ ), 6.10 (1H,  $H_c$ ) (sistema ABXY,  $J_{H_b,H_c}$  = 1.5 Hz,  $J_{H_b,H_{d1}} \approx J_{H_b,H_{d2}} = 1.0$  Hz,  $J_{H_{d1},H_{d2}} = 5.0$  Hz),<sup>9</sup> 6.53 (bd,  $J_{H_e,H_f} = 6.2$  Hz, 1H,  $H_e$ ); 6.83 (pt, 1H,  $H_f$ ); 6.9-8.1 (m, 16H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 6.24 (s, 6H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$

(ppm)): 37.39 (bs).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNInd: 36.54 ( $C_d$ ), 83.03 ( $C_c$ ), 87.07 ( $C_b$ ), 124.0-140.0 (Ar), 168.79 (d,  $J_{P,C} = 4.18$  Hz,  $C_a$ ).  $\eta^6$ -areno: 91.90 (d,  $J_{P,C} = 2.8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

$S_{\text{Ru-4}}$ :

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 39.70 (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)):  $\eta^6$ -areno: 92.67 (d,  $J_{P,C} = 2.8$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

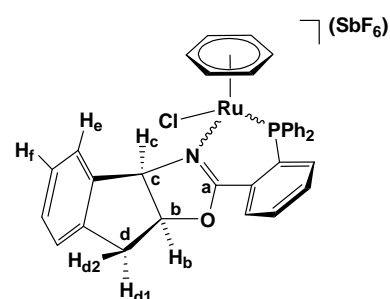
### $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}(\text{PNInd})][\text{SbF}_6]$ (5)

$R_{\text{Ru-5}}:S_{\text{Ru-5}}$  (45:55):

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{ClF}_6\text{NOPRuSb}$ , calculado 50.4/4.2/1.5; encontrado 50.4/4.1/1.4.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  = 1595 (m, C=N), 654 (s,  $\text{SbF}_6$ ).

$R_{\text{Ru-5}}$ :



<sup>9</sup> Programa *gnmr* v 4.1.

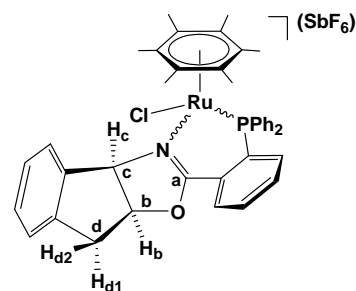
**$^1\text{H}$ -RMN** (400.16 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

PNInd: 3.61 (2H,  $\text{H}_{\text{d1}}$ ,  $\text{H}_{\text{d2}}$ ), 4.55 (1H,  $\text{H}_{\text{c}}$ ), 5.49 (1H,  $\text{H}_{\text{b}}$ ) (sistema ABXY,  $J_{\text{Hb,Hc}} = 3.0$  Hz,  $J_{\text{Hc,Hd1}} = 0.2$  Hz,  $J_{\text{Hc,Hd2}} = 0.2$  Hz,  $J_{\text{Hb,Hd1}} = 4.0$  Hz,  $J_{\text{Hb,Hd2}} = 5.0$  Hz,  $J_{\text{Hd1,Hd2}} = 2$  Hz);<sup>9</sup> 7.1-8.5 (m, 18H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.56 (s, 18H,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN** (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 28.66 (s).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN**

(75.46 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNInd: 39.59 ( $\text{C}_{\text{d}}$ ), 77.90 ( $\text{C}_{\text{c}}$ ), 85.61 ( $\text{C}_{\text{b}}$ ), 125.0-142.0 (Ar), 167.54 (d,  $J_{\text{P,C}} = 8.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{a}}$ ).  $\eta^6$ -areno: 14.93 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ), 100.79 (d,  $J_{\text{P,C}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).



**$S_{\text{Ru-5}}$ :**

**$^1\text{H}$ -RMN** (400.16 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNInd: 3.52 (2H,  $\text{H}_{\text{d1}}$ ,  $\text{H}_{\text{d2}}$ ), 5.81 (1H,  $\text{H}_{\text{c}}$ ), 5.85 (1H,  $\text{H}_{\text{b}}$ ) (sistema ABXY,  $J_{\text{Hb,Hc}} = 2.9$  Hz,  $J_{\text{Hc,Hd1}} = 0.5$  Hz,  $J_{\text{Hc,Hd2}} = 0.2$  Hz,  $J_{\text{Hb,Hd1}} = 2.1$  Hz,  $J_{\text{Hb,Hd2}} = 0.2$  Hz,  $J_{\text{Hd1,Hd2}} = 1.5$  Hz);<sup>9</sup> 6.9-8.1 (m, 18H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.99 (s, 18H,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).

**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN** (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 37.40 (bs).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN** (75.46 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

PNInd: 36.30 ( $\text{C}_{\text{d}}$ ), 79.31 ( $\text{C}_{\text{c}}$ ), 89.0 ( $\text{C}_{\text{b}}$ ), 124.0-139.0 (Ar), 168.24 (d,  $J_{\text{P,C}} = 7.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{a}}$ ).

$\eta^6$ -areno: 15.26 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ), 101.02 (d,  $J_{\text{P,C}} = 3.0$  Hz,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).

#### 4.3.2 Preparación de compuestos de estequiometría $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PN}^*)(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$ (7-12)

En atmósfera de argón, a una disolución del cloruro apropiado  $[(\eta^6\text{-areno})\text{RuCl}(\text{PN}^*)][\text{SbF}_6]$  (0.200 mmol) en una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , 95:5 v/v (25 mL) se añade  $\text{AgSbF}_6$  (68.7 mg, 0.200 mmol). Tras mantener en oscuridad y agitación durante 30 min la suspensión, se filtra el  $\text{AgCl}$  formado y la disolución resultante se concentra hasta un volumen aproximado de 2 mL. La adición lenta de *n*-hexano (20 mL) produce la formación de un aceite anaranjado que se disgrega mediante agitación vigorosa. El sólido formado se separa por filtración, se lava con el precipitante y se seca a vacío. Los complejos **9.A** ( $\text{A} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) se obtienen de manera análoga a partir del correspondiente cloruro  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4i\text{Pr})\text{Ru}(\text{PN}i\text{Pr})\text{Cl}][\text{A}]$  y la sal de plata  $\text{AgA}$ . En la Tabla 2 se recogen las composiciones de las mezclas y los rendimientos obtenidos.

<sup>9</sup> Programa *gnmr* v 4.1.



**Tabla 2** Rendimientos y composiciones diastereoméricas

Complejo	areno	PN*	Rdto	$R_{Ru}/S_{Ru}$
<b>7</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	PNiPr	176.9 mg, 84.9%	86:14
<b>8</b>	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	PNiPr	220.7 mg, 98.0%	97:3
<b>9<sup>a</sup></b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <i>i</i> Pr	PNiPr	189.2 mg, 84.0%	80:20
<b>9.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub></b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <i>i</i> Pr	PNiPr	160.6 mg, 86.9%	81:19
<b>9.BF<sub>4</sub></b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <i>i</i> Pr	PNiPr	155.8 mg, 97.4%	83:17
<b>10</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	PNInd	203.5 mg, 93.5%	7:93
<b>11</b>	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	PNInd	221.8 mg, 94.6%	30:70
<b>12<sup>a</sup></b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <i>i</i> Pr	PNInd	199.3 mg, 85.0%	35:65

<sup>a</sup> Compuesto sintetizado previamente en nuestro grupo de investigación<sup>4f</sup>

**$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$  (7)**

$R_{Ru}\text{-7}:S_{Ru}\text{-7}$  (86:14):

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>PRuSb<sub>2</sub>, calculado 34.6/3.1/1.3; encontrado 34.7/3.3/1.3.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3427 (m, H<sub>2</sub>O), 1598 (s, C=N), 658 (s, SbF<sub>6</sub>).

**CD** (Me<sub>2</sub>CO; máximos, mínimos y nodos):  $\Theta$  ( $\lambda$ ) = +46000 (360), 0 (400), -6000 (425 nm).

$R_{Ru}\text{-7}$ :

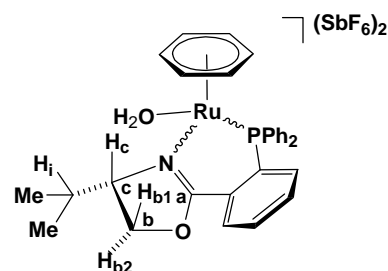
**<sup>1</sup>H-RMN** (300.07 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)):

PNiPr: 0.01 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H, MeMeCH); 1.03 (d,  $J$  = 6.7 Hz, 3H, MeMeCH); 1.66 (1H, H<sub>i</sub>), 4.64-4.79 (3H, H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub>, H<sub>c</sub>) (sistema ABXY,  $J$  = 5.0, 5.0, 0.2, 0.2, 2.0, 0.5 Hz);<sup>9</sup> 7.1-8.2 (m, 14H, Ar).

$\eta^6$ -areno: 6.13 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN**

(121.45 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 39.05 (s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (100.61 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 12.79 (MeMeCH), 18.07 (MeMeCH), 29.0 (MeMeCH), 69.21 (C<sub>b</sub>), 80.64 (C<sub>c</sub>), 126.0-135.0 (Ar), 167.41 (d,  $J$  = 6.7 Hz, C<sub>a</sub>).

$\eta^6$ -areno: 90.61 (d,  $J_{P,C}$  = 2.4 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).



$S_{Ru}\text{-7}$ :

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.07 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.86 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 3H, MeMeCH); 1.25 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 3H, MeMeCH); 7.1-8.2 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 6.0 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (121.45 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 40.20 (s).

<sup>4f</sup> Carmona, D.; Vega, C.; García, N.; Lahoz, F. J.; Elipse, S.; Oro, L. A.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Borao, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 1592.

<sup>9</sup> Programa *gnmr* v 4.1.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)):  $\eta^6$ -areno: 91.24 (d,  $J_{\text{P,C}} = 2.4$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$  (**8**)

$R_{\text{Ru-8}}:S_{\text{Ru-8}}$  (97:3):

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{PRuSb}_2$ , calculado 38.4/3.9/1.2; encontrado 38.3/3.8/1.1.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3370$  (w,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1591 (m,  $\text{C}=\text{N}$ ), 657 (s,  $\text{SbF}_6$ ).

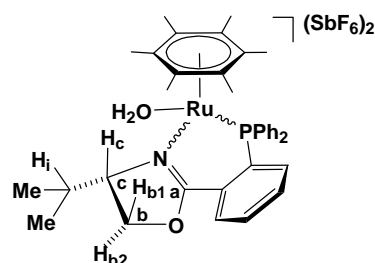
**CD** ( $\text{Me}_2\text{CO}$ ; máximos, mínimos y nodos):  $\Theta(\lambda) = -12000$  (330), 0 (360), +18500 (390 nm).

$R_{\text{Ru-8}}$ :

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $-30$  °C,  $\delta$  (ppm)):

PNiPr: -0.05 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.12 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.10 (1H,  $\text{H}_i$ ), 4.64 (1H,  $\text{H}_{b2}$ ), 4.92 (1H,  $\text{H}_c$ ), 4.99 (1H,  $\text{H}_{b1}$ ) (sistema ABXY,  $J_{\text{H}_{b1},\text{H}_{b2}} \approx J_{\text{H}_{b2},\text{H}_c} = 5.0$  Hz,  $J_{\text{H}_{b1},\text{H}_c} = 1.0$  Hz,  $J_{\text{H}_{b1},\text{H}_i} = 0.2$  Hz,  $J_{\text{H}_{b2},\text{H}_i} = 0.1$  Hz,  $J_{\text{H}_c,\text{H}_i} = 1.5$  Hz);<sup>9</sup> 7.4-8.2 (m, 14H, Ar).

$\eta^6$ -areno: 2.15 (s, 18H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.48 (bs, 2H).  $^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.00 (bd, 3H, *MeMeCH*); 0.50 (bd, 3H, *MeMeCH*); 1.15 (m, 1H,  $\text{H}_i$ ); 4.55 (m), 4.64 (m) (3H,  $\text{H}_{b1}$ ,  $\text{H}_{b2}$ ,  $\text{H}_c$ ); 7.4-8.2 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 2.12 (bs, 18H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $-30$  °C,  $\delta$  (ppm)): 44.73 (bs).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-90$  °C,  $\delta$  (ppm)): 45.0 (bs).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $-30$  °C,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 13.34 (*MeMeCH*), 17.72 (*MeMeCH*), 30.15 (*MeMeCH*), 68.55 ( $\text{C}_b$ ), 76.25 ( $\text{C}_c$ ), 125.0-136.0 (Ar), 167.91 (d,  $J_{\text{P,C}} = 4.6$  Hz,  $\text{C}_a$ ).  $\eta^6$ -areno: 16.17 ( $\text{C}_6\text{Me}_6$ ), 101.35 (d,  $J_{\text{P,C}} = 2.3$  Hz,  $\text{C}_6\text{Me}_6$ ).



$S_{\text{Ru-8}}$ :

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-90$  °C,  $\delta$  (ppm)): 42.70 (bs).

$[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{CF}_3\text{SO}_3]_2$  (**9.CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**)

$R_{\text{Ru-9.CF}_3\text{SO}_3}:S_{\text{Ru-9.CF}_3\text{SO}_3}$  (81:19):

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{F}_6\text{NS}_2\text{O}_8\text{PRu}$ , calculado 45.5/4.2/1.5; encontrado 45.5/4.4/1.5.

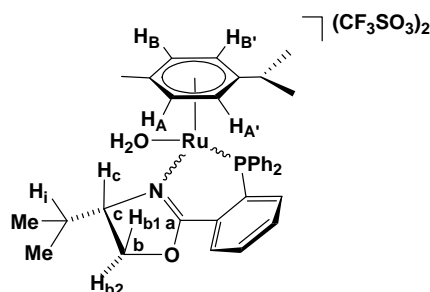
<sup>9</sup> Programa *gnmr* v 4.1.

**IR** (*Nujol*,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3600$  (m,  $H_2O$ ), 1596 (s, C=N), 1240 (s,  $CF_3SO_3$ ).

**CD** ( $Me_2CO$ ; máximos, mínimos y nodos):  $\Theta(\lambda) = -1200$  (310), 0 (320), +27500 (365), 0 (420), -3000 (440 nm).

**$R_{Ru}$ -9. $CF_3SO_3$ :**

**$^1H$ -RMN** (400.16 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , RT,  $\delta$  (ppm)):  $PNiPr$ : 0.24 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.16 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.36 (psp,  $J = 7.0$  Hz, 1H,  $H_i$ ); 4.88 (m, 2H,  $H_{b1}$  y  $H_{b2}$ ); 4.95 (dpt,  $J_{Hb1,Hc} = 8.6$  Hz,  $J_{Hb2,Hc} \approx J_{Hi,Hc} = 2.3$  Hz, 1H,  $H_c$ ); 7.3-8.1 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.41 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.44 (d,  $J =$



6.8 Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.00 (s, 3H, Me); 3.20 (psp,  $J = 7.0$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 5.12 (d,  $J_{A,B} = 6.6$  Hz, 1H,  $H_AH_B$ ); 6.31 (d, 1H,  $H_AH_B$ ); 6.58 (d,  $J_{A',B'} = 6.6$  Hz, 1H,  $H_{A'}H_{B'}$ ); 6.79 (d, 1H,  $H_{A'}H_{B'}$ ).  $H_2O$ : 6.29 (bs, 2H).  **$^{31}P\{^1H\}$ -RMN** (161.98 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 43.80 (s).  **$^1H$ -RMN** (400.16 MHz,  $CD_2Cl_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):  $PNiPr$ : 0.01 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 0.98 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.94 (m, 1H,  $H_i$ ); 4.44 (dd,  $J_{Hb1,Hb2} = 9.0$ ,  $J_{Hc,Hb2} = 2.1$  Hz,  $H_{b2}$ ); 4.51 (m,  $H_c$ ); 4.82 (pt,  $J = 9.0$  Hz, 1H,  $H_{b1}$ ); 7.0-7.9 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.25 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.27 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.76 (s, 3H, Me); 2.96 (psp,  $J = 6.8$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 5.0 (d,  $J_{A,B} = 6.7$ , 1H,  $H_AH_B$ ); 5.77 (d, 1H,  $H_AH_B$ ); 6.15 (d,  $J_{A',B'} = 5.9$  Hz, 1H,  $H_{A'}H_{B'}$ ); 6.47 (d, 1H,  $H_{A'}H_{B'}$ ).  $H_2O$ : 1.95 (bs, 2H).  **$^{31}P\{^1H\}$ -RMN** (161.98 MHz,  $CD_2Cl_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 43.05 (s).

**$S_{Ru}$ -9. $CF_3SO_3$ :**

**$^{31}P\{^1H\}$ -RMN** (161.98 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 39.20 (s).  **$^{31}P\{^1H\}$ -RMN** (161.98 MHz,  $CD_2Cl_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 39.54 (s).

**$[(\eta^6-p-MeC_6H_4iPr)Ru(PNiPr)(H_2O)]/[BF_4]_2$  (9. $BF_4$ )**

**$R_{Ru}$ -9. $BF_4$ : $S_{Ru}$ -9. $BF_4$**  (83:17):

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $C_{34}H_{40}F_8NO_2PRuB_2$ , calculado 51.1/4.9/1.8; encontrado 51.0/5.0/1.8.

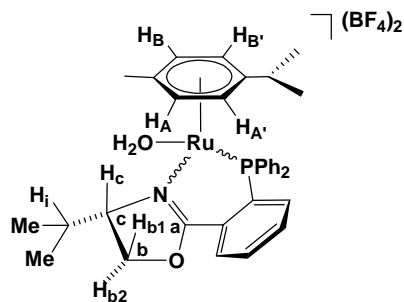
**IR** (*Nujol*,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 3552$  (s,  $H_2O$ ), 1590 (m, C=N), 1065 (s,  $BF_4$ ).

**DC** ( $Me_2CO$ ; máximos, mínimos y nodos):  $\Theta(\lambda) = -1000$  (315), 0 (325), +19500 (370), +1000 (450), +2000 (480 nm).

**$R_{Ru}$ -9. $BF_4$ :**

$^1\text{H-RMN}$  (400.16 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

PNiPr: 0.19 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.12 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.28 (sp,  $J = 6.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_i$ ); 4.7-5.0 (m, 3H,  $\text{H}_{b1}$ ,  $\text{H}_{b2}$ ,  $\text{H}_c$ ), 7.2-8.0 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.37 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.40 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.95 (s, 3H, Me), 2.82 (psp,  $J = 6.7$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 5.19 (d,  $J_{A,B} = 6.6$ , 1H,  $\text{H}_A\text{H}_B$ ); 6.24 (d, 1H,  $\text{H}_A\text{H}_B$ ); 6.46 (d,  $J_{A',B'} = 6.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_A'\text{H}_B'$ ); 6.73 (d, 1H,  $\text{H}_A'\text{H}_B'$ ).  $\text{H}_2\text{O}$ : 6.01 (bs, 2H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 43.52 (s).



$^1\text{H-RMN}$  (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.05 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.04 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.91 (1H,  $\text{H}_i$ ), 4.52, 4.61, 4.80 (3H,  $\text{H}_{b1}$ ,  $\text{H}_{b2}$ ,  $\text{H}_c$ ) (sistema ABXY,  $J = 2.0, 3.0, 0.5, 0.5, 0.3, 0.3$  Hz);<sup>9</sup> 7.0-8.1 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.28 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.30 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.82 (s, 3H, Me); 2.96 (psp,  $J = 6.7$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 5.16 (d,  $J_{A,B} = 6.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_A\text{H}_B$ ); 5.76 (d, 1H,  $\text{H}_A\text{H}_B$ ); 6.16 (d,  $J_{A',B'} = 5.9$  Hz, 1H,  $\text{H}_A'\text{H}_B'$ ); 6.34 (d, 1H,  $\text{H}_A'\text{H}_B'$ ).  $\text{H}_2\text{O}$ : 4.78 (bs, 2H).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 42.46 (s).

**$\text{S}_{\text{Ru}}\text{-9}\cdot\text{BF}_4$ :**

$^1\text{H-RMN}$  (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.62 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.05 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.53 (m, 1H,  $\text{H}_i$ ); 4.5-4.8 (3H,  $\text{H}_{b1}$ ,  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_{b2}$ ); 7.0-8.1 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.08 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.12 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.88 (s, 3H, Me); 2.68 (sp,  $J = 6.8$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 4.72 (bd,  $J_{A,B} = 6.7$ , 1H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_B$ ); 5.25 (bd, 1H,  $\text{H}_A$ ,  $\text{H}_B$ ); 5.80 (d,  $J_{A',B'} = 6.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_A'$ ,  $\text{H}_B'$ ); 6.02 (d, 1H,  $\text{H}_A'$ ,  $\text{H}_B'$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 40.50 (s).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  (161.98 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 39.53 (s).

**$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$  (10)**

**$\text{R}_{\text{Ru}}\text{-10}:\text{S}_{\text{Ru}}\text{-10}$  (7:93):**

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{PRuSb}_2$ , calculado 37.5/2.8/1.3; encontrado 37.0/2.8/1.2.

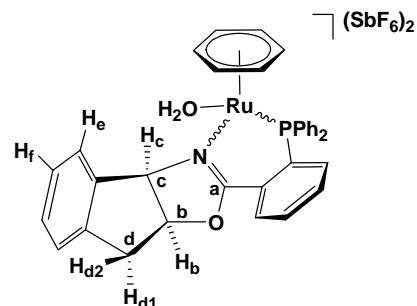
**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3442$  (m,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 1595 (m, C=N), 660 (s,  $\text{SbF}_6$ ).

<sup>9</sup> Programa *gnmr* v 4.1.

**CD** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; máximos, mínimos y nodos):  $\Theta(\lambda) = +16000$  (300), 0 (320), -62000 (360), 0 (420), +2000 (430 nm).

**R<sub>Ru</sub>-10:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNInd: 3.63 (d,  $J_{H,H} = 2.5$  Hz, 1H, H<sub>d2</sub>). H<sub>2</sub>O: 4.56 (bs, 2H).  $\eta^6$ -areno: 6.13 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 39.40 (s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)):  $\eta^6$ -areno: 91.13 (d,  $J_{P,C} = 2.3$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).



**S<sub>Ru</sub>-10:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNInd: 3.55 (1H, H<sub>d1</sub>), 3.62 (1H, H<sub>d2</sub>), 5.94 (2H, H<sub>b</sub>, H<sub>e</sub>), 6.04 (1H, H<sub>c</sub>) (sistema ABXY,  $J_{Hb,Hc} = 6.0$  Hz,  $J_{Hb,Hd1} = 6.0$  Hz,  $J_{Hb,Hd2} = 0.5$  Hz,  $J_{Hd1,Hd2} = 18.0$  Hz);<sup>9</sup> 6.69 (m, 1H, H<sub>f</sub>); 6.6-8.2 (m, 16H, Ar). H<sub>2</sub>O: 4.90 (bs, 2H).  $\eta^6$ -areno: 6.24 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 36.55 (bs), 38.13 (s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): PNInd: 36.53 (C<sub>d</sub>), 83.51 (C<sub>c</sub>), 88.33 (C<sub>b</sub>), 122.65 (C<sub>e</sub>), 124.0-140.0 (Ar), 168.79 (d,  $J_{P,C} = 4.7$  Hz, C<sub>a</sub>).  $\eta^6$ -areno: 90.28 (d,  $J_{P,C} = 2.3$  Hz, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

**[( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>)Ru(PNInd)(H<sub>2</sub>O)]/[SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (11)**

**R<sub>Ru</sub>-11:S<sub>Ru</sub>-11** (30:70):

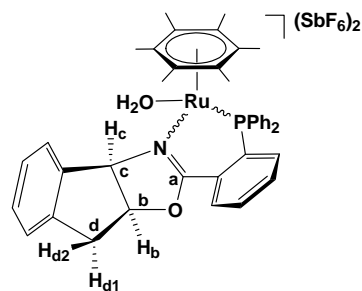
**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>40</sub>H<sub>43</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>PRuSb<sub>2</sub>, calculado 40.3/3.5/1.2; encontrado 39.7/3.7/1.1.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3370$  (w, H<sub>2</sub>O), 1596 (m, C=N), 660 (m, SbF<sub>6</sub>).

**CD** (Me<sub>2</sub>CO; máximos, mínimos y nodos):  $\Theta(\lambda) = +8500$  (330), 0 (340), -17500 (390 nm).

**R<sub>Ru</sub>-11:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT,  $\delta$  (ppm)):  $\eta^6$ -areno: 2.27 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT,  $\delta$  (ppm)): 41.00 (bs). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (100.61 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT,  $\delta$  (ppm)): PNInd: 171.0 (d,  $J_{P,C} = 4.0$  Hz, C<sub>a</sub>).  $\eta^6$ -areno: 17.34 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>),



<sup>9</sup> Programa gnmr v 4.1.

102.32 (d,  $J_{P,C} = 2.4$  Hz,  $C_6Me_6$ ).

**$S_{Ru}$ -11:**

**$^1H$ -RMN** (400.16 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNInd: 3.55 (1H,  $H_{d1}$ ), 3.63 (1H,  $H_{d2}$ ), 6.05 (1H,  $H_c$ ), 6.12 (1H,  $H_b$ ) (sistema ABXY,  $J_{H_b,H_c} = 5.7$  Hz,  $J_{H_b,H_{d1}} = 4.3$  Hz,  $J_{H_{d1},H_{d2}} = 18.0$  Hz);<sup>9</sup> 6.6-8.4 (m, 18H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 2.12 (s, 18H,  $C_6Me_6$ ).  **$^{31}P\{^1H\}$ -RMN** (161.98 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , RT,  $\delta$  (ppm)): 37.30 (bs).  **$^{13}C\{^1H\}$ -RMN** (100.61 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNInd: 37.18 ( $C_d$ ), 80.30 ( $C_c$ ), 91.77 ( $C_b$ ), 126.0-141.0 (Ar), 170.73 (d,  $J_{P,C} = 7.2$  Hz,  $C_a$ ).  $\eta^6$ -areno: 16.63 ( $C_6Me_6$ ), 101.77 (d,  $J_{P,C} = 1.6$  Hz,  $C_6Me_6$ ).

**4.3.3 Preparación de  $[(\eta^6-p-MeC_6H_4iPr)Ru(PNiPr)(OPOF_2)][PF_6]$  (13)**

Bajo atmósfera de argón y en ausencia de luz, a una disolución de  $[(\eta^6-p-MeC_6H_4iPr)RuCl(PNiPr)][PF_6]$  (**3.PF<sub>6</sub>**) (157.7 mg, 0.200 mmol) en  $CH_2Cl_2:(CH_3)_2CO$ , 95:5 v/v (27 mL) se adiciona  $AgPF_6$  (50.6 mg, 0.200 mmol). La suspensión resultante se mantiene en agitación durante 30 min. Tras este tiempo se filtra el precipitado formado y las aguas de filtrado se concentran hasta un volumen de ca. 2 mL. La adición lenta de  $Et_2O$  (15 mL) produce la precipitación de un sólido anaranjado que se separa por filtración, se lava con  $Et_2O$  y se seca a vacío. El sólido consiste en una mezcla de los epímeros  $R_{Ru}:S_{Ru}$  de composición molar 65:35. Rdto: 165.2 mg, 90.2%.

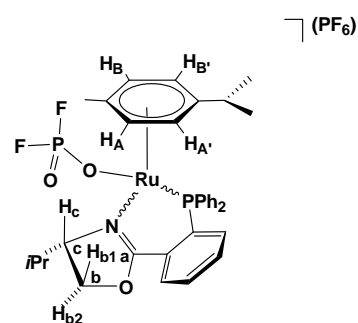
**$R_{Ru}$ -13: $S_{Ru}$ -13 (65:35):**

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $C_{34}H_{38}F_8NO_3P_3Ru$ , calculado 47.8/4.4/1.6; encontrado 47.6/4.4/1.6.

**IR** (Nujol,  $cm^{-1}$ ):  $\nu = 1591$  (s, C=N), 836 (s,  $PF_6$ ).

**$R_{Ru}$ -13:**

**$^1H$ -RMN** (300.10 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , RT,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.28 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.13 (d,  $J = 7.0$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.20 (psp,  $J = 6.6$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 4.72 (pt,  $J_{H_{b2},H_{b1}} \approx J_{H_c,H_{b1}} = 9.4$  Hz, 1H,  $H_{b1}$ ); 4.88 (m, 2H,  $H_{b2}$ ,  $H_c$ ); 7.2-8.1 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno: 1.32 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.40 (d,  $J = 6.8$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.89 (s, 3H, Me); 3.08 (sp,  $J = 6.8$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 5.41 (d,  $J_{A,B} = 6.3$  Hz, 1H,  $H_AH_B$ ); 6.15 (d, 1H,  $H_AH_B$ ); 6.20 (d,  $J_{A',B'} = 6.6$  Hz, 1H,  $H_A'H_{B'}$ ); 6.60 (d, 1H,  $H_A'H_{B'}$ ).  **$^{31}P\{^1H\}$ -RMN** (121.48 MHz,  $(CD_3)_2CO$ , RT,



## Parte Experimental

$\delta$  (ppm):  $\text{PNiPr}$ : 41.43 (s).  $\text{PO}_2\text{F}_2$ : -11.60 (t,  $J_{\text{F,P}} = 957.3$  Hz).  $\text{PF}_6$ : -144.34 (sp,  $J_{\text{F,P}} = 711.3$  Hz).

$S_{\text{Ru-13}}$ :

$^1\text{H-RMN}$  (300.10 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)):  $\text{PNiPr}$ : 0.75 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.22 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.85 (sp,  $J = 6.4$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 4.60 (pt,  $J_{\text{Hb}_2, \text{Hb}_1} \approx J_{\text{Hc}, \text{Hb}_1} = 9.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}_1}$ ); 4.85 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{c}}$ ); 5.02 (bd,  $J_{\text{Hb}_1, \text{Hb}_2} = 9.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}_2}$ ); 7.2-8.1 (m, 14H, Ar).  $\eta^6\text{-areno}$ : 0.82 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.00 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.10 (s, 3H, Me); 3.08 (sp, 1H, *MeMeCH*); 5.79 (d,  $J_{\text{A,B}} = 6.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{A}}\text{H}_{\text{B}}$ ); 5.86 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{A}}\text{H}_{\text{B}}$ ); 6.20 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{A}}\text{H}_{\text{B}}$ ); 6.42 (d,  $J_{\text{A}, \text{B}' } = 6.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{A}}\text{H}_{\text{B}'}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  (121.48 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , RT,  $\delta$  (ppm)):  $\text{PNiPr}$ : 43.29 (s).  $\text{PO}_2\text{F}_2$ : -10.71 (t,  $J_{\text{F,P}} = 953.3$  Hz).  $\text{PF}_6$ : -144.34 (sp,  $J_{\text{F,P}} = 711.3$  Hz).

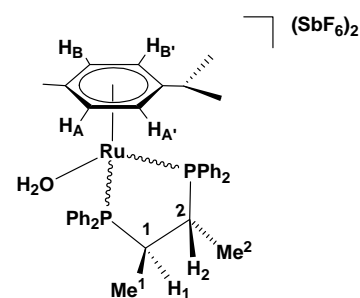
### 4.3.4 Preparación de $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}\{(R,R)\text{-quirafos}\}(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$ (15)

Bajo atmósfera de argón, a una suspensión de  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{RuCl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$  (102.3 mg, 0.167 mmol) en una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , 95:5 v/v (20 mL) se adiciona  $\text{AgSbF}_6$  (229.6 mg, 0.668 mmol). La suspensión resultante se deja en agitación durante 30 min y el  $\text{AgCl}$  formado se separa por filtración bajo argón. Al filtrado se le adiciona (*R,R*)-quirafos (145.0 mg, 0.340 mmol) y el sistema se mantiene en agitación durante 30 minutos. La disolución resultante se concentra hasta un volumen de *ca.* 2 mL y la adición lenta de *n*-hexano (20 mL) produce la formación un aceite anaranjado que se disgrega por fuerte agitación. El sólido resultante se filtra, se lava con *n*-hexano y se seca a vacío. Rdto: 317.0 mg, 81.9%.

**Análisis elemental** (C/H %):  $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{OP}_2\text{RuSb}_2$ , calculado 39.6/3.7; encontrado 40.0/3.4.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3524$  (br,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 660 (s,  $\text{SbF}_6$ ).

$^1\text{H-RMN}$  (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): (*R,R*)-quirafos: 0.95 (dd,  $J_{\text{P,H}} = 13.9$  Hz,  $J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 3H,  $\text{Me}^1$ ); 1.10 (dd,  $J_{\text{P,H}} = 13.9$  Hz,  $J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 3H,  $\text{Me}^2$ ); 2.30 (m, 1H,  $\text{H}_2$ ); 2.53 (m, 1H,  $\text{H}_1$ ); 7.0-7.8 (m, Ar).  $\eta^6\text{-areno}$ : 0.83 (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 0.88 (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.62 (s, 3H, Me); 2.16 (sp,  $J = 7.3$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 5.45 (d,  $J_{\text{A,B}} = 6.3$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{A}}\text{H}_{\text{B}}$ ); 5.58 (d,  $J_{\text{A}, \text{B}' } = 6.3$



Hz, 1H, H<sub>A</sub>,H<sub>B</sub>); 5.80 (d, 2H, H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>, H<sub>A</sub>,H<sub>B</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): 68.30 (d, *J* = 48.4 Hz), 74.89 (d). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (*R,R*)-quirafos: 13.17 (dd, *J*<sub>P,C</sub> = 17.6, 5.9 Hz, Me<sup>2</sup>), 15.14 (dd, *J*<sub>P,C</sub> = 16.8, 4.4 Hz, Me<sup>1</sup>), 34.03 (dd, *J*<sub>P,C</sub> = 32.2, 11.0 Hz, C<sup>1</sup>), 43.45 (dd, *J*<sub>P,C</sub> = 32.9, 15.4 Hz, C<sup>2</sup>), 121.0-135.0 (Ar).  $\eta^6$ -areno: 18.13 (Me), 21.94 (MeMeCH), 22.69 (MeMeCH), 30.58 (MeMeCH), 89.82 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 2.2 Hz, Ar), 90.11 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 2.9 Hz, Ar), 93.08 (Ar), 93.21 (Ar), 105.25 (CMe), 114.23 (CCMe<sub>2</sub>H).

#### 4.3.5 Preparación de compuestos de estequiometría [( $\eta^6$ -areno)Ru(PNiPr)(metacroleína)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (18-20)

A 0 °C y en atmósfera de argón, a una disolución del correspondiente acua-complejo [( $\eta^6$ -areno)Ru(PNiPr)(H<sub>2</sub>O)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (0.100 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL), se añade metacroleína (33 μL, 0.395 mmol) y tamices moleculares (4 Å, 200.0 mg). La suspensión resultante se mantiene en agitación durante 20 min. Pasado este tiempo, se filtra a través de cánula y se evapora el disolvente hasta *ca.* 1 mL. La adición de 20 mL de *n*-hexano da lugar a la precipitación de un sólido de color amarillo que se filtra, lava con *n*-hexano y seca a vacío. La Tabla 3 recoge los rendimientos y composiciones de las mezclas obtenidas.

**Tabla 3** Rendimientos y composiciones diastereoméricas

Complejo	areno	Rdto	R <sub>Ru</sub> :S <sub>Ru</sub>
<b>18</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	101.9 mg, 93.2%	70:30
<b>19</b>	C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub>	110.7 mg, 94.0%	70:30
<b>20</b>	<i>p</i> -MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> iPr	101.7 mg, 88.5%	32:68

#### [( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru(PNiPr)(metacroleína)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (18)

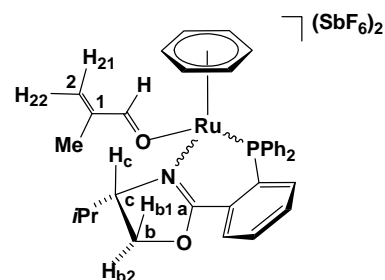
R<sub>Ru</sub>-18:S<sub>Ru</sub>-18 (70:30):

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>PRuSb<sub>2</sub>, calculado 36.2/3.2/1.3; encontrado 36.4/3.6/1.4.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 1687 (m, CO), 1599 (s, C=N), 660 (s, SbF<sub>6</sub>).

**R<sub>Ru</sub>-18:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, δ (ppm)): **PNiPr**: -0.05 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H, MeMeCH); 1.01 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H, MeMeCH); 1.63 (sp, 1H, MeMeCH); 4.63, 4.80 (m, 2H, H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub>); 4.81 (m, 1H, H<sub>c</sub>); 7.1-





## Parte Experimental

8.0 (m, 14H, Ar). Metacroleína: 1.03 (s, 3H, Me); 6.66 (s, 2H, H<sub>21</sub>, H<sub>22</sub>); 9.80 (s, 1H, CHO).  $\eta^6$ -areno: 6.17 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C,  $\delta$  (ppm)): 39.60 (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 12.59 (MeMeCH), 18.66 (MeMeCH), 30.24 (MeMeCH), 69.51 (C<sub>b</sub>), 80.29 (C<sub>c</sub>), 124.0-135.0 (Ar)), 166.82 (d,  $J_{\text{P,C}} = 9.1$  Hz, C<sub>a</sub>). Metacroleína: 12.50 (Me); 145.62 (C<sup>1</sup>); 149.07 (C<sup>2</sup>); 214.81 (CHO).  $\eta^6$ -areno: 90.58 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

### **S<sub>Ru</sub>-18:**

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.73 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.24 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, MeMeCH); 2.70 (psp,  $J = 6.6$  Hz, 1H, MeMeCH); 4.63, 4.80 (m, 2H, H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub>); 4.77 (m, 1H, H<sub>c</sub>); 7.1-8.0 (m, 14H, Ar). Metacroleína: 1.01 (s, 3H, Me); 6.60, 6.63 (2 × s, 2H, H<sub>21</sub>, H<sub>22</sub>); 9.51 (s, 1H, CHO).  $\eta^6$ -areno: 6.05 (s, 6H, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C,  $\delta$  (ppm)): 40.75 (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 14.23 (MeMeCH), 18.08 (MeMeCH), 29.57 (MeMeCH), 70.02 (C<sub>b</sub>), 78.11 (C<sub>c</sub>), 124.0-135.0 (Ar), 166.45 (d,  $J_{\text{P,C}} = 9.1$  Hz, C<sub>a</sub>). Metacroleína: 12.75 (Me), 144.73 (C<sup>1</sup>), 149.02 (C<sup>2</sup>), 214.27 (CHO).  $\eta^6$ -areno: 91.30 (s, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

### **$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{metacroleína})][\text{SbF}_6]_2$ (19)**

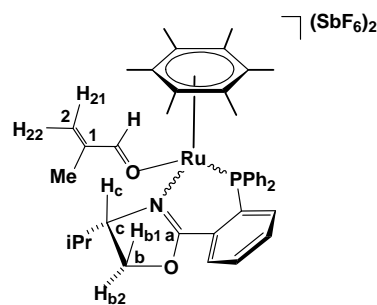
**R<sub>Ru</sub>-19:S<sub>Ru</sub>-19** (70:30):

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>39</sub>H<sub>47</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>PRuSb<sub>2</sub>, calculado 40.8/4.1/1.2; encontrado 40.4/4.0/1.1.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 1688$  (m, CO), 1598 (s, C=N), 660 (s, SbF<sub>6</sub>).

### **R<sub>Ru</sub>-19:**

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30 °C,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.06 (d,  $J = 6.2$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.13 (d, 3H,  $J = 6.2$  Hz, MeMeCH); 1.90 (sp,  $J = 6.2$  Hz, 1H, MeMeCH); 4.70 (m, 3H, H<sub>c</sub>, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>); 7.9-7.3 (m, 14H, Ar). Metacroleína: 1.20 (s, 3H, Me); 6.71, 6.77 (2 × s, 2H, H<sub>21</sub>, H<sub>22</sub>); 9.42 (s, 1H, CHO).  $\eta^6$ -areno: 1.92 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30 °C,  $\delta$  (ppm)): 43.30 (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30 °C,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 13.99 (MeMeCH), 18.33 (MeMeCH), 30.03 (MeMeCH), 68.91 (C<sub>b</sub>), 76.21 (C<sub>c</sub>), 123.0-135.0 (Ar), 167.36 (d,  $J_{\text{P,C}} = 5.7$  Hz, C<sub>a</sub>). Metacroleína: 13.60 (Me), 145.76 (C<sup>1</sup>), 149.84 (C<sup>2</sup>), 212.65 (CHO).  $\eta^6$ -areno: 16.35 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 101.81 (d,  $J_{\text{P,C}} = 2.3$  Hz, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).



**S<sub>Ru</sub>-19:**

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30 °C, δ (ppm)): PNiPr: 0.73 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.29 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.10 (sp, *J* = 6.7 Hz, 1H, *MeMeCH*); 4.47 (m, 1H, H<sub>c</sub>); 4.62, 4.75 (m, 2H, H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub>); 7.3-7.9 (m, 14H, Ar). Metacroleína: 1.12 (s, 3H, Me); 6.58, 6.69 (2 × s, 2H, H<sub>21</sub>, H<sub>22</sub>); 9.24 (s, 1H, CHO). η<sup>6</sup>-areno: 1.89 (s, 18H, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30 °C, δ (ppm)): 45.57 (s). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30 °C, δ (ppm)): PNiPr: 14.97 (*MeMeCH*), 17.85 (*MeMeCH*), 30.22 (*MeMeCH*), 70.38 (C<sub>b</sub>), 74.67 (C<sub>c</sub>), 123.0-135.0 (Ar), 167.83 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 9.1 Hz, C<sub>a</sub>). Metacroleína: 13.42 (Me), 144.77 (C<sup>1</sup>), 149.58 (C<sup>2</sup>), 210.68 (CHO). η<sup>6</sup>-areno: 15.89 (C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>), 100.90 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 2.3 Hz, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub>).

**[(η<sup>6</sup>-*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>iPr)Ru(PNiPr)(metacroleína)]/[SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (20)**

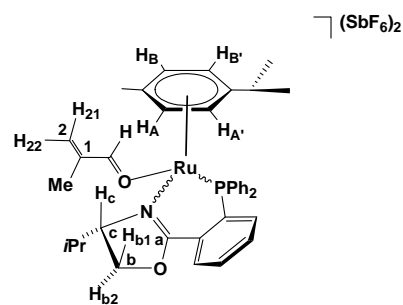
**R<sub>Ru</sub>-20:S<sub>Ru</sub>-20 (32:68):**

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>PRuSb<sub>2</sub>, calculado 39.7/3.9/1.2; encontrado 39.4/4.0/1.1.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 1687 (m, CO), 1598 (m, C=N), 659 (s, SbF<sub>6</sub>).

**R<sub>Ru</sub>-20:**

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -50 °C, δ (ppm)): PNiPr: 0.14 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.06 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.73 (psp, *J* = 6.5 Hz, 1H, *MeMeCH*); 4.73 (m, 3H, H<sub>c</sub>, H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub>); 7.1-8.1 (m, 14H, Ar). Metacroleína: 1.12 (s, 3H, Me); 6.66 (s, 2H, H<sub>21</sub>, H<sub>22</sub>); 9.64 (s, 1H, CHO). η<sup>6</sup>-areno: 1.11 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.26 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.92 (s, 3H, Me); 2.41 (psp, *J* = 7.0 Hz, 1H, *MeMeCH*); 5.56 (d, *J*<sub>A,B</sub> = 6.1 Hz, 1H, H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 5.82 (d, *J*<sub>A,B</sub> = 6.1 Hz, 1H, H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 6.04 (d, *J*<sub>A',B'</sub> = 6.3 Hz, 1H, H<sub>A'</sub>H<sub>B'</sub>); 6.39 (d, *J*<sub>A',B'</sub> = 6.3 Hz, 1H, H<sub>A'</sub>H<sub>B'</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -50 °C, δ (ppm)): 39.00 (s). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C, δ (ppm)): PNiPr: 13.40 (*MeMeCH*), 18.90 (*MeMeCH*), 30.30 (*MeMeCH*), 69.60 (C<sub>b</sub>), 79.80 (C<sub>c</sub>), 124.0-136.0 (Ar), 167.60 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 5.1 Hz, C<sub>a</sub>). Metacroleína: 13.50 (Me), 145.90 (C<sup>1</sup>), 150.10 (C<sup>2</sup>), 214.10 (CHO). η<sup>6</sup>-areno: 19.0 (Me), 23.20 (*MeMeCH*), 32.10 (*MeMeCH*), 86.60, 87.40, 89.70, 92.20 (Ar), 101.70 (CMe), 120.10 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 4.3 Hz, CCMe<sub>2</sub>H).



**S<sub>Ru</sub>-20:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -50 °C, δ (ppm)): PNiPr: 0.76 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, MeMeCH); 1.26 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H, MeMeCH); 2.64 (sp, *J* = 6.3 Hz, 1H, MeMeCH); 4.82, 4.50 (m, 2H, H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub>); 4.63 (m, 1H, H<sub>c</sub>); 7.1-8.1 (m, 14H, Ar). Metacroleína: 1.05 (s, 3H, Me); 6.69 (s, 2H, H<sub>21</sub>, H<sub>22</sub>); 9.56 (s, 1H, CHO). η<sup>6</sup>-areno: 0.96 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H, MeMeCH); 0.98 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, MeMeCH); 1.97 (s, 3H, Me); 2.49 (psp, *J* = 7.4 Hz, 1H, MeMeCH); 5.69 (d, *J*<sub>A,B</sub> = 6.5 Hz, 1H, H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 5.75 (d, *J*<sub>A,B</sub> = 6.5 Hz, 1H, H<sub>A</sub>H<sub>B</sub>); 5.93 (d, *J*<sub>A',B'</sub> = 6.0 Hz, 1H, H<sub>A'</sub>H<sub>B'</sub>); 6.24 (d, *J*<sub>A',B'</sub> = 6.0 Hz, 1H, H<sub>A'</sub>H<sub>B'</sub>). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -50 °C, δ (ppm)): 40.40 (s). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -50 °C, δ (ppm)): PNiPr: 14.60 (MeMeCH), 18.40 (MeMeCH), 29.90 (MeMeCH), 70.50 (C<sub>b</sub>), 77.90 (C<sub>c</sub>), 124.0-136.0 (Ar), 167.40 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 8.4 Hz, C<sub>a</sub>). Metacroleína: 13.60 (Me), 145.30 (C<sup>1</sup>), 150.0 (C<sup>2</sup>), 213.80 (CHO). η<sup>6</sup>-areno: 18.50 (Me), 21.80 (MeMeCH), 22.0 (MeMeCH), 32.30 (MeMeCH), 87.90, 91.00, 91.90, 94.40 (Ar), 99.30 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 3.3 Hz, CMe), 115.50 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 3.3 Hz, CCMe<sub>2</sub>H).

#### 4.3.6 Preparación de compuestos de estequiometría [(η<sup>6</sup>-*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*Pr)Ru(PNiPr)(nitrona)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> [nitrona = I (21), II (22), V (23)]

A 0 °C y bajo atmósfera de argón, a una disolución de [(η<sup>6</sup>-*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*Pr)Ru(PNiPr)(H<sub>2</sub>O)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (9) (109.7 mg, 0.100 mmol) en 4 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se añade la nitrona correspondiente (0.100 mmol) y TM (4 Å, 200.0 mg). La suspensión resultante se mantiene en agitación durante 20 min y se filtra a través de cánula. Se evapora el disolvente hasta *ca.* 1 mL y la adición de 20 mL de *n*-hexano da lugar a la precipitación de un sólido que se lava con *n*-hexano (3 × 20 mL). Las aguas de lavado se separan por decantación y el sólido se seca a vacío. Se obtiene el epímero de configuración *R* en el metal en forma pura. Rdtos: 90.7 mg, 78.0% (21); 93.0 mg, 76.6% (22); 118.1 mg, 96.3% (23).

#### [(η<sup>6</sup>-*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>*i*Pr)Ru(PNiPr)(I)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (R<sub>Ru</sub>-21)

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>47</sub>H<sub>49</sub>F<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PRuSb<sub>2</sub>, calculado 44.2/3.9/2.2; encontrado 43.9/3.6/2.0.

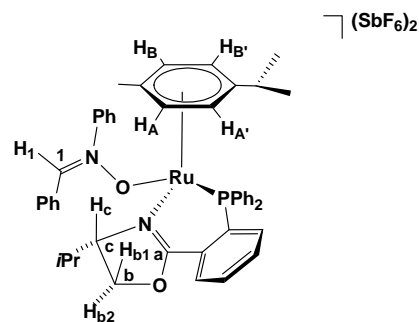
**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 1595 (s, C=N, PNiPr), 1566 (s, C=N, nitrona), 659 (s, SbF<sub>6</sub>).

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C, δ (ppm)): PNiPr: -0.37 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, MeMeCH); 0.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, MeMeCH); 1.72 (m, 1H, MeMeCH); 4.44 (m, 1H, H<sub>c</sub>); 4.74, 4.62 (2 × m, 2H, H<sub>b1</sub>, H<sub>b2</sub>); 6.9-8.3 (m, 14 H, Ar). η<sup>6</sup>-areno: 0.83 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H, MeMeCH); 0.92 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H, MeMeCH);

1.37 (s, 3H, Me); 1.83 (psp,  $J = 6.9$  Hz, 1H, MeMeCH); 5.50 (m, 1H,  $H_A H_B$ ); 5.57 (d,  $J_{A,B} = 6.3$  Hz, 1H,  $H_A H_B$ ); 5.57 (d,  $J_{A',B'} = 6.3$  Hz, 1H,  $H_A' H_B'$ ); 5.67 (d,  $J_{A',B'} = 6.3$  Hz, 1H,  $H_A' H_B'$ ).

Nitrona: 6.9-8.3 (m, 10H, Ar); 8.63 (s, 1H,  $H_1$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-25$  °C,  $\delta$  (ppm)): 43.80 (bs).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz,

$\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-25$  °C,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 12.40 (MeMeCH), 18.80 (MeMeCH), 30.70 (MeMeCH), 69.20 ( $C_b$ ), 78.60 ( $C_c$ ), 123.0-137.0 (Ar), 168.20 (d,  $J_{P,C} = 5.3$  Hz,  $C_a$ ).  $\eta^6$ -areno: 21.40 (Me), 21.40 (MeMeCH), 23.30 (MeMeCH), 30.80 (MeMeCH), 78.80, 85.20, 85.20, 86.30 (Ar). Nitrona: 123.0-137.0 (Ar), 155.70 ( $C^1$ ).



**$[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{II})][\text{SbF}_6]_2$  ( $R_{\text{Ru}}\text{-22}$ )**

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{42}\text{H}_{47}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{PRuSb}_2$ , calculado 41.5/3.9/2.3; encontrado 41.2/4.0/2.2.

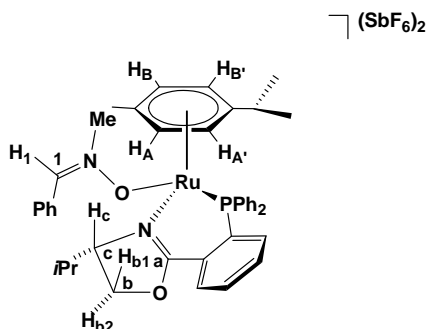
**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1595$  (s, C=N), 1565 (s, C=N, nitrona), 658 (s,  $\text{SbF}_6$ ).

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-60$  °C,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 0.22 (d,  $J = 6.2$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.01 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.50 (m, 1H, MeMeCH); 4.75 (m, 2H,  $H_{b1}$ ,  $H_{b2}$ ); 4.84 (m, 1H,  $H_c$ ); 7.1-8.0 (m, 14H, Ar).  $\eta^6$ -areno:

1.09 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.20 (m, 3H, MeMeCH); 1.55 (s, 3H, Me); 2.34 (psp,  $J = 6.6$  Hz, 1H, MeMeCH); 5.52 (m, 1H,  $H_A H_B$ ); 6.10 (d,

$J_{A,B} = 5.9$  Hz, 1H,  $H_A H_B$ ); 6.22 (d,  $J_{A',B'} = 6.2$  Hz, 1H,  $H_A' H_B'$ ); 6.47 (d,  $J_{A',B'} = 6.2$  Hz, 1H,  $H_A' H_B'$ ). Nitrona: 4.15 (s, 3H, Me); 7.1-8.0 (m, 5H, Ar); 8.03 (s, 1H,  $H_1$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-60$  °C,  $\delta$  (ppm)): 37.80 (s).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-60$  °C,  $\delta$  (ppm)): PNiPr: 13.70 (MeMeCH), 18.30 (MeMeCH), 29.65 (MeMeCH), 68.67 ( $C_b$ ), 79.67 ( $C_c$ ), 122.0-136.0 (Ar), 167.68 (d,  $J_{P,C} = 4.9$  Hz,  $C_a$ ).  $\eta^6$ -areno: 17.33 (Me), 19.76 (MeMeCH), 23.81 (MeMeCH), 31.73 (MeMeCH), 79.80, 88.00 (d,  $J_{P,C} = 7.9$  Hz), 88.70, 97.00 (d,  $J_{P,C} = 3.7$  Hz) (Ar). Nitrona: 51.03 (Me), 122.0-136.0 (Ar), 154.19 ( $C^1$ )



**$[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\text{PNiPr})(\text{V})][\text{SbF}_6]_2$  ( $R_{\text{Ru}}\text{-23}$ )**

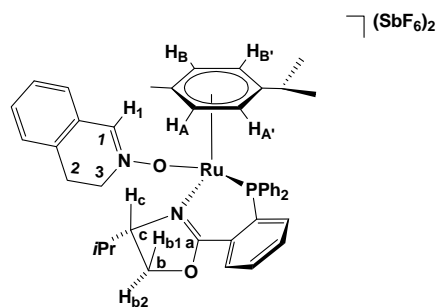
**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{PRuSb}_2$ , calculado 42.1/3.9/2.3; encontrado 42.2/4.0/2.4.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1598$  (s, C=N, PNiPr), 1566 (s, C=N, nitrona), 659 (s,  $\text{SbF}_6$ ).

**$^1\text{H}$ -RMN** (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -30 °C,  $\delta$  (ppm)):

**PNiPr**: 0.18 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.09 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.65 (m, 1H, *MeMeCH*), 4.40 (pdt,  $J_{\text{Hb}2, \text{Hb}1} = 10.2$  Hz,  $J_{\text{Hc}, \text{Hb}1} = 1.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}1}$ ); 4.68 (dd,  $J_{\text{Hb}1, \text{Hb}2} = 10.2$ ,  $J_{\text{Hc}, \text{Hb}2} = 1.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}2}$ ); 4.96 (m, 1H,  $\text{H}_{\text{c}}$ ); 7.2-7.9 (m, 14H, Ar). **Nitrona**: 2.67, 3.10 (2  $\times$  m, 2H,  $\text{H}_{21}$ ,

$\text{H}_{22}$ ); 2.86, 3.94 (2  $\times$  m, 2H,  $\text{H}_{31}$ ,  $\text{H}_{32}$ ); 7.2-7.9 (m, 4H, Ar); 8.11 (s, 1H,  $\text{H}_1$ ).  **$\eta^6$ -areno**: 1.11 (d,  $J = 8.4$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.20 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.01 (s, 3H, Me); 2.41 (psp,  $J = 7.6$  Hz 1H, *MeMeCH*); 4.98 (m, 1H,  $\text{H}_A\text{H}_B$ ); 6.08 (m, 1H,  $\text{H}_A\text{H}_B$ ); 6.25 (d,  $J_{A'B'} = 6.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_A\text{H}_B$ ); 6.77 (d,  $J_{A'B'} = 6.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_A\text{H}_B$ ).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN** (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -30 °C,  $\delta$  (ppm)): 39.35 (s).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN** (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -30 °C,  $\delta$  (ppm)): **PNiPr**: 13.59 (*MeMeCH*), 20.43 (*MeMeCH*), 29.83 (*MeMeCH*), 69.07 ( $\text{C}_b$ ), 79.72 ( $\text{C}_c$ ), 122.0-136.0 (Ar), 166.78 (d,  $J_{\text{P}, \text{C}} = 5.7$  Hz,  $\text{C}_a$ ). **Nitrona**: 27.08 ( $\text{C}^2$ ), 56.02 ( $\text{C}^3$ ), 144.35 ( $\text{C}^1$ ).  **$\eta^6$ -areno**: 18.19 (Me), 18.49 (*MeMeCH*), 23.11 (*MeMeCH*), 31.73 (*MeMeCH*), 81.39, 88.36 (d,  $J_{\text{P}, \text{C}} = 8.0$  Hz), 88.94, 95.74 (d,  $J_{\text{P}, \text{C}} = 2.3$  Hz) (Ar).



#### 4.4 Preparación de complejos octaédricos de Ir(III)

##### 4.4.1 Preparación de complejos de estequiometría $[\text{IrClH}(\text{PNInd})(\text{PP})][\text{SbF}_6]$ (3-8)

En atmósfera de argón a una suspensión de<sup>5</sup>  $[\text{IrCl}_2\text{H}(\eta^2\text{-coe})(\text{PNInd})]$  (**1**) (200.0 mg, 0.252 mmol) en MeOH, 10 mL, se adicionan cantidades equimolares del correspondiente ligando difosfano, PP (0.252 mmol) y  $\text{NaSbF}_6$  (65.2 mg, 0.252 mmol). La mezcla resultante se mantiene en agitación durante 20 h a RT. Durante este tiempo se observa la aparición de un precipitado de color amarillo, excepto para el complejo **6**. La mezcla de reacción se evapora a presión reducida hasta sequedad. La composición diastereomérica del residuo se determina por espectroscopia de RMN. A continuación, el residuo se extrae en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3  $\times$  15 mL), y el filtrado se evapora parcialmente hasta *ca.* 1 mL. La adición de *n*-hexano conduce a la precipitación de un sólido amarillo, el cual se recrystaliza de

<sup>5</sup> Ciercoles, R. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Zaragoza, 2005.

acetona/*n*-hexano. Del filtrado del diastereómero **4a**, por evaporación hasta un volumen reducido y adición de *n*-hexano, se obtiene una mezcla de **4a** y **4b**, en relación molar 4:96. En la Tabla 4 se recogen las composiciones de las mezclas en el crudo de la reacción y en los sólidos aislados, así como el rendimiento aislado.

**Tabla 4** Rendimientos y composiciones de los productos

Complejo	PP	Relación molar a:b del crudo de reacción	Rdto aislado (relación molar a:b)
<b>3</b>	dppe	79:21	213.4 mg, 66.0% (100:0)
<b>4</b>	dppen	55:45	155.2 mg, 48.1% (100:0) 36.0 % (4:96)
<b>5</b>	dppp	89:11	237.6 mg, 72.5% (100:0)
<b>6</b>	dppb	87:13	174.9 mg, 53% (95:5)
<b>7</b>	( <i>S,S</i> )-quirafos	98:2	251.1 mg, 75.6% (100:0)
<b>8</b>	( <i>R</i> )-profos	90:10 <sup>a</sup>	204.7 mg, 62.7% (100:0) <sup>b</sup>

Composiciones en %: <sup>a</sup> a, 39; b, 8; a', 51; b', 2. <sup>b</sup> a, 38; a', 62.

### Preparación de **6b**

En atmósfera de argón a una suspensión de [IrCl<sub>2</sub>H( $\eta^2$ -coe)(PNInd)] (**1**) (150.0 mg, 0.189 mmol) en MeOH (10 mL) se adicionan dppb (80.6 mg, 0.189 mmol) y NaSbF<sub>6</sub> (48.9 mg, 0.189 mmol). La mezcla resultante se mantiene a reflujo durante 15 h. Durante este tiempo se observa la aparición de un precipitado de color amarillo que se separa por filtración, se lava con MeOH frío y se seca a vacío. Rdto: 132.8 mg, 53.6% (**6b**). Las aguas de filtrado se evaporan a vacío hasta sequedad. El residuo resultante se extrae en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 15 mL) y el filtrado se evapora hasta un volumen de *ca.* 2 mL. La adición de *n*-hexano permite precipitar una segunda fracción de **6b** (Rdto: 63.3 mg, 25.6%).

### [IrClH(PNInd)(dppe)]/[SbF<sub>6</sub>] (**3**)

#### **3a:**

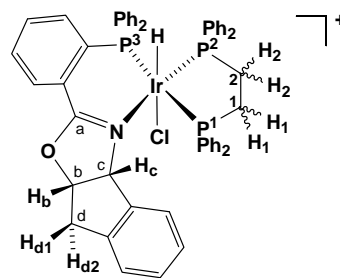
**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>54</sub>H<sub>47</sub>ClF<sub>6</sub>NOP<sub>3</sub>IrSb, calculado 50.6/3.7/1.1; encontrado 50.5/3.5/1.1.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2227 (w, Ir-H), 1606 (w, C=N), 657 (m, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1046.3 (83) [M<sup>+</sup>], 1010.3 (100) [M<sup>+</sup>-Cl].

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): Hidruro: -18.06 (ddd,  $J_{P,H}$  = 22.3, 13.2, 9.5 Hz, 1H). dppe: 1.78 (m), 2.66 (m,  $J_{P,H}$  = 40.0 Hz) (2H, H<sub>2</sub>); 2.41 (m,  $J_{P,H}$  = 45.3 Hz), 3.80 (m) (2H, H<sub>1</sub>); 6.2-8.3 (m, 20H, Ar). PNInd: 2.81, 3.25 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{Hd1,Hd2}$  = 17.6 Hz,  $J_{Hb,Hd1}$  = 3.7 Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub> respectivamente); 4.19 (d,  $J_{Hb,Hc}$  = 5.1 Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 4.90 (pt,  $J$  = 4.4 Hz, 1H, H<sub>b</sub>);

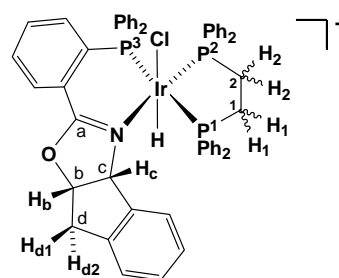
6.2-8.3 (m (18H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppe: 23.86 (d,  $J_{\text{P}_3,\text{P}_2} = 13.6$  Hz,  $\text{P}^2$ ), 24.74 (d,  $J_{\text{P}_3,\text{P}_1} = 362.2$  Hz,  $\text{P}^1$ ). PNInd: -1.16 (dd,  $\text{P}^3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppe: 26.94 (dd,  $J_{\text{P},\text{C}} = 34.4, 5.1$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 36.33 (ddd,  $J_{\text{P},\text{C}} = 43.2, 11.0, 4.4$  Hz,  $\text{C}^1$ ), 123.9-138.7 (Ar). PNInd: 35.82 ( $\text{C}_d$ ), 75.87 ( $\text{C}_c$ ), 88.57 ( $\text{C}_b$ ), 123.9-138.7 (Ar), 169.22 (t,  $J_{\text{P},\text{C}} = 2.9$  Hz,  $\text{C}_a$ ).



### 3b:

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -19.24 (dpt,  $J_{\text{P},\text{H}} = 22.0, 10.8$  Hz, 1H). dppe: 2.35 (bm, 4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ), 6.1-8.2 (m, 20H, Ar). PNInd: 3.04, 3.25 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{\text{Hd}_1,\text{Hd}_2} = 18.3$  Hz,  $J_{\text{Hb},\text{Hd}_1} = 4.8$  Hz, 2H,  $\text{H}_{d_1}$ ,  $\text{H}_{d_2}$ , respectivamente); 5.01 (pt,  $J = 5.1$  Hz, 1H,  $\text{H}_b$ ); 5.17 (d,  $J_{\text{Hb},\text{Hc}} = 5.8$  Hz, 1H,  $\text{H}_c$ ); 6.1-8.2 (m, 18H, Ar).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppe: 4.60 (d,  $J_{\text{P}_3,\text{P}_2} = 14.6$  Hz,  $\text{P}^2$ ), 33.19 (d,  $J_{\text{P}_3,\text{P}_1} = 357.9$  Hz,  $\text{P}^1$ ). PNInd: -1.15 (dd,  $\text{P}^3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (75.50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppe: 27.52 (dd,  $J_{\text{P},\text{C}} = 38.3, 8.6$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 33.18 (ddd,  $J_{\text{P},\text{C}} = 43.3, 12.1, 4.4$  Hz,  $\text{C}^1$ ), 123.9-138.7 (Ar). PNInd: 36.23 ( $\text{C}_d$ ), 81.57 (d,  $J_{\text{P},\text{C}} = 4.4$  Hz,  $\text{C}_c$ ), 86.24 ( $\text{C}_b$ ), 123.9-138.7 (Ar), 166.82 ( $\text{C}_a$ ).

### [IrClH(PNInd)(dppe)][SbF<sub>6</sub>] (4)

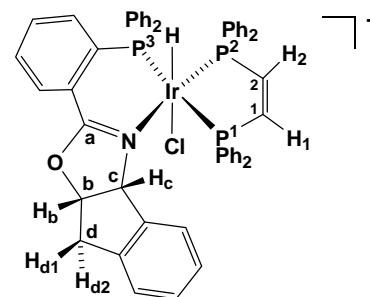
#### 4a:

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{ClF}_6\text{NOP}_3\text{IrSb}$ , calculado 50.7/3.5/1.1; encontrado 50.4/3.7/1.0.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2213$  (w, Ir-H), 1608 (m, C=N), 656 (m,  $\text{SbF}_6$ ).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1044.2 (24) [ $\text{M}^+$ ], 1008.2 (100) [ $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ].

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): Hidruro: -18.08 (ddd,  $J_{\text{P},\text{H}} = 22.7, 14.6, 8.8$  Hz, 1H). dppe: 6.2-8.3 (m, 20H, Ar); 7.15, 7.30 ( $2 \times$  m, 2H,  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^1$ , respectivamente). PNInd: 2.79, 3.26 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{\text{Hd}_1,\text{Hd}_2} = 17.6$  Hz,  $J_{\text{Hb},\text{Hd}_1} = 3.7$  Hz, 2H,  $\text{H}_{d_1}$ ,  $\text{H}_{d_2}$ , respectivamente); 4.22 (d,  $J_{\text{Hb},\text{Hc}} = 4.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_c$ ); 4.96 (pt,  $J = 4.4$  Hz, 1H,  $\text{H}_b$ ); 6.2-8.3 (m, 18H, Ar).







## Parte Experimental

(d,  $J_{H_b,H_c} = 4.4$  Hz, 1H,  $H_c$ ); 6.4-8.3 (m, 18H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppp: -26.02 (dd,  $J_{P_3,P_1} = 369.4$  Hz,  $J_{P_2,P_1} = 28.5$  Hz,  $P^1$ ), -18.26 (dd,  $J_{P_3,P_2} = 16.1$  Hz,  $P^2$ ). PNInd: -7.04 (dd,  $P^3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppp: 18.76 ( $C^2$ ), 22.37 (d,  $J_{P,C} = 31.2$  Hz,  $C^3$ ), 28.81 (bd,  $J_{P,C} = 41.3$  Hz,  $C^1$ ), 122.8-138.2 (Ar). PNInd: 35.80 ( $C_d$ ), 75.74 ( $C_c$ ), 87.18 ( $C_b$ ), 122.8-138.2 (Ar), 168.87 ( $C_a$ ).

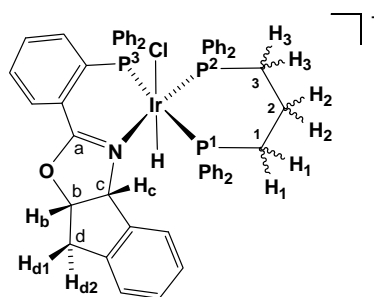
### 5b:

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -19.09 (dpt,  $J_{P,H} = 20.5, 10.5$  Hz, 1H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

dppp: -39.04 (bs,  $P^2$ ), -14.77 (dd,  $J_{P_3,P_1} = 355.1$  Hz,  $J_{P_2,P_1} = 24.5$  Hz,  $P^1$ ). PNInd: -5.34 (dd,  $J_{P_2,P_3} = 17.9$  Hz,  $P^3$ ).



### [IrClH(PNInd)(dppb)][SbF<sub>6</sub>] (6)

#### 6a:

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -18.64 (dpt,  $J_{P,H} = 24.2, 12.4$  Hz, 1H). dppb:

1.18, 1.95 ( $2 \times m$ , 2H,  $H_3$ ); 1.18, 1.50 ( $2 \times m$ , 2H,  $H_2$ );

2.35, 2.76 ( $2 \times m$ , 2H,  $H_4$ ); 2.60, 4.06 ( $2 \times m$ , 2H,  $H_1$ );

6.0-8.4 (m, 20H, Ar). PNInd: 2.76, 3.13 (parte AB de

un sistema ABX,  $J_{H_{d1},H_{d2}} = 18.3$  Hz,  $J_{H_b,H_{d1}} = 4.4$  Hz, 2H,  $H_{d1}$ ,  $H_{d2}$ , respectivamente); 4.45 (bs, 1H,  $H_b$ ); 5.32

(bs, 1H,  $H_c$ ); 6.0-8.4 (m, 18H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$

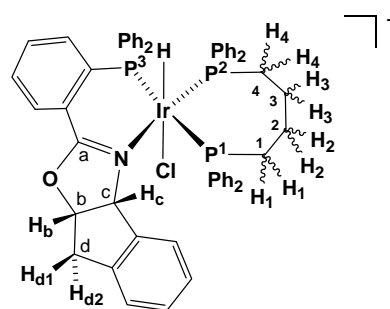
(ppm)): dppb: -17.99 (d,  $J_{P_3,P_1} = 380.2$  Hz,  $P^1$ ), -11.50 (bs,  $P^2$ ). PNInd: -8.72 (dd,

$J_{P_2,P_3} = 13.6$  Hz,  $P^3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppb:

20.43 ( $C^2/C^3$ ), 24.56 (m,  $C^3/C^2$ ), 30.07 (m,  $C^4$ ), 34.00 (bdd,  $J_{P,C} = 39.5, 4.4$  Hz,

$C^1$ ), 123.6-138.1 (Ar). PNInd: 35.90 ( $C_d$ ), 76.95 (m,  $C_c$ ), 87.23 ( $C_b$ ), 123.6-138.1

(Ar), 168.91 (bs,  $C_a$ ).



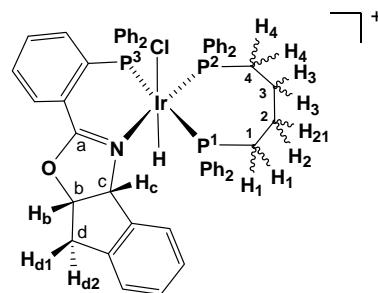
#### 6b:

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{56}\text{H}_{51}\text{ClF}_6\text{NOP}_3\text{IrSb}$ , calculado 51.3/3.9/1.1; encontrado 51.0/3.8/1.0.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2245$  (w, Ir-H), 1614 (b, C=N), 659 (m,  $\text{SbF}_6$ ).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT m/z(%)): 1074.3 (50) [ $\text{M}^+$ ], 1038.3 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H} - \text{Cl}$ ].

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro: -19.60 (dpt,  $J_{P,H} = 21.2, 9.5$  Hz, 1H). dppb: 0.80, 1.30 (2 × m, 2H, H<sub>2</sub>); 1.60, 2.50 (2 × m, 2H, H<sub>3</sub>); 2.26, 2.41 (2 × m, 2H, H<sub>1</sub>); 2.85, 3.11 (2 × m, 2H, H<sub>4</sub>); 6.5-8.3 (m, 20H, Ar). PNInd: 2.61, 2.97 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{Hd1,Hd2} = 18.3$  Hz,  $J_{Hb,Hd1} = 5.1$  Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>, respectivamente); 3.13 (pt,  $J = 5.1$  Hz, 1H, H<sub>b</sub>); 4.89 (d,  $J_{Hb,Hc} = 6.6$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 6.1 (m), 6.5-8.3 (m, 18H, Ar).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dppb y PNInd: -40.32 (pt,  $J_{P3,P2} \approx J_{P1,P2} \approx J = 19.85$  Hz, P<sup>2</sup>); 1.04, -7.78 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{P3,P1} = 358.5$  Hz,  $J_{P1,P2} = 22.3$  Hz,  $J_{P3,P2} = 18.6$  Hz, P<sup>1</sup>, P<sup>3</sup> respectivamente). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dppb: 20.78 (bs, C<sup>2</sup>), 21.28 (dd,  $J_{P,C} = 7.3, 1.5$  Hz, C<sup>3</sup>), 28.43 (dd,  $J_{P,C} = 29.3, 2.2$  Hz, C<sup>4</sup>), 32.86 (bdd,  $J_{P,C} = 39.5, 4.4$  Hz, C<sup>1</sup>), 121.9-140.2 (Ar). PNInd: 34.29 (C<sub>d</sub>), 79.16 (d,  $J_{P,C} = 4.4$  Hz, C<sub>c</sub>), 83.44 (d,  $J_{P,C} = 1.5$  Hz, C<sub>b</sub>), 121.9-140.2 (Ar), 165.10 (pt,  $J_{P,C} = 4.4$  Hz, C<sub>a</sub>).

**[IrClH(PNInd){(S,S)-quirafos}][SbF<sub>6</sub>] (7)**

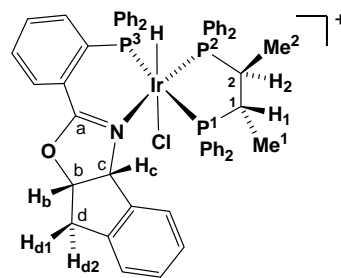
**7a:**

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>56</sub>H<sub>51</sub>ClF<sub>6</sub>NOP<sub>3</sub>IrSb, calculado 51.3/3.9/1.1; encontrado 51.2/3.7/1.0.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 2214 (w, Ir-H), 1606 (w, C=N), 656 (s, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z(%)): 1074.4 (100) [M<sup>+</sup>], 1038.4 (48) [M<sup>+</sup>-Cl-H].

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.10 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro: -18.03 (dpt,  $J_{P,H} = 23.0, 11.8$  Hz, 1H). (S,S)-quirafos: 0.96 (dd,  $J_{P,H} = 13.3, J_{H,H} = 6.7$  Hz, 3H, Me<sup>1</sup>), 1.29 (dd,  $J_{P,H} = 12.8, J_{H,H} = 7.2$  Hz, 3H, Me<sup>2</sup>), 2.07, 3.93 (2 × m, 2H, H<sup>2</sup>, H<sup>1</sup>, respectivamente), 6.3-8.3 (m, 20H, Ar). PNInd: 2.87, 3.35 (parte AB de un sistema



ABX,  $J_{Hd1,Hd2} = 17.9$  Hz,  $J_{Hd1,Hb} = 3.6$  Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>, respectivamente); 4.33 (d,  $J_{Hb,Hc} = 4.6$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 4.88 (pt,  $J = 4.1$  Hz, 1H, H<sub>b</sub>); 6.3-8.3 (m, 18H, Ar). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (121.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (S,S)-quirafos: 16.77 (dd,  $J_{P3,P1} = 356.9$  Hz,  $J_{P2,P1} = 11.3$  Hz, P<sup>1</sup>), 23.45 (pt,  $J_{P3,P2} = 11.3$  Hz, P<sup>2</sup>). PNInd: -2.05 (dd, P<sup>3</sup>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (S,S)-quirafos: 13.43 (dd,  $J_{P,C} = 17.8, 4.3$  Hz, Me<sup>1</sup>), 15.99 (dd,  $J_{P,C} = 15.9, 3.7$  Hz, Me<sup>2</sup>), 33.41 (dd,  $J_{P,C} = 32.2, 8.7$  Hz, C<sup>2</sup>), 44.12 (ddd,  $J_{P,C} = 42.3, 20.7, 4.1$  Hz, C<sup>1</sup>), 121.9-

## Parte Experimental

138.3 (Ar). PNInd: 35.47 (C<sub>d</sub>), 75.59 (C<sub>c</sub>), 88.14 (C<sub>b</sub>), 121.9-138.3 (Ar), 168.88 (C<sub>a</sub>).

### 7b:

<sup>1</sup>H-RMN (300.10 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro: -19.19 (dpt,  $J_{P,H} = 23.2$ , 12.6 Hz, 1H).

### [IrClH(PNInd){(R)-profos}][SbF<sub>6</sub>] (8)

#### 8a/8a' (32:68):

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>55</sub>H<sub>49</sub>ClF<sub>6</sub>NOP<sub>3</sub>IrSb, calculado 51.0/3.8/1.1; encontrado 50.8/4.0/1.0.

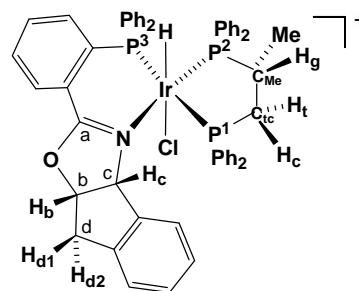
**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 2221 (b, Ir-H), 1607 (sh, C=N), 657 (s, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z(%)): 1060.3 (54) [M<sup>+</sup>], 1024.2 (100) [M<sup>+</sup>-Cl].

#### 8a:

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)):<sup>10</sup>

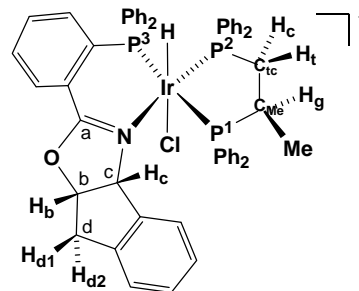
Hidruro: -18.18 (ddd,  $J_{P1,H} = 22.5$  Hz,  $J_{P2,H} = 15.6$  Hz,  $J_{P3,H} = 6.4$  Hz, 1H). (R)-profos: 1.13 (dd,  $J_{P,H} = 12.4$  Hz,  $J_{H,H} = 7.3$  Hz, 3H, Me); 1.80 (m, 1H, H<sub>t</sub>); 3.03 (m, 1H, H<sub>c</sub>); 3.90 (m, 1H, H<sub>g</sub>); 6.2-8.15 (m, 20H, Ar). PNInd: 2.66, 3.16 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{Hd1,Hd2} = 17.6$



Hz,  $J_{Hb,Hd1} = 5.1$  Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>, respectivamente); 4.06 (d,  $J_{Hb,Hc} = 5.1$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 4.63 (pt,  $J = 5.1$  Hz, 1H, H<sub>b</sub>); 6.2-8.15 (m, 18H, Ar). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (R)-profos: 9.26 (dd,  $J_{P3,P2} = 14.9$  Hz,  $J_{P1,P2} = 2.5$  Hz, P<sup>2</sup>), 35.78 (dd,  $J_{P3,P1} = 366.0$  Hz, P<sup>1</sup>). PNInd: -7.41 (dd, P<sup>3</sup>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (R)-profos: 15.72 (dd,  $J_{P,C} = 11.7$ , 5.9 Hz, Me), 35.06 (dd,  $J_{P,C} = 32.8$ , 5.1 Hz, C<sub>Me</sub>), 41.14 (ddd,  $J_{P,C} = 40.9$ , 16.1, 3.3 Hz, C<sub>tc</sub>), 123.9-138.5 (Ar). PNInd: 35.67 (C<sub>d</sub>), 75.28 (C<sub>c</sub>), 88.24 (d,  $J_{P,C} = 1.5$  Hz, C<sub>b</sub>), 123.9-138.5 (Ar), 169.28 (C<sub>a</sub>).

#### 8a':

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro: -18.42 (ddd,  $J_{P1,H} = 22.3$  Hz,  $J_{P2,H} = 15.6$  Hz,  $J_{P3,H} = 6.2$  Hz, 1H). (R)-profos: 1.27 (dd,  $J_{P,H} = 13.7$  Hz,  $J_{H,H} = 7.2$  Hz, 3H, Me); 1.85 (m, 1H, H<sub>g</sub>); 2.85 (dm,  $J_{P,H}$



<sup>10</sup> Las constantes de acoplamiento  $J_{P,H}$  y  $J_{H,H}$  se han asignado mediante medidas de <sup>1</sup>H-RMN desacoplando selectivamente <sup>31</sup>P.

= 42.4 Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 3.70 (tdd,  $J_{H,H} = 18.8$  Hz,  $J_{P,H} = 7.7, 4.6$  Hz, 1H, H<sub>t</sub>); 6.2-8.15 (m, 20H, Ar). PNInd: 2.65, 3.17 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{Hd1,Hd2} = 17.6$  Hz,  $J_{Hb,Hd1} = 4.4$  Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>, respectivamente); 4.15 (d,  $J_{Hb,Hc} = 4.4$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 4.67 (pt,  $J = 4.4$  Hz, 1H, H<sub>b</sub>); 6.2-8.15 (m, 18H, Ar). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (*R*)-profos: 15.44 (dd,  $J_{P3,P1} = 368.1$  Hz,  $J_{P2,P1} = 6.2$  Hz, P<sup>1</sup>), 19.95 (dd,  $J_{P3,P2} = 13.6$  Hz, P<sup>2</sup>). PNInd: -6.31 (dd, P<sup>3</sup>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (*R*)-profos: 15.12 (dd,  $J_{P,C} = 17.6, 4.4$  Hz, Me), 34.40 (dd,  $J_{P,C} = 38.8, 8.0$  Hz, C<sub>ic</sub>), 39.36 (ddd,  $J_{P,C} = 38.8, 11.7, 2.6$  Hz, C<sub>Me</sub>), 123.9-138.5 (Ar). PNInd: 35.67 (C<sub>d</sub>), 75.54 (C<sub>c</sub>), 88.19 (C<sub>b</sub>), 123.9-138.5 (Ar), 168.28 (bs, C<sub>a</sub>).

**8b:**

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro: -19.60 (dt,  $J_{P,H} = 19.0, 11.7$  Hz, 1H; Ir-H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (*R*)-profos: 0.00 (bs, P<sup>2</sup>), 9.05 (d,  $J_{P3,P1} = 346.1$  Hz, P<sup>1</sup>). PNInd: -6.30 (dd,  $J_{P2,P3} = 15.0$  Hz, P<sup>3</sup>).

**8b':**

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro: -19.15 (dpt,  $J_{P,H} = 14.6, 11.7$  Hz, 1H; Ir-H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (*R*)-profos: 13.64 (bs, P<sup>2</sup>), 33.10 (d,  $J_{P3,P1} = 353.6$  Hz, P<sup>1</sup>). PNInd: -7.45 (dd,  $J_{P2,P3} = 15.0$  Hz, P<sup>3</sup>).

#### 4.4.2 Preparación de compuestos de estequiometría [IrClH(PN*i*Pr)(PP)][SbF<sub>6</sub>] (9-12)

En atmósfera de argón, a una suspensión de<sup>6</sup> [IrCl<sub>2</sub>H( $\eta^2$ -coe)(PN*i*Pr)] (2) (200.0 mg, 0.267 mmol) en MeOH (15 mL) se adicionan cantidades equimolares de PP (0.267 mmol) y NaSbF<sub>6</sub> (69.2 mg, 0.267 mmol). La mezcla resultante se mantiene en agitación 1 h a RT. Transcurrido este tiempo se evapora el disolvente a vacío hasta sequedad. La composición diastereomérica del residuo se determina por espectroscopia de RMN. El residuo anterior se extrae en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 15 mL) y las aguas de filtrado se concentran hasta un volumen de *ca.* 2 mL. La adición de *n*-hexano da lugar a la precipitación de un sólido amarillo que se filtra y lava con el precipitante. Los sólidos se recristalizan de THF/*n*-hexano (9),

<sup>6</sup> Lorenzo, M. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Zaragoza, 2000.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*n*-hexano (**10**, **12**), o acetona/dietil éter (**11**). Las composiciones obtenidas y los rendimientos del sólido aislado se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5** Rendimientos y composiciones de los productos

Complejo	PP	Relación molar a:b del crudo de reacción	Rdto aislado (relación molar a:b)
<b>9</b>	dppe	94:6	171.9 mg, 52.0% (95:5)
<b>10</b>	dppen	59:41	199.9 mg, 75.7% (60:40)
<b>11</b>	dppp	82:18	126.6 mg, 37.8% (100:0)
<b>12</b>	( <i>R</i> )-profos	96:4 <sup>a</sup>	221.7 mg, 66.2% (94:6) <sup>b</sup>

Composiciones en %: <sup>a</sup> a, 48; b, 2; a', 48; b', 2. <sup>b</sup> a, 48; b, 3; a', 46; b', 3.

**[IrClH(PNiPr)(dppe)][SbF<sub>6</sub>] (9)**

**9a:9b (95:5):**

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>50</sub>H<sub>49</sub>ClF<sub>6</sub>NOP<sub>3</sub>IrSb, calculado 48.6/4.0/1.1; encontrado 48.0/3.8/1.2.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 2204 (m, Ir-H), 1614 (s, C=N), 655 (s, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1000.3 (94) [M<sup>+</sup>], 964.3 (100) [M<sup>+</sup>-Cl-H].

**9a:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro:

-18.50 (ddd, *J*<sub>P,H</sub> = 22.3, 12.8, 9.5 Hz, 1H). dppe:

1.75 (m), 2.62 (dm, *J*<sub>P,H</sub> = 42.4 Hz) (2H, H<sub>2</sub>); 2.37 (dm, *J*<sub>P,H</sub> =

46.4 Hz), 3.74 (m) (2H, H<sub>1</sub>); 6.6-8.3 (m, 20H, Ar).

PNiPr: -0.36 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H, MeMeCH); 0.00 (d, *J* =

7.2 Hz, 3H, MeMeCH); 2.09 (dpsp, *J* = 7.2, 2.3 Hz, 1H,

MeMeCH); 3.02 (bd, *J*<sub>Hb1,Hc</sub> = 8.0 Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 3.77 (dd,

*J*<sub>Hb2,Hb1</sub> = 9.4 Hz, 1H, H<sub>b1</sub>); 4.11 (dd, *J*<sub>Hc,Hb2</sub> = 1.8 Hz, 1H, H<sub>b2</sub>); 6.6-8.3 (m, 14H,

Ar). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dppe:

21.35 (d, *J*<sub>P3,P2</sub> = 13.0 Hz, P<sup>2</sup>), 22.04 (d, *J*<sub>P3,P1</sub> = 361.6 Hz, P<sup>1</sup>).

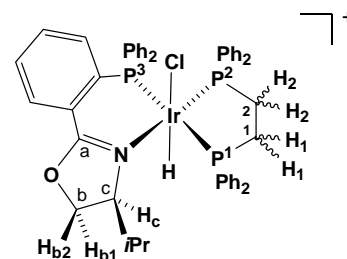
PNiPr: -6.44 (dd, P<sup>3</sup>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN**

(75.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dppe:

26<sup>c</sup>.47 (dd, *J*<sub>P,C</sub> = 35.4, 6.0 Hz, C<sup>2</sup>), 35.63 (ddd, *J*<sub>P,C</sub> = 43.2, 10.1, 4.1 Hz, C<sup>1</sup>), 125.3-135.3 (Ar).

PNiPr: 12.69 (MeMeCH), 17.55 (MeMeCH), 29.78 (MeMeCH), 68.94 (C<sub>b</sub>), 73.83 (C<sub>c</sub>), 125.3-

135.3 (Ar), 166.70 (C<sub>a</sub>).

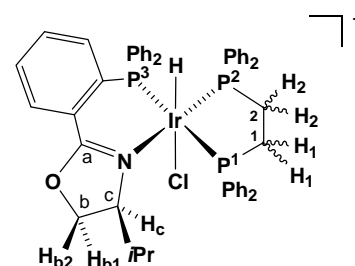


**9b:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro:

-19.26 (dpt, *J*<sub>P,H</sub> = 22.0, 9.9 Hz, 1H). dppe:

2.20. 2.36 (2 × m, 4H; (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 6.6-8.1 (m, 20H, Ar). PNiPr: -0.58 (d, *J* =



6.5 Hz, 3H, *MeMeCH*); 0.09 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.59 (bsp,  $J = 6.5$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 3.63 (bd,  $J_{Hb1,Hc} = 8.1$  Hz, 1H,  $H_c$ ); 4.00 (pt,  $J = 8.8$  Hz, 1H,  $H_{b1}$ ); 4.14 (dd,  $J_{Hb1,Hb2} = 9.5$  Hz,  $J_{Hc,Hb2} = 2.9$  Hz, 1H,  $H_{b2}$ ); 6.6-8.1 (m, 14H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dpppe: 3.17 (d,  $J_{P3,P2} = 15.6$  Hz,  $P^2$ ), 30.15 (d,  $J_{P3,P1} = 355.5$  Hz,  $P^1$ ). PNiPr: -0.38 (d,  $P^3$ ).

**[IrClH(PNiPr)(dppen)][SbF<sub>6</sub>] (10)**

**10a/10b (60:40):**

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{ClF}_6\text{NOP}_3\text{IrSb}$ , calculado 48.6/3.8/1.1; encontrado 48.2/3.6/1.3.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2200$  (m, Ir-H), 1615 (s, C=N), 657 (s,  $\text{SbF}_6$ ).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT,  $m/z$  (%)): 962.3(100) [ $\text{M}^+ - \text{H} - \text{Cl}$ ].

**10a:**

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -18.53 (ddd,  $J_{P,H} = 23.1, 14.3, 8.8$  Hz, 1H).

dppen: 6.6-8.3 (m, 20H, Ar); 7.15, 7.20 (2 x m, 2H,  $H^2$ ,  $H^1$ , respectivamente). PNiPr: -0.43 (d,  $J = 7.3$  Hz, *MeMeCH*); -0.01 (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.01

(dsp,  $J = 7.3, 2.2$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 3.00 (bd,  $J_{Hb1,Hc} =$

8.1 Hz, 1H,  $H_c$ ); 3.81 (pt,  $J = 8.4$  Hz, 1H,  $H_{b1}$ ); 4.11 (dd,  $J_{Hb1,Hb2} = 8.8$ ,  $J_{Hc,Hb2} =$

1.4 Hz, 1H,  $H_{b2}$ ); 6.6-8.3 (m, 14H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

dppen: 24.72 (pt,  $J_{P3,P2} \approx J_{P1,P2} \approx J = 12.4$  Hz,  $P^2$ ), 29.37 (dd,  $J_{P3,P1} =$

373.9,  $J_{P2,P1} = 10.6$  Hz,  $P^1$ ). PNiPr: -9.58 (dd,  $J_{P2,P3} = 14.3$  Hz,  $P^3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -

**RMN** (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppen: 125.0-135.2 (Ar), 140.21 (dd,  $J_{P,C} =$

51.8, 15.4 Hz,  $C^2$ ), 152.81 (ddd,  $J_{P,C} = 55.3, 25.3, 4.7$  Hz,  $C^1$ ). PNiPr: 12.63 (*MeMeCH*), 17.59 (*MeMeCH*), 29.90 (*MeMeCH*), 69.11 ( $C_b$ ), 73.79 (s,

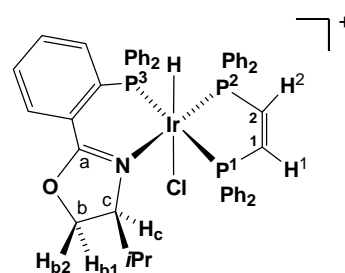
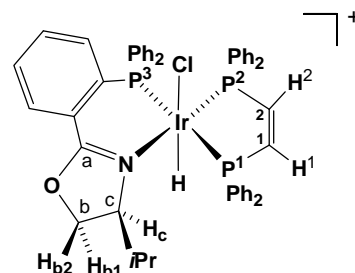
$C_c$ ), 125.0-135.2 (Ar), 167.04 ( $C_a$ ).

**10b:**

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -19.50 (ddd,  $J_{P,H} = 20.5, 13.5, 9.1$  Hz, 1H).

dppen: 6.6-8.1 (m, 20H, Ar); 6.90, 7.10 (2 x m, 2H;  $H^1$ ,  $H^2$ , respectivamente). PNiPr: -0.65 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); -0.35 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 1.30 (dsp,  $J = 6.6, 1.5$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 3.79 (bd,  $J_{Hb1,Hc} = 8.8$ , 1H,  $H_c$ ); 4.15 (dd,  $J_{Hb1,Hb2} = 9.5$ ,  $J_{Hc,Hb2} =$



2.9 Hz, 1H, H<sub>b2</sub>); 4.21 (pt,  $J = 9.1$  Hz, 1H, H<sub>b1</sub>); 6.6-8.1 (m, 14 H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): dppen: 8.77 (pt,  $J_{\text{P3P2}} \approx J_{\text{P1P2}} \approx J = 13.6$  Hz, P<sup>2</sup>), 38.15 (dd,  $J_{\text{P3,P1}} = 363.5$  Hz,  $J_{\text{P2,P1}} = 11.2$  Hz, P<sup>1</sup>). PNiPr: -1.12 (dd,  $J_{\text{P2,P3}} = 15.5$  Hz, P<sup>3</sup>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): dppen: 126.2-133.6 (Ar), 142.82 (dd,  $J_{\text{P,C}} = 49.8, 16.8$  Hz, C<sup>2</sup>), 148.18 (ddd,  $J_{\text{P,C}} = 60.0, 25.6, 4.6$  Hz, C<sup>1</sup>). PNiPr: 11.07 (MeMeCH), 16.42 (MeMeCH), 27.37 (MeMeCH), 66.62 (C<sub>b</sub>), 77.70 (d,  $J_{\text{P,C}} = 5.1$  Hz, C<sub>c</sub>), 126.2-133.6 (m, Ar), 164.43 (pt,  $J_{\text{P,C}} = 4.7$  Hz, C<sub>a</sub>).

**[IrClH(PNiPr)(dppp)][SbF<sub>6</sub>] (11)**

**11a:**

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>51</sub>H<sub>51</sub>ClF<sub>6</sub>NOP<sub>3</sub>IrSb, calculado 49.0/4.1/1.1; encontrado 48.8/4.2/0.9.

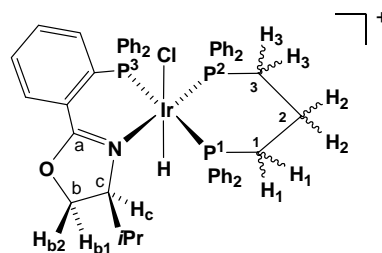
**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2239$  (m, Ir-H), 1616 (s, C=N), 657 (s, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z(%)): 1014.3 (33) [M<sup>+</sup>], 978.2 (100) [M<sup>+</sup>-Cl].

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -18.96 (ddd,  $J_{\text{P,H}} = 19.0, 13.2, 6.6$  Hz, 1H). dppp: 1.21 (m), 2.35 (btd,  $J = 35.1, 14.6$  Hz) (2H, H<sub>2</sub>); 2.04 (td,  $J = 15.4, 5.5$  Hz), 3.62 (m) (2H, H<sub>1</sub>); 2.52 (sp,  $J = 7.3$  Hz), 3.55 (m) (2H, H<sub>3</sub>); 6.6-

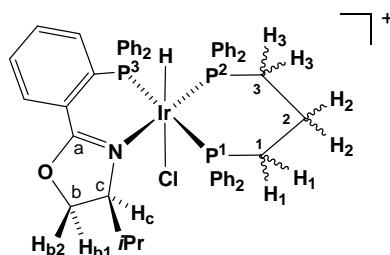
8.6 (m, 20H, Ar). PNiPr: -0.66 (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H, MeMeCH); 0.39 (d,  $J = 7.3$  Hz, 3H, MeMeCH); 2.20 (sp,  $J = 7.3$  Hz, 1H, MeMeCH); 2.85 (pt,  $J = 8.4$  Hz, 1H, H<sub>b1</sub>); 3.49 (d,  $J_{\text{Hb1,Hc}} = 6.6$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 3.82 (d,  $J_{\text{Hb1,Hb2}} = 8.8$  Hz, 1H, H<sub>b2</sub>); 6.6-8.6 (m, 14H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): dppp: -24.93 (dd,  $J_{\text{P3,P1}} = 368.4$  Hz,  $J_{\text{P2,P1}} = 28.5$  Hz, P<sup>1</sup>), -16.32 (dd,  $J_{\text{P3,P2}} = 15.5$  Hz, P<sup>2</sup>). PNiPr: -8.50 (dd, P<sup>3</sup>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): dppp: 18.80 (C<sup>2</sup>), 21.33 (d,  $J_{\text{P,C}} = 32.2$  Hz, C<sup>3</sup>), 27.73 (dd,  $J_{\text{P,C}} = 41.0, 3.7$  Hz, C<sup>1</sup>), 121.9-136.9 (Ar). PNiPr: 12.10 (MeMeCH), 17.79 (MeMeCH), 30.93 (MeMeCH), 68.83 (C<sub>b</sub>), 72.43 (C<sub>c</sub>), 121.9-136.9 (Ar), 166.96 (C<sub>a</sub>).



**11b:**

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -19.03 (dpt,  $J_{\text{P,H}} = 21.2, 9.7$  Hz, 1H). dppp: 1.21 (m), 1.95 (m), 2.20-2.30 (bm), 2.80 (m), 3.70 (bm) (6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 6.4-8.2 (m, 20H, Ar). PNiPr: -







PNiPr: -0.19 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, MeMeCH); 0.06 (d,  $J = 7.1$  Hz, 3H, MeMeCH); 2.18 (m, 1H, MeMeCH); 3.14 (bd,  $J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 3.89 (pt,  $J_{H,H} = 7.9$  Hz, 1H, H<sub>b1</sub>); 4.22 (bd,  $J_{H,H} = 9.3$  Hz, 1H, H<sub>b2</sub>); 6.7-8.4 (m, 14H, Ar). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (121.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): (*R*)-profos: 26.91 (dd,  $J_{P_1,P_2} = 7.1$  Hz,  $J_{P_3,P_2} = 13.7$  Hz, P<sup>2</sup>), 10.74 (dd,  $J_{P_3,P_1} = 359.8$  Hz, P<sup>1</sup>). PNiPr: -1.65 (dd, P<sup>3</sup>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): (*R*)-profos: 14.22 (dd,  $J_{P,C} = 18.4, 5.9$  Hz, Me), 33.93 (dd,  $J_{P,C} = 36.4, 11.1$  Hz, C<sub>tc</sub>), 38.74 (ddd,  $J_{P,C} = 40.2, 11.5, 4.1$  Hz, C<sub>Me</sub>), 125.3-135.3 (Ar). PNiPr: 12.92 (MeMeCH), 17.47 (MeMeCH), 29.77 (MeMeCH), 68.80 (d,  $J_{P,C} = 2.1$  Hz, C<sub>b</sub>), 74.07 (C<sub>c</sub>), 124.5-135.3 (Ar), 166.64 (t,  $J_{P,C} = 3.7$  Hz, C<sub>a</sub>).

**12b:**

<sup>1</sup>H-RMN (300.10 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): Hidruro: -19.22 (m, 1H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (121.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): (*R*)-profos: 7.88 (dd,  $J_{P_1,P_2} = 10.6$  Hz,  $J_{P_3,P_2} = 15.6$  Hz, P<sup>2</sup>), 21.18 (dd,  $J_{P_3,P_1} = 356.7$  Hz, P<sup>1</sup>). PNiPr: 2.44 (dd, P<sup>3</sup>).

**12b':**

<sup>1</sup>H-RMN (300.10 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): Hidruro: -18.95 (m, 1H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (121.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): (*R*)-profos: -5.22 (dd,  $J_{P_1,P_2} = 9.3$  Hz,  $J_{P_3,P_2} = 15.3$  Hz, P<sup>2</sup>), 40.90 (dd,  $J_{P_3,P_1} = 357.7$  Hz, P<sup>1</sup>). PNiPr: 2.84 (dd, P<sup>3</sup>).

**Seguimiento por RMN de la isomerización de los complejos con PNIInd 3-5 y 8**

Una suspensión del diastereoisómero **a** (0.046 mmol), en 10 mL de MeOH, se calienta a la temperatura de reflujo del disolvente. Aproximadamente cada 8 h se evapora el disolvente en bomba de vacío hasta sequedad; se disuelve el residuo sólido en 1 mL de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se toma una alícuota (0.5 mL) para registrar los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a RT. Se observa la isomerización del diastereoisómero **a** hacia **b**, al mismo tiempo que se va produciendo la disolución de la suspensión inicial en el alcohol. Los resultados más representativos se reúnen en la Tabla 6.

**Tabla 6** Isomerización de 3-5 y 8

Complejo	PN*	PP	Tiempo estimado de reducción a la mitad (h)	Composición en el equilibrio <sup>a</sup>
3	PNInd	dppe	24	<b>b:a</b> (100:0) <sup>b</sup>
4	PNInd	dppen	48	<b>b:a</b> (92:8)

<b>5</b>	PNInd	dppp	-	<b>b:a</b> (12:88) <sup>c</sup>
<b>8</b>	PNInd	( <i>R</i> )-profos	-	<b>b,b':a,a'</b> (83:17) <sup>d</sup>

<sup>a</sup> El equilibrio se alcanza al cabo de aprox. 120 (**3**, **4**) ó 12 (**8**) h. <sup>b</sup> Se forman pequeñas cantidades de hidruros no identificados (< 4 %). <sup>c</sup> La composición no cambia tras 6 días a reflujo en metanol, debido a la alta insolubilidad de **5a**. Este complejo tampoco se disuelve ni isomeriza en tolueno a reflujo durante 48 h. <sup>d</sup> Se parte de una suspensión de **8a:8a'** 32:68.

### Seguimiento por RMN de la isomerización de los complejos con PNiPr 9-12

Una disolución del diastereoisómero **a** o de mezclas de **a/b** (20.0 mg, 0.020 mmol) en 8 mL de MeOH se calienta a la temperatura de reflujo del disolvente. Aproximadamente cada 8 h se evapora el disolvente al vacío hasta sequedad, se disuelve el residuo en 1 mL de CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se toma una alícuota (0.5 mL) para registrar los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} a RT. Se observa la isomerización de **a** hacia **b**. Los resultados se reúnen en la Tabla 7.

**Tabla 7** Isomerización de **9-12**

Complejo	PN*	PP	Composición de partida	Tiempo estimado de reducción a la mitad (h)	Composición en el equilibrio <sup>a</sup>
<b>9</b>	PNiPr	dppe	<b>a:b</b> (95:5)	12	<b>b:a</b> (91:9) <sup>b</sup>
<b>10</b>	PNiPr	dppen	<b>a:b</b> (60:40)	12	<b>b:a</b> (92:8)
<b>11</b>	PNiPr	dppp	<b>a</b>	96	<b>b:a</b> (62:38)
<b>12</b>	PNiPr	( <i>R</i> )-profos	<b>a,a':b,b'</b> (89:11)	29	<b>b, b':a,a'</b> (100:0)

<sup>a</sup> El equilibrio se alcanza en aprox. 48 (**9**), 36 (**10**), 144 (**11**) ó 48 (**12**) h. <sup>b</sup> Pureza > 95 %.

#### 4.4.3 Preparación de compuestos de estequiometría [IrClH(PN\*)(dfppe)][SbF<sub>6</sub>] (**13**, **14**)

En atmósfera de argón, a una suspensión de 0.19 mmol del correspondiente complejo [IrCl<sub>2</sub>H( $\eta^2$ -coe)(PN\*)] (**1**, **2**) en 10 mL de MeOH, se adicionan dfppe (144.1 mg, 0.190 mmol) y NaSbF<sub>6</sub> (147.5 mg, 0.570 mmol). La suspensión resultante se mantiene en agitación a reflujo durante 96 h. Tras este tiempo aparece un precipitado blanco amarillento en el medio que se separa por filtración, se lava con MeOH, y se seca a vacío. De acuerdo a medidas de RMN, el sólido consiste en un único diastereómero (**13**) ó, en el caso del complejo **14**, en un par de ellos (**14M/14m**, en relación molar 87:13), junto con alrededor del 40% de ligando dfppe libre sin reaccionar y pequeñas cantidades de [Ir(PNiPr)(dfppe)][SbF<sub>6</sub>] (**16**). El difosfano libre se separa por sublimación a vacío a 170 °C durante 72 h. El residuo sólido se extrae en diclorometano (3 × 15 mL) y el filtrado se evapora hasta un volumen de ca. 1 mL. La adición de *n*-

hexano conduce a la precipitación de **13** (199.0 mg, Rdto: 63.8%) o una mezcla de **14M:14m**, en relación molar 90:10 (76.4 mg, Rdto: 25.2%).

En los dos casos, el filtrado de metanol inicial se evapora a vacío hasta sequedad y el residuo se extrae en diclorometano (3 × 15 mL). El filtrado resultante se evapora de nuevo a vacío hasta sequedad: Por medidas de RMN se encuentra que: i) para el compuesto **13** el residuo obtenido está formado por una mezcla<sup>11</sup> de **13** (≈ 9.0%), [Ir(PNInd)(dfppe)][SbF<sub>6</sub>] (**15**) (≈ 11%) e hidruro-complejos no identificados (≈ 11 %); ii) en el caso de **14** el residuo está formado por mezclas de **14M:14m** (93:7) y cantidades variables de **16** y [IrClH(PN*i*Pr)<sub>2</sub>][SbF<sub>6</sub>],<sup>6</sup> junto a otros productos no identificados.

### [IrClH(PNInd)(dfppe)][SbF<sub>6</sub>] (**13**)

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>54</sub>H<sub>27</sub>ClF<sub>26</sub>NOP<sub>3</sub>IrSb, calculado 39.5/1.7/ 0.9; encontrado 39.2/1.6/0.9.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 2160 (w, Ir-H), 1642 (C=N), 660 (m, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1406.3 (30) [M<sup>+</sup>], 1370.3 (70) [M<sup>+</sup>-Cl-H].

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT, δ (ppm)):

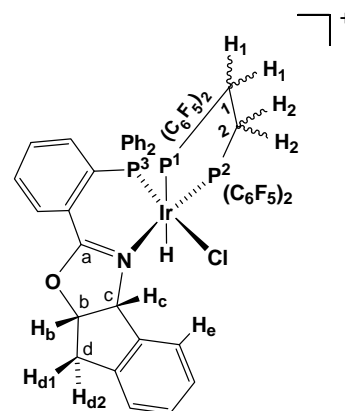
**Hidruro**: -12.04 (dddd, *J*<sub>P,H</sub> = 219.4, 19.8, 16.1 Hz, *J*<sub>F,H</sub> = 7.9 Hz, 1H). **dfppe**: 2.90 (m), 4.37 (dpt, *J*<sub>P,H</sub> = 52.0

Hz, *J*<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz) (2H, H<sub>1</sub>); 3.10 (m), 4.69 (dpt, *J*<sub>P,H</sub> = 52.0 Hz, *J*<sub>H,H</sub> = 16.1 Hz) (2H, H<sub>2</sub>). **PNInd**: 3.56, 2.47 (parte AB de un sistema ABX, *J*<sub>Hd1,Hd2</sub> = 17.9 Hz, *J*<sub>Hb,Hd1</sub> = 8.1 Hz, *J*<sub>Hb,Hd2</sub> = 3.3 Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>,

respectivamente); 6.14 (dpt, *J*<sub>H,H</sub> = 8.5, 3.3 Hz, 1H, H<sub>b</sub>); 6.65 (dd, *J* = 11.0, 7.3 Hz, 1H, Ar); 6.74 (d, *J*<sub>Hb,Hc</sub> = 8.5 Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 7.0-7.2 (m, 6H, Ar); 7.39 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ar); 7.5-7.6 (m, 6H, Ar); 7.70 (t, *J* = 6.9 Hz, 1H, Ar); 7.86 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, Ar); 8.21 (d, *J* = 7.7 Hz, H<sub>e</sub>); 8.30 (ddd, *J* = 7.8, 3.7, 1.0 Hz, 1H, Ar). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT, δ (ppm)):

**dfppe**: -9.77 (bs, P<sup>1</sup>), -3.23 (bs, P<sup>2</sup>). **PNInd**: 5.94 (dd, *J* = 26.7, 13.4 Hz, P<sup>3</sup>).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (100.61 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT, δ (ppm)): **dfppe**: 27.20 (m, C<sup>2</sup>), 32.20 (m, C<sup>1</sup>), 124.6-151.8 (Ar). **PNInd**: 41.21 (C<sub>d</sub>), 76.92 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 7.3 Hz, C<sub>c</sub>), 85.79 (d, *J*<sub>P,C</sub> = 2.2 Hz, C<sub>b</sub>), 124.6-151.8 (Ar), 164.47 (t, *J*<sub>P,C</sub> = 4.4 Hz, C<sub>a</sub>). **<sup>19</sup>F-**



<sup>11</sup> Rendimientos referidos a la reacción global.

<sup>6</sup> Lorenzo, M. *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Zaragoza, 2000.

**RMN** (376.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dfppe: -115.65 (d, *J* = 30.9 Hz, 1F, *orto*), -123.96, -125.03, -126.27; -126.55, -127.20, -134.88 (6 × *m*, 7F, *orto*); -143.50 (ptpt, *J* = 21.2, 6.9 Hz, 1F, *para*), -144.96 (ptpt, *J* = 21.2, 5.1 Hz, 1F, *para*), -145.33 (ptpt, *J* = 21.2, 6.6 Hz, 1F, *para*), -145.82 (ptd, *J* = 21.2, 2.1 Hz, 1F, *para*); -156.48 (ptd, *J* = 24.0, 6.3 Hz, 2F, *meta*), -157.01 (ptd, *J* = 21.5, 6.3 Hz, 2F, *meta*), -158.17 (ptd, *J* = 21.9, 5.9 Hz, 1F, *meta*), -159.71 (bm, 3F, *meta*).

**[IrClH(PNiPr)(dfppe)]/[SbF<sub>6</sub>] (14)**

**14M:14m (90:10):**

**Análisis elemental (C/H/N, %):** C<sub>50</sub>H<sub>29</sub>ClF<sub>26</sub>NOP<sub>3</sub>IrSb, calculado 37.6/1.8/0.9; encontrado 37.1/1.5/0.7.

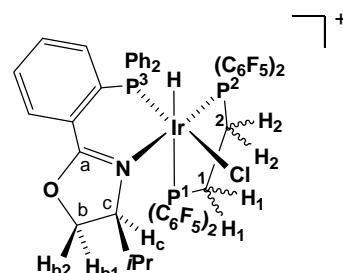
**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 2160 (w, Ir-H), 1643 (m, C=N), 655 (s, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1360.3 (15) [M<sup>+</sup>], 1324.4 (85) [M<sup>+</sup>-Cl-H].

**14M:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)):

Hidruro: -12.24 (dt, *J*<sub>P,H</sub> = 221.7, 19.9 Hz, *J*<sub>F,H</sub> = 5.1 Hz, 1H). dfppe: 3.2-3.8 (bm, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). PNiPr: -0.09 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, *MeMeCH*); 0.97 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.62 (sp, *J* = 6.7 Hz, 1H, *MeMeCH*); 4.70 (m, 2H, H<sub>b1</sub> y H<sub>b2</sub>); 5.40 (m, 1H, H<sub>c</sub>); 6.29 (dd, *J*



= 10.8, 7.7 Hz, 1H, Ar); 6.65 (dd, *J* = 12.6, 7.7 Hz, 2H, Ar); 7.3-7.7 (m, 9H, Ar); 7.76 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, Ar); 8.33 (bdd, *J* = 7.7, 3.6 Hz, 1H, Ar). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN**

(161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dfppe: -8.45 (bs, P<sup>2</sup>), -14.20 (m, P<sup>1</sup>). PNiPr: 1.80 (m, P<sup>3</sup>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.45 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)):

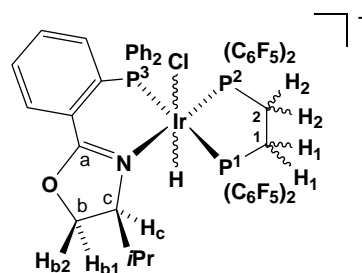
dfppe: 24.50 (m, C<sup>2</sup>), 28.80 (m, C<sup>1</sup>); 125.5-147.6 (Ar). PNiPr: 12.89 (*MeMeCH*), 19.20 (*MeMeCH*), 27.68 (*MeMeCH*), 69.01 (C<sub>b</sub>), 70.75 (C<sub>c</sub>), 125.5-147.6 (Ar), 163.54 (C<sub>a</sub>).

**<sup>19</sup>F-RMN** (376.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dfppe: -120.44 (d, *J* = 13.9 Hz, 1F, *orto*), -121.04 (bs, 1F, *orto*), -123.61 (d, *J* = 22.7 Hz, 1F, *orto*), -127.00 (ptd, *J* = 20.2, 4.4 Hz, 2F, *orto*), -127.92, -129.73, -130.20 (3 × *m*, 3F, *orto*); -144.06 (ptpt, *J* = 20.5, 6.0 Hz, 1F, *para*), -144.71 (ptpt, *J* = 21.2, 5.4 Hz, 1F, *para*), -144.89 (ptpt, *J* = 21.2, 7.1 Hz, 1F, *para*), -145.71 (ptpt, *J* = 20.8, 6.3 Hz, 1F, *para*); -155.98 (m, 2F, *meta*), -156.77 (ptd, *J* = 22.5, 6.0 Hz, 1F, *meta*), -157.29 (ptdd, *J* = 19.8, 7.6, 3.8 Hz, 1F, *meta*), -158.16 (ptd, *J* = 22.1, 5.3 Hz, 1F, *meta*), -158.53 (ptpt, *J* = 22.4, 5.4 Hz, 1F, *meta*), -159.20 (ptd, *J* = 21.5, 3.8 Hz, 1F, *meta*), -159.72 (ptdd, *J* = 22.1, 6.9, 2.5 Hz, 1F, *meta*).

**14m:**

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -16.90 (bm, 1H). dfppe: 3.8-3.2 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ). PNiPr: -0.29 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 0.85 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, *MeMeCH*); 2.33 (sp,  $J = 6.6$  Hz, 1H, *MeMeCH*); 4.20 (d,  $J = 7.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}2}/\text{H}_{\text{c}}$ ), 4.40 (pt,  $J = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b}1}$ ), 4.58 (d,  $J = 10.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{c}}/\text{H}_{\text{b}2}$ ); 6.3-8.3 (m, 14H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (161.98



MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dfppe: -18.75 (bs,  $\text{P}^2$ ), -16.37 (bd,  $J_{\text{P}^3, \text{P}^1} = 393.8$  Hz,  $\text{P}^1$ ). PNiPr: -4.02 (dd,  $J_{\text{P}^2, \text{P}^3} = 17.8$  Hz,  $\text{P}^3$ ).

**4.4.4 Preparación de compuestos de estequiometría  $[\text{Ir}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$  (**15**, **16**)**

En atmósfera de argón, a una suspensión de  $[\text{IrCl}(\eta^2\text{-coe})(\text{PN}^*)]$  ( $\text{PN}^* = \text{PNInd}$ ,  $\text{PNiPr}$ )<sup>12</sup> (0.158 mmol) en  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (15 mL) se adicionan dfppe (120.1 mg, 0.158 mmol) y  $\text{NaSbF}_6$  (125.5 mg, 0.485 mmol). La mezcla se mantiene en agitación durante 5 h a RT (**15**) ó 8 h a la temperatura de reflujo de acetona (**16**). Tras este tiempo se evapora el disolvente a vacío hasta sequedad y el residuo sólido se extrae en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $3 \times 15$  mL) y se filtra a través de tierra de diatomeas. Las aguas de filtrado se evaporan hasta un volumen de *ca.* 1 mL y la adición lenta de *n*-hexano, ( $2 \times 10$  mL) permite aislar un polvo anaranjado. **15**: El sólido, se recristaliza de  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/n$ -hexano. Rdto: 195.0 mg, 73.6%. **16**: Por medidas de RMN se encuentra que el sólido está formado por **16**, junto con ligando dfppe sin reaccionar (relación molar, 73:27, respectivamente), y pequeñas cantidades de otros complejos no identificados. La mezcla anterior se calienta en un sublimador a 170 °C durante 72 h y se separa el ligando libre, sublimado, del complejo. Este último se recristaliza dos veces de  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}/n$ -hexano. Rdto: 78.9 mg, 31.6%.

**$[\text{Ir}(\text{PNInd})(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$  (**15**)**

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{54}\text{H}_{26}\text{F}_{26}\text{NOP}_3\text{IrSb}$ , calculado 40.4/1.6/0.9; encontrado 40.8/2.0/1.2.

<sup>12</sup> Estos complejos fueron preparados por reacción, a -60 °C y bajo Ar, del dímero  $[\text{Ir}(\eta^2\text{-coe})_2(\mu\text{-Cl})_2]_2$  y el correspondiente ligando  $\text{PN}^*$  (relación molar 1:2), en pentano. Después de 1 h de agitación se elimina el disolvente con una cánula y se lava el sólido precipitado con tres fracciones de pentano (5 mL). El sólido rojizo obtenido se seca y almacena bajo argón.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1622$  (w, C=N), 659 (m,  $\text{SbF}_6$ ).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT,  $m/z$  (%)): 1370.5 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**$^1\text{H}$ -RMN** (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dfppe:

2.04, 3.63 ( $2 \times m$ , 2H,  $\text{H}_2$ ); 2.78, 3.63 ( $2 \times m$ , 2H,  $\text{H}_1$ ).

PNInd: 3.50, 3.22 (parte AB de un sistema ABX,

$J_{\text{Hd}_1, \text{Hd}_2} = 18.4$  Hz,  $J_{\text{Hb}, \text{Hd}_1} = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\text{d}_1}$ ,  $\text{H}_{\text{d}_2}$ ,

respectivamente); 5.67 (pt,  $J = 7.0$  Hz, 1H,  $\text{H}_b$ ); 6.01

(d,  $J_{\text{Hb}, \text{Hc}} = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{H}_c$ ); 6.67 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H,

Ar); 6.9-7.0 (m, 3H, Ar); 7.15 (td,  $J = 8.2, 2.2$  Hz, 1H,

Ar); 7.18 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, Ar); 7.3-7.5 (m, 9H, Ar); 7.55 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H,

Ar); 7.72 (ddd,  $J = 7.7, 3.7, 1.0$  Hz, 1H, Ar); 8.19 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, Ar).

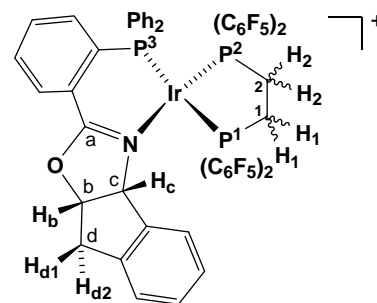
**$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN** (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dfppe: -3.79 (bd,  $J_{\text{P}_3, \text{P}_1} =$

359.7 Hz,  $\text{P}^1$ ), 9.47 (pt,  $J = 16.4$  Hz,  $\text{P}^2$ ), PNInd: 24.08 (dd,  $J_{\text{P}_2, \text{P}_3} = 17.8$  Hz,  $\text{P}^3$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN** (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dfppe: 27.38 (dd,  $J_{\text{P}, \text{C}} =$

39.9, 6.9 Hz,  $\text{C}^2$ ), 29.76 (bdd,  $J_{\text{P}, \text{C}} = 36.6, 6.9$  Hz,  $\text{C}^1$ ). PNInd: 38.66 ( $\text{C}_d$ ), 81.41

( $\text{C}_c$ ), 86.60 ( $\text{C}_b$ ), 125.6-148.8 (Ar), 163.22 ( $\text{C}_a$ ).



**[Ir(PNiPr)(dfppe)][SbF<sub>6</sub>] (16)**

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{50}\text{H}_{28}\text{F}_{26}\text{NOP}_3\text{IrSb}$ , calculado 38.5/1.8/0.9; encontrado 38.8/2.0/1.0.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 1622$  (w, C=N), 659 (m,  $\text{SbF}_6$ ).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT,  $m/z$  (%)): 1324.4 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**$^1\text{H}$ -RMN** (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dfppe:

1.83, 3.48 ( $2 \times m$ , 2H,  $\text{H}_1$ ); 2.88, 3.34 ( $2 \times m$ , 2H,  $\text{H}_2$ ).

PNiPr: 0.12 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H,  $\text{MeMeCH}$ ); 1.05 (d,  $J$

$= 6.9$ , 3H,  $\text{MeMeCH}$ ); 2.68 (sp,  $J = 6.9$  Hz, 1H,

$\text{MeMeCH}$ ); 4.47-4.56 (m, 2H;  $\text{H}_{\text{b}_1}$  y  $\text{H}_{\text{b}_2}$ ); 4.55 (m,

1H,  $\text{H}_c$ ); 6.64 (t,  $J = 8.8$  Hz, 1H, Ar); 7.3-7.65 (m,

12H, Ar); 7.72 (bdd,  $J = 7.4, 3.7$  Hz, 1H, Ar).  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -**

**RMN** (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dfppe: -0.99 (bd,  $J_{\text{P}_3, \text{P}_1} = 360.7$  Hz,

$\text{P}^1$ ), 14.14 (pt,  $J = 16.8$  Hz,  $\text{P}^2$ ). PNiPr: 23.31 (dd,  $J_{\text{P}_2, \text{P}_3} = 18.8$  Hz,  $\text{P}^3$ ).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -**

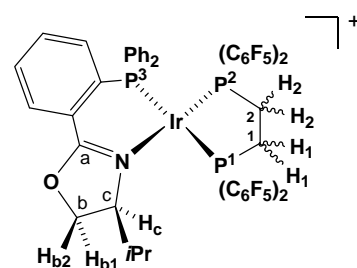
**RMN** (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dfppe: 26.00 (m,  $\text{C}^2$ ), 28.90 (m,  $\text{C}^1$ ).

PNiPr: 13.27 ( $\text{MeMeCH}$ ), 19.14 ( $\text{MeMeCH}$ ), 31.06 ( $\text{MeMeCH}$ ), 69.64 ( $\text{C}_b$ ),

77.30 ( $\text{C}_c$ ), 126.0-147.7 (Ar), 162.30 ( $\text{C}_a$ ).  **$^{19}\text{F}$ -RMN** (376.48 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,

$\delta$  (ppm)): dfppe: -134.11 (d,  $J = 18.3$  Hz, 2F, *orto*), -128.09 (bm, 2F, *orto*), -

127.31 (bm, 2F, *orto*), -126.77 (bm, 2F, *orto*); -148.95 (ptd,  $J = 20.8, 2.8$  Hz, 1F,



*para*), -146.90 (bt,  $J = 20.8$  Hz, 1F, *para*), -145.72 (bt,  $J = 21.2$  Hz, 1F, *para*), -144.89 (ptpt,  $J = 20.8, 6.3$  Hz, 1F, *para*); -159.08 (bm, 4F, *meta*), -158.36 (bt,  $J = 21.1$  Hz, 2F, *meta*), -158.11 (ptd,  $J = 36.6, 7.6$  Hz, 2F, *meta*).

#### 4.4.5 Preparación de compuestos de estequiometría $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$ (17-25)

Bajo atmósfera de argón, a una disolución de  $[\text{IrClH}(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]$  (3-5, 7-12) (0.250 mmol) en 15 mL de una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ , 95:5 v/v, se adicionan  $\text{AgSbF}_6$  (85.9 mg, 0.250 mmol) y 0.25 mL (13.9 mmol) de agua. La mezcla se mantiene en agitación durante 1 h en ausencia de la luz, a temperatura ambiente. Para los compuestos **19** y **24** se lleva a cabo la reacción a  $-25$  °C, durante 5 h. Se observa la aparición de un precipitado de color blanco ( $\text{AgCl}$ ), que se separa por filtración. Las aguas de filtrado se concentran hasta un volumen de *ca.* mL y la adición lenta de *n*-hexano produce la precipitación de un sólido amarillo que se filtra, se lava con el precipitante y se seca a vacío. La Tabla 8 recoge los rendimientos obtenidos.

**Tabla 8** Rendimientos obtenidos

Complejo	PN*	PP	Rdto
<b>17</b>	PNInd	dppe	327.9 mg, 87.4%
<b>18</b>	PNInd	dppen	321.8 mg, 85.9%
<b>19</b>	PNInd	dppp	329.0 mg (88.2%)
<b>20</b>	PNInd	(S,S)-quirafos	290.1 mg, 75.9%
<b>21</b>	PNInd	(R)-profos	290.0 mg, 76.6%
<b>22</b>	PN <i>i</i> Pr	dppe	338.2 mg, 93.0%
<b>23</b>	PN <i>i</i> Pr	dppen	308.7 mg, 85.0%
<b>24</b>	PN <i>i</i> Pr	dppp	265.1 mg, 72.2%
<b>25</b>	PN <i>i</i> Pr	(R)-profos	318.3, 86.7%

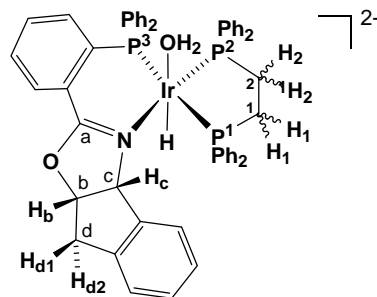
#### $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PNInd})(\text{dppe})][\text{SbF}_6]_2$ (17)

**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{54}\text{H}_{49}\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{P}_3\text{IrSb}_2$ , calculado 43.2/3.3/0.9; encontrado 43.3/3.1/0.9.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3600$  (w, O-H), 2296 (w, Ir-H), 1599 (m, C=N), 666 (s,  $\text{SbF}_6$ ).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1010.3 (100)  $[\text{M}^+ - \text{H} - \text{H}_2\text{O}]$ .

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro: -26.86 (dpt,  $J_{P,H} = 22.6, 10.3$  Hz, 1H). H<sub>2</sub>O: 4.12 (bs, 2H). dppe: 2.30 m, 2.54 (dt,  $J_{P,H} = 36.5$  Hz,  $J_{H,H} = 11.7$  Hz) (2H, H<sub>2</sub>); 2.37 m, 2.64 (dt,  $J_{P,H} = 41.5$  Hz,  $J_{H,H} = 11.1$  Hz) (2H, H<sub>1</sub>); 6.6 -8.2 (m, 20H, Ar). PNInd: 3.28, 3.45 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{Hd1,Hd2} = 17.9$  Hz,  $J_{Hb,Hd1} = 4.5$  Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>, respectivamente); 5.28 (pt,  $J = 4.8$  Hz, 1H, H<sub>b</sub>); 5.32 (d,  $J_{Hb,Hc} = 5.8$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 6.08 (dd,  $J = 12.2, 7.9$  Hz), 6.6-8.2 (m, 18H, Ar). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dppe: 12.11 (d,  $J_{P3,P2} = 13.7$  Hz, P<sup>2</sup>), 36.48 (d,  $J_{P3,P1} = 317.7$  Hz, P<sup>1</sup>). PNInd: 2.04 (dd, P<sup>3</sup>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dppe: 26.92 (dd,  $J_{P,C} = 36.9, 7.1$  Hz, C<sup>2</sup>), 33.64 (bdd,  $J_{P,C} = 42.9, 9.1$  Hz, C<sup>1</sup>), 123.6-138.6 (Ar). PNInd: 36.25 (C<sub>d</sub>), 80.77 (C<sub>c</sub>), 87.38 (C<sub>b</sub>), 123.6-138.6 (Ar), 167.64 (t,  $J_{P,C} = 6.1$  Hz, C<sub>a</sub>).



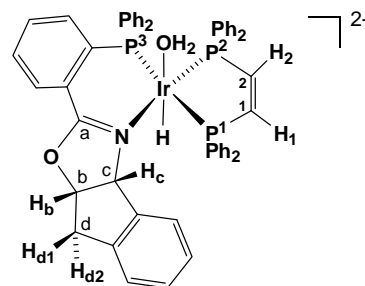
**[IrH(H<sub>2</sub>O)(PNInd)(dppe)]/[SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (18)**

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>54</sub>H<sub>47</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>IrSb<sub>2</sub>, calculado 43.3/3.2/0.9; encontrado 43.1/3.6/0.7.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 3600 (w, O-H), 2310 (w, Ir-H), 1598 (m, C=N), 666 (s, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1008.2 (100) [M<sup>+</sup>-H-H<sub>2</sub>O].

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): Hidruro: -27.69 (dpt,  $J_{P,H} = 23.6, 12.3$  Hz, 1H). H<sub>2</sub>O: 3.31 (bs, 2H). dppen: 6.0-8.4 (m, 20H, Ar); 7.2-7.4 (m, 2H, H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>). PNInd: 3.21, 3.42 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{Hd1,Hd2} = 18.4$  Hz,  $J_{Hb,Hd1} = 4.6$  Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>, respectivamente); 5.35 (d,  $J_{Hb,Hc} = 5.1$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 5.61 (pt,  $J = 5.1$  Hz, 1H, H<sub>b</sub>); 6.0-8.4 (m, 18H, Ar). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dppen: 17.05 (pt,  $J_{P3,P2} = J_{P1,P2} = 13.4$  Hz, P<sup>2</sup>), 44.86 (dd,  $J_{P3,P1} = 325.2$  Hz, P<sup>1</sup>). PNInd: 1.20 (dd, P<sup>3</sup>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): dppen: 121.3-138.4 (Ar), 141.06 (dd,  $J_{P,C} = 53.8, 15.3$  Hz, C<sup>2</sup>), 151.85 (ddd,  $J_{P,C} = 55.2, 23.9, 4.6$  Hz, C<sup>1</sup>). PNInd: 36.44 (C<sub>d</sub>), 79.41 (bs, C<sub>c</sub>), 86.56 (C<sub>b</sub>), 121.3-138.4 (Ar), 167.41 (t,  $J_{P,C} = 6.1$  Hz, C<sub>a</sub>).



**[IrH(H<sub>2</sub>O)(PNInd)(dppen)]/[SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (19)**

**19a:19b (70:30):**



**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>55</sub>H<sub>51</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>IrSb<sub>2</sub>, calculado 43.6/3.4/0.9; encontrado 43.4/3.3/0.8.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3604 (w, O-H), 2302 (w, Ir-H), 1598 (w, C=N), 655 (m, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1024.4 (100) [M<sup>+</sup>-H-H<sub>2</sub>O].

**19a:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -27.05 (dpt,  $J_{P,H}$  = 23.4, 10.0 Hz, 1H).

H<sub>2</sub>O: 3.99 (bs, 2H). dpppp: 1.5-1.9 (bm, 2H, H<sub>2</sub>);

2.3-2.7 (bm, 2H, H<sub>1</sub>); 2.8-3.2 (bm, 2H, H<sub>3</sub>); 6.5-8.0

(m, 20H, Ar). PNInd: 3.12, 3.31 (parte AB de un

sistema ABX,  $J_{Hd1,Hd2}$  = 18.1 Hz,  $J_{Hb,Hd1}$  = 4.8 Hz,

2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub> respectivamente); 4.56 (pt,  $J$  = 5.1 Hz,

1H, H<sub>b</sub>); 5.36 (d,  $J_{Hb,Hc}$  = 5.7 Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 6.5-8.0 (m, 18H, Ar).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$  (ppm)):

dpppp y PNInd: -30.20 (dd, 1P, P<sup>2</sup>), -

8.30, -0.22 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{P1,P3}$  = 322.2 Hz,  $J_{P1,P2}$  = 23.6 Hz,

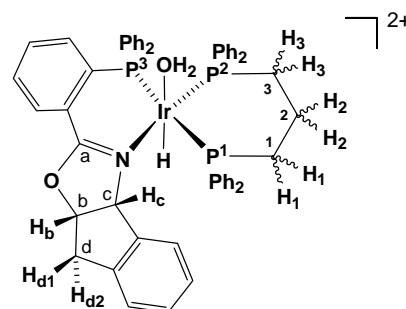
$J_{P3,P2}$  = 15.0 Hz, 2P, P<sup>1</sup>, P<sup>3</sup>, respectivamente).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$  (ppm)):

dpppp: 16.55 (C<sup>2</sup>), 22.85 (dd,  $J_{P,C}$  = 34.8, 12.7 Hz, C<sup>3</sup>),

28.28 (bdd,  $J_{P,C}$  = 42.7, 18.2 Hz, C<sup>1</sup>), 123.5-138.6 (Ar). PNInd: 36.19 (C<sub>d</sub>), 80.95

(C<sub>c</sub>), 87.71 (C<sub>b</sub>), 123.5-138.6 (Ar), 167.12 (bs, C<sub>a</sub>).



**19b:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -24.93 (dpt,  $J_{P,H}$  = 29.6, 14.8 Hz, 1H).

**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$  (ppm)):

dpppp y PNInd: -15.09 (dd, 1P, P<sup>2</sup>), -10.88, -0.48 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{P1,P3}$  =

319.3 Hz,  $J_{P1,P2}$  = 22.6 Hz,  $J_{P3,P2}$  = 16.0 Hz, 2P, P<sup>1</sup>, P<sup>3</sup>, respectivamente).

**[IrH(H<sub>2</sub>O)(PNInd){(*S,S*)-quirafos}][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (20)**

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>56</sub>H<sub>53</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>IrSb<sub>2</sub>, calculado 44.0/3.5/0.9; encontrado 43.9/3.4/0.7.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 3500 (w, O-H), 2301 (w, Ir-H), 1600 (m, C=N), 666 (m, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1038.3 (100) [M<sup>+</sup>-H-H<sub>2</sub>O].

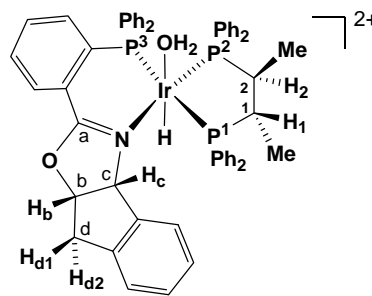
**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -27.29 (dpt,  $J_{P,H}$  = 22.7, 11.4 Hz, 1H). H<sub>2</sub>O: 3.4 (bs, 2H).

(*S,S*)-quirafos: 0.79 (dd,  $J_{P,H}$  = 14.1 Hz,  $J_{H,H}$  =

5.1 Hz, 3H, Me); 0.90 (dd,  $J_{P,H}$  = 13.6,  $J_{H,H}$  = 5.4 Hz, 3H, Me); 2.62 (m, 2H, H<sub>1</sub>,

H<sub>2</sub>); 5.85-8.2 (m, 20H, Ar). PNInd: 3.27, 3.44 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{H_{d1},H_{d2}} = 18.4$  Hz,  $J_{H_b,H_{d1}} = 4.6$  Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub> respectivamente); 5.30 (d,  $J_{H_b,H_c} = 5.6$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 5.41 (pt,  $J = 5.1$  Hz, 1H, H<sub>b</sub>); 5.85-8.2 (m, 18H, Ar). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (*S,S*)-quirafos: 11.73 (pt,  $J_{P_1,P_2} = J_{P_3,P_2} = 13.4$  Hz, P<sup>2</sup>), 38.37 (dd,  $J_{P_3,P_1} = 314.8$  Hz, P<sup>1</sup>). PNInd: 2.11 (dd, P<sup>3</sup>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (*S,S*)-quirafos: 13.15 (d,  $J_{P,C} = 3.2$  Hz, Me), 13.37 (d,  $J_{P,C} = 4.0$  Hz, Me), 32.69 (dd,  $J_{P,C} = 35.6$ , 10.3 Hz, C<sup>2</sup>), 40.11 (bdd,  $J_{P,C} = 42.2$ , 16.7 Hz, C<sup>1</sup>), 120.9-138.5 (Ar). PNInd: 36.34 (C<sub>d</sub>), 79.55 (d,  $J_{P,C} = 3.2$  Hz, C<sub>c</sub>), 87.17 (C<sub>b</sub>), 120.9-138.5 (Ar), 167.37 (C<sub>a</sub>).



**[IrH(H<sub>2</sub>O)(PNInd){(R)-profos}][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (21)**

**21a/21a' (65:35):**

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>55</sub>H<sub>51</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>IrSb<sub>2</sub>, calculado 43.6/3.4/0.9; encontrado 43.6/3.4/0.8.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>): ν = 3500 (w, O-H), 2310 (w, Ir-H), 1613 (m, C=N), 660 (s, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1024.2 (100) [M<sup>+</sup>-H-H<sub>2</sub>O].

**21a:**

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)):

Hidruro: -27.85 (dpt,  $J_{P,H} = 22.5$ , 11.8 Hz, 1H). H<sub>2</sub>O:

3.40 (bs, 2H). (*R*)-profos: 1.15 (dd,  $J_{P,H} = 14.3$  Hz,

$J_{H,H} = 6.7$  Hz, 3H, Me); 2.17 (m, 1H, H<sub>i</sub>); 3.15 (m, 1H,

H<sub>c</sub>); 3.49 (m, 1H, H<sub>g</sub>); 6.0-8.4 (m, 20H, Ar). PNInd:

3.13, 3.30 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{H_{d1},H_{d2}} =$

18.4 Hz,  $J_{H_b,H_{d1}} = 5.1$  Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>,

respectivamente); 4.28 (d,  $J_{H_b,H_c} = 7.7$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 5.20 (m, 1H, H<sub>b</sub>); 6.0-8.4 (m,

18H, Ar). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)):

(*R*)-profos: 2.60 (pt,  $J = 11.9$  Hz, P<sup>2</sup>), 38.72 (dd,  $J_{P_3,P_1} = 323.7$  Hz, P<sup>1</sup>). PNInd: 2.24 (dd, Hz, P<sup>3</sup>).

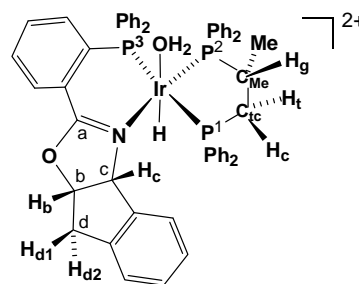
<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)):

(*R*)-profos: 14.95 (dd,  $J_{P,C} =$

13.5, 3.9 Hz, Me), 38.12 (bd,  $J_{P,C} = 42.1$  Hz, C<sub>Me</sub>), 41.60 (bdd,  $J_{P,C} = 13.7$ , 36.3

Hz, C<sub>ic</sub>), 121.5-138.3 (Ar). PNInd: 36.61 (C<sub>d</sub>), 75.67 (C<sub>c</sub>), 85.45 (C<sub>b</sub>), 121.5-

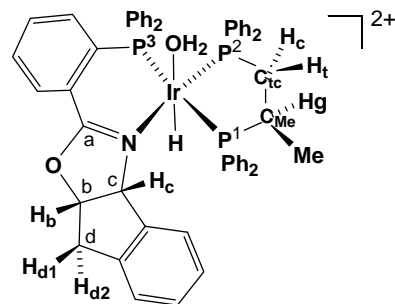
138.3 (Ar), 166.32 (t,  $J_{P,C} = 4.3$  Hz, C<sub>a</sub>).



**21a':**

$^1\text{H-RMN}$  (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

$\text{H}_2\text{O}$ : 3.40 (bs). Hidruro: -27.66 (dpt,  $J_{\text{P,H}} = 25.1, 13.8$  Hz 1H). (*R*)-profos: 1.34 (dd,  $J_{\text{P,H}} = 14.3$  Hz,  $J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 3H, Me); 2.50 (m, 1H,  $\text{H}_g$ ); 2.74 (m, 1H,  $\text{H}_c$ ); 3.1 (m, 1H,  $\text{H}_i$ ); 6.0-8.4 (m, 20H, Ar). PNInd: 3.0-3.4 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{d1}}, \text{H}_{\text{d2}}$ ); 5.07 (d,  $J_{\text{Hb,Hc}} = 6.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_c$ ); 5.40 (pt,  $J = 6.7$  Hz, 1H,  $\text{H}_b$ ); 6.0-8.4 (m, 18H, Ar).



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): (*R*)-profos: 15.50 (d,  $J_{\text{P}_3,\text{P}_2} = 13.4$  Hz,  $\text{P}^2$ ), 22.30 (d,  $J_{\text{P}_3,\text{P}_1} = 317.8$  Hz,  $\text{P}^1$ ). PNInd: 1.29 (dd,  $\text{P}^3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  (75.50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): (*R*)-profos: 13.98 (dd,  $J_{\text{P,C}} = 15.9, 4.4$  Hz, Me), 37.57 (bs,  $\text{C}_{\text{tc}}$ ), 41.6 (m,  $\text{C}_{\text{Me}}$ ), 121.5-138.3 (Ar). PNInd: 37.57 ( $\text{C}_{\text{d}}$ ), 77.73 ( $\text{C}_{\text{c}}$ ), 86.01 ( $\text{C}_{\text{b}}$ ), 121.5-138.3 (Ar), 166.99 (bs,  $\text{C}_{\text{a}}$ ).

**[IrH(H<sub>2</sub>O)(PNIrPr)(dppe)]/[SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (22)**

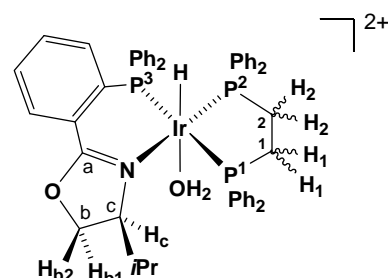
**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{50}\text{H}_{51}\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{P}_3\text{IrSb}_2$ , calculado 41.3/3.5/1.0; encontrado 41.0/3.6/0.9.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3605$  (w, O-H), 2325 (w, Ir-H), 1606 (m, C=N), 659 (m,  $\text{SbF}_6$ ).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%): 964.3 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H} - \text{H}_2\text{O}$ ].

$^1\text{H-RMN}$  (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -26.98 (dpt,  $J_{\text{P,H}} = 22.0, 10.2$  Hz, 1H).  $\text{H}_2\text{O}$ : 3.81 (bs, 2H). dppe: 2.17 (m, 2H,  $\text{H}_2$ ); 2.56 (m, 2H,  $\text{H}_1$ ); 6.7-8.3 (m, 20H, Ar). PNiPr: -0.43 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, MeMeCH); 0.11 (d,  $J = 6.6$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.65 (bs, 1H, MeMeCH); 3.90 (d,  $J_{\text{Hb1,Hc}} = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_c$ ); 4.29 (pt,  $J = 9.2$  Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b1}}$ ); 4.42 (d,  $J_{\text{Hb1,Hb2}} =$



9.2 Hz, 1H,  $\text{H}_{\text{b2}}$ ); 6.7-8.3 (m, 14H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  (161.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppe: 14.88 (bs,  $\text{P}^2$ ), 36.58 (bd,  $J_{\text{P}_3,\text{P}_1} = 320.1$  Hz,  $\text{P}^1$ ). PNiPr: 6.51 (bd,  $\text{P}^3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-RMN}$  (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppe: 26.97 (dd,  $J_{\text{P,C}} = 37.2, 6.3$  Hz,  $\text{C}^2$ ), 33.91 (ddd,  $J_{\text{P,C}} = 44.3, 11.1, 2.4$  Hz,  $\text{C}^1$ ), 125.3-135.8 (Ar). PNiPr: 11.59 (MeMeCH), 17.68 (MeMeCH), 29.17 (MeMeCH), 68.52 ( $\text{C}_{\text{b}}$ ), 78.0 ( $\text{C}_{\text{c}}$ ), 125.3-135.8 (Ar), 166.20 ( $\text{C}_{\text{a}}$ ).

**[IrH(H<sub>2</sub>O)(PNIrPr)(dppen)]/[SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (23)**

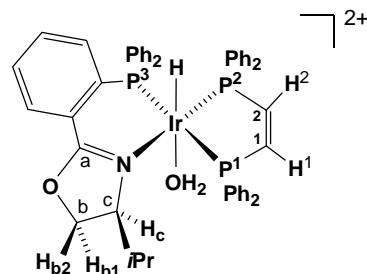
**Análisis elemental** (C/H/N, %):  $\text{C}_{50}\text{H}_{49}\text{F}_{12}\text{NO}_2\text{P}_3\text{IrSb}_2$ , calculado 41.3/3.4/1.0; encontrado 41.2/3.8/1.0.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3605$  (w, O-H), 2324 (w, Ir-H), 1604 (w, C=N), 659 (m,  $\text{SbF}_6$ ).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT,  $m/z$  (%)): 962.4 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H} - \text{H}_2\text{O}$ ].

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

H<sub>2</sub>O: 3.52 (bs, 2H). Hidruro: -27.46 (dpt,  $J_{\text{P,H}} = 21.3$ , 11.6 Hz, 1H). dppen: 6.6-8.3 (m, 20H, Ar); 7.0-7.1 (2H, H<sup>1</sup>, H<sup>2</sup>). PNiPr: -0.52 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, MeMeCH); -0.15 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.29 (bs, 1H, MeMeCH); 4.04 (bd,  $J_{\text{Hb1,Hc}} = 8.6$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 4.35 (dd,  $J_{\text{Hb1,Hb2}} = 9.5$  Hz,  $J_{\text{Hb1,Hb2}} = 7.7$  Hz, 1H, H<sub>b2</sub>); 4.45 (pt,  $J = 9.2$  Hz, 1H, H<sub>b1</sub>); 6.6-8.3 (m, 14H, Ar).



**<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppen: 17.29 (pt,  $J = 14.0$  Hz, P<sup>2</sup>), 44.63 (dd,  $J_{\text{P3,P1}} = 325.2$  Hz,  $J_{\text{P2,P1}} = 13.4$  Hz, P<sup>1</sup>). PNiPr: 3.15 (dd,  $J_{\text{P2,P3}} = 14.9$  Hz, P<sup>3</sup>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (100.61 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)): dppen: 125.0-135.6 (Ar), 142.04 (dd,  $J_{\text{P,C}} = 52.0$ , 16.1, C<sup>2</sup>), 151.09 (bdd,  $J_{\text{P,C}} = 55.6$ , 23.4 Hz, C<sup>1</sup>). PNiPr: 11.41 (MeMeCH), 17.39 (MeMeCH), 28.86 (MeMeCH), 68.26 (C<sub>b</sub>), 77.64 (C<sub>c</sub>), 125.0-135.6 (Ar), 166.38 (C<sub>a</sub>).

**[IrH(H<sub>2</sub>O)(PNiPr)(dppp)]/[SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (24)**

**24a/24b (83:17)**

**24a:**

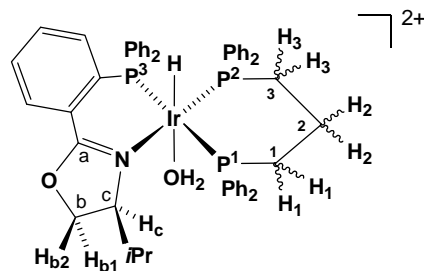
**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>51</sub>H<sub>53</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>IrSb<sub>2</sub>, calculado 41.7/3.6/0.9; encontrado 41.5/3.9/0.7.

**IR** (Nujol,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 3604$  (w, O-H), 2325 (w, Ir-H), 1607 (w, C=N), 659 (m,  $\text{SbF}_6$ ).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT,  $m/z$  (%)): 978.3 (100) [ $\text{M}^+ - \text{H} - \text{H}_2\text{O}$ ].

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , RT,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -26.77 (dpt,  $J_{\text{P,H}} = 20.5$ , 10.0 Hz, 1H). H<sub>2</sub>O: 3.30 (bs, 2H). dppp: 1.69 (m, 2H, H<sub>2</sub>); 2.46, 2.67 (2 × m, 2H, H<sub>1</sub>); 2.67, 3.15 (2 × m, 2H, H<sub>3</sub>); 6.0-8.3 (m, 20H, Ar). PNiPr: -0.50 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, MeMeCH); 0.65 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, MeMeCH); 2.07 (sp,  $J = 6.7$  Hz, 1H, MeMeCH);



3.52 (pt,  $J = 9.1$  Hz, 1H, H<sub>b1</sub>); 3.95 (d,  $J_{\text{Hb1,Hc}} = 7.6$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 4.29 (d,  $J_{\text{Hb1,Hb2}} = 9.5$  Hz, 1H, H<sub>b2</sub>); 6.0-8.3 (m, 14H, Ar). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (121.49 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , -

25 °C,  $\delta$  (ppm)): dppp y PNiPr: -28.23 (dd, 1P, P<sup>2</sup>), -7.61, 4.07 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{P_1,P_3} = 321.2$  Hz,  $J_{P_1,P_2} = 23.5$  Hz,  $J_{P_3,P_2} = 16.0$  Hz, 2P, P<sup>1</sup>, P<sup>3</sup>, respectivamente). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.46 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT  $\delta$  (ppm)): dppp: 16.51 (C<sup>2</sup>), 23.25 (dd,  $J_{P,C} = 34.1, 12.7$  Hz, C<sup>3</sup>), 28.24 (dd,  $J_{P,C} = 43.7, 16.8$  Hz, C<sup>1</sup>), 123.0-135.9 (Ar). PNiPr: 11.87 (MeMeCH), 18.43 (MeMeCH), 29.87 (MeMeCH), 69.18 (C<sub>b</sub>), 77.96 (C<sub>c</sub>), 123.0-135.9 (Ar), 165.82 (t,  $J_{P,C} = 4.7$  Hz, C<sub>a</sub>).

**24b:**

<sup>1</sup>H-RMN (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): Hidruro: -26.05 (m, 1H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (121.49 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$  (ppm)): dppp y PNiPr: -15.83 (dd, 1P, P<sup>2</sup>), -10.81, -1.82 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{P_1,P_3} = 319.5$  Hz,  $J_{P_1,P_2} = 23.1$  Hz,  $J_{P_3,P_2} = 14.6$  Hz, 2P, P<sup>1</sup>, P<sup>3</sup>, respectivamente).

**[IrH(H<sub>2</sub>O)(PNiPr){(R)-profos}][SbF<sub>6</sub>] (25)**

**25a:25a' (62:38):**

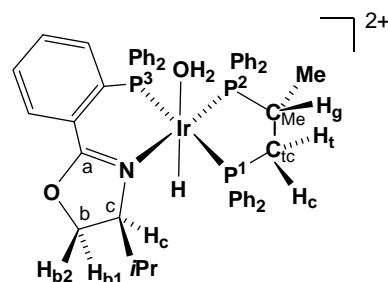
**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>51</sub>H<sub>51</sub>ClF<sub>6</sub>NOP<sub>3</sub>IrSb, calculado 41.7/3.6/0.9; encontrado .

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 3605$  (m, H<sub>2</sub>O), 2326 (m, Ir-H), 1607 (m, C=N), 658 (s, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 978.5 (100) [M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-H].

**25a:**

<sup>1</sup>H-RMN (300.10 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): Hidruro: -27.11 (dt,  $J_{P,H} = 20.5, 9.1$  Hz, 1H). H<sub>2</sub>O: 3.14 (bs, 2H). (R)-profos: 0.80 (m, 3H, Me); 2.53 (m, 1H, H<sub>g</sub>); 2.24, 2.47 (2 × m, 1H, H<sub>c</sub>, H<sub>t</sub>); 6.4-8.1 (m, 20H, Ar). PNiPr: -0.58 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H, MeMeCH); 0.03 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.56 (dsp, 1H,  $J = 4.8,$



1.8 Hz, MeMeCH); 3.83 (bd,  $J_{H,H} = 8.4$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 4.18 (pt,  $J_{H,H} = 9.0$  Hz, 1H, H<sub>b1</sub>); 4.31 (bs, 1H, H<sub>b2</sub>); 6.4-8.1 (m, 14H, Ar). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (121.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): (R)-profos: 20.47 (dd,  $J_{P_2,P_1} = 9.3$  Hz,  $J_{P_3,P_1} = 315.7$  Hz, P<sup>1</sup>), -0.05 (pt,  $J = 11.4$  Hz, P<sup>2</sup>). PNiPr: 2.17 (dd,  $J_{P_2,P_3} = 14.6$  Hz, P<sup>3</sup>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): (R)-profos: 14.45 (dd,  $J_{P,C} = 47.2,$  22.7 Hz, Me), 29.78 (bd,  $J_{P,C} = 30.8$  Hz, C<sub>Me</sub>), 41.39 (dd,  $J_{P,C} = 47.5, 16.0$  Hz, C<sub>tc</sub>), 120.9-136.0 (Ar). PNiPr: 13.85 (MeMeCH), 17.88 (MeMeCH), 28.93

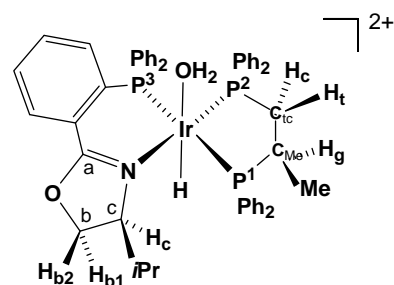
(MeMeCH), 68.64 (C<sub>b</sub>), 77.06 (C<sub>c</sub>), 120.9-136.0 (Ar), 166.10 (t,  $J_{P,C} = 4.9$  Hz, C<sub>a</sub>).

### 25a':

<sup>1</sup>H-RMN (300.10 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)):

Hidruro: -27.43 (bs, 1H). (R)-profos: 0.80 (m, 3H, Me); 2.36, 2.48 (2 × m, 2H, H<sub>c</sub>, H<sub>i</sub>); 2.83 (m, 1H, H<sub>g</sub>); 6.4-8.1 (m, 20 H, Ar). PNiPr: -0.57 (d,  $J = 5.7$  Hz, 3H, MeMeCH); 0.08 (d,  $J = 6.9$  Hz, 3H, MeMeCH); 1.56 (MeMeCH); 3.76 (bd,  $J_{H,H} = 8.4$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 4.18 (pt,  $J_{H,H} = 9.0$  Hz, 1H, H<sub>b1</sub>); 4.33

(bs, 1H, H<sub>b2</sub>); 6.4-8.1 (m, 14H, Ar). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (121.48 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (R)-profos: 12.26 (pt,  $J = 10.5$  Hz, P<sup>2</sup>), 38.17 (dd,  $J_{P2,P1} = 8.8$  Hz,  $J_{P3,P1} = 315.4$  Hz, P<sup>1</sup>). PNiPr: 2.17 (dd,  $J_{P2,P3} = 13.6$  Hz, P<sup>3</sup>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): (R)-profos: 14.45 (dd,  $J_{P,C} = 47.2, 22.7$  Hz, Me), 33.14 (C<sub>tc</sub>), 36.13 (C<sub>Me</sub>), 120.9-136.0 (Ar). PNiPr: 11.45 (MeMeCH), 17.76 (MeMeCH), 29.20 (MeMeCH), 68.54 (C<sub>b</sub>), 77.74 (C<sub>c</sub>), 120.9-136.0 (Ar), 166.05 (t,  $J_{P,C} = 4.9$  Hz, C<sub>a</sub>).



#### 4.4.6 Preparación de [IrH(OPOF<sub>2</sub>)(PNiPr)(dppp)][SbF<sub>6</sub>] (26)

Bajo atmósfera de argón y en ausencia de luz, a una disolución de [IrClH(PNiPr)(dppp)][SbF<sub>6</sub>] (**11a**) (60.0 mg, 0.050 mmol) en 12 mL de una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (95:5, v/v) se añade AgPF<sub>6</sub> (12.1 mg, 0.050 mmol). La reacción se mantiene en agitación durante 45 minutos. Tras este tiempo se filtra y retira el precipitado formado y las aguas de filtrado se concentran hasta un volumen de *ca.* 2 mL. La adición lenta de *n*-hexano (15 mL) provoca la precipitación de un sólido amarillo que se separa por filtración, se lava con *n*-hexano (3 × 15 mL) y se seca a vacío. El sólido consiste en una mezcla de dos isómeros, **26a/26b**, en relación molar 92:8. Rdto: 46.8 mg, 74.1%. Por recristalización de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O se obtiene **26a**. Rdto: 33.9 mg, 53.1%.

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>51</sub>H<sub>51</sub>F<sub>8</sub>NO<sub>3</sub>P<sub>4</sub>IrSb, calculado 46.6/3.9/1.1; encontrado 46.6/3.9/1.0.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu = 2320$  (w, Ir-H), 1611 (m, C=N), 1306 (s, P=O), 654 (s, SbF<sub>6</sub>).

### 26a:

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm):

Hidruro: -27.09 (ddt,  $J_{P,H} = 38.4, 21.0, 10.5$  Hz,

1H). dppp: 1.61, 1.90 (2 × m, 2H, H<sub>2</sub>); 2.07, 2.33

(2 × m, 2H, H<sub>1</sub>); 2.93, 3.40 (2 × m, 2H, H<sub>3</sub>); 6.4-

8.4 (m, 20H, Ar). PNiPr: -0.51 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H,

MeMeCH); 0.63 (d,  $J = 6.7$  Hz, 3H, MeMeCH);

1.86 (sp,  $J = 6.7$  Hz, 1H, MeMeCH); 2.88 (pt,  $J =$

8.6 Hz, 1H, H<sub>b1</sub>); 3.83 (bd,  $J_{Hb1,Hc} = 8.1$  Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 4.05 (dd,  $J_{Hb1,Hb2} = 9.0$  Hz,

$J_{Hc,Hb2} = 1.4$  Hz, 1H, H<sub>b2</sub>); 6.40-8.4 (m, 14H, Ar). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN (161.98 MHz,

CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm): dppp y PNiPr: -33.44 (dd, 1P, P<sup>2</sup>), -7.19, 2.62 (parte AB de

un sistema ABX,  $J_{P1,P3} = 345.7$  Hz,  $J_{P1,P2} = 24.5$  Hz,  $J_{P3,P2} = 16.9$  Hz, 2P, P<sup>1</sup>, P<sup>3</sup>,

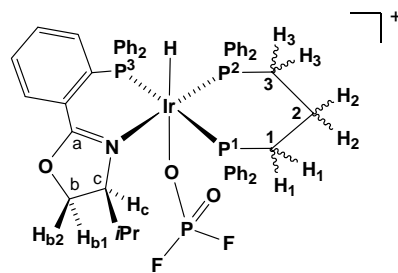
respectivamente). PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: -19.52 (t,  $J_{F,P} = 957.9$  Hz, 1P). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.61

MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT δ (ppm): dppp: 16.77 (C<sup>2</sup>), 22.02 (dd,  $J_{P,C} = 33.6, 10.6$  Hz,

C<sup>3</sup>), 26.7 (dd,  $J_{P,C} = 41.6, 18.6$  Hz, C<sup>1</sup>), 125.8-135.3 (Ar). PNiPr: 11.96

(MeMeCH), 18.39 (MeMeCH), 29.91 (MeMeCH), 68.06 (C<sub>b</sub>), 78.30 (d,  $J_{P,C} = 4.4$

Hz, C<sub>c</sub>), 125.8-135.3 (Ar), 165.8 (t,  $J_{P,C} = 4.4$  Hz, C<sub>a</sub>).



#### 26b:

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm): Hidruro: -26.50 (m, 1H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-

**RMN** (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm): dppp y PNiPr: -14.85 (dd, Hz, P<sup>2</sup>), -

19.85, -4.28 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{P1,P3} = 353.2$  Hz,  $J_{P1,P2} = 28.3$  Hz,

$J_{P3,P2} = 15.1$  Hz, 2P, P<sup>1</sup>, P<sup>3</sup>, respectivamente). PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: -17.27 (t,  $J_{P,F} = 954.8$  Hz,

1P).

#### 4.4.7 Preparación de compuestos de estequiometría [IrH(metacroleína)(PNInd)(PP)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (27, 28)

Bajo atmósfera de argón, a 0 °C, a una disolución del correspondiente acua-complejo [IrH(H<sub>2</sub>O)(PNInd)(PP)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (0.070 mmol), en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se añade metacroleína (30 µL, 0.36 mmol) y 100.0 mg de tamiz molecular (4 Å). La suspensión resultante se mantiene en agitación durante 1.5 h. Pasado este tiempo, se filtra a través de cánula y se concentra por evaporación hasta ca.1 mL. La adición de *n*-hexano (20 mL) da lugar a la formación de un sólido amarillo que se filtra, lava con *n*-hexano y se seca a vacío por succión. Rdto: 63.1 mg, 57.0% (27).

#### [IrH(metacroleína)(PNInd){(*S,S*)-quirafos}][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (27)

**Análisis elemental** (C/H/N, %): C<sub>60</sub>H<sub>57</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>P<sub>3</sub>IrSb<sub>2</sub>, calculado 45.6/3.6/0.9; encontrado 45.2/3.9/1.2.

**IR** (Nujol, cm<sup>-1</sup>):  $\nu$  = 2324 (w, Ir-H), 1607 (C=N y C=O), 658 (m, SbF<sub>6</sub>).

**MS** (MALDI<sup>+</sup>/DIT, m/z (%)): 1038.3 (100) [M<sup>+</sup>-H-metacroleína].

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$  (ppm)):

Hidruro: -26.05 (dpt,  $J_{P,H}$  = 23.8, 9.9 Hz, 1H, Ir-H).

Metacroleína: 1.41 (s, 3H, Me); 5.80 (s, 1H, H<sub>32</sub>); 6.40

(s, 1H, H<sub>31</sub>); 7.39 (CHO). (*S,S*)-quirafos: 0.77 (m, 6H,

2 × Me); 2.50, 2.63 (2 × m, 2H, H<sup>2</sup>, H<sup>1</sup>,

respectivamente); 6.3-8.3 (m, 20H, Ar). PNInd: 3.22,

3.41 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{Hd1,Hd2}$  = 17.9 Hz,

$J_{Hb,Hd1}$  = 4.6 Hz, 2H, H<sub>d1</sub>, H<sub>d2</sub>, respectivamente); 5.23

(d,  $J_{Hb,Hc}$  = 5.8 Hz, 1H, H<sub>c</sub>); 5.67 (pt,  $J$  = 5.4 Hz, 1H, H<sub>b</sub>); 5.93 (dd,  $J$  = 11.3, 8.3

Hz), 6.3-8.3 (m) (18H, Ar). **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-RMN** (161.98 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$

(ppm)): (*S,S*)-quirafos: 13.77 (pt,  $J$  = 13.8 Hz, P<sup>2</sup>), 37.19 (dd,  $J_{P3,P1}$  = 314.4 Hz,

$J_{P2,P1}$  = 14.8 Hz, P<sup>1</sup>). PNInd: 1.04 (dd,  $J_{P2,P3}$  = 11.5 Hz, P<sup>3</sup>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN**

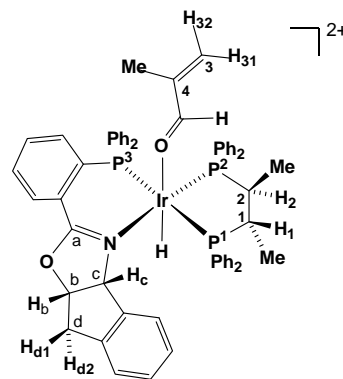
(100.61 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$  (ppm)): Metacroleína: 13.80 (Me), 148.77 (C<sup>3</sup>),

143.51 (C<sup>4</sup>), 205.96 (CHO). (*S,S*)-quirafos: 13.33 (bs, Me), 13.50 (bs, Me), 31.96

(dd,  $J_{P,C}$  = 35.9, 9.5 Hz, C<sup>2</sup>), 39.43 (ddd,  $J_{P,C}$  = 42.5, 11.7, 4.1 Hz, C<sup>1</sup>), 120.5-

139.2 (Ar). PNInd: 35.91 (C<sub>d</sub>), 78.94 (C<sub>c</sub>), 88.04 (C<sub>b</sub>), 120.5-139.2 (Ar), 166.95

(t,  $J_{P,C}$  = 5.1 Hz, C<sub>a</sub>).



### [IrH(metacroleína)(PNInd){(R)-profos}][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (28)

No se obtuvieron muestras analíticamente puras de este complejo, probablemente debido a la presencia de pequeñas cantidades del acua-complejo de partida **20** y un hidruro metálico no identificado. Los intentos de purificación fueron infructuosos.

### 28<sup>a</sup>:28a' (74:26)

#### 28a:

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -25 °C,  $\delta$  (ppm)):

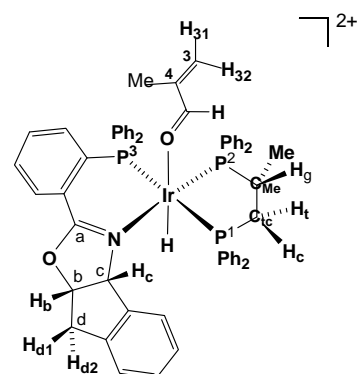
Hidruro: -26.00 (dpt,  $J_{P,H}$  = 21.9, 12.0 Hz, 1H, Ir-H).

Metacroleína: 1.69 (s, 3H, Me); 6.34 (s), 6.50 (s) (2H,

H<sub>31</sub>, H<sub>32</sub>); 9.05 (s, 1H, CHO). (*R*)-profos: 1.16 (dd,  $J_{P,H}$  =

13.3 Hz,  $J_{H,H}$  = 5.7 Hz, 3H, Me); 1.8 (m, 1H, H<sub>c</sub>); 3.3 (m,

1H, H<sub>i</sub>); 3.7 (m, 1H, H<sub>g</sub>); 5.9-8.2 (m, 20H, Ar). PNInd:

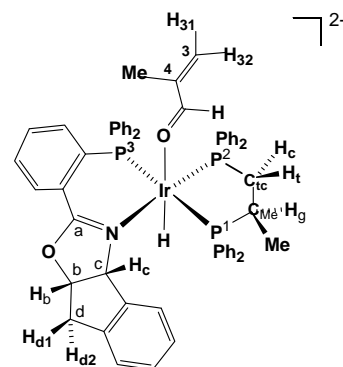




2.40, 3.02 (parte AB de un sistema ABX,  $J_{Hd1,Hd2} = 18.3$  Hz,  $J_{Hd1,Hb} = 4.7$  Hz, 2H,  $H_{d2}$ ,  $H_{d1}$  respectivamente); 3.78 (d,  $J_{Hb,Hc} = 9.1$  Hz, 1H,  $H_c$ ); 5.35 (m, 1H,  $H_b$ ); 5.9-8.2 (m, 18H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-25$  °C,  $\delta$  (ppm)): (*R*)-profos: 1.28 (pt,  $J = 16.0$  Hz,  $\text{P}^2$ ), 37.48 (dd,  $J_{\text{P}3,\text{P}1} = 331.6$  Hz,  $J_{\text{P}2,\text{P}1} = 11.4$  Hz,  $\text{P}^1$ ). PNInd: 3.79 (bd,  $\text{P}^3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (125.77 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-25$  °C,  $\delta$  (ppm)): Metacroleína: 14.05 (Me), 148.39 ( $\text{C}^3$ ), 143.9 ( $\text{C}^4$ ), 209.46 (CHO). (*R*)-profos: 14.07 (bs, Me), 37.90 (dd,  $J = 37.4$ , 3.5 Hz,  $\text{C}_{\text{Me}}$ ), 40.23 (bdd,  $J = 44.9$ , 11.5 Hz,  $\text{C}_{\text{ic}}$ ), 119.9-143.9 (Ar). PNInd: 39.25 ( $\text{C}_d$ ), 73.38 ( $\text{C}_c$ ), 84.45 ( $\text{C}_b$ ), 119.9-143.9 (Ar), 165.70 (t,  $J = 4.2$  Hz,  $\text{C}_a$ ).

### 28a':

$^1\text{H}$ -RMN (400.16 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-25$  °C,  $\delta$  (ppm)): Hidruro: -26.00 (m, Ir-H). Metacroleína: 1.49 (s, 3H, Me); 5.83 (s), 6.43 (s) (2H,  $H_{31}$ ,  $H_{32}$ ); 8.20 (s, 1H, CHO). (*R*)-profos: 1.26 (dd,  $J_{\text{P},\text{H}} = 14.7$  Hz,  $J_{\text{H},\text{H}} = 14.7$  Hz, 6.2 Hz, 3H, Me); 2.6-2.9 (m, 3H,  $H_g$ ,  $H_c$ ,  $H_t$ ); 5.9-8.2 (m, 20H, Ar).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN (121.98 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-25$  °C,  $\delta$  (ppm)): (*R*)-Profos: 19.08 (bs,  $\text{P}^2$ ), 26.79 (bd,  $J_{\text{P}3,\text{P}1} = 320.3$  Hz,  $\text{P}^1$ ). PNInd: 2.07 (bd,  $\text{P}^3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (125.77 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-25$  °C,  $\delta$  (ppm)): Metacroleína: 14.05 (Me), 148.80 ( $\text{C}^3$ ), 207.09 (CHO). (*R*)-profos: 14.07 (Me), 119.9-143.9 (Ar). PNInd: 35.96 ( $\text{C}_d$ ), 77.75 ( $\text{C}_c$ ), 86.72 ( $\text{C}_b$ ), 119.9-143.9 (Ar), 166.73 ( $\text{C}_a$ ).



## 4.5 Procedimientos catalíticos

### 4.5.1 Reactivos empleados en las catálisis

**Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar:** La metacroleína, de la casa comercial Aldrich, se destila antes de cada reacción catalítica. La preparación de las nitronas **I-V** se lleva a cabo siguiendo las rutas sintéticas descritas en la bibliografía.<sup>13</sup>

**Reacciones de Diels-Alder:** El dieno ciclopentadieno se destila a partir del compuesto comercial dicitoclopentadieno (Aldrich). Los ligandos *trans*- $\beta$ -

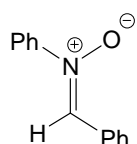
<sup>13</sup> (a) Tian, L.; Xu, G-Y.; Ye, Y.; Liu, L-Z. *Synth.* **2003**, 1329. (b) Chan, K. S.; Yeung, M. L.; Chan, R.-J.; Mak, T. C. W. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1741. (c) Murahashi, S.-I.; Mitsui, H.; Shiota, T.; Tsuda, T.; Watanabe, S. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1736. (d) Murahashi, S.-I.; Mitsui, H.; Shiota, T. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2383.

nitroestirenos son comerciales (Alfa Aesar), excepto 2,3-dimetoxi-*trans*- $\beta$ -nitroestireno, preparado de acuerdo a la bibliografía.<sup>14</sup>

Los tamices moleculares de 4 Å empleados en ambos tipos de reacciones se activan en una mufla a 400 °C durante 4 h.

### Caracterización de los ligandos nitrona (I-V)

#### *N*-bencilidenfenilamina *N*-óxido (I)

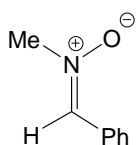


Sólido blanco microcristalino.

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 7.99 (s, 1H, NCH); 7.52, 7.82, 8.45 (3  $\times$  m, 10H, Ar). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C,  $\delta$  (ppm)): 122.08, 128.97, 129.19, 129.50, 130.24, 131.06, 131.45, 149.68 (12 C, Ar), 134.26 (NCH).

#### *N*-bencilidenmetilamina *N*-óxido (II)

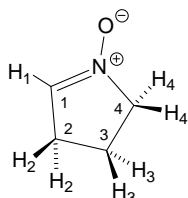
Sólido blanco microcristalino.



<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, RT,  $\delta$  (ppm)): 3.83 (s, 3H, Me); 7.70 (s, 1H, NCH); 7.40, 8.29 (2  $\times$  m, 5H, Ar). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 25 °C,  $\delta$  (ppm)): 54.74 (Me), 128.70, 129.11, 129.50, 130.44, 132.65 (6C, Ar), 134.31 (NCH).

#### 1-pirrolidina *N*-óxido (III)

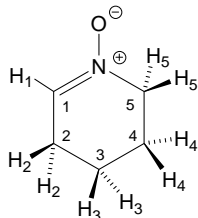
Aceite de color amarillo pálido.



<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 2.21 (m, 2H, H<sub>3</sub>); 2.69 (m, 2H, H<sub>2</sub>); 3.91 (m, 2H, H<sub>4</sub>); 6.85 (bs, 1H, H<sub>1</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 19.01 (C<sup>3</sup>), 28.61 (C<sup>2</sup>), 61.96 (C<sup>4</sup>), 135.34 (C<sup>1</sup>).

#### 2,3,4,5-tetrahidropiridina *N*-óxido (IV)

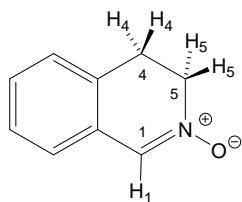
Aceite de color amarillo pálido.



<sup>1</sup>H-RMN (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C,  $\delta$  (ppm)): 1.63 (m, 2H, H<sub>3</sub>); 1.84 (m, 2H, H<sub>4</sub>); 2.33 (m, 2H, H<sub>2</sub>); 3.70 (m, 2H, H<sub>5</sub>); 7.07 (bs, 1H, H<sub>1</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C,  $\delta$  (ppm)): 17.22 (C<sup>3</sup>), 22.62 (C<sup>4</sup>), 25.44 (C<sup>2</sup>), 57.66 (C<sup>5</sup>), 137.47 (C<sup>1</sup>).

<sup>14</sup> Gairaud, C. B.; Lappin, G. R. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1.

### 3,4-dihidroisoquinolina N-óxido (V)



Sólido blanco.

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, -60 °C, δ (ppm)): 3.15 (t, 2H, H<sub>4</sub>); 4.04 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H, H<sub>5</sub>); 7.08-7.25 (m, 4H, Ar); 7.68 (s, 1H, H<sub>1</sub>). <sup>13</sup>C-RMN (100.62 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, δ (ppm)): 27.7 (C<sup>4</sup>), 57.97 (C<sup>5</sup>), 125.45, 127.27, 127.66, 128.36, 129.43, 130.07 (6C, Ar), 134.20 (C<sup>1</sup>).

## 4.5.2 Procedimiento catalítico de las reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre nitronas y metacroleína

### 4.5.2.1 Empleo de catalizadores de Ru(II)

En un Schlenk y en atmósfera de argón, a -25 °C en un baño termostatzado, se disuelve 0.060 mmol (1equiv.) de los acua-complejos [(η<sup>6</sup>-areno)Ru(LL\*)(H<sub>2</sub>O)][A]<sub>2</sub> (**7-17**) en 3 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se añaden tamices moleculares de 4 Å (100.0 mg) y metacroleína recién destilada [1.68 mmol (28 equiv.) ó 8.40 mmol (140 equiv.)] y se mantiene la suspensión en agitación durante 30 min. A continuación, a la temperatura apropiada de reacción, se adiciona una disolución de la nitrona correspondiente [1.20 mmol (20 equiv.)] en 2 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La nitrona **I** se incorpora completamente al inicio de la reacción, mientras que las nitronas **II-V** se incorporan durante un período de 15 horas al medio de reacción mediante una bomba de adición lenta. Se deja el sistema agitando el tiempo indicado. La adición de 20 mL de *n*-hexano provoca la precipitación del complejo metálico, que se separa por filtración a través de tierra de diatomeas. La disolución se concentra hasta sequedad mediante bomba de vacío y se obtiene el producto de la reacción. En el caso de las nitronas **II-V**, el residuo se purifica por columna cromatográfica. La conversión, diastereoselectividad y regioselectividad se determinan por análisis de <sup>1</sup>H-RMN. El exceso enantiomérico se determina por <sup>1</sup>H-RMN de la mezcla diastereomérica generada *in situ* en el tubo de RMN por adición de un reactivo apropiado (véase el apartado de caracterización de los cicloaductos). Los resultados obtenidos de conversiones y estereoselectividades se recogen en las Tablas que aparecen en el apartado de *Discusión de Resultados*.

### Reutilización del precursor de catalizador 9 en la reacción entre metacroleína y la nitrona I

A -25 °C en un baño termostatzado y bajo atmósfera de argón, en un Schlenk se disuelve 0.060 mmol (48.0 mg) del complejo  $[(\eta^6\text{-MeC}_6\text{H}_4i\text{Pr})\text{Ru}(\text{PN}i\text{Pr})(\text{H}_2\text{O})][\text{SbF}_6]_2$  (**9**) en 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se añade TM (4 Å, 100.0 mg) y 1.68 mmol de metacroleína. La suspensión se mantiene en agitación durante 30 min y se añade una disolución de la nitrona **I** (236.2 mg, 1.20 mmol) en 2 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Transcurridas 15 h de reacción se añade 20 mL de *n*-hexano y el catalizador metálico precipitado se separa de la disolución sobrenadante por filtración a través de cánula. El sólido se lava con *n*-hexano ( $3 \times 10$  mL), y el disolvente se evapora hasta sequedad por bomba de vacío. La redisolución del complejo metálico en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y la adición de 1.68 mmol de metacroleína y 1.20 mmol de nitrona **I** inicia la reutilización del catalizador. Los residuos orgánicos sucesivos de las catálisis se obtienen por evaporación a sequedad de las disoluciones filtradas y se analizan individualmente. La conversión, diastereoselectividad y regioselectividad se determinan por  $^1\text{H}$ -RMN. La enantioselectividad se determina por  $^1\text{H}$ -RMN de la mezcla diastereomérica generada *in situ* en el tubo de RMN por adición de (*R*)-(+)- $\alpha$ -metilbencilamina.

#### 4.5.2.2 Empleo de catalizadores de Ir(III)

En un Schlenk, a -25 °C en un baño termostatzado y bajo atmósfera de argón, se disuelve 0.030 mmol (1 equiv.) de los acua-complejos  $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$  (**17-25**) en 1.5 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se añade TM (4 Å, 100.0 mg) y 4.2 mmol (140 equiv.) de metacroleína recién destilada y se mantiene la suspensión en agitación durante 30 min. A continuación se adiciona una disolución de la nitrona **I** [118.25 mg, 0.60 mmol (20 equiv.)] en 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Se deja el sistema agitando a la temperatura apropiada el tiempo indicado. La adición de 20 mL de *n*-hexano provoca la precipitación del catalizador metálico, que se separa por filtración a través de tierra de diatomeas. La disolución obtenida se concentra hasta sequedad mediante bomba de vacío y se obtiene el producto de la reacción. La conversión, diastereoselectividad y regioselectividad se determinan por  $^1\text{H}$ -RMN. La enantioselectividad se determina por  $^1\text{H}$ -RMN de la mezcla diastereomérica generada *in situ* en el tubo de RMN por adición de (*R*)-(+)- $\alpha$ -metilbencilamina. Los resultados obtenidos de conversiones y estereoselectividades se recogen en las Tablas que aparecen en el apartado de *Discusión de Resultados*.

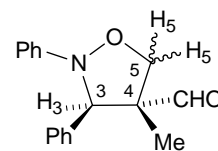
### 4.5.3 Caracterización de los cicloaductos de la DCR entre las nitronas I-V y metacroleína<sup>15</sup>

(3*R*\*,4*R*\*)-endo-4-metil-2-*N*,3-difenil-isoxazolidina-4-carbaldehído (VI)

Producto de la reacción entre metacroleína y la nitrona I

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 0.92 (s, 3H, Me); 4.01 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H<sub>5</sub>); 4.45 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H<sub>5</sub>); 4.93 (s, 1H, H<sub>3</sub>); 6.8-7.5 (m, 10H, Ar); 9.70 (s, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 15.49 (Me), 72.48 (C<sup>3</sup>), 73.19 (C<sup>5</sup>), 87.20 (C<sup>4</sup>), 114-150 (12C, Ar), 200.37 (CHO).



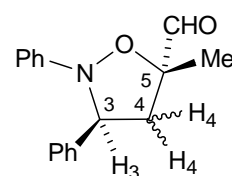
(3*R*\*,4*R*\*)-endo

*Determinación del e.e.*: Por <sup>1</sup>H-RMN del derivado diastereomérico obtenido *in situ* por reacción con (*R*)-(+)- $\alpha$ -metilbencilamina. Se mezcla en un tubo de RMN 10 mg de aducto y 1.2 equiv. de (*R*)-(+)- $\alpha$ -metilbencilamina en 0.6 mL de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Después de 15 h a RT el aldehído se ha consumido y el *e.e.* se mide utilizando como referencia la señal del protón H<sub>3</sub> de la mezcla diastereomérica formada. <sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT): (3*R*,4*R*)-endo, δ = 5.07 (s, H<sub>3</sub>) ppm; (3*S*,4*S*)-endo, δ = 5.03 (s, H<sub>3</sub>) ppm.

(3*S*\*,5*S*\*)-endo-5-metil-2-*N*,3-difenil-isoxazolidina-5-carbaldehído (VII)

Producto de la reacción entre metacroleína y nitrona I.

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 1.52 (s, 3H, Me); 2.31 (dd, *J* = 12.7, 7.6 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 3.30 (dd, *J* = 12.7, 7.6 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 4.80 (pt, *J* = 7.6 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 6.8-7.5 (m, 10H, Ar); 9.71 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, CHO). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 18.82 (Me), 44.25 (C<sub>4</sub>), 63.11 (C<sup>5</sup>), 68.63 (C<sup>3</sup>), 114-150 (Ar), 201.37 (CHO).



(3*S*\*,5*S*\*)-endo

*Determinación del e.e.*: Por <sup>1</sup>H-RMN del derivado diastereomérico obtenido *in situ* por reacción con (*R*)-(+)- $\alpha$ -metilbencilamina. Se mezcla en un tubo de RMN 10 mg de aducto y 1.2 equiv. de (*R*)-(+)- $\alpha$ -metilbencilamina en 0.6 mL de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Después de 15 horas a RT el aldehído se ha consumido y el *e.e.* se mide

<sup>15</sup> (a) Viton, F.; Bornardinelli, G.; E. Kündig, E. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4968. (b) Carmona, D.; Lamata, M. P.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Lahoz, F. J.; Balana, A. I.; Tejero, T.; Merino, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13386.

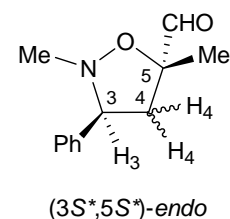
utilizando como referencia la señal del protón H<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT): δ = 4.84 (pt, H<sub>3</sub>) ppm; δ = 5.16 (pt, H<sub>3</sub>) ppm.

(3*S*\*,5*S*\*)-endo-5-metil-2-*N*-metil-3-fenil-isoxazolidina-5-carbaldehído (VIII).

Producto de la reacción entre metacroleína y nitrona **II**. El residuo aceitoso se purificó por columna cromatográfica (sílica gel; *n*-hexano:AcOEt, 7:3 v/v).

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): 1.34 (s, 3H, Me); 2.14 (dd, *J* = 12.6, 9.1 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 2.48 (s, 3H, NMe); 2.84 (dd, *J* = 12.6, 7.1 Hz, 2H, H<sub>4</sub>); 3.58 (m, 1H, H<sub>3</sub>); 7.1-7.3 (5H, Ar); 9.55 (s, 1H, CHO).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): 21.19 (Me), 43.73 (NMe), 48.00 (C<sup>4</sup>), 73.58 (C<sup>3</sup>), 85.11 (C<sup>5</sup>), 128 (Ar), 201.14 (CHO).

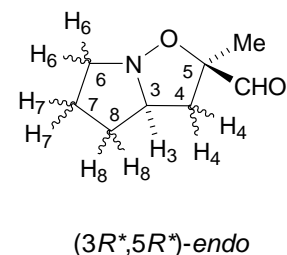


*Determinación del e.e.*: Por <sup>1</sup>H-RMN del derivado diastereomérico obtenido *in situ* por reacción con (*R*)-(+)- $\alpha$ -metilbencilamina. Se mezcla en un tubo de RMN 10 mg de aducto y 1.2 equiv. de (*R*)-(+)- $\alpha$ -metilbencilamina, en 0.6 mL de C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Después de 15 horas a RT, el aldehído se ha consumido y el *e.e.* se mide utilizando como referencia la señal del protón H<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT): isómero mayoritario δ = 3.53 (pt, H<sub>3</sub>) ppm; isómero minoritario δ = 3.67 (pt, H<sub>3</sub>) ppm.

(-)-(3*R*\*,5*R*\*)-endo-2-metil-hexahidro-pirrol[1,2*b*]isoxazol-2-carbaldehído (IX)

Producto de la reacción entre metacroleína y nitrona **III**. El residuo aceitoso se purificó por columna cromatográfica (sílica gel; *n*-hexano:AcOEt, 7:3 v/v).

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): 1.34 (s, 3H, Me); 1.59 (m, 1H, H<sub>8</sub>); 1.72 (m, 1H, H<sub>7</sub>); 1.97 (m, 2H, H<sub>7</sub>, H<sub>8</sub>); 2.28 (d, *J* = 6.3, Hz, 2H, H<sub>4</sub>); 3.05-3.15 (m, 2H, H<sub>6</sub>); 3.77 (m, 1H, H<sub>3</sub>); 9.55 (s, 1H, CHO). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): 20.65 (Me), 23.26 (C<sup>8</sup>), 29.92 (C<sup>7</sup>), 44.17 (C<sup>4</sup>), 56.64 (C<sup>6</sup>), 65.98 (C<sup>3</sup>), 86.69 (C<sup>5</sup>), 200.55 (CHO).



*Determinación del e.e.*: Por <sup>1</sup>H-RMN del derivado obtenido *in situ* por reacción con Eu(hfc)<sub>3</sub> como reactivo de desplazamiento quiral. Se estudia la señal de CHO. <sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT): signo positivo, isómero mayoritario (3*R*,5*R*)-endo δ = 11.13 (s, CHO) ppm; isómero minoritario (3*S*,5*S*)-endo δ = 11.53 (s, CHO) ppm.

## Parte Experimental

*Dicroísmo circular (CD) y rotación óptica: (e.e. = 85 %).*

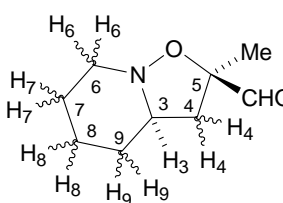
CD (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 9.7 × 10<sup>-3</sup> M, 20 °C): λ (Δε) = 266 (+0.12), 303 (-0.20).

[α]<sub>D, 26°C</sub> = +29 (c = 0.84, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

*(-)-(3R,5R)-endo-2-metil-hexahidro-isoxazolo[2,3a]piridin-2-carbaldehído (X)*

Producto de la reacción entre metacroleína y nitrona **IV**. El residuo aceitoso se purificó por columna cromatográfica (sílica gel; Et<sub>2</sub>O:*n*-pentano:MeOH, 30:65:5 v/v/v).

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT, δ (ppm)): 1.11 (s, 3H, Me); 0.85-1.30 (m, 2H, H<sub>8</sub>); 1.34 (m, 2H, H<sub>7</sub>); 1.04, 1.44 (m, 2H, H<sub>9</sub>); 1.58 (dd, *J* = 11.4, 7.9, Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 1.91 (m, 1H, H<sub>3</sub>); 2.02 (pt, *J* = 11.4, Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 2.32 (m, 1H, H<sub>6</sub>); 3.37 (m, 1H, H<sub>6</sub>); 9.73 (s, 1H, CHO). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, RT, δ (ppm)): 19.57 (Me), 23.97 (C<sup>8</sup>), 24.75 (C<sup>7</sup>), 29.37 (C<sup>9</sup>), 42.94 (C<sup>4</sup>), 55.17 (C<sup>6</sup>), 66.66 (C<sup>3</sup>), 83.12 (C<sup>5</sup>), 204.18 (CHO).



(3R\*,5R\*)-endo

*Determinación del e.e.:* Por <sup>1</sup>H-RMN del derivado diastereomérico obtenido *in situ* por reacción con (*S*)-(+)-ácido mandélico. Se estudia la señal de CHO. <sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT): isómero mayoritario (*3R, 5R*)-endo δ = 13.49 (s, CHO) ppm; isómero minoritario (*3S,5S*)-endo δ = 9.48 (s, CHO) ppm.

*Dicroísmo circular (CD) y rotación óptica: (e.e. = 95 %).*

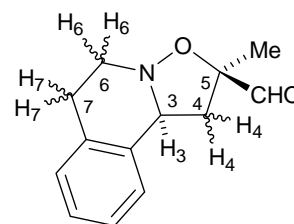
CD (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.7 × 10<sup>-3</sup> M, 20 °C): λ (Δε) = 238 (+4.05), 310 (-3.33).

[α]<sub>D, 25°C</sub> = -142 (c = 0.84, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

*(-)-(3S,5R)-endo-2-metil-1,5,6,10b-tetrahidro-2H-isoxazolo[3,2a]isoquinolina-2-carbaldehído (XI)*

Producto de la reacción entre metacroleína y nitrona **IV**. El residuo aceitoso se purificó por columna cromatográfica (sílica gel; *n*-hexano:AcOEt, 7:3 v/v).

<sup>1</sup>H-RMN (400.16 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): 1.32 (s, 3H, Me); 2.35 (dd, *J* = 11.3, 7.0 Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 2.48 (pt, *J* = 11.3, Hz, 1H, H<sub>4</sub>); 2.74-2.94 (m, 2H, H<sub>7</sub>); 2.84-3.21 (m, 2H, H<sub>6</sub>); 4.62 (m, 1H, H<sub>3</sub>); 6.9-7.1 (m, 4H, Ar); 9.51 (s, 1H, CHO). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (100.62 MHz CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, RT, δ (ppm)): 21.30 (Me), 29.02 (C<sup>7</sup>), 43.82 (C<sup>4</sup>), 50.02 (C<sup>6</sup>), 63.77 (C<sup>3</sup>), 87.85 (C<sup>5</sup>), 126.73-134.8



(3S\*,5R\*)-endo

(6C, Ar), 200.78 (CHO).

*Determinación del e.e.:* Por  $^1\text{H}$ -RMN del derivado diastereomérico obtenido *in situ* por adición del reactivo de desplazamiento quiral  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ . Se estudia la señal del grupo CHO.  $^1\text{H}$ -RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , RT): signo positivo, isómero mayoritario (3*S*,5*R*)-*endo*  $\delta = 13.31$  (s, CHO) ppm; isómero minoritario (3*R*,5*S*)-*endo*  $\delta = 13.07$  (s, CHO) ppm.

*Dicroísmo circular (CD) y rotación óptica:* (*e.e.* = 93 %).

CD ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $1.5 \times 10^{-3}$  M, 20 °C):  $\lambda$  ( $\Delta\epsilon$ ) = 246 (+1.73), 306 (-2.00).

$[\alpha]_{\text{D}, 25^\circ\text{C}} = -81$  ( $c = 0.87$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

#### 4.5.4 Procedimiento catalítico de las reacciones de Diels-Alder con catalizadores de Ir(III)

##### 4.5.4.1 Reacción de DA entre ciclopentadieno y metacroleína

En un Schlenck y a -25 °C en un baño termostatzado, bajo atmósfera de argón, se introducen 0.030 mmol (1 equiv.) de los acua-complejos  $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PNInd})(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$  [PP = dppp (**19**) ó (*R*)-profos (**21**)], 3 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y TM (4 Å, 100.0 mg). A continuación se adicionan 50  $\mu\text{L}$  (0.60 mmol, 20 equiv.) de metacroleína recién destilada. Transcurridos 15 min en agitación se añade 3.6 mmol (120 equiv.) de ciclopentadieno en 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , a la temperatura a la que se va a llevar a cabo la reacción. El transcurso de la reacción se siguió por cromatografía de gases (GC), tomando pequeñas alícuotas del Schlenck y parando la reacción por adición de unos cristales de  $\text{Me}_4\text{NCl}$ . Después del tiempo apropiado la suspensión se concentra hasta *ca.* 0.3 mL y se añade  $\text{Et}_2\text{O}$  (15 mL) con el fin de precipitar el catalizador. Se filtra la suspensión a través de tierra de diatomeas y se lleva a sequedad el filtrado mediante bomba de vacío. Los aductos formados se purifican por columna cromatográfica [sílica gel 60;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -pentano 1:1 v/v)] y se analizan por cromatografía de gases y  $^1\text{H}$ -RMN. La conversión y la relación de aductos *exo/endo* se calcularon mediante el uso de un cromatógrafo de gases HP 6890N. El gas portador empleado fue nitrógeno. El modo de inyección es de división de flujo y el tipo de detector de ionización a la llama (FID). Se empleó una columna capilar HP Ultra-1 (25 mm  $\times$  0.32 mm d.i.  $\times$  0.17  $\mu\text{m}$ ). Las condiciones de trabajo del cromatógrafo fueron:

T del detector de ionización: 300 °C

T del inyector: 230 °C



Presión en columna: 11.50 psi  
Programa de temperaturas: T<sub>inicial</sub>: 40°C (3 min)  
T<sub>final</sub>: 135°C (6 min)  
T<sub>rampa</sub>: 30°C/min

Los tiempos de retención,  $t_R$  (min): metacroleína, 2.72; aducto *exo*, 8.11; aducto *endo*, 8.33.

Las enantioselectividades se determinaron por <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>) del derivado diastereomérico obtenido *in situ* por reacción con el reactivo de desplazamiento quiral Eu(hfc)<sub>3</sub> (relación molar Eu(hfc)<sub>3</sub>/sustrato = 0.3). Las señales correspondientes al grupo CHO se desplazan a campos más bajos y se separan para cada diastereómero,<sup>16</sup> resultando ser el aducto mayoritario el (1*S*, 2*R*, 4*S*)-2-*exo*-formil-2-*endo*-metil biciclo[2.2.1]hept-5-eno ( $\delta_{\text{CHO}} = 11.13$  (2*R*), 11.17 (2*S*) ppm). La configuración absoluta del aducto mayoritario se asigna por comparación del signo de  $[\alpha]$  con el descrito en la literatura.<sup>17</sup>

#### 4.5.4.2 Reacciones de DA entre ciclopentadieno y *trans*- $\beta$ -nitroestirenos

En un Schlenk, bajo atmósfera de argón a -10 °C en un baño termostatzado, se introduce 0.030 mmol (1 equiv.) de los acua-complejos [IrH(H<sub>2</sub>O)(PN\*)(PP)][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**17-25**), 3 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y TM (4 Å, 100.0 mg). A la suspensión resultante, de color amarillo pálido, se le adiciona 0.60 mmol (20 equiv.) del *trans*- $\beta$ -nitroestireno correspondiente y la suspensión adquiere coloración roja. Transcurridos 15 min en agitación a -10 °C, se añaden 3.6 mmol (120 equiv.) de ciclopentadieno disueltos en 1 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a la temperatura a la que se va a llevar a cabo la reacción. El avance de la reacción se sigue mediante cromatografía de capa fina. Después del tiempo apropiado se detiene la reacción con una disolución de 19.3 mg (0.125 mmol) de N<sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>Br en 0.1 mL de metanol. La suspensión resultante se evapora a sequedad mediante bomba de vacío y se añade Et<sub>2</sub>O (3 × 10 mL), para separar el catalizador por precipitación. El sólido formado se filtra a través de tierra de diatomeas y la disolución que contiene el producto formado se evapora a sequedad. Los sólidos blancos o amarillo pálido obtenidos se analizan y caracterizan por <sup>1</sup>H-RMN y HPLC. Los resultados obtenidos de conversiones y estereoselectividades se recogen en las

<sup>16</sup> Viswanathan, T.; Toland, A. *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 945.

<sup>17</sup> Furuta, K.; Shimizu, S.; Miwa, Y.; Yamamoto, H. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1481.

Tablas que aparecen en el apartado de Discusión de Resultados. La caracterización de los cicloaductos de DA se encuentra en el apartado siguiente.

En las reacciones de DA con *trans*- $\beta$ -nitroestirenos sustituidos en el anillo aromático el precursor de catalizador empleado, [IrH(H<sub>2</sub>O)(PNInd){(*R*)-profos}][SbF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> (**21**), se preparó *in situ* como se describe a continuación.

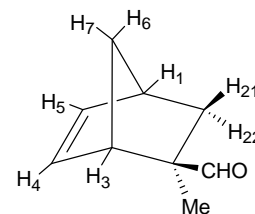
Bajo atmósfera de argón, a -25 °C, a una disolución del complejo [IrClH(PNInd){(*R*)-profos}][SbF<sub>6</sub>] (**8**) (77.8 mg, 0.060 mmol) en 10 mL de una mezcla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, 95:5 v/v, se adicionan AgSbF<sub>6</sub> (20.6 mg, 0.060 mmol) y 0.060 mL (3.33 mmol) de agua. La suspensión resultante se agita en la oscuridad durante 5 h. Se filtra el AgCl formado y el filtrado se evapora a sequedad mediante bomba de vacío. El residuo obtenido se disuelve en 6 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se toman 2 alícuotas de 3 mL para realizar dos ensayos en condiciones paralelas, de acuerdo con el método indicado.

#### 4.5.5 Caracterización de los cicloaductos de Diels-Alder

##### Reacción entre ciclopentadieno y metacroleína

2-*exo*-Formil-2-*endo*-metil-biciclo[2.2.1]hept-5-eno (XII)<sup>18</sup>

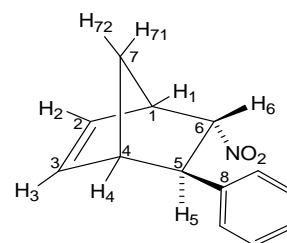
<sup>1</sup>H-RMN (300.10 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 0.77 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 1H, H<sub>21</sub>), 0.98 (s, 3H, Me), 1.36 (m, 2H, H<sub>6</sub>, H<sub>7</sub>), 2.21 (m, 1H, H<sub>22</sub>), 2.79 (bs, 1H, H<sub>1</sub>), 2.86 (bs, 1H, H<sub>3</sub>), 6.12 (dd,  $J$  = 5.6, 3.0 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 6.30 (dd,  $J$  = 5.6, 3.0 Hz, 1H, H<sub>4</sub>), 9.71 (s, 1H, CHO).



##### Reacción entre ciclopentadieno y *trans*- $\beta$ -nitroestirenos

5-*exo*-Fenil-6-*endo*-nitro-biciclo[2.2.1]hept-2-eno (XIII)<sup>19</sup>

<sup>1</sup>H-RMN (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)): 1.66 (bd,  $J$  = 9.3 Hz, 1H, H<sub>72</sub>), 1.81 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 1H, H<sub>71</sub>), 3.10 (bs, 1H, H<sub>4</sub>), 3.37 (m, 1H, H<sub>5</sub>), 3.53 (bs, 1H, H<sub>1</sub>), 4.93 (t,  $J$  = 4.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>), 6.05 (dd,  $J$  = 5.6, 2.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 6.53 (dd,  $J$  = 5.6, 3.3 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 7.2-7.4 (m, 5H, Ar). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN (75.46 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT,  $\delta$  (ppm)):



<sup>18</sup> Hashimoto, S.; Komeshima, N.; Koga, K. *J. Chem. Comm.* **1979**, 437.

<sup>19</sup> Takenaka, N.; Sarangthem, R. S.; Seerla, S. K. *Org. Lett.* **2007**, 9, 2819.

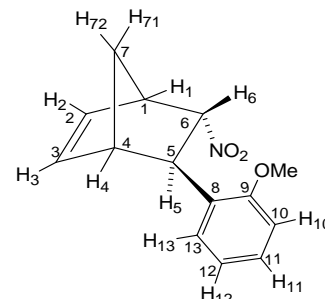
## Parte Experimental

46.10 (C<sup>7</sup>); 47.86 (C<sup>1</sup>); 48.06 (C<sup>4</sup>); 48.93 (C<sup>5</sup>); 92.24 (C<sup>6</sup>); 126.91, 127.31, 128.86 (Ar); 133.10 (C<sup>2</sup>); 140.68 (C<sup>3</sup>); 141.37 (C<sup>8</sup>).

**HPLC** (Chiralpack AD-H; *n*-hexano:2-propanol, 97:3 v/v, 0.5 mL/min): *t*<sub>R</sub> = 13.2 min (isómero mayoritario, cat\* **17**, **18**, **19**, **21**); 18.6 min.

### 5-*exo*-(2-Metoxifenil)-6-*endo*-nitro-biciclo[2.2.1]hept-2-eno (XIV)

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 1.72 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, H<sub>72</sub>); 1.79 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H<sub>71</sub>); 3.33 (bs, 1H, H<sub>4</sub>); 3.48 (bs, 2H, H<sub>1</sub>, H<sub>5</sub>); 3.72 (s, 3H, OMe); 4.84 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 6.03 (dd, *J* = 5.6, 2.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 6.61 (dd, *J* = 5.5, 3.3 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 6.85 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H<sub>10</sub>); 6.94 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H, H<sub>12</sub>); 7.20 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H<sub>13</sub>); 7.25 (t, *J* = 3.9 Hz, 1H, H<sub>11</sub>).

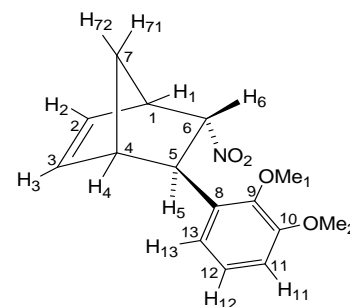


**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 43.97 (C<sup>5</sup>); 45.54 (C<sup>4</sup>); 46.75 (C<sup>7</sup>); 49.16 (C<sup>1</sup>); 54.95 (OMe); 91.33 (C<sup>6</sup>); 110.14 (C<sup>10</sup>); 120.43 (C<sup>12</sup>); 125.66 (C<sup>13</sup>); 127.92 (C<sup>11</sup>); 132.13 (C<sup>2</sup>); 139.70 (C<sup>3</sup>); 130.21, 157.72 (C<sup>8</sup>, C<sup>9</sup>).

**HPLC** (Chiralpack AD-H; *n*-hexano:2-propanol, 97:3 v/v, 0.5 mL/min): *t*<sub>R</sub> 14.8 min (isómero minoritario); 17.3 min.

### 5-*exo*-(2,3-Dimetoxifenil)-6-*endo*-nitro-biciclo[2.2.1]hept-2-eno (XV)

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 1.70 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, H<sub>72</sub>); 1.79 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, H<sub>71</sub>); 3.25 (bs, 1H, H<sub>4</sub>); 3.52 (bs, 1H, H<sub>1</sub>); 3.57 (bt, *J* = 3.3, 1H, H<sub>5</sub>); 3.73 (s, 3H, OMe<sub>1</sub>); 3.84 (s, 3H, OMe<sub>2</sub>); 4.94 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 6.04 (dd, *J* = 5.6, 2.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 6.61 (dd, *J* = 5.5, 3.3 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 6.81 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H<sub>13</sub>); 6.85 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H<sub>11</sub>); 7.04 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H<sub>12</sub>).

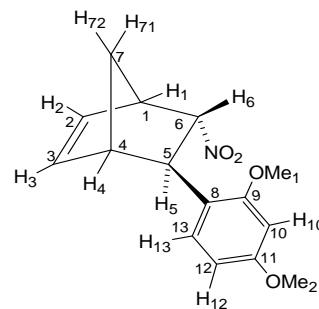


**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 43.26 (C<sup>5</sup>); 46.43 (C<sup>4</sup>); 46.66 (C<sup>7</sup>); 49.04 (C<sup>1</sup>); 55.73 (OMe<sub>2</sub>); 59.84 (OMe<sub>1</sub>); 91.49 (C<sup>6</sup>); 111.40 (C<sup>11</sup>); 117.77 (C<sup>13</sup>); 123.94 (C<sup>12</sup>); 132.28 (C<sup>2</sup>); 139.97 (C<sup>3</sup>); 135.15, 147.27, 152.50 (C<sup>8</sup>, C<sup>9</sup>, C<sup>10</sup>).

**HPLC** (Chiralpack AD-H; *n*-hexano:2-propano, 97:3 v/v, 0.5 mL/min): *t*<sub>R</sub> 18.4 min (isómero mayoritario); 19.3 min.

### 5-*exo*-(2,4-Dimetoxifenil)-6-*endo*-nitro-biciclo[2.2.1]hept-2-eno (XVI)

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 1.69 (dq, *J* = 9.1, 1.7 Hz, 1H, H<sub>72</sub>); 1.77 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, H<sub>71</sub>); 3.27 (bs, 1H, H<sub>4</sub>); 3.38 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 3.48 (m, 1H, H<sub>1</sub>); 3.69 (s, 3H, OMe<sub>1</sub>); 3.78 (s, 3H, OMe<sub>2</sub>); 4.80 (t, *J* = 3.7 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 6.01 (dd, *J* = 5.6, 2.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 6.43 (s, 1H, H<sub>10</sub>); 6.45 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H, H<sub>12</sub>); 6.59 (dd, *J* = 5.5, 3.3 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.07 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H, H<sub>13</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN**

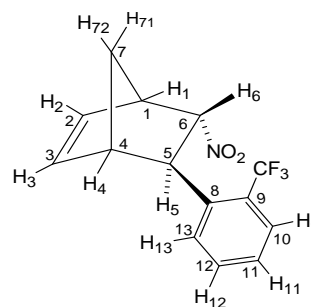


(75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 43.49 (C<sup>5</sup>); 45.64 (C<sup>4</sup>); 46.66 (C<sup>7</sup>); 49.10 (C<sup>1</sup>); 54.93 (OMe<sup>1</sup>); 55.31 (OMe<sup>2</sup>); 91.43 (C<sup>6</sup>); 98.37 (C<sup>10</sup>); 103.73 (C<sup>12</sup>); 125.95 (C<sup>13</sup>); 131.94 (C<sup>2</sup>); 139.69 (C<sup>3</sup>); 122.56, 158.57, 159.78 (C<sup>8</sup>, C<sup>9</sup>, C<sup>11</sup>).

**HPLC** (Chiralpack AD-H; *n*-hexano:2-propanol, 97:3 v/v, 0.5 mL/min): *t*<sub>R</sub> 19.1 min (isómero minoritario); 26.8 min.

5-*exo*-(2-Trifluorometilfenil)-6-*endo*-nitro-biciclo[2.2.1]hept-2-eno (XVII)

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 1.62 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H, H<sub>72</sub>); 1.95 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H, H<sub>71</sub>); 2.82 (bs, 1H, H<sub>4</sub>); 3.61 (bs, 1H, H<sub>1</sub>); 3.71 (bs, 1H, H<sub>5</sub>); 5.26 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 6.06 (dd, *J* = 5.7, 2.4 Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 6.60 (dd, *J* = 5.7, 3.2 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.32 (t, *J* = 7.7 Hz), 7.37 (d, *J* = 7.9 Hz), 7.49 (t, *J* = 7.6 Hz), 7.65 (d, *J* = 7.8 Hz) (4H, H<sub>Ar</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-**

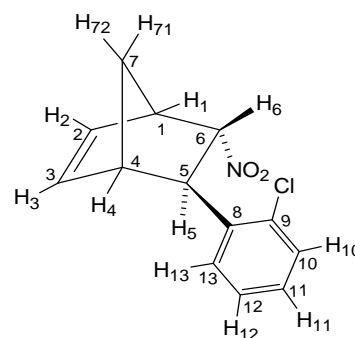


**RMN** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 44.92 (C<sup>7</sup>); 45.50 (C<sup>5</sup>); 48.07 (C<sup>1</sup>); 48.73 (CF<sub>3</sub>); 51.73 (C<sup>4</sup>); 90.25 (C<sup>6</sup>); 122.94 (C<sup>8</sup>); 125.66 (C<sup>9</sup>); 126.82, 126.92, 127.20, 132.16 (C<sub>Ar</sub>); 132.65 (C<sup>2</sup>); 141.07 (C<sup>3</sup>).

**HPLC** (Chiralpack AD-H; *n*-hexano:2-propano, 99:1 v/v, 1 mL/min): *t*<sub>R</sub> = 11.9 min (isómero minoritario); 12.7 min.

5-*exo*-(2-Clorofenil)-6-*endo*-nitro-biciclo[2.2.1]hept-2-eno (XVIII)

**<sup>1</sup>H-RMN** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 1.67 (m, 1H, H<sub>72</sub>); 1.78 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, H<sub>71</sub>); 3.09 (bs, 1H, H<sub>4</sub>); 3.56 (bs, 1H, H<sub>1</sub>); 3.69 (m, 1H, H<sub>5</sub>); 5.09 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 6.05 (dd, *J* = 5.6, 2.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 6.61 (dd, *J* = 5.6, 3.3 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.10-7.29 (m, 3H, H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>); 7.37 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, H<sub>10</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 45.89 (C<sup>7</sup>); 46.50 (C<sup>5</sup>); 48.63 (C<sup>4</sup>); 48.71 (C<sup>1</sup>); 89.72 (C<sup>6</sup>); 126.87, 126.99, 128.16 (C<sup>11</sup>, C<sup>12</sup>,

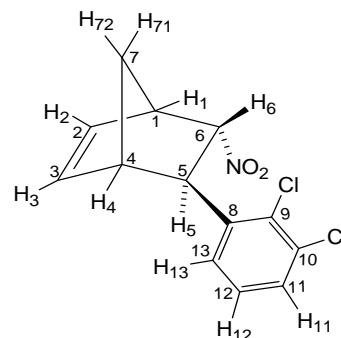


C<sup>13</sup>); 130.10 (C<sup>10</sup>); 132.62 (C<sup>2</sup>); 135.09, 138.57 (C<sup>8</sup>, C<sup>9</sup>); 140.15 (C<sup>3</sup>).

**HPLC** (Chiralpack AD-H; *n*-hexano:2-propanol, 97:3 v/v, 0.5 mL/min):  $t_R$  = 18.1 min (isómero mayoritario); 20.3 min.

5-*exo*-(2,3-Diclorofenil)-6-*endo*-nitro-biciclo[2.2.1]hept-2-eno (XIX)

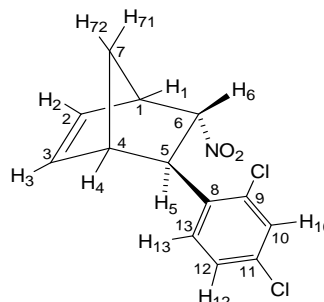
**<sup>1</sup>H-RMN** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 1.65 (dq,  $J$  = 9.4, 2.3 Hz, 1H, H<sub>72</sub>); 1.76 (d,  $J$  = 9.3 Hz, 1H, H<sub>71</sub>); 3.06 (bs, 1H, H<sub>4</sub>); 3.53 (bs, 1H, H<sub>1</sub>); 3.66 (bd,  $J$  = 2.6 Hz, 1H, H<sub>5</sub>); 5.06 (t,  $J$  = 3.9 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 6.02 (dd,  $J$  = 5.8, 2.6 Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 6.58 (dd,  $J$  = 5.8, 3.3 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.10-7.27 (m), 7.34 (dd,  $J$  = 7.6 Hz) (3H, H<sub>11</sub>, H<sub>12</sub>, H<sub>13</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 46.26 (C<sup>7</sup>); 47.74 (C<sup>5</sup>); 49.05 (C<sup>1</sup>); 49.14 (C<sup>4</sup>); 90.04 (C<sup>6</sup>); 125.39 (C<sup>11</sup>); 127.66 (C<sup>12</sup>); 129.47 (C<sup>13</sup>); 133.19 (C<sup>2</sup>); 132.53, 133.00, 140.40 (C<sup>8</sup>, C<sup>9</sup>, C<sup>10</sup>); 140.41 (C<sup>3</sup>).



**HPLC** (Chiralpack AD-H; *n*-hexano:2-propanol, 97:3 v/v, 0.5 mL/min):  $t_R$  12.4 min (isómero minoritario); 17.6 min.

5-*exo*-(2,4-Diclorofenil)-6-*endo*-nitro-biciclo[2.2.1] hept-2-eno (XX)

**<sup>1</sup>H-RMN** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 1.66 (d,  $J$  = 9.5, 2.1 Hz, 1H, H<sub>72</sub>); 1.71 (d,  $J$  = 9.5 Hz, 1H, H<sub>71</sub>); 3.03 (m, 1H, H<sub>4</sub>); 3.53 (bs, 1H, H<sub>1</sub>); 3.60 (dd,  $J$  = 3.9, 2.5 Hz, 1H, H<sub>5</sub>); 4.99 (t,  $J$  = 4.0 Hz, 1H, H<sub>6</sub>); 6.02 (dd,  $J$  = 5.6, 2.8 Hz, 1H, H<sub>2</sub>); 6.57 (dd,  $J$  = 5.3, 3.3 Hz, 1H, H<sub>3</sub>); 7.15 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H, H<sub>13</sub>); 7.19 (dd,  $J$  = 8.5, 2.1 Hz, 1H, H<sub>12</sub>); 7.36 (d,  $J$  = 2.05 Hz, 1H, H<sub>10</sub>). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-RMN** (100.61 MHz, CDCl<sub>3</sub>, RT, δ (ppm)): 45.95 (C<sup>7</sup>); 46.22 (C<sup>5</sup>); 48.62 (C<sup>4</sup>); 48.77 (C<sup>1</sup>); 89.7 (C<sup>6</sup>); 127.31 (C<sup>12</sup>); 127.87 (C<sup>13</sup>); 129.88 (C<sup>10</sup>); 132.80 (C<sup>2</sup>); 133.41 (C<sup>8</sup>); 135.78, 137.39 (C<sup>9</sup>, C<sup>11</sup>); 140.08 (C<sup>3</sup>).



**HPLC** (Chiralpack AD-H; *n*-hexano:2-propanol, 97:3 v/v, 0.5 mL/min):  $t_R$  18.1 min (isómero mayoritario); 21.1 min.

## ***5. Conclusiones***



## 5 Conclusiones

**5.1** Los complejos semisandwich de rutenio(II) con un ligando areno y diversos ligandos quelato quirales NN, PP y PN donadores son precursores de catalizador activos para la reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre metacroleína y una serie de nitronas, con perfecta diastereoselectividad *endo* y moderada enantioselectividad.

**5.2** Estudios en disolución en condiciones catalíticas indican que la baja diastereoselectividad con que se forman intermedios del tipo  $[(\eta^6\text{-areno})\text{Ru}(\text{PN}^*)(\text{metacroleína})]^{2+}$  explica la moderada enantioselectividad obtenida. Por otra parte, la preparación completamente diastereoselectiva de epímeros  $R_{\text{Ru}}$  para los complejos con nitronas coordinadas al metal de formulación  $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4i\text{Pr})\text{Ru}(\text{PN}i\text{Pr})(\text{nitrona})]^{2+}$ , abre nuevas vías para el estudio de procesos enantioselectivos.

**5.3** Se ha desarrollado una ruta preparativa altamente diastereoselectiva de complejos octaédricos de Ir(III) de fórmula  $[\text{IrClH}(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]$ . Con el difosfano dfppe se obtienen compuestos de iridio(I) de estequiometría  $[\text{Ir}(\text{PN}^*)(\text{dfppe})][\text{SbF}_6]$ . En el estado sólido estos últimos presentan una inusual geometría plano-cuadrada altamente distorsionada.

**5.4** Acua-complejos octaédricos de Ir(III) de formulación  $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(\text{PN}^*)(\text{PP})][\text{SbF}_6]_2$  se obtienen diastereoselectivamente a partir de los correspondientes cloruros. Las geometrías *OC-6-24-C* ó *OC-6-35-C* y *OC-6-24-A* ó *OC-6-35-A* son las preferidas.

**5.5** Estos acua-complejos generan sistemas catalíticos activos para reacciones de cicloadición 1,3-dipolar y de Diels-Alder.

i) La reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre la nitrona *N*-bencilidenfenilamina *N*-óxido y metacroleína transcurre con excelente diastereoselectividad hacia los isómeros *endo* y excesos enantioméricos de hasta el 85%. El elevado *e.e.* obtenido se explica admitiendo la existencia de interacciones  $\text{CH}\cdots\pi$  en las disoluciones catalíticas, detectadas espectroscópicamente y en las redes cristalinas estudiadas.



## *Conclusiones*

**ii)** La reacción de Diels-Alder entre ciclopentadieno y *trans*- $\beta$ -nitroestirenos transcurre con alta diastereoselectividad hacia los isómeros *endo* y excesos enantioméricos de hasta el 90%.

