

María Galiana Cameo

Diseño y Aplicación de
Arquitecturas Rh–NHC en
Reacciones Catalíticas de
Hidrofuncionalización de Alquinos

Director/es

Castarlenas Chela, Ricardo
Di Giuseppe, Andrea

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



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Tesis Doctoral

**DISEÑO Y APLICACIÓN DE ARQUITECTURAS RH-
NHC EN REACCIONES CATALÍTICAS DE
HIDROFUNCIONALIZACIÓN DE ALQUINOS**

Autor

María Galiana Cameo

Director/es

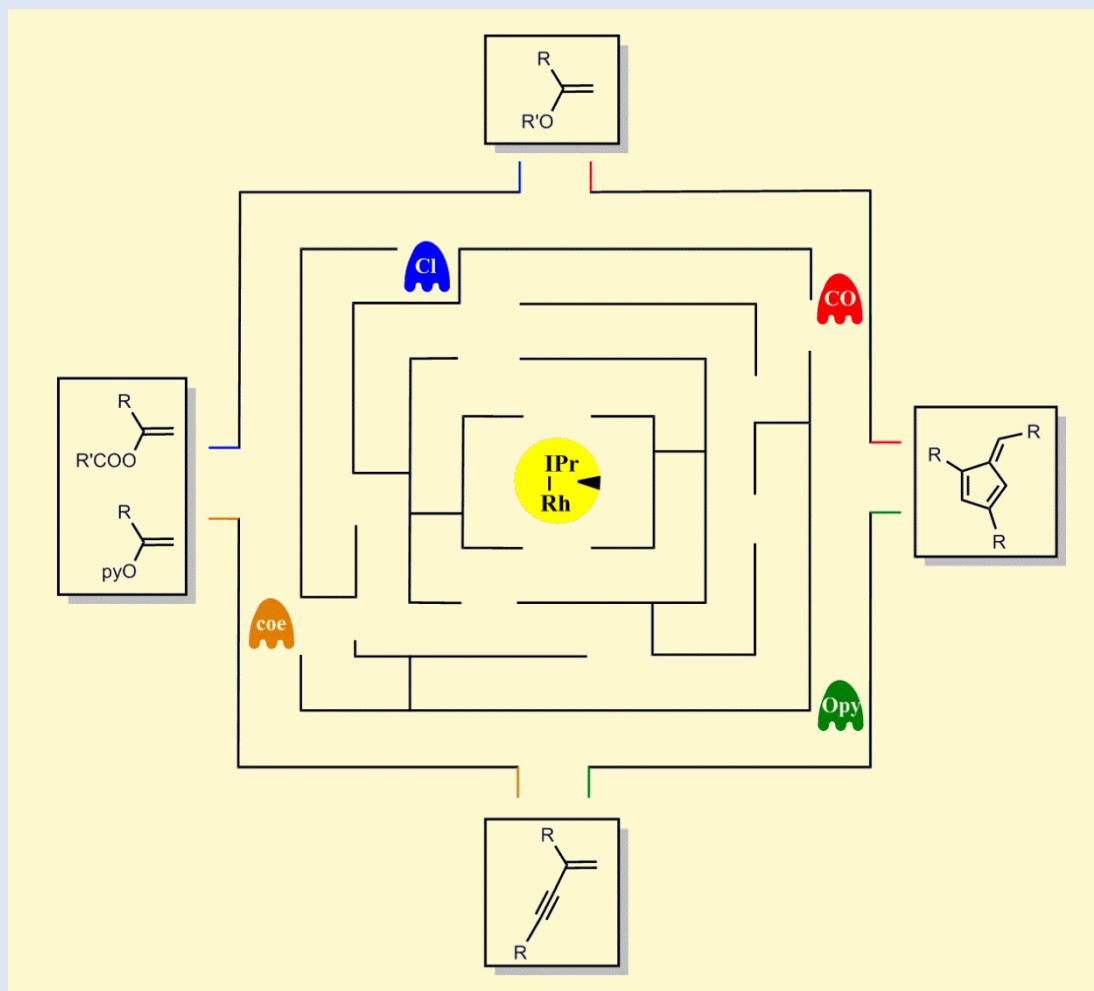
Castarlenas Chela, Ricardo
Di Giuseppe, Andrea

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Química Inorgánica

2022

Diseño y Aplicación de Arquitecturas Rh–NHC en Reacciones Catalíticas de Hidrofuncionalización de Alquinos



Tesis Doctoral

María Galiana Cameo

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Zaragoza

2022

*Diseño y Aplicación de Arquitecturas
Rh–NHC en Reacciones Catalíticas de
Hidrofuncionalización de Alquinos*

Memoria presentada por la licenciada María Galiana Cameo en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza para optar al Grado de Doctora en Ciencias, Sección Química.

Directores de Tesis:

Dr. Ricardo Castarlenas Chela

Dr. Andrea Di Giuseppe

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Zaragoza



Ricardo Castarlenas Chela, Científico Titular del Consejo Superior de Investigaciones Científicas adscrito al Departamento de Química Inorgánica y perteneciente al Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea - ISQCH.

y

Andrea Di Giuseppe, Profesor Titular de la Universidad de L'Aquila.

CERTIFICAN:

Que la presente Memoria ***“Diseño y Aplicación de Arquitecturas Rh–NHC en Reacciones Catalíticas de Hidrofuncionalización de Alquinos”*** ha sido desarrollada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza bajo nuestra dirección, y AUTORIZAN su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral con Mención Internacional.

Zaragoza, a 25 de abril de 2022.

Fdo: Dr. Ricardo Castarlenas Chela

Fdo: Dr. Andrea Di Giuseppe

El trabajo expuesto en esta Memoria ha dado lugar, hasta el momento, a las siguientes publicaciones:

María Galiana-Cameo, Marina Borraz, Yaroslava Zelenkova, Vincenzo Passarelli, Fernando J. Lahoz, Jesús J. Pérez-Torrente, Luis A. Oro, Andrea Di Giuseppe, Ricardo Castarlenas. “*Rhodium(I)-NHC Complexes Bearing Bidentate Bis-Heteroatomic Acidato Ligands as gem-Selective Catalysts for Alkyne Dimerization*” *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 9598–9608.

María Galiana-Cameo, Asier Urriolabeitia, Eduardo Barrenas, Vincenzo Passarelli, Jesús J. Pérez-Torrente, Andrea Di Giuseppe, Víctor Polo, Ricardo Castarlenas. “*Metal–Ligand Cooperative Proton Transfer as an Efficient Trigger for Rhodium-NHC-Pyridonato Catalyzed gem-Specific Alkyne Dimerization*” *ACS Catal.* **2021**, *11*, 7553–7567.

María Galiana-Cameo, Vincenzo Passarelli, Jesus J. Pérez-Torrente, Andrea Di Giuseppe, Ricardo Castarlenas. “*Variation on the π -Acceptor Ligand within a Rh^I -N-Heterocyclic Carbene Framework: Divergent Catalytic Outcomes for Phenylacetylene-Methanol Transformations*” *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 2947–2957.

María Galiana-Cameo, Raúl Romeo, Asier Urriolabeitia, Vincenzo Passarelli, Jesús J. Pérez-Torrente, Victor Polo, Ricardo Castarlenas. “*Rhodium-NHC-Catalyzed gem-Specific O-Selective Hydropyridonation of Terminal Alkynes*” *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202117006.

Otras publicaciones están en fase de redacción.

Desde siempre, cada vez que una tesis ha acabado en mis manos, lo primero que he hecho es leer los agradecimientos. No ha habido una sola vez que no se me haya hecho un nudo en la garganta. Ahora es mi turno y sinceramente creo que podría escribir tantas páginas como esta Tesis Doctoral (incluidos anexos). Siempre he sabido que este apartado sería el último, el broche final, el cierre a una de las etapas más importantes de mi vida... y así está ocurriendo. Solamente espero no olvidarme de nadie.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis el esfuerzo, la dedicación y el cariño que han puesto para que este trabajo haya salido adelante. Al Dr. Ricardo Castarlenas porque sin él hoy no estaría aquí y muy probablemente tampoco me hubiese introducido en el mundo de la investigación. Gracias por transmitir tu pasión por la Ciencia a todo el que te rodea. Gracias por cada minuto invertido, por tus correcciones a las tantas de la madrugada, por darle siempre una vuelta más a todo para que quede lo suficientemente claro, por querer llegar hasta el final del problema, a descifrar esas señales diminutas en el RMN que cualquiera hubiese dicho que es una impureza y ya está. Infinitas gracias por haber confiado en mí desde el principio y haber conseguido que sintiese el laboratorio como mío propio.

Al Dr. Andrea Di Giuseppe, por ser mi mentor en mis primeros pasos dentro del laboratorio. Gracias por dedicarme el tiempo suficiente hasta que empecé a desenvolverme sola, gracias por esos trucos que sólo un italiano que se precie conoce (la técnica del trasvase de acetona perdura de estudiante en estudiante y me siento orgullosa de seguir siendo la única del laboratorio que se atreve a filtrar con cuerno siguiendo tu legado). Te he/hemos echado de menos desde el segundo cero después de que te marchases. La investigación tiene mucho de conocimiento y técnica, pero mucho más de convivencia y compañerismo. Tú sembraste esa semilla y quiero que sepas que han sido muchos los que nos hemos beneficiado de ella. Ésta siempre será tu casa.

Al Prof. Dr. Jesús J. Pérez Torrente, por darme la oportunidad de iniciar este Doctorado, por su rapidez y buen hacer corrigiendo esta Tesis Doctoral, por su preocupación para que todo el Grupo salga adelante. A la Dra. M^a Victoria Jiménez, por poder disponer de su tiempo cada vez que lo he necesitado y por su amabilidad en cada una de nuestras conversaciones. Al Dr. Vincenzo Pasarelli, por ser partícipe de cada una de las estructuras cristalinas que aparecen en esta Memoria, por su celeridad, cuidado y esmero en el análisis de todas ellas. Al Prof. Dr. Victor Polo y Asier, por todos los

cálculos teóricos que sin duda han contribuido a elevar el nivel de esta Tesis. Al Dr. Pablo Sanz y Dr. Manuel Iglesias, por ofrecer siempre una sonrisa o unas buenas palabras cuando quizás más se necesitan. Al Dr. Francisco Fernández, por ayudarme en la escabrosa tramitación de los documentos y por sus consejos sobre la vida en general.

A los chicos del laboratorio 2. Dr. Ramón Azpíroz, te deseo lo mejor en tu futuro profesional, con tu constancia y dedicación terminarás donde te mereces. A Joaquín y Alberto, por tener siempre una palabra de ánimo. A la ya Dra. Beatriz Sánchez, por alegrarte de mis alegrías. Gracias también a las chicas del laboratorio 3, Ana, Susana, Alejandra y Marina, por vuestra energía y vuestras sonrisas. Todavía nos queda Granada. A toda la cuarta planta, más cerca de lo que parece y más lejos de lo que nos hubiese gustado, gracias a todos por cada buen gesto en el cruce de pasillos y fuera de ellos.

Es el turno de la Segunda Planta. A Álvaro, por haberte integrado perfectamente en nuestra dinámica. Tu temple y tu coherencia han igualado la balanza en los cafés y no sabes cuánto he agradecido tenerte de aliado. Todavía te queda un largo camino por recorrer, pero estoy segura de que el éxito está garantizado. A todos los TFGs y TFMs que han llegado hasta nosotros, por comprender perfectamente el espíritu de nuestro laboratorio: Marina, Luis, Alejandro, Edu, M^a Luisa, Andrés, Raúl, Inés, Fernando, Paula. Mención especial para el estudiante, y en estos momentos futuro doctor, Diego Roper. Sin duda has sido el alumno aventajado en todos los sentidos. Desde el principio comprendiste perfectamente en qué iba a consistir introducirte en el mundo de la investigación y aceptaste el reto. Tu constancia te llevará lejos, profesional y personalmente.

Párrafo aparte, y casi en mayúsculas merecidas, para mis dos pilares fundamentales durante estos casi cinco años. La verdad es que no existen palabras suficientes para agradecer todo lo que me habéis aportado. Solamente por haberos conocido, el doctorado ya ha merecido la pena. Marco, mi compañero de laboratorio y amigo. Cuántas horas trabajando mano a mano, cuántas conversaciones infinitas arreglando el mundo, cuánta música me has inculcado. Recuerdo como si fuese ayer la primera vez que entré en el laboratorio y me encontré a un napolitano rubio (ahora napolimaño) que intentaba defenderse en su español de cuatro meses. Poco te costó dominarlo (“co, maño, pues” incluido) porque lo que no podías consentir era permanecer callado.

Gracias por tu apoyo incondicional, tus sonrisas, risas, chistes, abrazos, cualquier excusa es buena para hacerme sonreír. Decir que te deseo todo lo mejor sería quedarme corta. Ánimo en esta etapa final, con constancia y esfuerzo todo saldrá bien, ingenio te sobra. Y me falta el tercero en discordia. Gracias Pablo, por formar parte del tridente, porque nadie diría que existe un tabique entre tu laboratorio y el nuestro. Gracias por tu ayuda incluso antes de pedirla, por tu fuerza bruta cuando algo quedaba fuera de mi alcance, por tu pasión por el Cine y la Física y hacernos partícipes de ambas (también el Crossfit, pero eso te está costando más esfuerzo), por confiar en mi criterio para las figuras de tu tesis y por tus “rubia, cómo se hacía esto”, a los que incluso he llegado a coger cariño. Desde el principio tuve claro que tus virtudes son el esfuerzo y la perseverancia. De ideas fijas, como buen maño que eres, pero precisamente ese tesón será el que te hará brillar. Gracias a los dos porque sois y seréis imprescindibles. Quién sabe si algún día se nos conceda el deseo de trabajar juntos, cada uno aportando su granito. El tiempo lo dirá.

No me quiero olvidar de nuestros “vecinos orgánicos”. Gracias a la Dra. Elisabet Pires, por ser mi referente en divulgación, por contar conmigo desde el principio para cualquier actividad relacionada con la Mujer y la Ciencia, por darme ese empujón que muchas veces se necesita para atreverse a subir a un escenario. A la Dra. Clara Herrerías, por ser mi asesora inmobiliaria en los momentos de café. Al Dr. Alejandro Leal, por su amabilidad y la confianza transmitida. A las doctorandas Raquel y Sara, por nuestros cruces de pasillo, siempre sonriendo. A la Dra. M^a Dolores Díaz de Villegas y a todo su grupo. Mis inicios en la Química Orgánica se los debo a ellos, gracias por todo.

Un pequeño y a la vez gran homenaje a todos cuantos me acogieron en mi estancia en Toulouse. Gracias en especial al Prof. Dr. Jean-Baptiste Sortais por no dudar ni un momento en aceptarme en su grupo de investigación, al Dr. Olivier Baslé por su dedicación, a la ya Dra. Romane Manguin, por ayudarme en todo cuanto necesité, incluidas las cervezas que tanto agradecí en época post-pandemia, y a todo el Équipe A en general. Gracias a Jaquie, Jean-Philippe y Meenu por ser mi familia durante esos tres meses e intentar refrescar el poco francés que sé. Merci beaucoup.

Gracias a todos aquellos que forman parte de la que ha sido mi casa durante tantísimo tiempo. Al equipo de RMN, Ángel y Raquel, por su ayuda en los momentos críticos y por escucharme siempre que lo he necesitado. A los técnicos del departamento, Ángel y Miguel Ángel, por su paciencia con todos nosotros. A todo el personal de limpieza, por ser tan amables conmigo. Mención especial a mi Rosa, por ser confidente y madre en tantas ocasiones. Cuánto te tenemos que agradecer todos los que hemos pasado por la segunda planta...

Gracias a mis amigas Laura, Virginia, Carlota, Cristina, Andrea y Sara, por respetar mis tiempos, aun cuando muchas veces no habéis llegado a entenderlos, por vuestro apoyo continuo, los audios preguntando: “¿cuándo sales del lab? ¿Has depositado? ¿Ya eres libre?” Vuestras alegrías también son las mías y sí, ya casi rozo con los dedos la libertad. Gracias a toda la familia CAAB, por compartir conmigo tantas horas de partido y pre-partido, especialmente a Yeray, por comprender perfectamente en qué consiste el duro camino de la investigación y por esos cafés en los que tantas veces nos hemos preguntado si este sacrificio algún día se verá recompensado. Falta muy poco para ese merecido chuletón que celebre nuestros respectivos doctorados.

Si todavía seguís leyendo, que sepáis que todo esto seguro que no habría sido posible sin mi familia. Papá, mamá, gracias por haberme dado la oportunidad de estudiar una carrera científica, por animarme a continuar con la investigación, por aguantar mi mal genio en los momentos de estrés, que los ha habido y no pocos. Gracias por haber hecho de mí quien soy. A mis hermanos, Daniel, Ana e Isabel, mi mayor apoyo, gracias por vuestro cariño, por los viajes y momentos compartidos, éstos que sólo los hermanos llegan a comprender. No os cambiaría por nada.

He avisado al principio de que esto iba para largo y es probable que me haya dejado personas en el tintero, pero una no escribe un libro todos los días y quién sabe si habrá segunda entrega, así que nunca me hubiese perdonado no explayarme a gusto. Sólo puedo expresar lo agradecida que me siento por lo mucho que he recibido y que supera con creces los momentos no tan buenos. Así es la investigación, sacrificada, pero emocionante. GRACIAS.

*“Lo que me llevará al final
serán mis pasos, no el camino.”*

En la presente Memoria se describe la síntesis y caracterización de nuevos complejos de rodio con un ligando carbeno *N*-heterocíclico y otros ligandos auxiliares de distinta naturaleza. Las excepcionales propiedades del ligando IPr se deben a su elevada capacidad electrodonadora y al efecto estérico de sus sustituyentes, que contribuyen a la protección del centro metálico y favorecen la estabilidad de los complejos sintetizados.

En primer lugar, se han sintetizado varios complejos Rh-IPr neutros y catiónicos con diferentes ligandos π -aceptores. El estudio catalítico de todos ellos en la reacción de adición de metanol a fenilacetileno muestra resultados divergentes en función del tipo de ligando. En general, cuanto mayor es el carácter π -aceptor de éste, más se favorece la formación de enol éteres, mientras que ligandos poco aceptores favorecen la dimerización de fenilacetileno. Además, la presencia de una vacante de coordinación adicional en derivados catiónicos da lugar a la formación de dienol éteres.

También se han preparado una serie de complejos de $\text{Rh}(\kappa^2\text{BHetA})(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ con ligandos 1,3-heteroatómico-acidato por reacción del complejo dinuclear $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-coe})]_2$ con la correspondiente especie aniónica BHetA. Estos complejos son catalizadores eficientes en dimerización de alquinos terminales, mostrando una elevada selectividad hacia la formación de eninos cabeza-cola. El mecanismo propuesto implica un proceso LAPS cooperativo, seguido de una rápida eliminación reductora. La excelente actividad de los catalizadores amidato, y particularmente piridonato, es consecuencia de su capacidad tanto para desprotonar como para protonar de modo eficiente y de su robusta coordinación al centro metálico durante el proceso. Sin embargo, la sustitución del ligando lábil coe en los complejos BHetA por uno más robusto como el CO inhibe los procesos de transferencia de protón, dirigiendo la reacción hacia la formación de pentafulvenos.

Finalmente, se ha descrito un sistema catalítico Rh-NHC eficaz para la síntesis selectiva de *gem*-enol ésteres y *O*-alquenil oxipiridinas por adición de tipo Markovnikov de ácidos carboxílicos y 2-piridonas, respectivamente, a alquinos terminales. El estudio del mecanismo de reacción ha desvelado la participación de intermedios metalaciclopropeno, que son claves para la eficiencia del sistema catalítico.

This Thesis Report describes the synthesis and characterization of new rhodium complexes with an *N*-heterocyclic carbene and other auxiliary ligands of different nature. The exceptional properties of the IPr ligand are due to its high electron donor capacity and the steric effects of its substituents, which contribute to the protection of the metal center and favor the stability of the synthesized complexes.

First, several neutral and cationic Rh-IPr complexes with different π -acceptor ligands have been synthesized. The catalytic study of all of them in the addition reaction of methanol to phenylacetylene shows divergent results depending on the type of ligand. In general, the higher the π -acceptor character of the ligand, the more it favors the formation of enol ethers, while weak acceptor ligands promote the dimerization of phenylacetylene. Furthermore, the presence of an additional coordination vacancy in cationic derivatives gives rise to the formation of dienol ethers.

A series of $\text{Rh}(\kappa^2\text{BHetA})(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ complexes bearing 1,3-heteroatomic-acidate ligands have also been prepared by reaction of the dinuclear complex $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-coe})]_2$ with the corresponding anionic BHetA species. These complexes efficiently catalyze the dimerization of terminal alkynes, showing a high selectivity towards the formation of head to tail enynes. The proposed mechanism involves a cooperative LAPS process, followed by a rapid reductive elimination. The excellent activity of amidate catalysts, and particularly pyridonate, is a consequence of their ability to deprotonate and protonate efficiently and their robust coordination to the metal center during the process. However, the substitution of the labile ligand *coe* in BHetA complexes for a more robust one such as CO inhibits proton transfer processes, directing the reaction towards the formation of pentafulvenes.

Finally, an effective Rh-NHC catalytic system has been described for the selective synthesis of *gem*-enol esters and *O*-alkenyl oxypyridines by Markovnikov-type addition of carboxylic acids and 2-pyridones, respectively, to terminal alkynes. The study of the reaction mechanism has revealed the participation of metalacyclopropene intermediates, which are key to the efficiency of the catalytic system.

Å	Ángstrom, 10^{-10} m
AMLA	<i>Ambiphilic Metal-Ligand Activation</i>
APT	Técnica de espectroscopía de RMN de ^{13}C (<i>Attached Proton Test</i>)
BHetA	1,3-bis-hetereoatómico acidato
br	Ancha (RMN)
CMD	<i>Concerted Metalation-Deprotonation</i>
cod	1,5-ciclooctadieno
coe	<i>cis</i> -cicloocteno
COSY	Espectroscopía de correlación homonuclear ^1H - ^1H
d	Doblete (RMN)
DFT	Teoría funcional de la densidad (<i>Density Functional Theory</i>)
DMA	Dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
GC	Cromatografía de gases
δ	Desplazamiento químico en partes por millón
h	Horas
HMBC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a dos o más enlaces
HRMS	Espectroscopía de masas de alta resolución
HSQC	Espectroscopía de correlación heteronuclear ^1H - ^{13}C a un enlace
IPr	1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazolin-2-carbeno
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento
κ^n	Indicador kappa: número de átomos de un ligando coordinados al metal
L	Ligando dador de dos electrones
LAPS	<i>Ligand Assisted Proton Shuttle</i>

m	Multiplete (RMN)
<i>m</i> -	<i>meta</i> - (posición de sustitución 1,3- en un anillo aromático)
Me	Metilo
MHz	Megahercio
MLC	<i>Metal-Ligand Cooperation</i>
min	Minuto
MS	Espectrometría de masas
μ	Indicador de coordinación de modo puente respecto a dos o más metales
η^n	Indicador de hapticidad: número de átomos contiguos del ligando que están unidos al metal
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
NOESY	Espectroscopía Nuclear Efecto Overhauser (visión espacial)
Nu	Nucleófilo
<i>o</i> -	<i>orto</i> - (posición de sustitución 1,2- en un anillo aromático)
OPy	Piridona
<i>p</i> -	<i>para</i> - (posición de sustitución 1,4- en un anillo aromático)
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
py	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete (RMN)
sept	Septuplete (RMN)
σ	Enlace de tipo sigma
t	Triplete (RMN)
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano

TOCSY	Espectroscopía de correlación total
TOF	<i>Turnover Frequency</i> (moléculas de sustrato transformadas por molécula de catalizador y unidad de tiempo)
Tol	Tolueno
TS	Estado de transición
ν	Frecuencia de vibración de enlace
V_{bur}	Volumen enterrado (<i>buried volume</i>)
vt	Triplete virtual (RMN)

I. Introducción General

I.1. La importancia de la Química Verde y la Catálisis Homogénea	1
I.2. Carbenos <i>N</i> -Heterocíclicos	2
I.2.1. Propiedades Generales	3
I.2.2. Síntesis de complejos organometálicos M-NHC	6
I.3. Reacciones de hidrofuncionalización	8
I.3.1. Mecanismos de las reacciones de adición a alquinos catalizadas por metales de transición	9
I.3.2. Reacciones de adición carbono-oxígeno a alquinos	12
I.3.3. Reacción de dimerización de alquinos	13
I.4. Antecedentes y objetivos de esta Tesis Doctoral	18

1. Influencia del ligando π -aceptor en complejos Rh^{I} -NHC sobre la adición de metanol a fenilacetileno

1.1. Introducción	21
1.2. Síntesis de complejos catiónicos $[\text{Rh}(\text{IPr})(\text{L})_2\text{L}']^+$ y $[\text{Rh}(\eta^4\text{-cod})(\text{IPr})\text{L}]^+$	23
1.3. Síntesis de complejos neutros Rh-IPr con ligandos π -aceptores	30
1.4. Actividad catalítica en transformaciones fenilacetileno-metanol	35
1.5. Conclusiones	38

2. Síntesis y actividad catalítica de complejos Rh^{I} -NHC-BHetA en reacciones de dimerización de alquinos

2.1. Introducción	40
2.2. Síntesis y caracterización de complejos Rh^{I} -BHetA	46
2.3. Actividad catalítica en la reacción de dimerización de alquinos terminales	56
2.4. Investigación del mecanismo de reacción	61
2.5. Cálculos teóricos	63

2.6. Consideraciones mecanísticas	67
2.7. Conclusiones	70
3. Síntesis de complejos Rh^I-NHC con ligandos π-aceptores con aplicación en la síntesis de pentafulvenos	
3.1. Introducción	72
3.2. Síntesis y caracterización de complejos Rh ^I -NHC	75
3.3. Estudio de la actividad catalítica de complejos Rh ^I -NHC con ligandos π -aceptores en la síntesis de pentafulvenos	79
3.4. Propuesta de mecanismo de reacción	83
3.5. Conclusiones	84
4. Estudio de la actividad catalítica de complejos Rh^I-NHC en reacciones de hidroaciloxilación de alquinos	
4.1. Introducción	85
4.2. Estudio de la actividad catalítica de complejos Rh ^I -NHC en la síntesis de enol ésteres	87
4.3. Estudio del mecanismo de la reacción de hidroaciloxilación de alquinos	94
4.4. Conclusiones	101
5. Estudio de la actividad catalítica de complejos Rh^I-NHC en reacciones de hidropiridonación de alquinos	
5.1. Introducción	103
5.2. Hidropiridonación catalítica de alquinos y optimización de las condiciones de reacción	105
5.3. Estudio del mecanismo de la reacción de hidropiridonación de alquinos	115
5.4. Conclusiones	122
II. Conclusiones Generales	123

III. Parte Experimental

III.1. Síntesis y caracterización de complejos organometálicos	127
III.2. Caracterización de productos orgánicos	150
III.3. Análisis de difracción de rayos X	168
III.4. Cálculos DFT	178

IV. Referencias 179**V. Anexos**

V.1. Espectro de RMN de ^1H de 36 a temperatura variable	201
V.2. Espectros de RMN de complejos organometálicos	201
V.3. Espectros de RMN de las reacciones catalíticas de metanol y fenilacetileno	281
V.4. Espectros de RMN de productos orgánicos	284
V.5. Enantiómeros de complejos BHetA	367
V.6. Experimentos de marcaje isotópico	367
V.7. Cálculos DFT de la reacción de dimerización de alquinos	373
V.8. Cálculos DFT de la reacción de hidropiridonación de alquinos	381

Introducción

I.1. La importancia de la Química Verde y la Catálisis Homogénea

Solamente es necesario reflexionar un momento para comprender que la Química está presente en cualquier aspecto de nuestra vida cotidiana. Algo tan básico como respirar, digerir alimentos o hacer deporte son actividades que conllevan procesos químicos sin los cuales nada tendría sentido. Por otra parte, esta Ciencia juega un papel fundamental en la resolución de muchos problemas de la sociedad moderna, desde la síntesis de medicamentos hasta la producción de nuevos materiales. Sin embargo, este desarrollo tiene una repercusión medioambiental asociada al calentamiento global, la contaminación de ríos y mares o la desaparición de especies animales y vegetales. Por ello, en el contexto actual es deseable que los procesos industriales se lleven a cabo en condiciones suaves, eficientes y selectivas mediante tecnologías en consonancia con los postulados de la Química Sostenible, que ya establecieron Paul Anastas y John Warner en los años 90,^[1] y que la Asamblea General de la ONU celebrada en 2015 corroboró, aprobando la denominada “Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible” (Figura I.1).^[2]

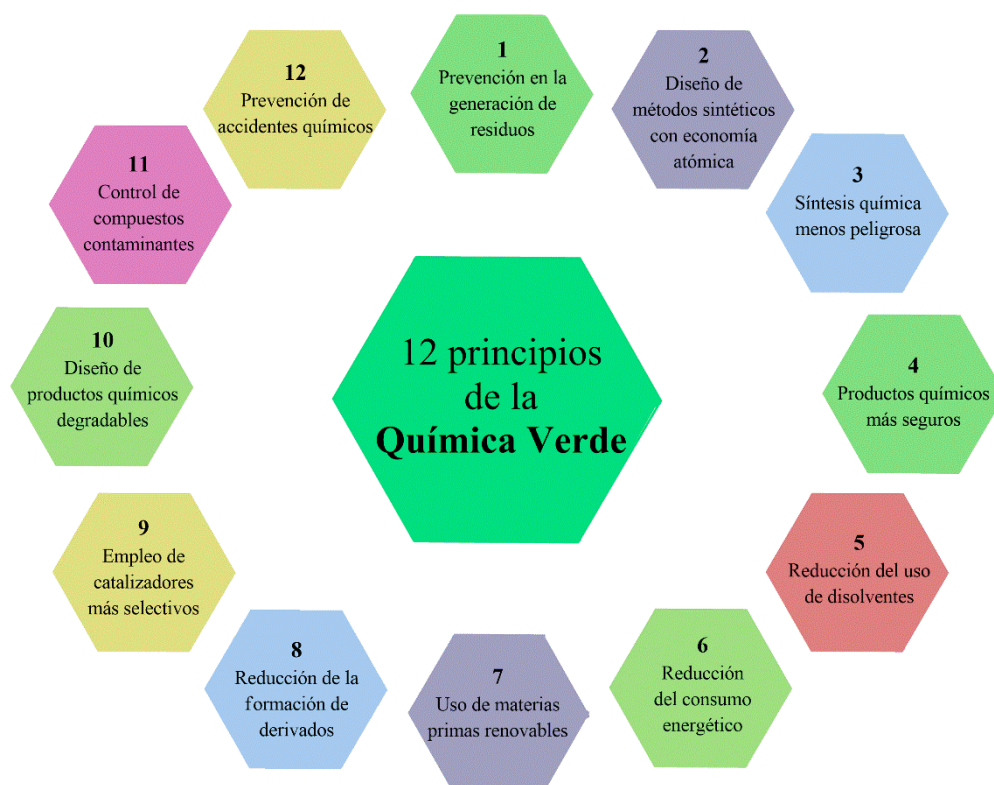


Figura I.1. Los doce principios de la Química Verde.

Uno de los principales objetivos de la Química Verde es reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas mediante un cuidadoso diseño de los procesos químicos que permitan la obtención de productos y materiales de una forma más inocua para la salud humana y el medio ambiente. Para ello, resulta fundamental la prevención de la contaminación desde su origen, es decir, en lugar de aceptar la generación y eliminación de desechos como algo inevitable, promover nuevas tecnologías que sean más limpias y económicamente competitivas.^[3] En este sentido, la catálisis organometálica juega un papel importante, ya que permite la implementación de procesos químicos eficientes desde el punto de vista del consumo de materias primas, de energía y de la generación de residuos, obteniendo a su vez productos de alto valor añadido, generalmente en condiciones suaves y con gran selectividad. Tanto es así que en los últimos años se han otorgado varios premios Nobel de Química en este campo, como por ejemplo a los Profesores Knowles, Noyori y Sharpless en 2001 por el desarrollo de la catálisis organometálica asimétrica,^[4] a Chauvin, Grubbs y Schrock en 2005 por el desarrollo de la metátesis de olefinas catalizada por complejos de rutenio o molibdeno^[5] o a Heck, Negishi y Suzuki en 2010 por su trabajo en reacciones de acoplamiento cruzado con catalizadores de paladio.^[6] Una vez analizada la importancia de la catálisis en nuestra sociedad actual, el reto se centra en el diseño de nuevos catalizadores, profundizando en el estudio mecanístico a nivel molecular, con el objetivo de extenderlo a escala macroscópica para abordar nuevos desafíos relacionados con la conservación del planeta.

1.2. Carbenos N-Heterocíclicos

La elección de los ligandos que rodean el centro metálico es clave en el diseño de catalizadores, ya que éstos son fundamentales para modular sus propiedades estereoelectrónicas. Un minucioso control de dichas propiedades asociadas al entorno del catalizador puede orientar el proceso hacia la obtención del producto deseado con una excelente selectividad. Un tipo de ligandos fácilmente modulables son los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC), que han permitido la síntesis de numerosos complejos organometálicos con importantes aplicaciones en transformaciones orgánicas.

1.2.1. Propiedades Generales

Los carbenos son compuestos neutros que presentan un átomo de carbono divalente con sólo seis electrones en su capa de valencia.^[7] Este átomo de carbono puede adoptar una geometría lineal o angular dependiendo del tipo de hibridación.^[8] La geometría lineal se asocia con una hibridación sp , con dos orbitales no enlazantes degenerados (p_x y p_y), mientras que la geometría angular implica una hibridación sp^2 (Figura I.2). En este caso, el orbital p_y o p_π apenas sufre cambios, mientras que el orbital que inicialmente era p_x puro se estabiliza y adquiere carácter de orbital σ . Respecto a la configuración electrónica, los carbenos lineales presentan un estado triplete, con los dos electrones no enlazantes situados en dos orbitales diferentes con espines paralelos. Sin embargo, los carbenos angulares pueden presentar tres configuraciones: una de tipo triplete y dos estados singlete cuando los electrones se emparejan en el mismo orbital σ o p_π .

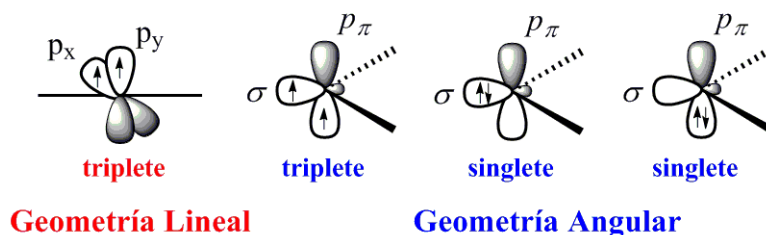


Figura I.2. Geometría y estructura electrónica de los carbenos.

La multiplicidad del estado fundamental es una característica de los carbenos que condiciona su reactividad.^[9] De hecho, los carbenos triplete tienen dos orbitales ocupados con un único electrón y generalmente se comportan como dirradicales. Por otro lado, los carbenos singlete presentan un orbital lleno y otro vacío y, por tanto, poseen un carácter ambifílico, pudiendo comportarse como ácidos o bases de Lewis en función de la configuración electrónica del estado fundamental.^[10] Esto está relacionado con la energía relativa de los orbitales σ y p_π , estando favorecido el estado singlete debido a la gran separación de dichos orbitales. En consecuencia, la influencia de los sustituyentes en la multiplicidad del estado fundamental del carbeno puede ser analizada en función de sus efectos electrónicos y estéricos. Por una parte, el efecto electrónico puede estudiarse desde dos enfoques distintos: inductivo y mesómero. Desde el punto de vista del efecto inductivo se ha reconocido una cierta influencia de la electronegatividad por la cual los sustituyentes más electronegativos favorecen el estado

singlete, mientras que los más electropositivos se asocian con un estado triplete.^[11] Paralelamente, el efecto mesómero puede desempeñar un papel todavía más importante, puesto que consiste en la interacción de los orbitales del carbeno (σ , p_π o p_x , p_y) con los orbitales π de sus sustituyentes, de tal forma que se clasifican en π -dadores (-F, -Cl, -Br, -I, -NR₂, -PR₂, -OR, -SR, -SR₃) y π -aceptores (-COR, -CN, CF₃, -BR₂, -SiR₃, -PR₃).^[12] En cuanto a efectos estéricos, los sustituyentes voluminosos estabilizan todos los tipos de carbeno y, si los efectos electrónicos son poco significativos, también pueden dirigir la multiplicidad del estado fundamental. Sin duda, la mejor forma de estabilizar el estado triplete de un carbeno es protegerlo con sustituyentes voluminosos. Sin embargo, es mucho más sencillo diseñar los sustituyentes adecuados para estabilizar carbenos singlete que preserven la electroneutralidad del centro del carbeno. Esto puede lograrse de tres formas diferentes (Figura I.3):

- Sustituyentes con carácter π -dador, como los diaminocarbenos.
- Sustituyentes con carácter π -aceptor, como los diborilcarbenos.
- Un sustituyente π -dador y otro π -aceptor, como los fosfinosililcarbenos.

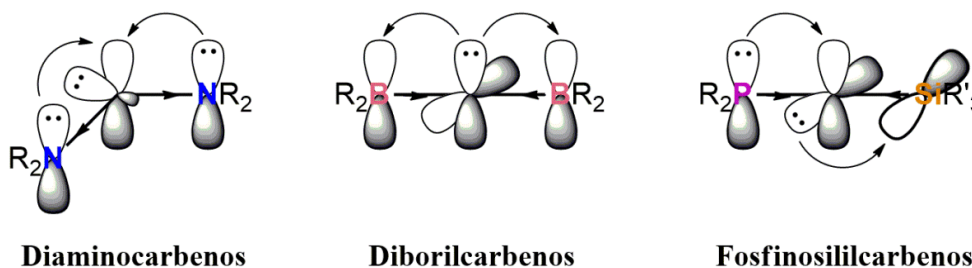


Figura I.3. Efectos electrónicos que ejercen distintos sustituyentes sobre el carbeno.

De los tres ejemplos descritos anteriormente, los diaminocarbenos, entre los que se incluyen los carbenos NHC, desempeñan un papel fundamental en numerosas áreas de la Química, ya que la deficiencia de electrones asociada al carbeno se reduce por la donación de dos pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno contiguos, que también lo estabilizan por efecto inductivo (Figura I.4).^[13] Descubiertos por primera vez por Öfele^[14] y Wanzlick,^[15] estos carbenos han encontrado importantes aplicaciones en ciencia de materiales^[16] y química médica,^[17] debido a las propiedades de los complejos M-NHC en luminiscencia^[18] y como metalofármacos.^[19] Sin embargo, su aplicación en catálisis organometálica es la más significativa.^[20] A pesar de que los carbenos NHC se utilizan comúnmente como especies activas en organocatálisis,^[21] su papel como ligandos auxiliares en complejos de metales de transición es probablemente el punto

central en la química de este tipo de compuestos. La razón de este éxito radica en las particulares propiedades estereoelectrónicas de los carbenos NHC, que tienen capacidad para influir en las diferentes etapas de los procesos catalíticos. Por un lado, su gran capacidad para ceder electrones favorece las reacciones de adición oxidante en la esfera de coordinación del metal, mientras que sus sustituyentes voluminosos facilitan procesos de eliminación reductora. Asimismo, son capaces de estabilizar especies intermedias altamente insaturadas que muchas veces son claves en los procesos catalíticos. Otros efectos importantes, y que habitualmente no se tienen en cuenta, están relacionados con la estabilización de especies carbenoide en la esfera de coordinación del metal, como alquilidenos, vinilidenos o metalaciclopropenos, de gran importancia en la regio- y estereoselectividad de las reacciones. Además, su elevada influencia *trans* puede facilitar la descoordinación de los productos de reacción, favoreciendo su eliminación del centro metálico y acelerando con ello la velocidad del proceso catalítico. Existen complejos M-NHC de casi todos los metales de transición, aunque los ejemplos más abundantes son los de paladio,^[22] oro,^[23] rutenio,^[24] platino,^[25] rodio^[26] e iridio.^[27]

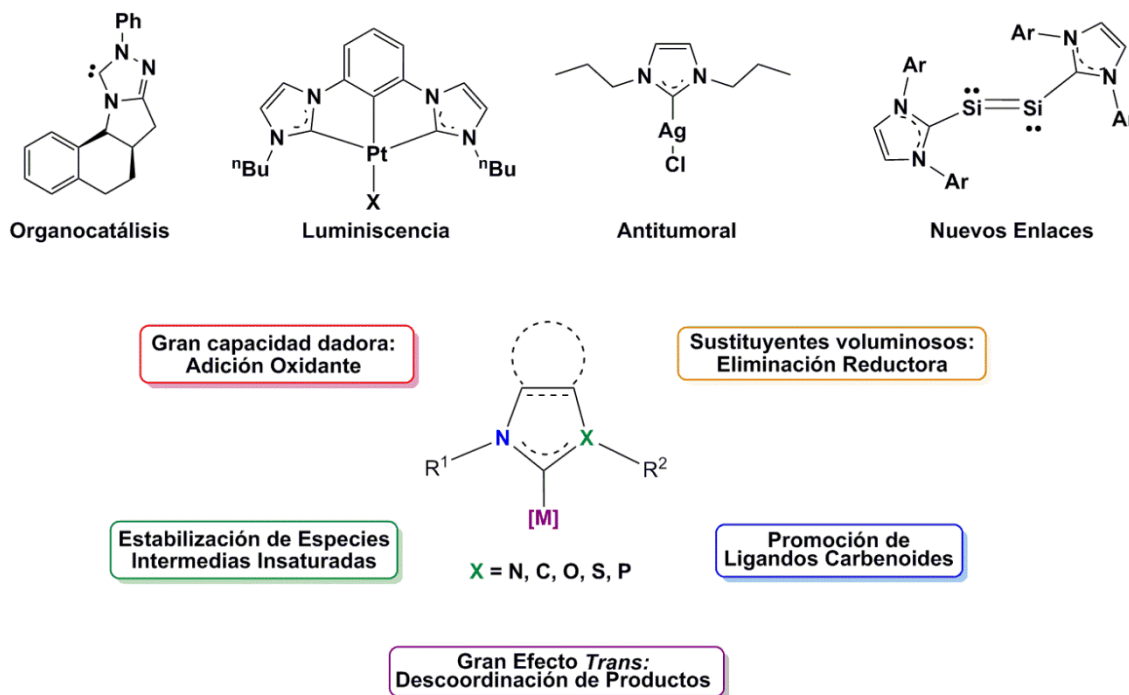


Figura I.4. Aplicaciones de los carbenos NHC y su efecto en catálisis.

Por otra parte, resulta fundamental discutir cómo afectan los factores estéricos en el comportamiento de estos ligandos. Un parámetro clásico para definir el efecto estérico de un ligando es el ángulo cónico de Tolman, que es particularmente útil en los ligandos fosfina.^[28] Sin embargo, los carbenos NHC no presentan forma cónica, sino que se asemejan más a la de un paraguas (Figura I.5). Por ello, Dorta y colaboradores propusieron un nuevo enfoque para describir los factores estéricos de los carbenos NHC. En este caso, se construye una esfera con el átomo de metal en el centro, que representa el espacio que comparten los diferentes ligandos, y se mide el volumen enterrado (*buried volume*, % V_{bur}) por superposición de los átomos de interés.^[29] Para analizar la influencia del factor estérico, el método se optimizó por DFT según la geometría del ligando. El metal, y por tanto el centro de la esfera, se coloca a 2 Å del átomo de carbono carbénico, puesto que representa la distancia media metal-ligando extraída de estudios cristalográficos. Además, el radio de la esfera se fija en 3 Å. De esta forma, cuanto más voluminoso es el ligando, más espacio ocupa y el porcentaje de V_{bur} aumenta. La introducción de este parámetro tiene una gran relevancia, puesto que permite comparar directamente carbenos en términos de demanda estérica.

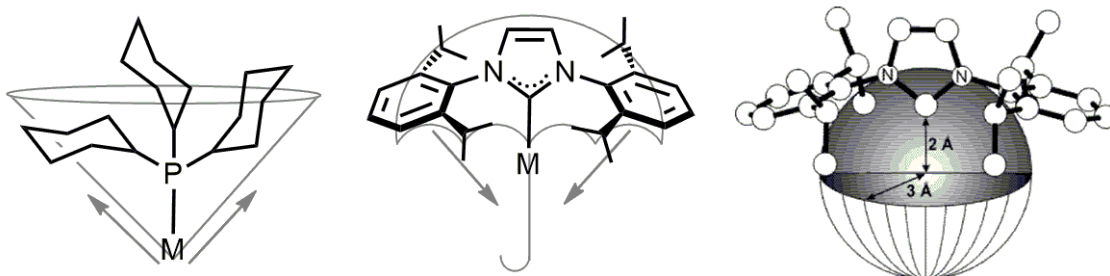


Figura I.5. Geometría de los carbenos NHC y determinación de los parámetros estéricos (% V_{bur}).

1.2.2. Síntesis de complejos organometálicos M-NHC

La formación de complejos con metales de transición es otra forma de estabilizar carbenos, puesto que estos metales poseen orbitales con una simetría que les permite interactuar con los orbitales frontera del carbene.^[10c] Atendiendo a esto, se pueden distinguir dos grandes grupos: carbenos de tipo Fischer,^[30] en los que la estabilización va asociada a la presencia de un heteroátomo y cuyo carbono carbénico tiene carácter electrófilo; y de tipo Schrock,^[31] en los que dicho carbono presenta carácter nucleófilo. Por tanto, los carbenos NHC se parecen formalmente a los de tipo Fischer al

estabilizarse por heteroátomos, pero también presentan cierto comportamiento de tipo Schrock debido a la naturaleza nucleófila de su carbono carbénico.

Históricamente, una de las características más atractivas de los carbenos NHC ha sido la posibilidad de aislarlos en forma de carbeno libre. Este proceso y las reacciones de desplazamiento o sustitución del correspondiente ligando para obtener nuevos complejos fue posible gracias al trabajo previo de Arduengo.^[32] Desde que se consiguió aislar el primer carbeno en 1991 se han desarrollado numerosos métodos para el tratamiento de estas especies reactivas, así como otros que conducen a la formación del enlace M–NHC, entre los que destacan (Figura I.6):

- Reacción del carbeno libre con un precursor metálico y desplazamiento de un ligando dador de dos electrones.^[33]
- Desprotonación *in situ* de sales *N*-heterocíclicas con base externa o mediante un ligando coordinado al precursor metálico que actúe como base interna.^[34]
- Transmetalación a partir de complejos de Ag^I.^[35]
- Reacción de un compuesto de tipo betaína NHC-carboxilato con precursores metálicos y eliminación de CO₂.^[36]

Entre todos ellos, la desprotonación de sales de imidazol(in)io con determinadas bases y su posterior reacción con el correspondiente metal (b) es uno de los métodos más eficientes, versátiles y económicos para la obtención de este tipo de complejos.

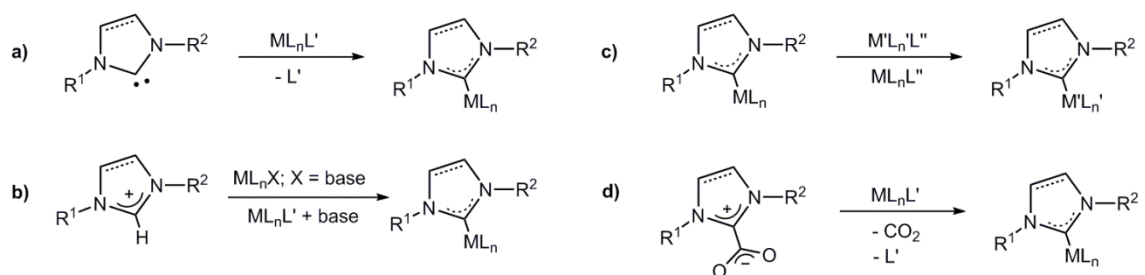


Figura I.6. Distintos métodos de síntesis de complejos organometálicos M-NHC.

Una vez que el NHC se ha coordinado al centro metálico, su disposición con respecto al metal puede afectar a la reactividad del complejo. En este sentido, la orientación que adoptan los átomos en el espacio puede favorecer o impedir el acercamiento de otras moléculas al centro activo y, por tanto, influir en la catálisis. Por ello, existen ciertos parámetros cristalográficos, denominados ángulos de cabeceo y guiñada (*pitch* y *yaw*, respectivamente), que ofrecen información valiosa en este

aspecto. El ángulo de cabeceo define la inclinación que experimenta el enlace M–NHC con respecto a la vertical. Por el contrario, el ángulo de guiñada está relacionado con el desplazamiento lateral del anillo sobre el eje que incluye dicho enlace (Figura I.7). El tercer ángulo sólido, conocido como ángulo de rotación (*roll*), generalmente no tiene un valor determinado ya que los ligandos NHC suelen experimentar procesos de rotación en torno al eje metal-carbono carbénico.

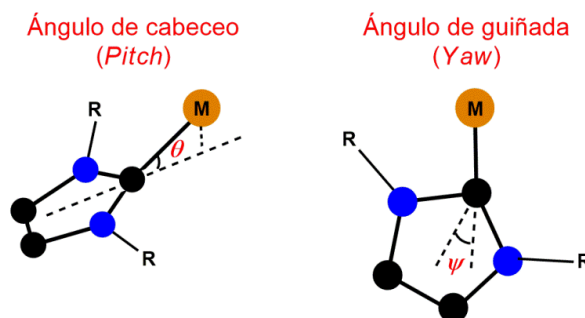
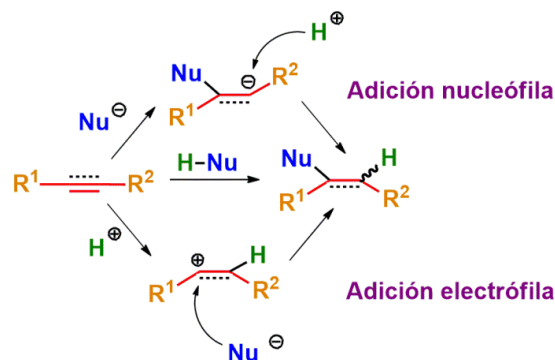


Figura I.7. Representación de los ángulos de cabeceo y guiñada (*pitch* y *yaw*, respectivamente) para estructuras cristalinas de complejos con carbenos NHC.

I.3. Reacciones de hidrofuncionalización

Las reacciones de hidrofuncionalización consisten en la adición de un átomo de hidrógeno y un determinado grupo funcional a un sustrato insaturado. En el caso de reacciones de adición no catalizadas, éstas se pueden dividir en dos categorías: nucleófilas, si el grupo funcional reacciona en primer lugar con la molécula insaturada (ej.: adición de Michael); o electrófilas, si por el contrario es el átomo de hidrógeno el que protona el sustrato formando un carbocatión, susceptible de ser atacado por la correspondiente especie nucleófila (ej.: reacción con ácidos fuertes) (Esquema I.1). No obstante, en muchas ocasiones este tipo de reacciones no transcurren espontáneamente, sino que requieren la participación de un catalizador.



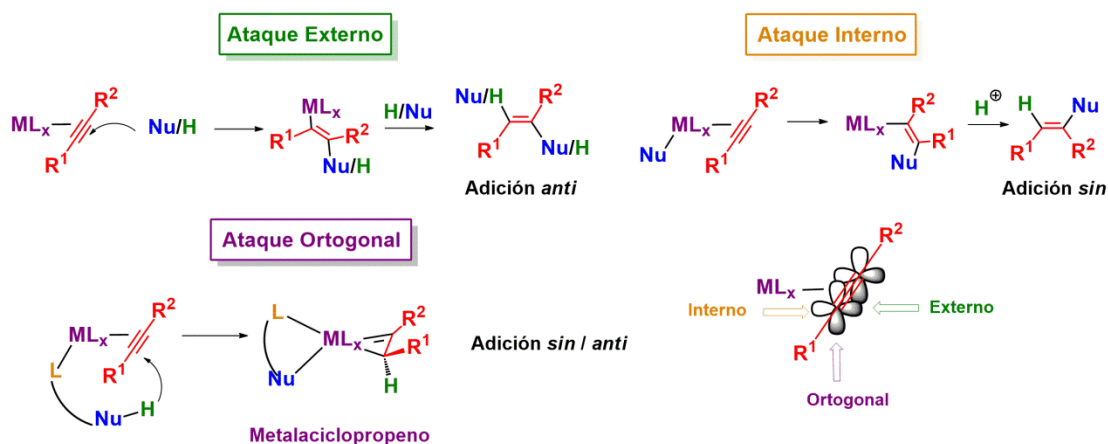
Esquema I.1. Reacciones de adición a sustratos insaturados no catalizadas.

1.3.1. Mecanismos de las reacciones de adición a alquinos catalizadas por metales de transición

Los alquinos son una de las funcionalidades químicas más versátiles, no sólo debido a su interés como intermedios sintéticos, sino también por su aplicación en otros ámbitos como la biología o la ciencia de materiales.^[37] Las reacciones de adición sobre estos sustratos son particularmente relevantes, puesto que presentan total economía atómica y dan lugar a compuestos olefínicos.^[38] Su gran reactividad hace que el control de la quimio-, regio- y estereoselectividad de la reacción sea un reto, ya que depende en gran medida del mecanismo de acción de los catalizadores organometálicos involucrados. En general, se pueden diferenciar cuatro rutas posibles: *i*) coordinación tipo- π del alquino y subsiguiente ataque nucleófilo o electrófilo, *ii*) adición oxidante del enlace Nu-H y posterior inserción del alquino en los enlaces M-H o M-Nu, *iii*) procesos no oxidantes promovidos por la presencia de una base interna o *iv*) intermedios de tipo vinilideno.

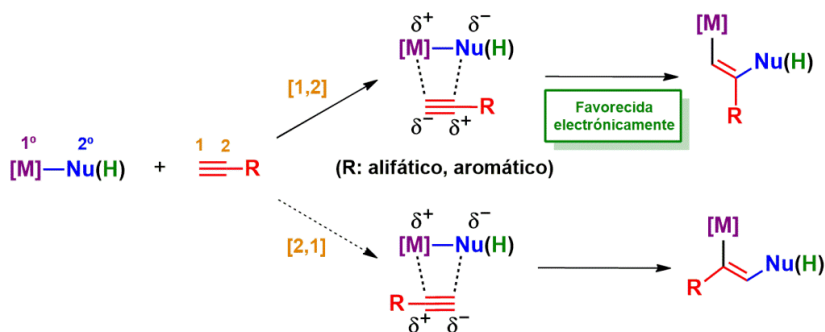
i) Coordinación π -alquino. Los complejos de metales de transición con ligandos lábiles en su estructura son capaces de generar vacantes de coordinación que pueden ser ocupadas por compuestos insaturados como los alquinos. La particularidad del enlace metal-alquino, que involucra procesos de donación- σ desde el alquino al metal y retrodonación- π desde el metal al alquino, posibilita que, en función de la naturaleza del metal y sus ligandos auxiliares, se produzca la activación del alquino tanto para ataques nucleófilos como electrófilos. Así, por ejemplo, los complejos de oro presentan poca retrodonación, por lo que son los catalizadores π -ácidos más relevantes,^[39] mientras que especies de metales ricos en densidad electrónica en los que la retrodonación está acentuada, como Rh^I o Pd⁰, promueven procesos de activación electrófila (Esquema I.2).^[40] Independientemente de si el ataque es electrófilo o nucleófilo, éste determina la regio- y estereoselectividad del producto final. Así, cuando el ataque se produce de manera interna, el alqueno obtenido es el resultado de una adición de tipo *sin*. Alternativamente, el ataque externo intermolecular da como resultado los productos de adición *anti*. Una situación particular ocurre cuando el sustrato susceptible de ceder un átomo de hidrógeno se encuentra coordinado al metal, puesto que el ataque se produce de manera ortogonal al plano de coordinación del alquino y da

lugar a especies de tipo metalaciclopropeno.^[41] En estos intermedios, uno de los sustituyentes del alquino permanece en el plano del ligando, mientras que el otro sustituyente y el fragmento adicionado se disponen hacia lados opuestos. El subsiguiente ataque del nucleófilo por una u otra cara del metalaciclopropeno determina la configuración *sin* o *anti*.

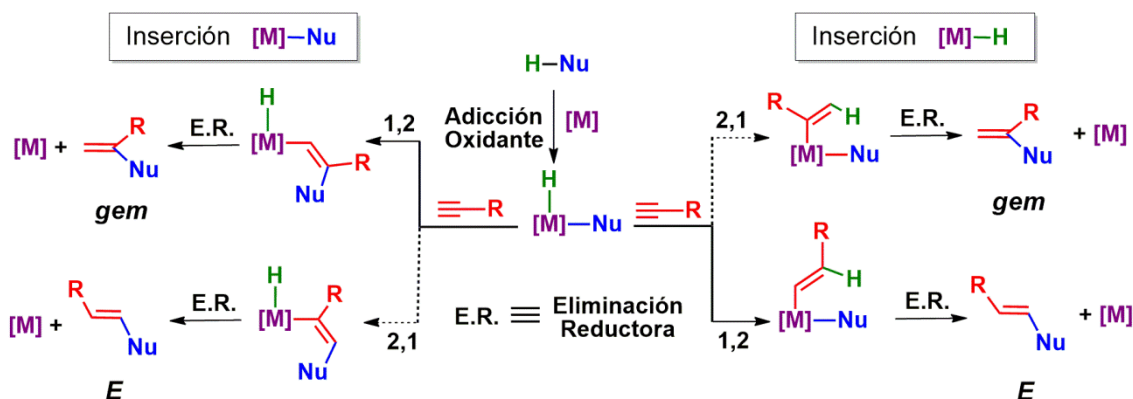


Esquema I.2. Tipos de ataque sobre un alquino coordinado.

ii) Adición oxidante. Este mecanismo implica la oxidación del centro metálico tras la coordinación del sustrato Nu-H. El punto clave de la reacción es la inserción del alquino en el enlace M–Nu o M–H, que determina la naturaleza del producto final, Markovnikov (*gem*) o anti-Markovnikov (*E*). Teniendo en cuenta la distribución de cargas del metal y del alquino, la inserción [1,2] está electrónicamente favorecida frente a la [2,1] (Esquema I.3). Por tanto, la vía de inserción migratoria en el enlace M–Nu favorece la formación del isómero *gem*, mientras que la hidrometalación da preferentemente el isómero *E*. El ciclo catalítico se cierra con la eliminación reductora de los enlaces C–H o C–Nu, liberándose el correspondiente producto orgánico (Esquema I.4).

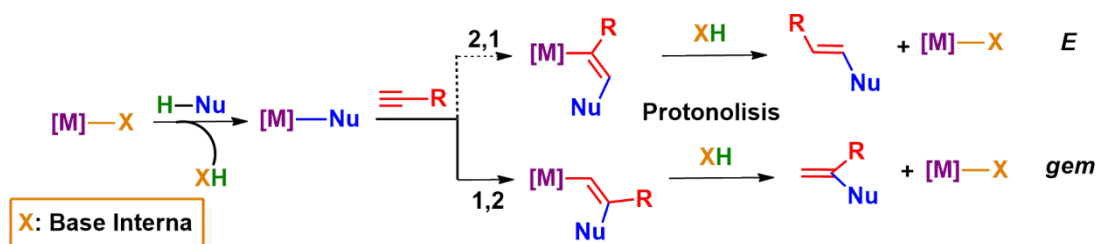


Esquema I.3. Nomenclatura y explicación de la etapa de inserción migratoria de alquinos según sus cargas formales.



Esquema I.4. Mecanismo de adición oxidante para la adición Nu-H a alquinos terminales.

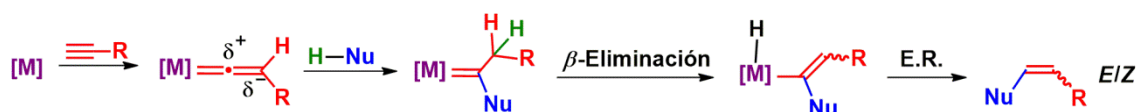
iii) Base interna. Con el fin de reducir el número de vías posibles de reacción que pueden dar lugar a mezclas de isómeros no deseadas, una estrategia adecuada es la introducción de un ligando coordinado al centro metálico con capacidad para actuar como base interna. Este ligando desempeña un papel fundamental en la desprotonación del sustrato, impidiendo la formación de la especie hidruro y, por tanto, dejando operativa únicamente la ruta de inserción en el enlace M–Nu. Además, en estos procesos no se produce oxidación del metal. La etapa de inserción [1,2] del alquino, favorecida electrónicamente, y la correspondiente protonólisis por parte de la base protonada da lugar a la formación selectiva del isómero *gem* (Esquema I.5).



Esquema I.5. Mecanismo promovido por una base interna en la adición Nu-H a alquinos terminales.

iv) Vinilideno. La principal razón por la cual este mecanismo tiene una notable importancia es que permite acceder al producto anti-Markovnikov. La primera etapa consiste en la coordinación π del alquino al centro metálico. A continuación, la migración 1,2 del átomo de hidrógeno da lugar a un tautómero del alquino denominado vinilideno, que presenta una elevada reactividad. El carbono α del vinilideno es atacado por un nucleófilo y, tras una β -eliminación, el

ciclo catalítico se cierra con una eliminación reductora y la formación del producto anti-Markovnikov (Esquema I.6).



Esquema I.6. Mecanismo a través de intermedio vinilideno en la adición Nu-H a alquinos terminales.

I.3.2. Reacciones de adición carbono-oxígeno a alquinos

La adición de agua (hidratación), alcoholes (hidroalcoxilación) o ácidos carboxílicos (hidroaciloxilación) a moléculas insaturadas resulta una herramienta atractiva para generar éteres, acetales, ésteres, lactonas o alcoholes, que son grupos funcionales prevalentes en compuestos bioactivos.^[42] Sin embargo, los catalizadores eficientes para esta transformación son relativamente escasos en comparación con otras reacciones de hidrofuncionalización.^[43] A lo largo de la década de los 90, Trost y Yamamoto describieron la adición de nucleófilos, incluidos ácidos carboxílicos y alcoholes, a alquinos catalizada por compuestos de paladio.^[44] Por otra parte, Breit demostró que ciertos complejos de rodio que catalizan reacciones de adición nucleófila a alquinos pueden ofrecer una solución a la síntesis de compuestos alílicos ramificados, evitando la formación de subproductos y ofreciendo una regioselectividad mayor que las transformaciones catalizadas por paladio.^[45]

Un tipo de hidrofuncionalización especialmente interesante es la adición de alcoholes a alquinos catalizada por complejos metálicos, ya que se ha utilizado ampliamente para la síntesis de enol éteres.^[46] En la reacción de hidroalcoxilación, el átomo de oxígeno del alcohol activa el carbono que forma el carbocatión más estable, dando lugar al isómero *gem* en presencia de alquinos terminales y *Z* o *E* con alquinos internos. Nolan y colaboradores describieron la hidroalcoxilación intermolecular de alquinos catalizada por oro^[47] para la síntesis estereoselectiva de varios enol éteres con excelentes rendimientos, mientras que el grupo de Kakiuchi hizo lo propio con complejos de rodio.^[48] En general, se observó que los alquinos ricos en electrones proporcionan mejores rendimientos.

Comúnmente, los procesos de hidratación, hidroalcoxilación o hidroaciloxilación de alquinos funcionan a través de los mecanismos descritos previamente en el apartado

anterior, dependiendo del catalizador utilizado. Sin embargo, debido a que el átomo de oxígeno es un nucleófilo con gran densidad de carga negativa, las etapas típicas de acoplamiento, como la inserción migratoria de sustratos insaturados en enlaces M–OR o la eliminación reductora R–M–OR', son más difíciles que para sus homólogos carbonados. Así, los procesos de acoplamiento carbono-oxígeno son más eficientes cuando el sustrato carbonado posee una cierta deslocalización electrónica y/o un carácter electropositivo. De esta forma, especies intermedias de tipo π -alquino, alilo, vinilideno o carbeno favorecen este acoplamiento, por lo que el diseño del catalizador debe ir encaminado a estabilizar este tipo de funcionalidades (Esquema I.7).



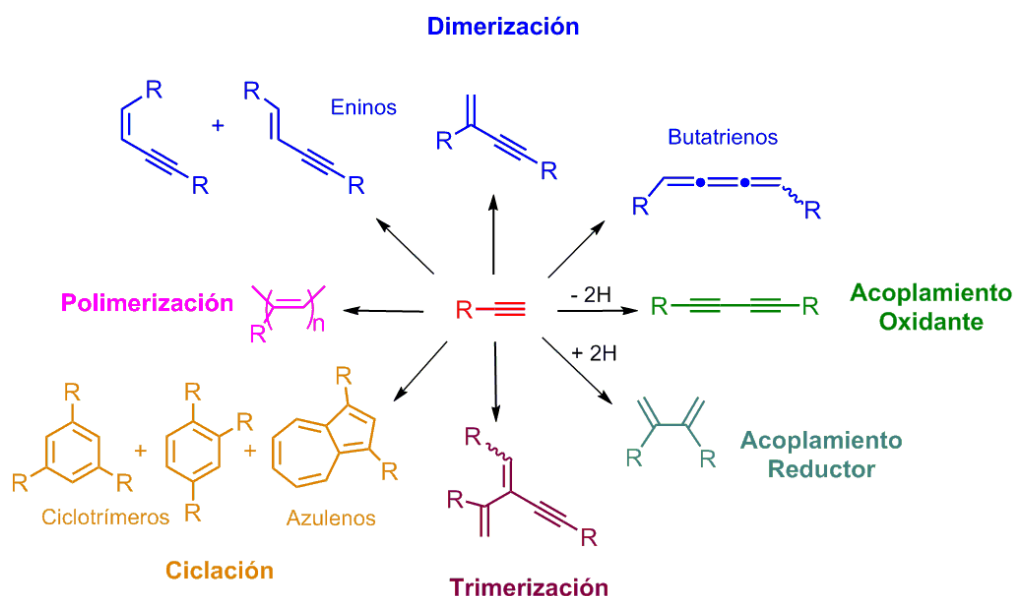
Esquema I.7. Especies intermedias que favorecen el acoplamiento carbono-oxígeno.

1.3.3. Reacción de dimerización de alquinos

La posibilidad de introducir directamente una nueva funcionalidad a través de la transformación directa de enlaces C–H es una estrategia muy atractiva en síntesis química debido a la naturaleza ubicua de estos enlaces en moléculas orgánicas. Los sustratos son prácticamente ilimitados, incluidos hidrocarburos, compuestos orgánicos de bajo peso molecular o polímeros. En consecuencia, la funcionalización selectiva del enlace C–H ha sido objeto de estudio desde hace décadas, incluso se ha acuñado el término “*activación C–H*” para describir los procesos de escisión de este enlace. No cabe duda de que la utilización de complejos de metales de transición ha abierto nuevos horizontes en esta línea de investigación.

Los eninos conjugados son estructuras muy valiosas en química orgánica debido a su presencia en numerosos productos naturales biológicamente activos,^[49] a su función como intermedios para la síntesis de anillos aromáticos con numerosos sustituyentes^[50] y a su relevancia en la investigación en materiales^[51] y en la síntesis de otras moléculas complejas.^[52] Se conocen diversas rutas sintéticas para la síntesis de eninos, tales como el acoplamiento cruzado tipo Sonogashira de alquinos terminales y haluros de vinilo, la reacción de Wittig de alquinos conjugados o la deshidratación de alcoholes propargílicos,^[53] aunque el acoplamiento directo de alquinos mediante el uso de catalizadores es un enfoque particularmente atractivo. En las últimas décadas se han

logrado avances significativos en el diseño de catalizadores que han dado lugar a rutas sintéticas eficientes para la obtención de este tipo de productos con una elevada economía atómica.^[54] Sin embargo, el control sobre la quimio-, regio- y estereoselectividad es el mayor hándicap de este tipo de acoplamientos (Esquema I.8).^[55] Por una parte, el proceso de homoacoplamiento puede dar lugar a una olefina 1,1-disustituida con un acoplamiento cabeza-cola (isómero *gem*), una olefina interna tras el acoplamiento cabeza-cabeza (isómeros *E* o *Z*) o mezclas de ambos. Por otra parte, en un acoplamiento cruzado que involucra dos alquinos terminales diferentes, la distribución de productos es todavía mayor, dependiendo de si el sustrato actúa como dador o como aceptor. Además, el resultado obtenido podría complicarse todavía más si se tiene en cuenta la posible formación de cumulenos, oligómeros o polímeros.

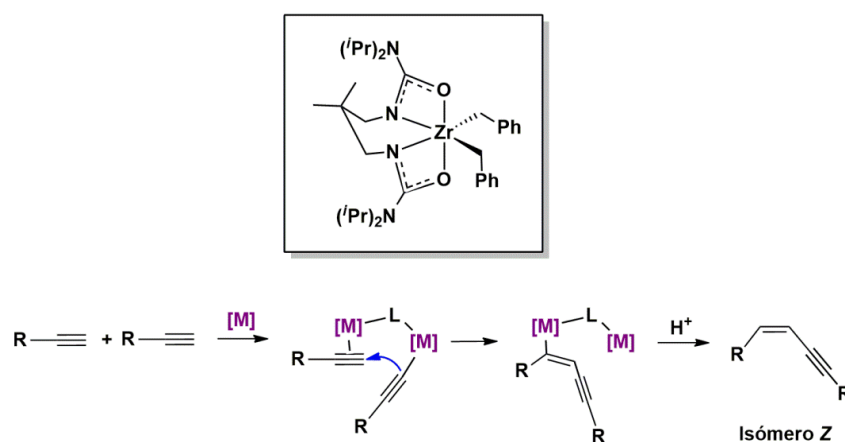


Esquema I.8. Posibles quimio-, regio- y estereoisómeros resultantes de la reacción de homoacoplamiento de alquinos terminales.

Se han realizado varios estudios detallados de los diversos mecanismos a través de los que puede transcurrir la reacción de dimerización de alquinos catalizada por metales de transición que tienen en cuenta la esfera de coordinación del metal, los ligandos implicados y los sustituyentes de los propios alquinos. En este sentido, son especialmente interesantes los efectos estéricos que dirigen la etapa de formación del enlace C-C, puesto que influyen directamente en la selectividad de la reacción. Los primeros trabajos sobre el acoplamiento de alquinos catalizado por metales de transición fueron realizados por Wilkinson y Singer en 1968, quienes estudiaron la dimerización

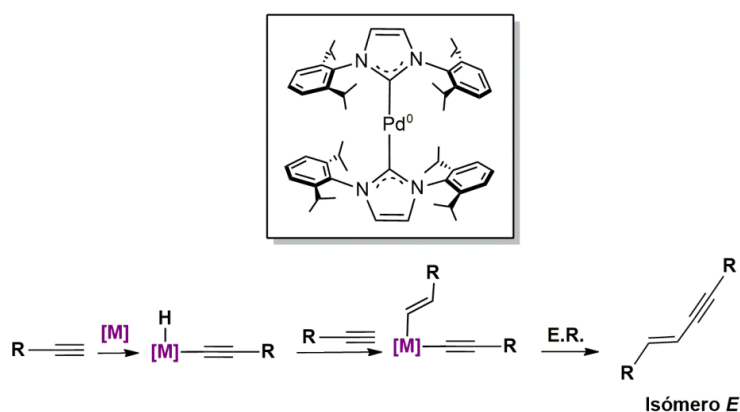
selectiva de alcoholes propargílicos utilizando $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ como catalizador.^[56] Por otra parte, Vinogradov y colaboradores descubrieron posteriormente que el complejo $\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_3$ es eficaz en la dimerización de alquinos alifáticos.^[57] Del mismo modo, Goldman y Boese utilizaron como catalizador el compuesto $[\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_2]_2$ y observaron la formación de diversos productos en función de la naturaleza del alquino.^[58] En definitiva, estos ejemplos ilustran la gran influencia de la naturaleza estérica y/o electrónica del sustrato en la regioselectividad del proceso de acoplamiento. Por tanto, los esfuerzos más recientes se centran en el desarrollo de sistemas catalíticos capaces de efectuar acoplamientos selectivos que abarquen una gama más amplia de sustratos. Para ello, resulta fundamental comprender en profundidad cada una de las etapas del mecanismo, especialmente la que determina la selectividad de la reacción, puesto que en base a ese análisis se pueden seleccionar los ligandos auxiliares más apropiados para obtener específicamente un isómero u otro. En este sentido, se han publicado algunos trabajos relacionados con la síntesis regio- y estereoselectiva de distintos eninos, mediante un diseño estratégico del catalizador que permite dirigir el mecanismo de reacción:

- En 2012, Schafer y colaboradores sintetizaron un catalizador de circonio con dos ligandos ureato que, en presencia de anilina, forma una especie dinuclear que permite la síntesis selectiva de Z-eninos.^[59] El mecanismo consiste en la formación de un alquino en uno de los dos centros metálicos del dímero, que posteriormente migra a otro alquino π -coordinado en el átomo de circonio adyacente. La correspondiente protonólisis cierra el ciclo catalítico con la liberación del Z-enino (Esquema I.9).



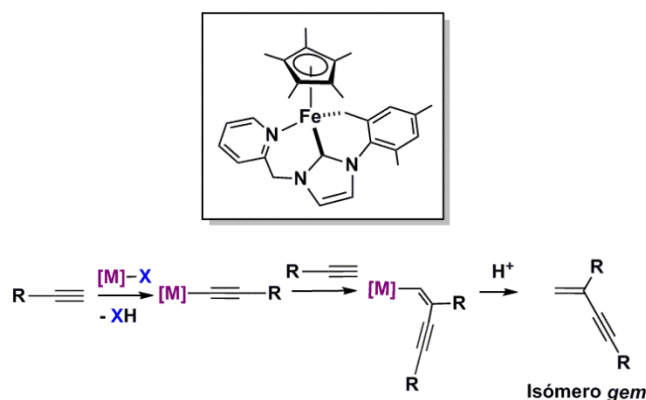
Esquema I.9. Síntesis selectiva de Z-eninos a través de un mecanismo de ataque externo.

- Por otra parte, Gevorgyan publicó en 2014 la síntesis selectiva de *E*-eninos catalizada por un complejo de paladio con ligandos carbeno *N*-heterocíclicos.^[60] En este caso, la reacción transcurre a través de una hidropaladación. Una vez formada la especie hidruro-alquinilo por adición oxidante, se produce una inserción migratoria [1,2] de una segunda molécula de alquino en el enlace Pd–H, dando lugar al alquenilo. Finalmente, la eliminación reductora permite la obtención del isómero *E* y la regeneración del catalizador (Esquema I.10).



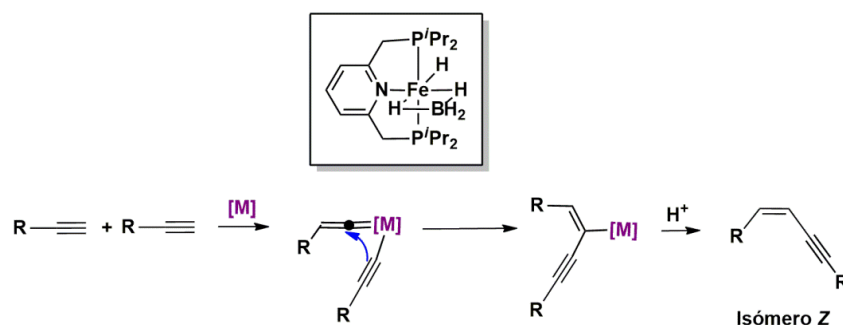
Esquema I.10. Síntesis selectiva de *E*-eninos a través de un mecanismo de adición oxidante.

- En 2019, Song y colaboradores describieron la dimerización selectiva de alquinos terminales dirigida a la formación de *gem*-eninos. Para ello, utilizaron un complejo de hierro con un carbeno *N*-heterocíclico asimétrico de tipo pincer y un grupo metilo activado que actúa como base interna. La desprotonación del alquino da lugar a una especie alquinilo, evitando la formación de especies hidruro.^[61] De esta forma, la reacción únicamente puede transcurrir a través de una carbometalación, por inserción migratoria de una segunda molécula de alquino en el enlace Fe–alquinilo. Tras la etapa de protonólisis se obtiene selectivamente el isómero *gem* (Esquema I.11).



Esquema I.11. Síntesis selectiva de *gem*-eninos a través de un mecanismo de base interna.

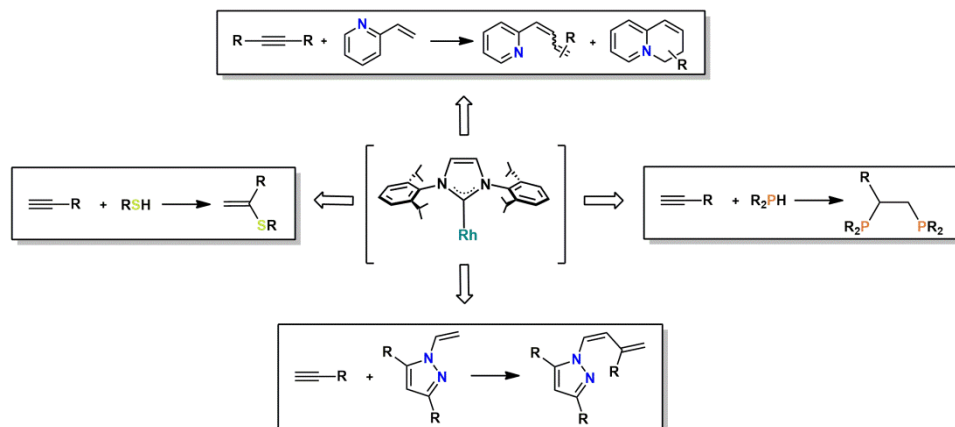
- Finalmente, el grupo de Milstein sintetizó en 2016 el complejo $[\text{Fe}(\text{H})(\text{BH}_4)(\text{iPr-PNP})]$, que cataliza selectivamente la formación de *Z*-eninos en ausencia de bases u otros aditivos.^[62] La reacción transcurre a través de un intermedio vinilideno, que es el mecanismo clásico para la formación de este tipo de isómeros. El ciclo comienza con la formación de un intermedio alquinilo. A continuación, se produce una migración del protón terminal de otro π -alquino coordinado, dando lugar al vinilideno. El carácter electrófilo del carbono α de esta especie favorece el ataque del alquinilo y, tras la etapa de protonólisis, se obtiene el isómero *Z* (Esquema I.12).



Esquema I.12. Síntesis selectiva de *Z*-eninos a través de un intermedio vinilideno.

I.4. Antecedentes y objetivos de esta Tesis Doctoral

En trabajos previos del grupo de investigación se ha estudiado la actividad catalítica de complejos de rodio con carbenos *N*-heterocíclicos en distintas reacciones de hidrofuncionalización de alquinos, observándose una gran versatilidad en función de las modificaciones estructurales de los mismos (Esquema I.13). Estos complejos presentan ligandos lábiles que permiten la coordinación de distintos sustratos al centro metálico. Un ejemplo de ello son los catalizadores $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-coe})]_2$ y $\text{RhCl}(\text{IPr})(\text{py})(\eta^2\text{-coe})$, que son muy activos en reacciones de hidrotiolación de alquinos.^[63] Además, el precursor dinuclear también cataliza el acoplamiento de alquinos y *N*-vinilpirazol con selectividad Markovnikov,^[64] así como la doble hidrofosfinación de alquinos.^[65] En este caso, el ligando carbeno desempeña un papel importante en el sistema catalítico debido a sus particulares propiedades estereoelectrónicas, que impiden la desactivación del catalizador por coordinación del producto difosfina. Finalmente, cabe destacar el trabajo publicado en 2013 sobre la dimerización regioselectiva de alquinos terminales para la obtención del producto cabeza-cola.^[66] En este caso, la presencia de un ligando piridina modifica drásticamente la quimioselectividad de la reacción, así como la actividad catalítica. En ausencia de este ligando se produce la ciclotrimerización del alquino; por el contrario, en su presencia se obtiene selectivamente el *gem*-enino en condiciones suaves. En definitiva, la regioselectividad de la reacción se atribuye a la compleja interacción entre los efectos electrónicos y estéricos ejercidos por el ligando IPr y el resto de los ligandos auxiliares que completan la esfera de coordinación del metal. Por ello, la elección de los mismos y el estudio del mecanismo por el que transcurre la reacción resulta fundamental para la eficiencia de los procesos catalíticos.



Esquema I.13. Reacciones de hidrofuncionalización de moléculas insaturadas catalizadas por complejos Rh-IPr estudiadas previamente en el grupo de investigación.

En este contexto se enmarca esta Tesis Doctoral. El trabajo se centra en la síntesis de complejos de rodio que poseen un ligando carbeno NHC y otros ligandos de distinta naturaleza para su aplicación en diferentes reacciones de hidrofuncionalización de alquinos. El estudio de las modificaciones de los ligandos auxiliares del catalizador en relación al mecanismo permite profundizar en el diseño racional de los compuestos, con el fin de alcanzar una elevada selectividad en condiciones suaves. Para ello, esta Memoria se ha estructurado en cinco capítulos:

- ✓ **Capítulo 1:** Influencia del ligando π -aceptor en complejos $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-NHC}$ sobre la adición de metanol a fenilacetileno.

Se describe la síntesis y caracterización de una serie de complejos de rodio neutros y catiónicos que contienen un ligando carbeno IPr en su estructura. Estos catalizadores presentan resultados catalíticos divergentes en transformaciones de fenilacetileno-metanol, dependiendo de la naturaleza de los ligandos auxiliares del catalizador.

- ✓ **Capítulo 2:** Síntesis y actividad catalítica de complejos $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-NHC-BHetA}$ en reacciones de dimerización de alquinos.

Se describe la síntesis de varios complejos con ligandos quelato 1,3-bis-heteroatómico acidato (BHetA) activos en dimerización de alquinos. En concreto, los catalizadores con estructura *N,O* muestran una excelente actividad y selectividad hacia la formación de eninos cabeza-cola, alcanzando TOFs nunca antes publicados para esta transformación.

- ✓ **Capítulo 3:** Síntesis de complejos $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-NHC}$ con ligandos π -aceptores con aplicación en la síntesis de pentafulvenos.

Se describe la síntesis de catalizadores Rh-NHC-piridonato con ligandos π -aceptores en su estructura. La introducción de ligandos fuertemente coordinantes como el CO permite controlar la elevada reactividad intrínseca de los alquinos y orientarla hacia la formación selectiva de pentafulvenos.

- ✓ **Capítulo 4:** Estudio de la actividad catalítica de complejos $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-NHC}$ en reacciones de hidroaciloxilación de alquinos.

Se describe la actividad catalítica del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-coe})]_2$ en la reacción de adición de ácidos carboxílicos a alquinos terminales. La obtención de nuevos vinil ésteres y el estudio del mecanismo de esta reacción ofrece nuevas alternativas para el acoplamiento de otros sustratos de interés.

- ✓ **Capítulo 5:** Estudio de la actividad catalítica de complejos $\text{Rh}^{\text{I}}\text{-NHC}$ en reacciones de hidropiridonación de alquinos.

Se describe la actividad catalítica del complejo $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-coe})]_2$ en la reacción de adición de 2-piridonas a alquinos terminales. Así, se han sintetizado novedosas *O*-alquenil oxipiridinas, consideradas potenciales intermedios biológicamente activos. El estudio experimental y teórico del mecanismo operativo revela la formación de una especie metalaciclopropeno, que es clave en la selectividad observada.

Capítulo 1

*Influencia del ligando π -aceptor en complejos
 Rh^I -NHC sobre la adición de metanol
a fenilacetileno*

1.1. Introducción

El estudio detallado de las propiedades de coordinación de los catalizadores organometálicos resulta fundamental para la mejora de su eficiencia sintética. Por ello, una adecuada simbiosis entre la influencia estereoelectrónica ejercida por los ligandos y la disponibilidad de posiciones vacantes en la esfera de coordinación del metal es primordial para que una catálisis sea exitosa. Generalmente, las diferentes etapas de un ciclo catalítico pueden estar favorecidas por efectos electrónicos opuestos, de tal forma que dos ligandos de distinta naturaleza coordinados a un mismo centro metálico pueden ejercer un impacto positivo o negativo en distintas fases de la catálisis. Por ello, la detección de la etapa limitante de la velocidad de la reacción es crucial para realizar una adecuada selección de los ligandos auxiliares del catalizador. En este sentido, la coexistencia de un ligando σ -dador fuerte con un potente π -aceptor podría desempeñar un papel sinérgico en todo el proceso catalítico. Además, los ligandos fuertemente coordinantes pueden prevenir una reactividad no deseada que conlleve especies insaturadas. En este contexto, los carbenos *N*-heterocíclicos (NHC)^[13] y el monóxido de carbono^[67] son ejemplos típicos de este tipo de ligandos colaborativos dador-aceptor. Los beneficios de esta asociación redundan no sólo en la estabilidad de los complejos metálicos,^[68] sino también en un notable incremento de la actividad catalítica.^[69] Particularmente para ejemplos basados en rodio, la preparación de especies RhCl(NHC)(CO)₂ se ha establecido como un método de rutina para el análisis de las propiedades estereoelectrónicas de casi cualquier arquitectura de tipo NHC sintetizada por primera vez.^[70] Entre las aplicaciones catalíticas que involucran especies de tipo [M(NHC)(CO)], la hidroformilación de olefinas juega un papel destacado debido a su relevancia a nivel industrial y al uso de monóxido de carbono como reactivo.^[71] No obstante, también se han descrito otras reacciones de acoplamiento carbono-carbono y carbono-heteroátomo (Figura 1.1).^[72] Entre ellas se incluyen la hidroaminación,^[72a] hidrosililación,^[72b] hidroarilación,^[72d] hidroalcoxilación^[72f,h] o hidrotiolación^[72j,k] de moléculas insaturadas, que constituyen alternativas más eficientes para la preparación de un gran número de productos naturales, fármacos, fertilizantes o polímeros que contienen dichos grupos funcionales. En este contexto, las aportaciones de los grupos liderados por Messerle^[72f] y Bera^[72h] en la preparación de éteres vinílicos mediante hidroalcoxilación de alquinos son especialmente destacables.

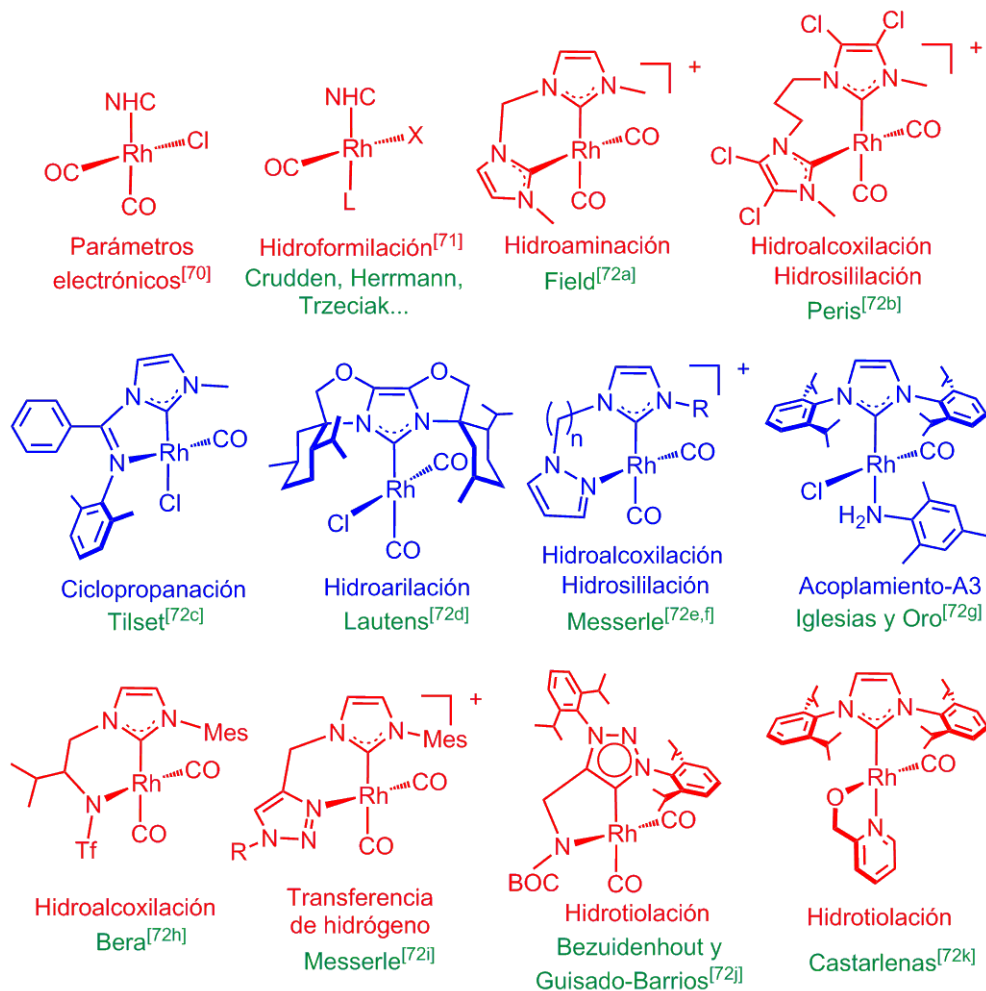


Figura 1.1. Aplicaciones más representativas de complejos Rh-NHC-CO en catálisis.

Los ligandos π -aceptores con capacidad para ejercer un efecto sinérgico no se limitan al CO, ya que moléculas neutras como fosfitos^[73] e isocianuros^[74] o especies aniónicas como el cianuro^[75] pueden ser alternativas viables. En concreto, los ligandos fosfito, cuyo carácter π -aceptor se refuerza por los sustituyentes alcoxi, presentan una estructura cónica que permite crear una mayor influencia estérica en comparación con un ligando lineal como el CO. La mejora del rendimiento catalítico en complejos de Ni, Pd y Ru mediante la sinergia NHC-fosfito es bien conocida,^[73] pero sólo se han publicado unos pocos ejemplos con rodio.^[76] Por el contrario, los isocianuros (R-N \equiv C) son isoelectrónicos con el monóxido de carbono, por lo que representan una buena alternativa a dicha molécula. Estos ligandos son buenos dadores σ y relativamente pobres aceptores π . Además, la posibilidad de modular su naturaleza estérica y su capacidad π -aceptora mediante una cuidadosa elección del sustituyente hace que estos ligandos sean mucho más versátiles que el CO desde el punto de vista estérico y

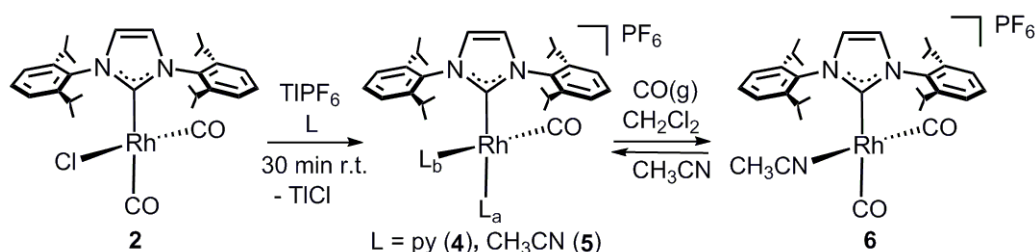
electrónico. En cuanto a las alternativas aniónicas, el cianuro ($N\equiv C^-$) presenta propiedades de coordinación singulares. Así, se han publicado una gran variedad de cianometalatos mononucleares con numerosos metales de transición^[77] y derivados multinucleares con variadas topologías en los que el ligando ciano actúa como puente.^[78]

En la última década, nuestro grupo de investigación se ha centrado en el estudio de la aplicación de complejos Rh-NHC en catálisis.^[63-66,79] Por ello, se han desarrollado promotores eficientes para una gran variedad de transformaciones que van desde la deuteración selectiva de α -olefinas a reacciones de hidrofuncionalización de alquinos (hidrotiolación, hidrofosfinación o hidroalquilación), así como reacciones de acoplamiento carbono-carbono o carbono-nitrógeno mediante procesos de activación C-H. El estudio detallado del mecanismo de reacción en cada caso ha permitido la evolución desde los sistemas originales a catalizadores más eficientes.^[80] En particular, se ha demostrado que la formación selectiva de α -vinil sulfuros en la hidrotiolación de alquinos se debe a los efectos estereoelectrónicos combinados del carbeno y el CO, que son fundamentales para mantener una especie activa con un estado de oxidación Rh^I y los ligandos tiolato y π -alquino en disposición *cis*.^[72k] Por otro lado, el estudio sistemático de la coordinación de moléculas pequeñas en estructuras Rh^I -NHC catiónicas o neutras ha suscitado un gran interés no sólo en nuestro grupo,^[81] sino también en otros como los de James^[82] y Crudden.^[83] Por ello, en este capítulo se ha abordado la preparación de un conjunto de complejos con un ligando carbeno, potente dador de electrones, y una variedad de ligandos π -aceptores con el fin de estudiar su influencia en transformaciones catalíticas utilizando fenilacetileno y metanol como sustratos modelo.

1.2. Síntesis de complejos catiónicos $[Rh(IPr)(L)_2L']^+$ y $[Rh(\eta^4-cod)(IPr)L]^+$

Los precursores organometálicos $RhCl(\eta^4-cod)(IPr)$ ^[82a] (**1**), $RhCl(CO)_2(IPr)$ ^[82c] (**2**) y $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-coe)(IPr)]_2$ ^[82b] (**3**) {IPr = 1,3-bis-(2,6-diisopropilfenil)imidazolin-2-carbeno; cod = 1,5-ciclooctadieno, coe = *cis*-cicloocteno} son útiles para la preparación de nuevos complejos catiónicos con ligandos π -aceptores. El tratamiento de **2**, preparado previamente por borboteo de CO(g) en disoluciones de **1** ó **3**, con TlPF₆ en

disolventes coordinantes dio lugar a la formación de complejos catiónicos de tipo $[Rh(CO)(IPr)(L)_2][PF_6]$ (**4**, $L = py$; **5**, $L = CH_3CN$), como resultado de la eliminación del ligando cloruro y la sustitución del carbonilo localizado en *trans* al carbeno por una molécula de disolvente (Esquema 1.1). Sin embargo, la utilización de $AgPF_6$ condujo a una mezcla de complejos no identificados. Por otro lado, el compuesto bis-CO $[Rh(CO)_2(IPr)(NCCCH_3)][PF_6]$ (**6**) se obtuvo borboteando monóxido de carbono en una disolución de **5** en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente. La introducción de una segunda molécula de CO al centro metálico es reversible, ya que la adición de CH_3CN a una disolución de **6** en CH_2Cl_2 (1:1) permitió la recuperación del complejo bis-acetonitrilo **5**. Los complejos se aislaron como sólidos amarillos con un rendimiento entre el 65 y el 80 %, siendo estables al aire durante meses. La descoordinación de un ligando CO en *trans* a un NHC ya ha sido descrita con anterioridad.^[81b,84] De hecho, este comportamiento se ha aprovechado recientemente en aplicaciones biomédicas de moléculas liberadoras de CO (CORMs, *CO Releasing Molecules*).^[85] Por otra parte, aunque la piridina es un ligando omnipresente en la química de coordinación, una disposición *cis* piridina-NHC es poco común en estructuras d^8 plano cuadradas^[81b,86] y la presencia simultánea de dos de estas moléculas no tiene precedentes en la química Rh^I -NHC.^[87]



Esquema 1.1. Preparación de los complejos catiónicos **4-6**.

La estructura cristalina de **4** y **5** se ha determinado por difracción de rayos X (Figura 1.2). La esfera de coordinación muestra un entorno plano cuadrado distorsionado con una disposición *cis* de los ligandos NHC y CO [**4**, C1-Rh1-C42 87.98(12)°; **5**, C1-Rh1-C36 90.96(16)°] y las moléculas de piridina o acetonitrilo ocupando las posiciones de coordinación restantes [**4**, N30-Rh1-N36 84.22(9)°; **5**, N30-Rh1-N33 85.66(13)°]. Las longitudes de los enlaces rodio-nitrógeno son indicativas de que los ligandos CO y NHC ejercen una influencia *trans* similar [**4**, Rh1-N30 2.110(2) Å, Rh1-N36 2.123(2) Å; **5**, Rh1-N30 2.055(4) Å, Rh1-N33 2.072(3) Å]. Además, la

influencia estérica del carbeno IPr fuerza al correspondiente ligando en posición *cis*, piridina en **4** o acetonitrilo en **5**, a colocarse fuera de la disposición ideal con respecto al enlace rodio–nitrógeno. De hecho, en **4**, el ángulo de cabeceo (*pitch angle*, θ) del anillo piridina *cis* a C1 (θ 12.0°) es mayor que el calculado para el que está situado en *trans* (θ 5.0°). De la misma manera, el ángulo Rh1-N33-C34 [170.7(3)°] para **5** es menor que el Rh1-N30-C31 [176.4(5)°]. De manera general en especies plano cuadradas Rh^I -NHC, el anillo imidazolinilo del ligando carbeno se dispone perpendicular al plano de coordinación (“*out-of-plane*”). En este caso particular, el complejo **5** sigue esta tendencia (89.9°), mientras que en **4** el plano del heterociclo se desvía significativamente de la disposición perpendicular (64.4°). En este sentido, un estudio minucioso de la estructura **4** ha revelado una interacción CH $\cdots\pi$ entre uno de los enlaces CH de la piridina y otro perteneciente a los anillos aromáticos del ligando NHC, forzando a éste a salir de la disposición perpendicular con respecto al plano de coordinación (Figura 1.3). A este respecto, cabe señalar que las distancias hidrógeno-carbono H41-C18 (2.80 Å), H41-C19 (2.92 Å), H41-C20 (2.99 Å), H41-C21 (2.95 Å), H41-C22 (2.87 Å) y H41-C23 (2.82 Å) son más pequeñas que la suma de los radios de Van der Waals de carbono e hidrógeno (3.05 Å).

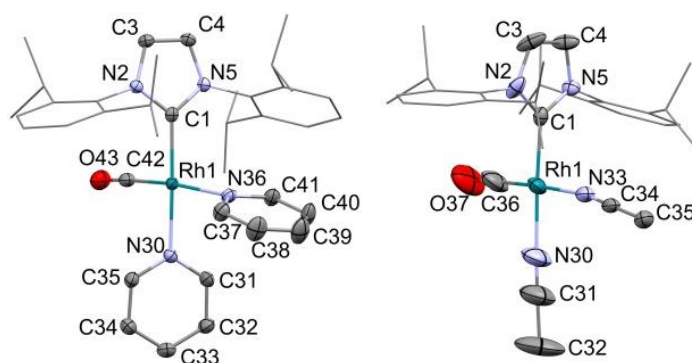


Figura 1.2. Vista ORTEP del complejo $[Rh(CO)(IPr)(py)_2]^+$ (**4**) (izquierda) y $[Rh(CO)(IPr)(CH_3CN)_2]^+$ (**5**) (derecha) con elipsoides al 50 % de probabilidad. Para una representación más clara de las estructuras se han omitido los átomos de hidrógeno y los sustituyentes del ligando IPr se han representado con un estilo simplificado. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: **4**, Rh1-C42 1.815(3), Rh1-C1 2.010(3), Rh1-N30 2.110(2), Rh1-N36 2.123(2), O43-C42 1.142(4), C1-Rh1-C42 87.98(12), C1-Rh1-N30 177.36(11), C1-Rh1-N36 98.34(10), N30-Rh1-N36 84.22(9); **5**, C1-Rh1 1.997(3), C36-Rh1 1.814(5), N30-Rh1 2.055(4), N33-Rh1 2.072(3), C36-O37 1.143(5), C1-Rh1-C36 90.96(16), C1-Rh1-N33 91.96(11), C1-Rh1-N30 177.28(14), N30-Rh1-N33 85.66(13), Rh1-C31-N30 176.4(5), Rh1-C34-N33 170.7(3).

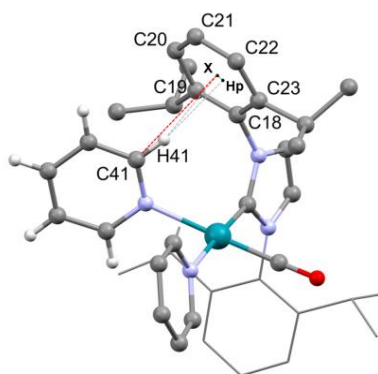


Figura 1.3. Vista de Brandl-Weiss^[88] de la interacción C41-H41... π en **4**: C41-X 3.25 Å, C41-H41-X 132.6°, Hp-X 0.20 Å. Hp es la proyección de H41 en el plano C18-C19-C20-C21-C22-C23 y X es el centroide del anillo C18-C19-C20-C21-C22-C23.

Los datos espectroscópicos de RMN confirman que la estructura en estado sólido de los complejos se mantiene en disolución. Los espectros de RMN de 1H en CD_2Cl_2 muestran las señales típicas de piridina, acetonitrilo e IPr. No se observan cambios significativos al bajar la temperatura, lo que indica una rotación rápida del ligando IPr alrededor del eje Rh-C carbénico. Es posible discriminar las diferentes disposiciones de las moléculas de disolvente con respecto al IPr mediante experimentos de RMN 1H - 1H -NOESY (Figura 1.4). Sorprendentemente, no se observan picos de intercambio entre ambos ligandos nitrogenados en **4** ó **5**, lo que indica una coordinación robusta. Asimismo, debido al espín nuclear 1/2 del rodio, los espectros de $^{13}C\{^1H\}$ -APT son significativos para la detección de ligandos coordinados directamente al centro metálico a través del carbono. De esta manera, se observan dos dobletes atribuidos a los grupos IPr y CO para **4** y **5** a $\delta > 170$ ppm, mientras que el espectro del complejo bis-carbonil-IPr **6** muestra tres dobletes en la misma región. La adquisición de un experimento 1H - ^{13}C HMBC permite identificar el carbono carbénico del IPr por correlación de éste con los protones del anillo imidazolinilo, facilitando su asignación y diferenciación con respecto al doblete del carbonilo (Figura 1.5). Particularmente para el derivado bis-carbonilo **6**, las dos resonancias asociadas a sendos ligandos CO presentan constantes de acoplamiento J_{Rh-C} diferentes, asociando la que presenta un valor menor (53.3 Hz) al ligando situado en *trans* al IPr, acorde con una mayor separación Rh-CO. Además, se observa que las resonancias correspondientes a los ligandos CO ($\delta \approx 185$ ppm) se encuentran alrededor de 10 ppm más desapantalladas con respecto a las del IPr, que a su vez aparecen ligeramente desplazadas a campo alto si se comparan con el rango típico observado para derivados neutros de $Rh-IPr-CO$ ^[72k,81b,82c,84c,89] (δ 171-177 vs. 182-186



ppm). Probablemente, esto sea consecuencia de una disminución de la densidad electrónica del centro metálico en las especies catiónicas. Adicionalmente, se confirmó la presencia de dos ligandos piridina en **4** mediante un experimento $^1H-^{15}N$ HMQC. En este caso, aparecen dos picos de correlación a δ 255.0 y 248.8 ppm en el rango esperado para piridinas coordinadas.^[66] Los espectros de IR de **4** y **5** muestran una banda de absorción fuerte correspondiente a la vibración de tensión CO a 1975 y 1988 cm^{-1} , respectivamente, mientras que para **6** se observan dos bandas a 2102 y 2031 cm^{-1} , de acuerdo con una disposición *cis* de los ligandos CO.

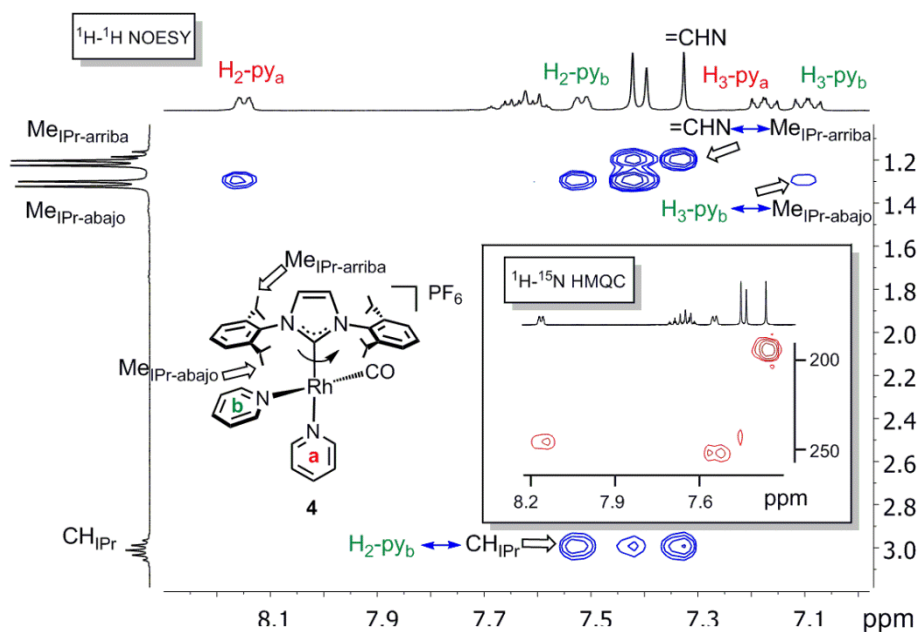


Figura 1.4. Regiones seleccionadas de los espectros de RMN de $^1H-^1H$ NOESY y $^1H-^{15}N$ HMQC de **4** en CD_2Cl_2 .

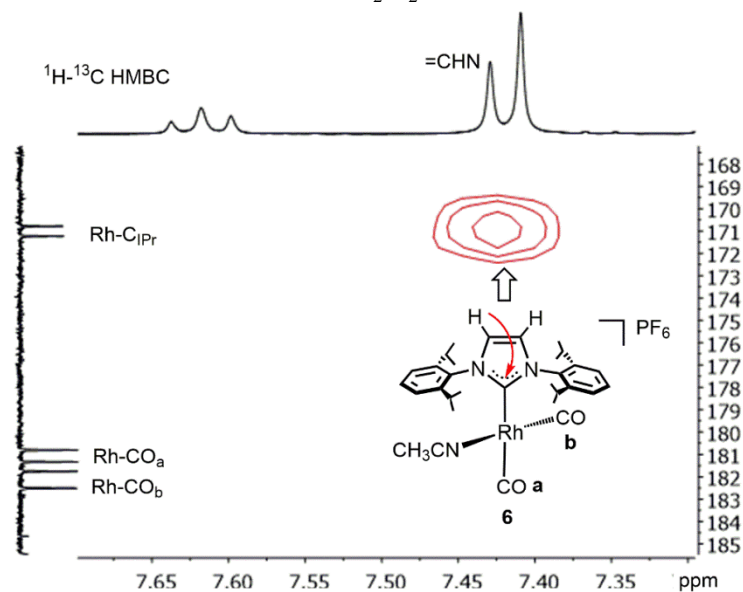
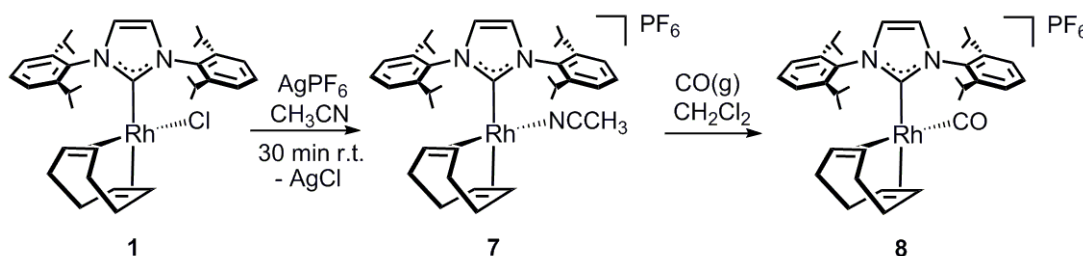


Figura 1.5. Región seleccionada del espectro de RMN de $^1H-^{13}C$ HMBC de **6** en CD_2Cl_2 .

Como se ha comentado anteriormente, la ruta de síntesis para los complejos **4-6** consiste en una reacción inicial de carbonilación sobre los precursores neutros **1** ó **3** para extraer posteriormente el ligando cloruro con una sal de talio. Un acceso alternativo consiste en revertir el orden de estos dos pasos. Así, la extracción del ligando cloruro del precursor **1** con $AgPF_6$ dio lugar a la formación del complejo $[Rh(\eta^4\text{-cod})(IPr)(NCCH_3)][PF_6]$ (**7**), que se aisló como un sólido microcristalino de color amarillo con un rendimiento del 72 % (Esquema 1.2). Sin embargo, el borboteo de $CO(g)$ a una disolución de **7** en CH_2Cl_2 no dio como resultado la sustitución esperada del ligando cod, sino que se obtuvo el complejo diolefina-CO $[Rh(CO)(\eta^4\text{-cod})(IPr)][PF_6]$ (**8**). Este comportamiento inusual no tiene precedentes para la química del rodio(I),^[90,91] aunque se han publicado algunos ejemplos para iridio.^[92] Como curiosidad, **8** es un buen ejemplo de complejo organometálico en el sentido más formal del término, ya que todos los ligandos se coordinan al rodio por átomos de carbono.



Esquema 1.2. Preparación de los complejos catiónicos **7** y **8**.

La estructura cristalina de **7** y **8** muestra un entorno plano cuadrado distorsionado para el centro metálico con una disposición *cis* del IPr con los ligandos CH_3CN y CO , respectivamente, siendo los fragmentos $[Rh(\eta^4\text{-cod})(IPr)]$ de **7** y **8** virtualmente superponibles (Figura 1.6). Sorprendentemente, en ambos compuestos, el anillo imidazolinilo del carbeno se desvía de la disposición perpendicular con respecto al plano de coordinación relacionado (**7**, 50.4° ; **8**, 50.3°), pudiendo ser consecuencia de las pequeñas interacciones observadas entre el fragmento olefínico C34-H34 y uno de los dobles enlaces de un fenilo del IPr (**7**, $H34\cdots C18$, 2.53 \AA , $H34\cdots C23$, 2.63 \AA ; **8**, $H34\cdots C6$, 2.62 \AA ; $H34\cdots C11$, 2.61 \AA). Por otro lado, de acuerdo con la mayor influencia *trans* del monóxido de carbono frente al acetilnitrilo, la longitud del enlace de la olefina en **7** [$1.398(2) \text{ \AA}$] es mayor que en **8** [$1.367(4) \text{ \AA}$], mientras que la distancia respecto al rodio es más corta en **7** [$2.02291(13) \text{ \AA}$] que en **8** [$2.1710(2) \text{ \AA}$]. En cuanto a

las longitudes de enlace y las distancias de la olefina *trans* al IPr, éstas son virtualmente idénticas en ambos complejos.

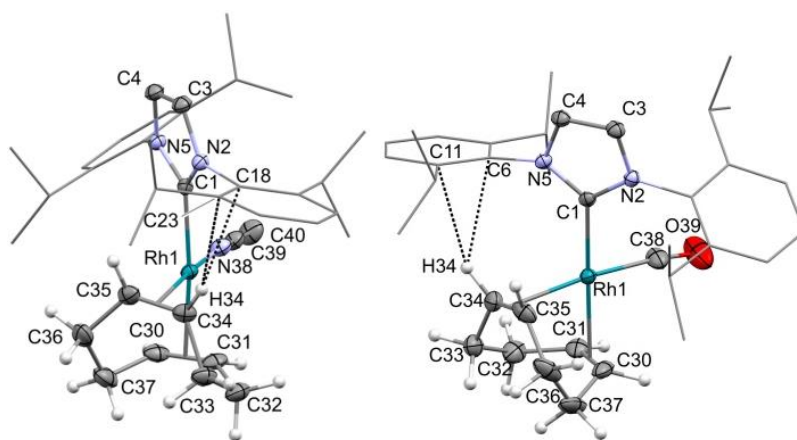


Figura 1.6. Vista ORTEP del complejo $[Rh(\eta^4\text{-cod})(IPr)(CH_3CN)]^+$ (**7**) (izquierda) y $[Rh(\eta^4\text{-cod})(IPr)(CO)]^+$ (**8**) (derecha) con elipsoides al 50 % de probabilidad. Para una representación más clara de las estructuras se han omitido los átomos de hidrógeno y los sustituyentes del ligando IPr se han representado utilizando un estilo simplificado. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: **7**, C1-Rh1 2.0682(14), N38-Rh1 2.0536(14), Rh1-CT01 2.09156(14), C30-C31 1.380(3), Rh1-CT02 2.02291(13), C34-C35 1.398(2), N38-Rh1-C1 92.91(6), CT02-Rh1-CT01 86.628(6); **8**, Rh1-C1 2.067(2), Rh1-C38 1.870(3), C38-O39 1.137(3), Rh1-CT01 2.11478(19), C30-C31 1.380(4), Rh1-CT02 2.1710(2), C34-C35 1.367(4), C38-Rh1-C1 92.73(10), CT01-Rh1-CT02 84.271(8). CT01 y CT02 son el centroide de C30 y C31 y de C34 y C35, respectivamente.

Los espectros de RMN de **7** y **8** muestran las señales típicas de IPr y cod. En particular, en el espectro de 1H de **7** aparece un singlete a δ 2.28 ppm correspondiente al ligando acetonitrilo, mientras que en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT de **8** se observa un doblete a δ 180.4 ppm ($J_{C-Rh} = 77.2$ Hz), atribuido al ligando CO. La notable diferencia en la influencia *trans* de los ligandos acetonitrilo y CO se refleja en el desplazamiento químico de las resonancias =CH de la olefina coordinada (Figura 1.7). Así, el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ -APT del derivado de acetonitrilo **7** muestra un doblete a δ 78.2 ppm, que se desplaza hacia campos más altos, alrededor de 36 ppm, para el carbono equivalente en **8**. Además, la J_{C-Rh} disminuye de 13.2 a 5.6 Hz, como consecuencia de una mayor separación entre el rodio y la olefina. El espectro de IR de **8** muestra una absorción intensa a 2037 cm^{-1} que confirma la presencia de un ligando CO.

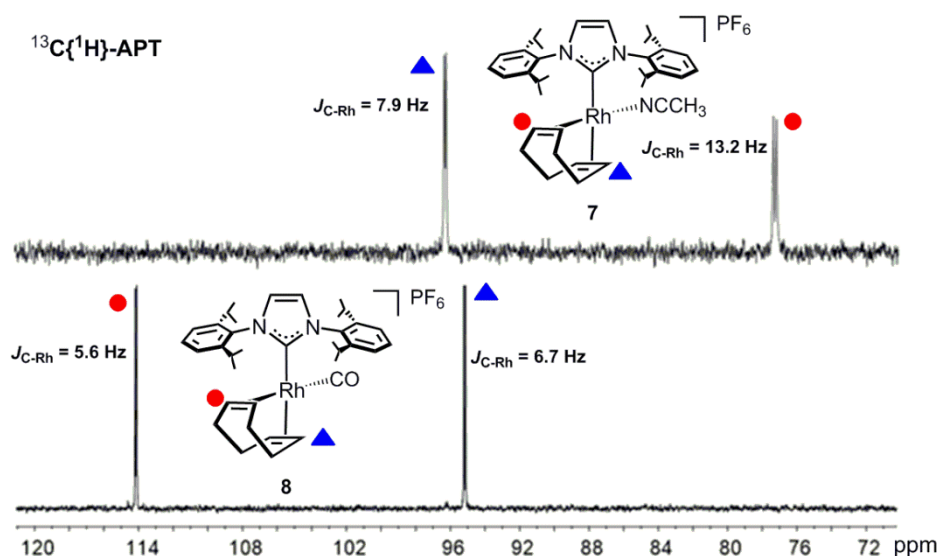
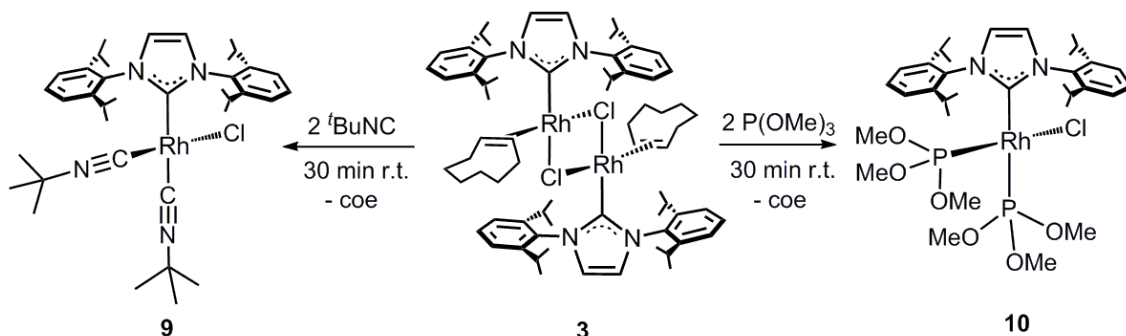


Figura 1.7. Región seleccionada del espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT, mostrando las resonancias correspondientes al fragmento Rh-cod para **7** y **8**.

1.3. Síntesis de complejos neutros Rh-IPr con ligandos π -aceptores

A continuación se aborda el estudio de la influencia de la coordinación de otro tipo de ligandos π -aceptores, como isocianuros y fosfitos, sobre la estructura y propiedades de los complejos Rh-IPr. Los isocianuros ($R-N\equiv C$) son isoelectrónicos con el CO, siendo mejores dadores σ y peores aceptores π .^[74] Por otra parte, el carácter π -aceptor de los ligandos fosfito se debe a los sustituyentes alcoxilato. La introducción de ligandos de estructura cónica permite crear una interacción estérica más compleja entre el NHC y el fragmento π -ácido, bastante limitada con ligandos lineales como el CO. Así, el tratamiento de **3** con dos equivalentes de *tert*-butil isocianuro ($tBuNC$) o trimetil fosfito dio lugar a la formación de los complejos neutros bis-sustituidos $[RhCl(CN^tBu)_2(IPr)]$ (**9**) o $[RhCl(IPr)\{P(OMe)_3\}_2]$ (**10**), respectivamente (Esquema 1.3). Cabe destacar que los complejos Rh-NHC con ligandos isocianuro^[93] o fosfito^[76] son bastante escasos.



Esquema 1.3. Preparación de los complejos neutros **9** y **10**.

En cuanto a la estructura cristalina de **9** y **10**, ambas revelan una geometría plano cuadrada distorsionada del centro metálico con una disposición *cis* del NHC y los ligandos cloruro [**9**, C1-Rh-Cl 85.47(5)°; **10**, C1-Rh1-Cl1 91.54(6)°] (Figura 1.8). Las dos posiciones de coordinación restantes están ocupadas por *tert*-butil isocianuro [**9**, C36-Rh-C30 86.65(7)°] o trimetil fosfito [**10**, P2-Rh1-P1 90.58(2)°]. Como consecuencia de la mayor influencia *trans* del ligando NHC comparado con el ligando cloruro, las longitudes de los enlaces Rh-C30 y Rh-C36 en **9**, así como las de los enlaces Rh-P1 y Rh-P2 en **10**, son diferentes. De hecho, las distancias Rh-C30 y Rh-P1 (*trans* a C1) son más largas que Rh-C36 y Rh-P2 (*trans* a cloruro). Cabe mencionar que tanto en **9** como en **10**, el anillo NHC se desvía ligeramente de la disposición perpendicular con respecto al plano de coordinación (**9**, 79.3°; **10**, 73.6°). El examen minucioso de la estructura no ha revelado ninguna interacción electrónica intramolecular que pudiera ser responsable de esta desviación, en contraposición a lo observado para **4**, **7** u **8**, por lo que se puede argumentar razonablemente que en este caso el acercamiento es consecuencia del empaquetamiento cristalino. Finalmente, los ángulos de enlace del ligando *tert*-butil isonitrilo *cis* al NHC son destacables (Rh-C36-N37 [172.40(16)°] y C36-N37-C38 [156.13(18)°]), ya que se desvían del valor ideal de 180°, probablemente como consecuencia de la repulsión estérica entre los sustituyentes del ligando NHC y el grupo *tert*-butilo.

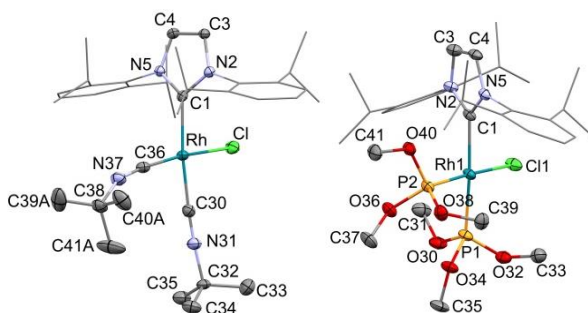


Figura 1.8. Vista ORTEP del complejo $[RhCl(CN^tBu)_2(IPr)]$ (**9**) (izquierda) y $[RhCl(IPr)\{P(OMe)_3\}_2]$ (**10**) (derecha) con elipsoides al 50 % de probabilidad. Para una representación más clara de las estructuras se han omitido los átomos de hidrógeno y los sustituyentes del ligando IPr se han representado utilizando un estilo simplificado. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: **9**, C1-Rh 2.0512(16), C30-Rh 1.9389(18), C30-N31 1.158(2), C36-N37 1.173(2), C36-Rh 1.8674(18), C1-Rh-Cl 85.47(5), C36-Rh-C30 86.65(7), C30-Rh-C1 172.74(7), C36-Rh-C1 100.54(7), C30-N31-C32 175.62(19), C36-N37-C38 156.13(18), N37-C36-Rh 172.40(16), N31-C30-Rh 176.85(17); **10**, C1-Rh1 2.070(2), P1-Rh1 2.2131(6), P2-Rh1 2.1461(7), C1-Rh1-P2 92.19(6), C1-Rh1-P1 172.63(6), P2-Rh1-P1 90.58(2), C1-Rh1-Cl1 91.54(6).

La característica más notable de los espectros de RMN de **9** es la aparición de tres dobletes en el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ -APT a δ 193.6 ($J_{C-Rh} = 45.0$ Hz), 161.2 ($J_{C-Rh} = 71.8$ Hz) y 150.4 ppm ($J_{C-Rh} = 52.6$ Hz), que se atribuyen al IPr y a ambos ligandos isocianuro, respectivamente. Con respecto a **10**, la señal del átomo de carbono carbénico se observa como un doblete de doblete de dobletes a δ 192.1 ppm en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT, como resultado de los acoplamientos C-Rh (45.7 Hz) y C-P (167.4 y 12.6 Hz). De acuerdo con la estructura propuesta, el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ de **10** presenta dos dobletes de dobletes a δ 143.7 y 141.6 ppm con $J_{P-P} = 63.0$ Hz y $J_{P-Rh} = 159.9$ y 263.3 Hz, respectivamente. Es interesante destacar que la resonancia del carbono en **9** y **10** se desplaza hacia campo más bajo –alrededor de 15-20 ppm– en comparación con los derivados de Rh-CO, lo que indica que el CO es un π -aceptor mucho más fuerte que los ligandos isocianuro o fosfito (Figura 1.9).

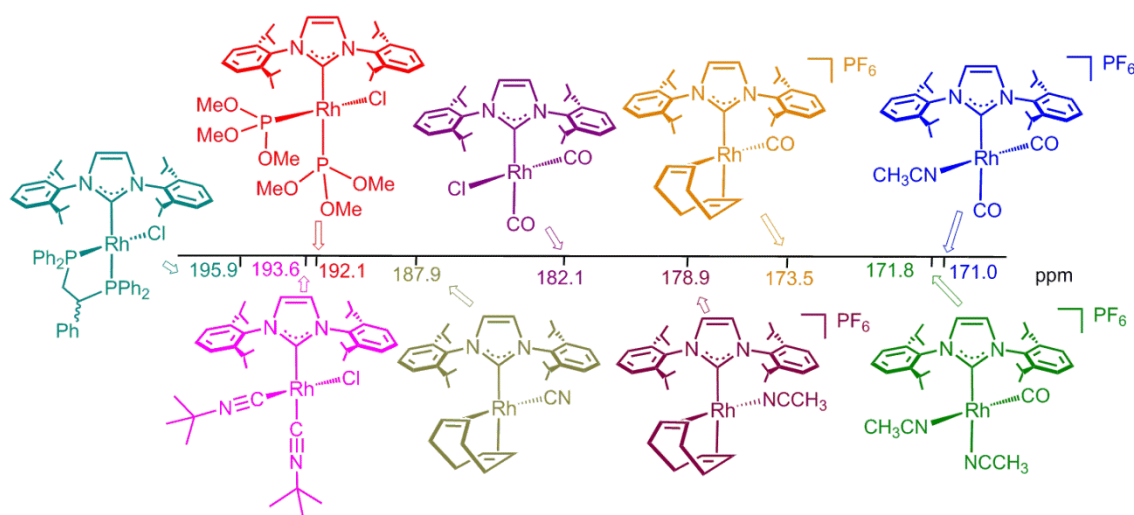
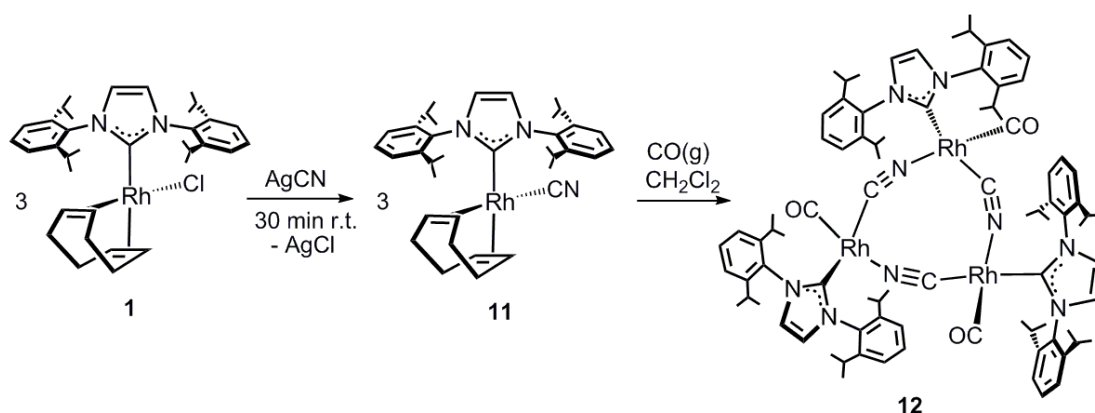


Figura 1.9. Desplazamientos químicos de la resonancia del carbono carbénico del ligando IPr en los espectros de RMN de ^{13}C en función de la densidad electrónica del centro metálico.

Otra estrategia sintética para introducir un ligando π -ácido en la estructura Rh-NHC es la sustitución del ligando cloruro en **1** por un ligando π -aceptor aniónico como el cianuro. El anión cianuro es isoelectrónico e isoestérico con la molécula de CO, sin embargo, la pequeña variación de la electronegatividad entre los átomos de C y N hace que la energía en el par libre del átomo de C sea similar a la del N. Por esta razón, y en contraposición con el CO, el ligando $N\equiv C^-$ puede actuar como puente $1\kappa C, 2\kappa N$ entre dos metales.^[78] Además, la carga formal negativa en el átomo de C hace que sea un σ -dador más fuerte. La carga total también es responsable de la mayor energía de los orbitales π^* , lo que hace que el cianuro sea un π -aceptor más débil que el CO.

Recientemente, los complejos de metales de transición NHC-cianuro están captando cada vez más atención por sus interesantes propiedades fotoquímicas.^[94] De esta forma, el tratamiento del complejo **1** con AgCN dio lugar a la formación del complejo neutro $Rh(CN)(\eta^4\text{-cod})(IPr)$ (**11**), que se aisló como un sólido amarillo con un rendimiento del 73 % (Esquema 1.4). De manera similar a **8**, el compuesto **11** tiene exclusivamente ligandos C-dadores. El borboteo de CO(g) en una disolución de **11** en CH_2Cl_2 induce la sustitución del ligando cod, dando como resultado la formación del complejo trinuclear $[Rh\{1\kappa C,2\kappa N-(CN)\}(CO)(IPr)]_3$ (**12**) que presenta ligandos cianuro puente entre dos metales.



Esquema 1.4. Preparación de los complejos neutros **11** y **12**.

La estructura de los ciano-complejos **11** y **12** se ha dilucidado mediante análisis estructural de rayos X (Figura 1.10). El entorno de coordinación del rodio en la estructura cristalina de **11** presenta una geometría plano cuadrada distorsionada con los ligandos NHC y cianuro ocupando posiciones *cis* [C38-Rh-C1 88.56(8)°]. Las longitudes del enlace carbono-carbono olefínico [C30-C31 1.376(3) Å, C34-C35 1.391(3) Å] y las distancias entre rodio y centroides son similares [Rh-CT01 2.0925(4) Å, Rh-CT02 2.0657(4) Å], lo que sugiere que la influencia *trans* de los ligandos NHC y cianuro en **11** es semejante. Finalmente, comparando con los derivados de cod **7** y **8**, el anillo imidazolínico se desvía de la disposición perpendicular con respecto al plano de coordinación Rh-C1-CT01-CT02-C38 en menor medida (71.6°) y el análisis de la estructura cristalina no ha revelado ningún contacto intermolecular.

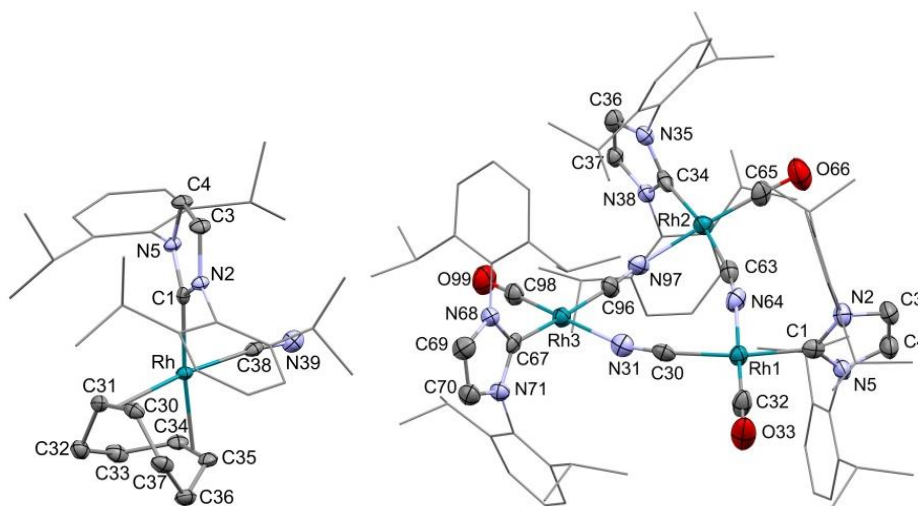


Figura 1.10. Vista ORTEP del complejo $[Rh(CN)(\eta^4\text{-cod})(IPr)]$ (**11**) (izquierda) y $[Rh(1\kappa C,2\kappa N\text{-CN})(CO)(IPr)]_3$ (**12**) (derecha) con elipsoides al 50 % de probabilidad. Para una representación más clara de las estructuras se han omitido los átomos de hidrógeno y los sustituyentes del ligando IPr se han representado utilizando un estilo simplificado. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: **11**, C1-Rh 2.060(2), C38-Rh 2.034(2), C38-N39 1.123(3), Rh-CT01 2.0925(4), C30-C31 1.376(3), Rh-CT02 2.0657(4), C34-C35 1.391(3), C38-Rh-C1 88.56(8), CT02-Rh-CT01 85.83(2), CT01 y CT02 son el centroide de C30 y C31 y de C34 y C35, respectivamente; **12**, C1-Rh1 2.029(7), C32-Rh1 1.785(8), C30-Rh1 2.014(8), C30-N31 1.160(8), N64-Rh1 2.036(6), C34-Rh2 2.020(7), C65-Rh2 1.778(8), C63-Rh2 1.990(8), C63-N64 1.158(8), N97-Rh2 2.073(6), C67-Rh3 2.024(7), C98-Rh3 1.768(7), C96-Rh3 1.981(8), C96-N97 1.157(8), N31-Rh3 2.079(6), C32-Rh1-C1 95.0(3), C30-Rh1-C1 168.9(3), C30-Rh1-N64 84.9(2), C65-Rh2-C34 95.6(3), C34-Rh2-N97 89.2(2), C63-Rh2-N97 81.2(2), C98-Rh3-C67 94.2(3), C96-Rh3-C67 174.9(3), C67-Rh3-N31 91.5(2), C96-Rh3-N31 87.1(2), N31-C30-Rh1 166.6(6), C30-N31-Rh3 158.0(6).

La estructura cristalina de **12** ha revelado que se trata de un compuesto trinuclear soportado por tres ligandos cianuro puente coordinados de modo $1\kappa C,2\kappa N$. El núcleo central $[Rh(CN)]_3$ se desvía ligeramente de la planaridad, con una desviación máxima de 0.23 Å y una desviación absoluta media de 0.13 Å. El entorno plano cuadrado en cada centro de rodio se completa con un ligando NHC y un monóxido de carbono ($C^{CO}\text{-Rh-C}^{IPr}$, 95.0° , media). Los tres fragmentos $[Rh(IPr)(CO)(\kappa C\text{-CN})(\kappa N\text{-CN})]$ son cristalográficamente independientes, no obstante, se observan longitudes y ángulos de enlace similares. Sorprendentemente, los fragmentos $Rh\text{-C}\equiv N\text{-Rh}$ se desvían razonablemente de la linealidad para permitir que los centros metálicos plano cuadrado se acomoden en el esqueleto trinuclear $[Rh\text{-C}^{CN}\text{-N}^{CN}$, 169.2° , media; $Rh\text{-N}^{CN}\text{-C}^{CN}$, 161.6° , media]. En consecuencia, presumiblemente por la misma razón, los ángulos

$C^{CN}-Rh-N^{CN}$ (84.4° , media) se desvían del valor esperado para una geometría plano cuadrada.

La formación de una arquitectura multinuclear con ligandos cianuro puente es interesante, aunque existen precedentes en la literatura.^[78] Así, se han descrito estructuras pseudo-planares tetraméricas heteronucleares que implican pares Rh-Co,^[78b] Rh-Ru^[78c] o Co-Ni,^[78d] así como agrupaciones 3D tipo cubano.^[78b,c] En particular, Hawthorne *et al.*^[78a] describieron un complejo trinuclear de rodio similar a **12** con fosfinas y carboranos como ligandos auxiliares. Los espectros de RMN de **12** sugieren que la estructura trinuclear soportada por ligandos cianuro puente se mantiene en disolución. Además, mientras que el átomo de carbono del ligando cianuro en **11** aparece como un doblete a δ 141.0 ppm ($J_{C-Rh} = 45.0$ Hz) en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT, los ligandos cianuro equivalentes de **12** se observan como un doblete de dobletes a 156.5 ppm, como resultado de un acoplamiento directo $^1J_{C-Rh}$ de 45.4 Hz y otro indirecto $^2J_{C-Rh}$ de 5.4 Hz en la subunidad Rh-C \equiv N-Rh (Figura 1.11). Aunque no se puede determinar inequívocamente la nuclearidad real de **12** en disolución, se asume que la estructura trinuclear es la más probable, de acuerdo con la observada en estado sólido. Además, en el espectro de IR se aprecia una banda de absorción intensa a 1954 cm^{-1} correspondiente a la vibración de tensión CO.

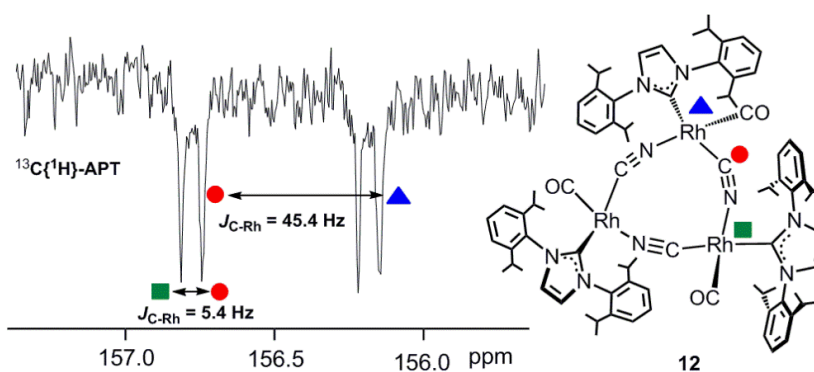


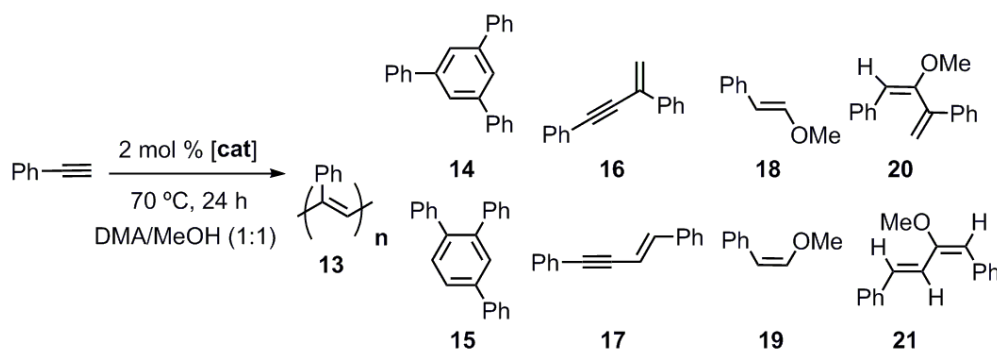
Figura 1.11. Región seleccionada del espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT de **12** correspondiente a la resonancia del ligando cianuro en el fragmento Rh-C \equiv N-Rh.

1.4. Actividad catalítica en transformaciones fenilacetileno-metanol

La hidroalcoxilación de alquinos es un método sencillo para la preparación de viniléteres. Los grupos de Messerle^[72f] y Bera^[72h] han demostrado que complejos Rh-NHC con ligandos CO son catalizadores eficaces para este tipo de transformaciones.

Por tanto, se ha estudiado la actividad catalítica de los complejos **1-12** en la adición de metanol a fenilacetileno. Un estudio preliminar utilizando diferentes disolventes y temperaturas permitió establecer como óptima una mezcla MeOH/DMA (1:1.2 mL) (DMA = dimetilacetamida) y una temperatura de 70 °C. Las reacciones se han llevado a cabo utilizando 1 mmol de alquino y una carga de catalizador de 2 mol % durante 24 h.^[72h] El resultado de las reacciones depende en gran medida del catalizador (Tabla 1.1). Además de los éteres vinílicos resultantes de la hidroalcoxilación del alquino (**18/19**), también se observaron productos derivados de la polimerización (**13**),^[95] ciclotrimerización (**14/15**)^[96] o dimerización (**16/17**)^[80c] de fenilacetileno. En algunos casos se formaron nuevos dienol éteres (**20/21**)^[97] resultantes de la adición formal de metanol al enino.

Tabla 1.1. Transformación de fenilacetileno en MeOH/DMA con los catalizadores **1-12**.^[a]



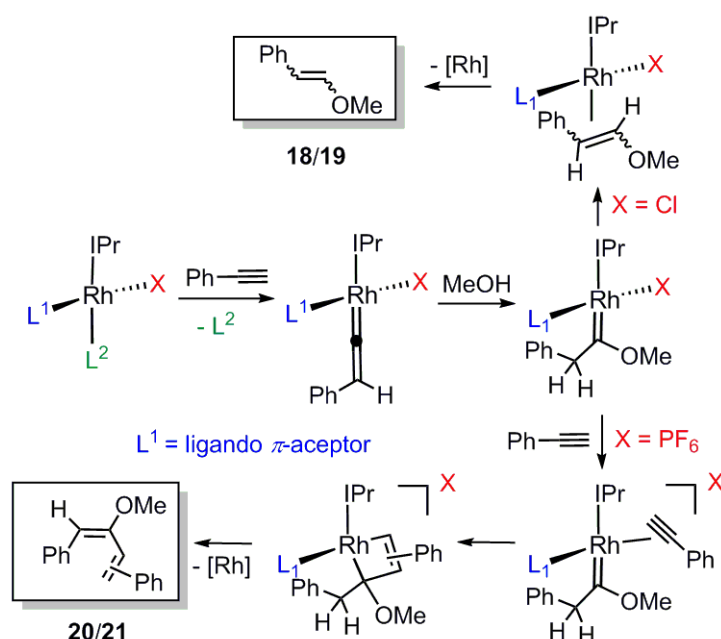
Entrada	Cat.	Conv. (%)	Polímero 13	Trímero 14/15	Dímero 16/17	Vinil éter 18/19	Dienil éter 20/21 ^[b]
1	1	81	38	42/20	--	--	--
2	2	75	--	--	--	60/38	2
3	3	24	--	15/55	28/2	--	--
4	4	15	--	--	--	--	--
5	5	55	--	--	--	--	39/61
6	6	52	--	--	--	--	40/60
7	7	>99	34	8/9	36/13	--	--
8	8	87	--	--	--	--	39/61
9	9	74	--	--	13/18	17/50	2
10	10	>99	--	--	98/2	--	--
11	11	>99	87	2/3	4/4	--	--
12	12	>99	--	--	74/26	--	--

^[a] Condiciones de reacción: 1 mmol de fenilacetileno, 1 mL de metanol, 0.02 mmol de catalizador, 1 mL de DMA, 70 °C, 24 h. ^[b] Determinado por GC como una mezcla de isómeros.

El catalizador más eficiente en hidroalcoxilación de fenilacetileno es el complejo dicarbonilo neutro **2**, preparado previamente, con el que se obtuvo una conversión del 75 % y una selectividad *E:Z* de 60:38 en los éteres vinílicos **18/19** (entrada 2). Entre los nuevos catalizadores, tan sólo el isocianuro-complejo **9** promueve la formación de éteres vinílicos con selectividad *E:Z* de 17:50, ya que también se obtiene un 31 % de los eninos **16/17** provenientes de la dimerización de fenilacetileno (entrada 9). La participación de metanol como sustrato también tuvo lugar en presencia de los derivados catiónicos con ligandos carbonilo **5**, **6** y **8**, aunque en este caso los productos de reacción son los correspondientes dienol éteres **20/21** (entradas 5, 6 y 8). El resto de los catalizadores promueven la transformación de fenilacetileno sin la participación de metanol. Así, los ciclooctadieno-complejos **1**, **7** y **11** que carecen del ligando CO, polimerizan el fenilacetileno, aunque con formación de cantidades variables de productos de ciclotrimerización o dimerización (entradas 1, 7 y 11). Por el contrario, con el complejo bis-piridina **4** tan sólo se alcanzó una conversión del 15 % de fenilacetileno en productos no identificados (entrada 4). La presencia de metanol no influye significativamente en la selectividad del dímero de coe **3**, con el que se obtienen los productos de ciclotrimerización y dimerización de fenilacetileno (entrada 3), tal y como se había descrito previamente.^[66] El fosfito-complejo **10** es el más eficiente entre los catalizadores objeto de estudio, ya que transforma cuantitativamente el fenilacetileno en el producto *gem*-enino **16** con una selectividad del 98 % (entrada 10). A pesar de ello, este catalizador no es competitivo con otros catalizadores Rh-NHC en dimerización de alquinos.^[66] Finalmente, el trímero cianuro-complejo trinuclear **12** también favorece la dimerización del alquino aunque es menos selectivo (entrada 12).

Los resultados que se presentan en la Tabla 1.1 muestran resultados divergentes que dependen tanto del ligando π -aceptor presente en los catalizadores como de la naturaleza neutra o catiónica de éstos. Se ha propuesto previamente que la hidroalcoxilación de alquinos promovida por catalizadores de rodio transcurre a través de intermedios vinilideno y alcoxicarbeno que se estabilizan en presencia de un ligando π -aceptor (Esquema 1.5).^[72h,98] De acuerdo con esto, el complejo neutro Rh-IPr-CO **2** es el catalizador más eficaz para la formación de éteres vinílicos. La introducción de un ligando menos π -ácido como el isocianuro en **9** dio como resultado una selectividad ligeramente menor y la formación de productos de dimerización. De hecho, los catalizadores con ligandos de menor capacidad π -aceptora, tales como fosfito (**10**) y

cianuro (**12**), proporcionan predominantemente los productos de dimerización. En cuanto a la carga del catalizador, los complejos catiónicos Rh-CO **5**, **6** y **8** favorecen la formación de dienol éteres. Este hecho se puede racionalizar por la presencia de una vacante de coordinación extra en este tipo de complejos con respecto a sus homólogos neutros, lo que permite la coordinación de una segunda molécula de alquino para producir un acoplamiento [2+2] con el intermedio alcoxicarbeno, dando como resultado la formación de dienol éteres.^[99] Como se describió anteriormente,^[95] los complejos Rh-cod **1**, **7** y **11** que carecen de un ligando π -aceptor catalizan la polimerización del fenilacetileno.



Esquema 1.5. Mecanismo propuesto para las reacciones de hidroalcoxilación de fenilacetileno.

1.5. Conclusiones

Se ha preparado una serie de complejos Rh-IPr neutros y catiónicos con diferentes ligandos π -aceptores. La extracción del ligando cloruro en $RhCl(\eta^4\text{-cod})(IPr)$ da lugar al complejo catiónico $[Rh(\eta^4\text{-cod})(IPr)(NCCH_3)]^+$, mientras que los derivados $[Rh(CO)(IPr)(L)_2]^+$ ($L = \text{py}, \text{CH}_3\text{CN}$) se prepararon a partir de $RhCl(CO)_2(IPr)$ mediante la extracción del cloruro y la sustitución del ligando CO situado en posición *trans* respecto al IPr por piridina o acetonitrilo. El derivado bis-acetonitrilo reacciona de forma reversible con CO para generar el compuesto bis-carbonilo $[Rh(CO)_2(IPr)(NCCH_3)]^+$. En contraposición, la carbonilación de $[Rh(\eta^4\text{-cod})(IPr)(NCCH_3)]^+$ no produce la descoordinación de la diolefina, sino el inesperado

compuesto cod-carbonilo $[Rh(\eta^4-cod)(IPr)(CO)]^+$. Alternativamente, se han preparado derivados neutros de tipo $RhCl(IPr)(L)_2$ $\{L = tBuNC$ o $P(OMe)_3\}$ por reacción de $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-coe)(IPr)]_2$ con $tBuNC$ o $P(OMe)_3$. El intercambio del ligando cloruro por cianuro en $RhCl(\eta^4-cod)(IPr)$ da lugar al complejo mononuclear $Rh(CN)(\eta^4-cod)(IPr)$. Sin embargo, la carbonilación de este compuesto produce el desplazamiento del ligando cod y la formación del inusual compuesto carbonilo trinuclear $[Rh\{1\kappa C,2\kappa N-(CN)\}(CO)(IPr)]_3$ con ligandos cianuro puente.

Se ha estudiado la actividad catalítica de los nuevos complejos Rh-IPr en la adición de metanol a fenilacetileno. Se ha observado que los productos de reacción dependen en gran medida del ligando π -aceptor presente en el catalizador (Figura 1.12). Así, los catalizadores bis-CO o bis-isocianuro neutros promueven la reacción de hidroalcoxilación para producir enol éteres, mientras que los precursores bis-fosfito y bis-cianuro favorecen la dimerización de fenilacetileno. Por el contrario, los carbonil-derivados catiónicos proporcionan dienol éteres que resultan del triple acoplamiento de dos moléculas de fenilacetileno y metanol. Finalmente, los complejos Rh-cod catalizan la polimerización del fenilacetileno. Los resultados presentados en este capítulo avalan que un delicado y minucioso ajuste de las propiedades estereoelectrónicas del catalizador conlleva resultados catalíticos divergentes.

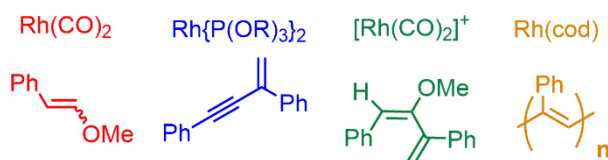


Figura 1.12. Influencia de la naturaleza del ligando π -aceptor en complejos Rh-IPr en los productos de reacción.

Capítulo 2

*Síntesis y actividad catalítica de complejos
Rh^I-NHC-BHetA en reacciones de dimerización
de alquinos*

2.1. Introducción

Los complejos de metales de transición con ligandos 1,3-bis-heteroatómicos de tipo LX^\ominus , como carboxilato,^[100] amidato,^[101] amidinato^[102] o los correspondientes derivados tio-sustituídos,^[103] son compuestos versátiles vinculados a aplicaciones relevantes en numerosas áreas, entre las que se incluyen los materiales funcionales,^[104] la química médica^[105] o la catálisis.^[106] A pesar de que este tipo de ligandos aniónicos son comunes en la química de coordinación, hasta donde sabemos no existe un término que los englobe. Sin embargo, todos ellos surgen formalmente de la desprotonación de los precursores bis-heteroatómicos neutros, incluso en el caso de derivados poco ácidos (Figura 2.1). Por tanto, se ha decidido acuñar el acrónimo “BHetA” (*Bis-Heteroatomic Acidato*) para hacer referencia a esta familia de ligandos que va a abordarse a lo largo de este capítulo. La preparación de complejos con estos ligandos no se limita a reacciones de desprotonación, ya que también son accesibles por inserción de especies $X=C=Y$ (*i. e.* isocianatos o CO_2) en enlaces $M-R$ o por ataque nucleófilo sobre un fragmento $M-C\equiv X$.^[101b]

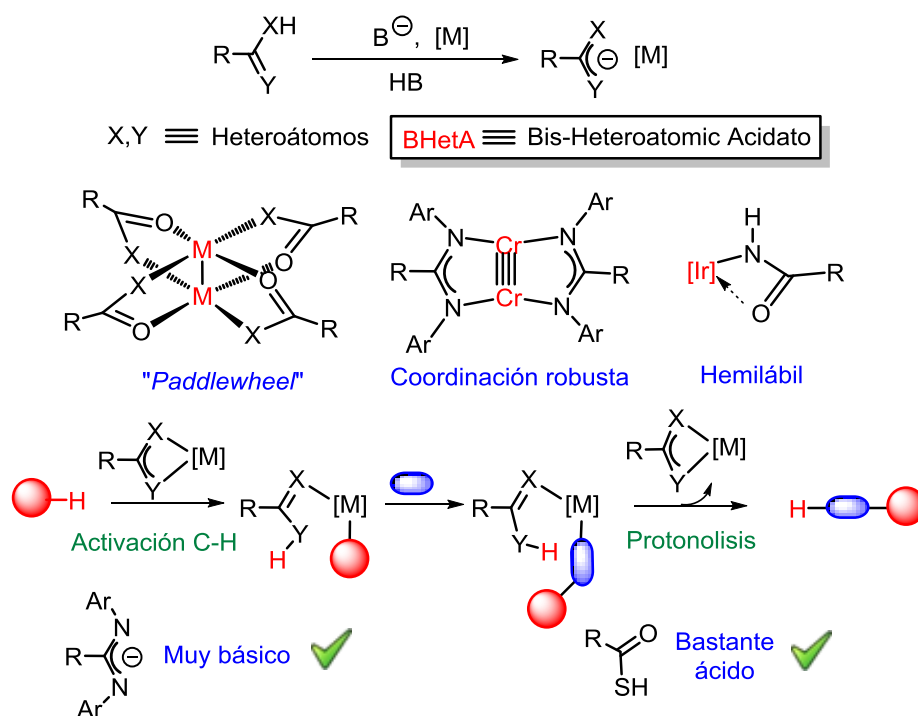


Figura 2.1. Complejos BHetA representativos y su aplicación potencial en la funcionalización de enlaces C-H.

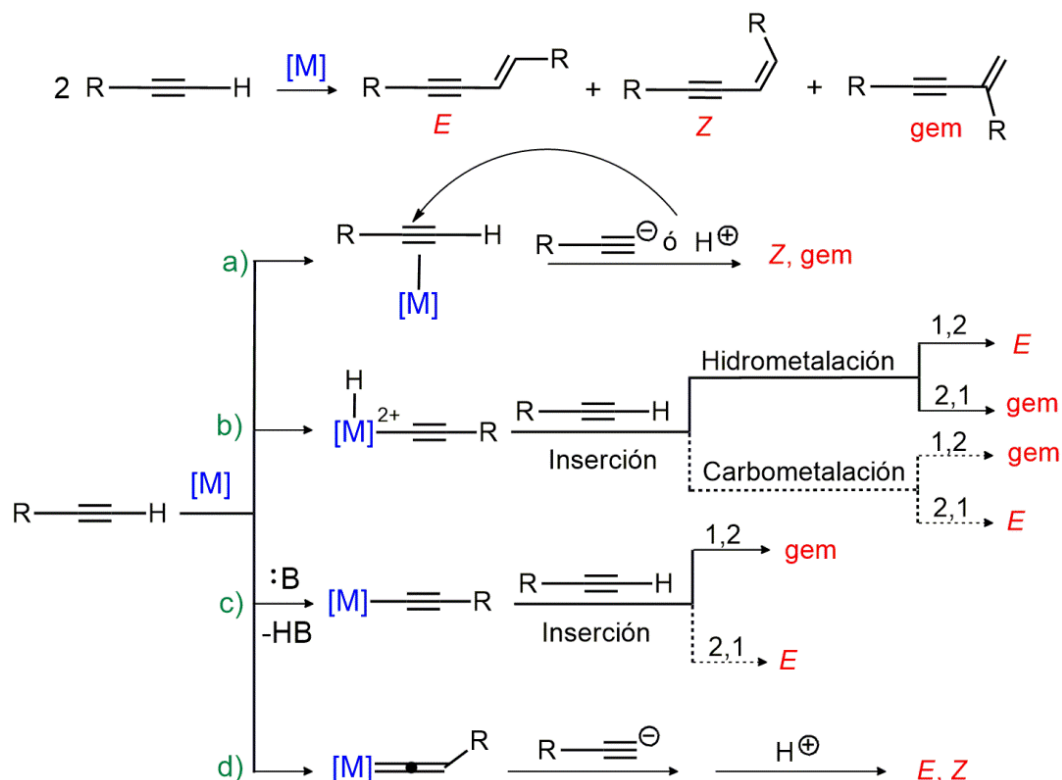
La reactividad de los complejos 1,3-BHetA está gobernada principalmente por el modo de coordinación y la basicidad del ligando. En este contexto, aunque los complejos di- o polinucleares de tipo *paddlewheel* son con diferencia los más comunes,^[107] también se ha descrito una amplia gama de complejos mononucleares en los que el ligando se comporta como bidentado o, en algunos casos, incluso como monodentado. La flexibilidad en el modo de coordinación abarca desde un puente corto, que es una característica clave en la estabilización estructural de enlaces múltiples M-M,^[108] a un comportamiento hemilábil como atributo práctico para aplicaciones en catálisis.^[109] En cuanto a la basicidad, también existe una gran variabilidad, desde la especie amidinato, fuertemente básica, al valor de pK_a más bajo del ácido tioacético. La versatilidad de estas estructuras metal-ligando permite un efecto cooperativo esencial en los procesos de funcionalización de enlaces C-H que transcurren a través de un mecanismo CMD/AMLA (*Concerted Metalation-Deprotonation/Ambiphilic Metal-Ligand Activation*).^[110] De esta forma, los ligandos BHetA muy básicos promueven la activación inicial de enlaces C-H, mientras que la etapa de protonación debería estar favorecida por derivados con carácter de ácido fuerte. Este hecho pone de manifiesto la necesidad de alcanzar un compromiso entre la fuerza del par conjugado ácido-base para que los procesos de transferencia de protón sean eficientes.

Dentro de las reacciones catalíticas de acoplamiento por activación C-H, la dimerización de alquinos constituye un método eficiente con total economía atómica para la preparación de 1,3-eninos conjugados, que son subunidades importantes en una gran variedad de materiales orgánicos funcionales y moléculas biológicamente activas.^[53] La relevancia de esta transformación se refleja en la gran cantidad de catalizadores descritos en la literatura, generalmente basados en metales de transición, tanto del principio^[59,111] como del final de las series de transición,^[57,60,112] e incluso del bloque f^[113] o, más recientemente, metales más abundantes en la corteza terrestre como los de la primera serie de transición.^[61,62,114] Como excepción podrían citarse ejemplos de catalizadores basados en los átomos de los grupos principales^[115] u organocatalizadores.^[116] El control de la quimioselectividad de la reacción es todo un reto, ya que la formación de dímeros cabeza-cabeza (*E/Z*) o cabeza-cola (*gem*) compite con la de oligómeros,^[113e] polímeros,^[95] butatrienos,^[117] ciclotrímeros^[96] o azulenos,^[118] entre otros. Aunque se han descrito algunos catalizadores muy selectivos a *E*-,^[112f,r,114b] *Z*-^[59,62,113c,114e] o *gem*-eninos,^[61,112k,114c,116b] la elucidación de los factores que controlan

el proceso catalítico para definir la combinación adecuada metal-ligandos-aditivos todavía representa un desafío. Además, el mecanismo de acción no es evidente debido a la versátil reactividad de los alquinos con los metales de transición. De hecho, una gran diversidad de especies de tipo π -alquino, hidruro-alquinilo o vinilideno han sido propuestas como intermedios clave. Por otra parte, las pequeñas diferencias de energía en la etapa que determina la selectividad del proceso requieren un minucioso ajuste de los ligandos auxiliares para obtener un resultado catalítico exitoso.^[60,112s,114d]

Los mecanismos operativos para la dimerización de alquinos catalizada por metales de transición se pueden clasificar en cuatro rutas principales, que dan lugar preferentemente a diferentes regioisómeros (Esquema 2.1):

- Ataque sobre el π -alquino coordinado.
- Adición oxidante del alquino terminal.
- Formación de especies metal-alquinilo en presencia de bases.
- Dimerización mediante un intermedio vinilideno.

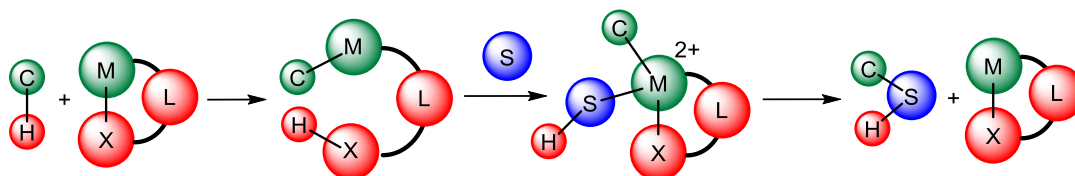


Esquema 2.1. Principales mecanismos operativos en la dimerización de alquinos catalizada por metales de transición.

En este capítulo se va a abordar la preparación selectiva de *gem*-eninos debido a sus particulares propiedades químicas y a su interés como intermedios sintéticos.^[40c,112k,n,p,115,119] En este sentido, la vía d) puede excluirse a efectos prácticos, puesto que los intermedios vinilideno producen exclusivamente eninos cabeza-cabeza. La vía más común para los precursores de metales en estados de oxidación bajos es la adición oxidante del alquino para producir intermedios metal-hidruro-alquinilo a través de la ruta b). Generalmente, la inserción del alquino en el enlace hidruro-metal prevalece sobre la carbometalación, así como la inserción de tipo 1,2 frente a la 2,1, por lo que a través de esta ruta se obtiene preferentemente el isómero *E*. Sin embargo, se han realizado notables esfuerzos para revertir esta tendencia y obtener selectivamente los *gem*-eninos.^[66,55b,112n,s,120] Por otro lado, la vía no oxidante c), en la que la presencia de una base evita la formación de la especie hidruro, parece ideal para incrementar la selectividad hacia el isómero *gem*. Al quedar operativa únicamente la ruta de la carbometalación, la preferencia del alquino hacia el tipo de inserción 1,2 da lugar a los derivados cabeza-cola. Respecto al ataque sobre alquinos π -coordinados a través de la vía a), éste puede ser de carácter nucleófilo o electrófilo. Así, el ataque nucleófilo de especies alquinilo observado en sistemas catalíticos bimetálicos conduce preferentemente a la formación de regioisómeros *Z*,^[59,113c,d] a pesar de que ocasionalmente también se ha observado la formación de *gem*-eninos.^[112] Por otro lado, el ataque electrófilo de un protón sobre un alquino π -coordinado, generalmente procedente de un ácido externo, conduce a la formación selectiva de los eninos cabeza-cola, debido a la preferencia del ácido a atacar la posición terminal del alquino.^[119c] Por todo ello, aunque los caminos prioritarios para la formación del isómero *gem* parecen ser la vía c) y el ataque electrófilo en la vía a), las barreras de energía de las etapas clave de los diferentes mecanismos no presentan generalmente grandes diferencias por lo que, en muchos casos, varios de ellos pueden ser operativos, haciendo que el control de la selectividad se convierta en un reto atractivo.

El concepto de cooperación metal-ligando (MLC, *Metal-Ligand Cooperation*) surge como una pieza clave en procesos de rotura y formación de enlaces mediada por complejos organometálicos, particularmente relevante en la activación de la molécula de hidrógeno y reacciones relacionadas.^[121] Generalmente, el efecto sinérgico que resulta de la MLC promueve una mejora de la actividad catalítica y proporciona un mejor control de la selectividad. Un ejemplo de esta cooperación sucede cuando un

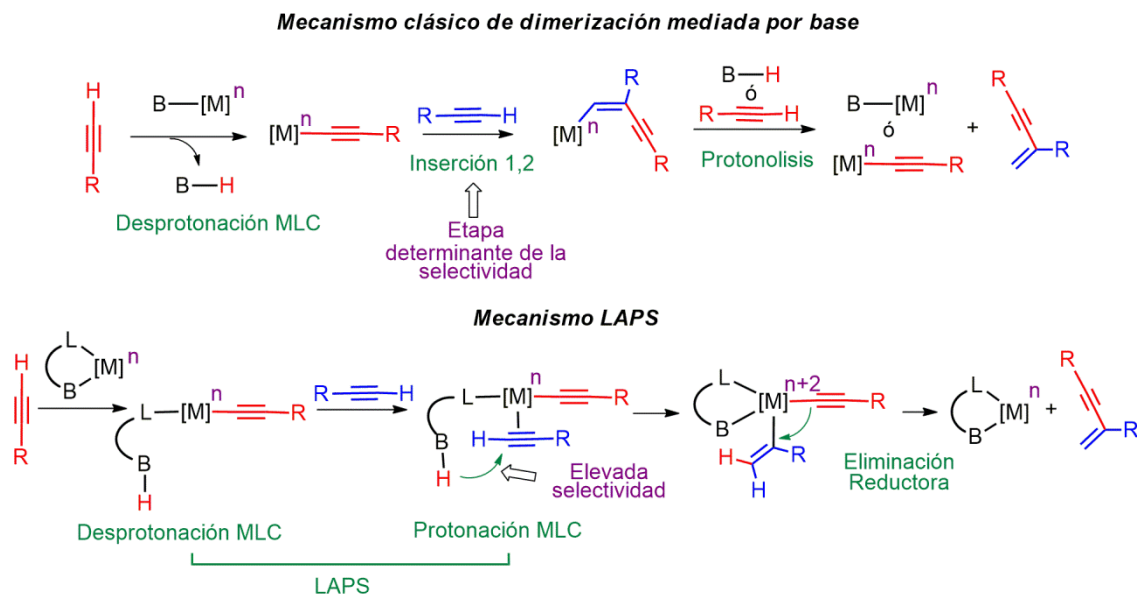
ligando actúa como transportador de un protón desde un sustrato a otro, descrito como lanzadera de protón asistida por ligando (LAPS, *Ligand Assisted Proton Shuttle*, Esquema 2.2).^[122] Este mecanismo transcurre a través de un proceso escalonado que consiste en la desprotonación de un sustrato y la subsiguiente protonación oxidante del otro, que concluye con la formación del enlace C–C entre los dos fragmentos orgánicos mediante eliminación reductora. Originalmente, este mecanismo se propuso para explicar procesos de tautomerización entre especies alquino y vinilideno,^[123] pero se ha planteado también en reacciones catalíticas de ciclación intramolecular^[124] o intermolecular estequiométrica,^[125] aunque escasamente en transformaciones catalíticas intermoleculares.^[126]



Esquema 2.2. Representación de un sistema cooperativo metal-ligando de tipo LAPS en reacciones catalíticas de adición C–H.

Como se ha descrito anteriormente, una de las vías más favorables para la formación selectiva de *gem*-eninos en reacciones de dimerización de alquinos es la utilización de una base interna (Esquema 2.3). Este mecanismo se inicia con la desprotonación del alquino para generar especies metal-alquínilo. El ciclo continúa con la inserción de otra molécula de alquino en dicho enlace y la posterior protonólisis por el ácido conjugado de la base inicial o un alquino. Como alternativa a este proceso, se puede proponer un mecanismo de cooperación metal-ligando de tipo LAPS. En este caso, después de la formación inicial de una especie metal-alquínilo, tiene lugar una transferencia de hidrógeno desde el ligando protonado a un alquino coordinado para producir una especie metal-alquénilo-alquínilo. La posterior eliminación reductora cierra el ciclo catalítico. Es de esperar que el efecto MLC contribuya a la disminución de las barreras energéticas clave. De hecho, la etapa que determina la selectividad varía de un mecanismo a otro. En la ruta clásica, la selectividad viene dictada por la orientación del alquino en la etapa de carbometalación, mientras que en el proceso de tipo LAPS ésta depende de la protonación de un alquino coordinado. Así, la formación selectiva de uno de los dos regioisómeros posibles es más evidente en el caso de una protonación, ya que el ataque tipo Markonikov a la posición terminal del alquino está

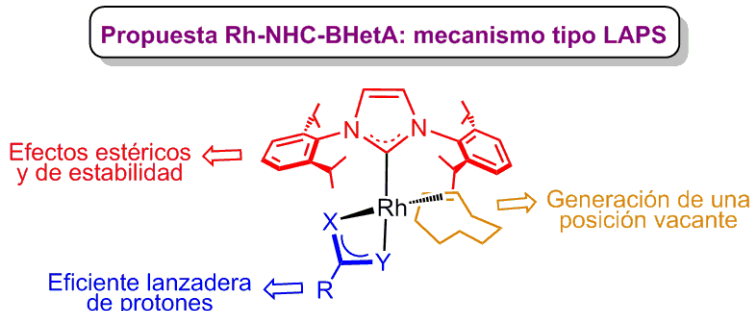
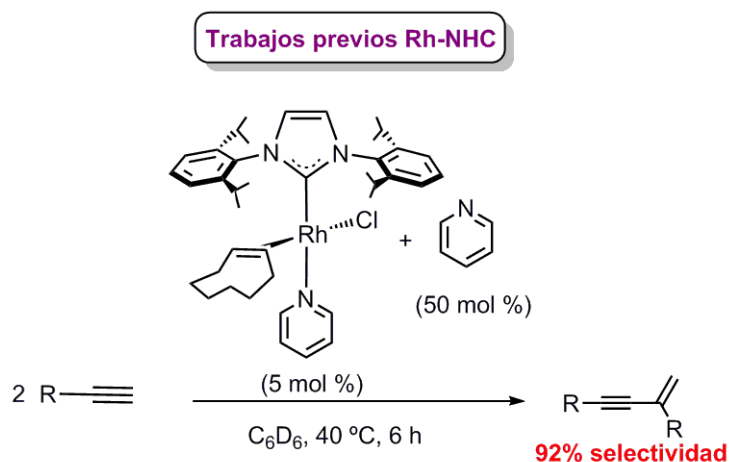
favorecido tanto electrónicamente como estéricamente, mientras que la preferencia entre una inserción 1,2 ó 2,1 no es tan obvia. Por ello, es esperable una mejora en la especificidad hacia la formación de *gem*-eninos en el caso de un mecanismo de tipo LAPS.



Esquema 2.3. Dimerización de alquinos a través de un mecanismo de tipo LAPS.

El advenimiento de los carbenos *N*-heterocíclicos en las dos últimas décadas^[13,20] ha provocado una revolución en la catálisis organometálica de la que no es ajena la dimerización de alquinos.^[60,61,112e,g,l,n,r,s,114c] En este contexto, nuestro grupo de investigación ha descrito nuevos complejos Rh^I -NHC como catalizadores selectivos en la dimerización cabeza-cola de alquinos en presencia de piridina como aditivo,^[66] así como en la dimerización cruzada.^[127] Con el fin de racionalizar la elevada selectividad obtenida hacia el producto *gem*, se propuso un mecanismo oxidante de tipo b), siguiendo una ruta de hidrometalación con una inserción 2,1 no convencional. A pesar del elevado nivel de regioselectividad alcanzado en condiciones suaves (hasta 92 % para fenilacetileno a 40 °C) fue necesaria la adición de piridina y, por tanto, todavía quedaba margen de mejora (Esquema 2.4). En este contexto, en el presente capítulo se describe la síntesis de catalizadores de tipo $Rh^I(BHetA)(\eta^2-coe)(NHC)$, eficientes en la dimerización de alquinos terminales, que operan a través de un mecanismo de tipo LAPS. La basicidad del ligando BHetA, así como una coordinación robusta del mismo son factores importantes. Por un lado, el ligando lábil *coe* facilita la generación de vacantes de coordinación, mientras que se espera que un ligando NHC voluminoso y

fuertemente dador de densidad electrónica proporcione estabilidad al conjunto. Además, la naturaleza de los heteroátomos resulta crucial para un resultado catalítico eficiente.

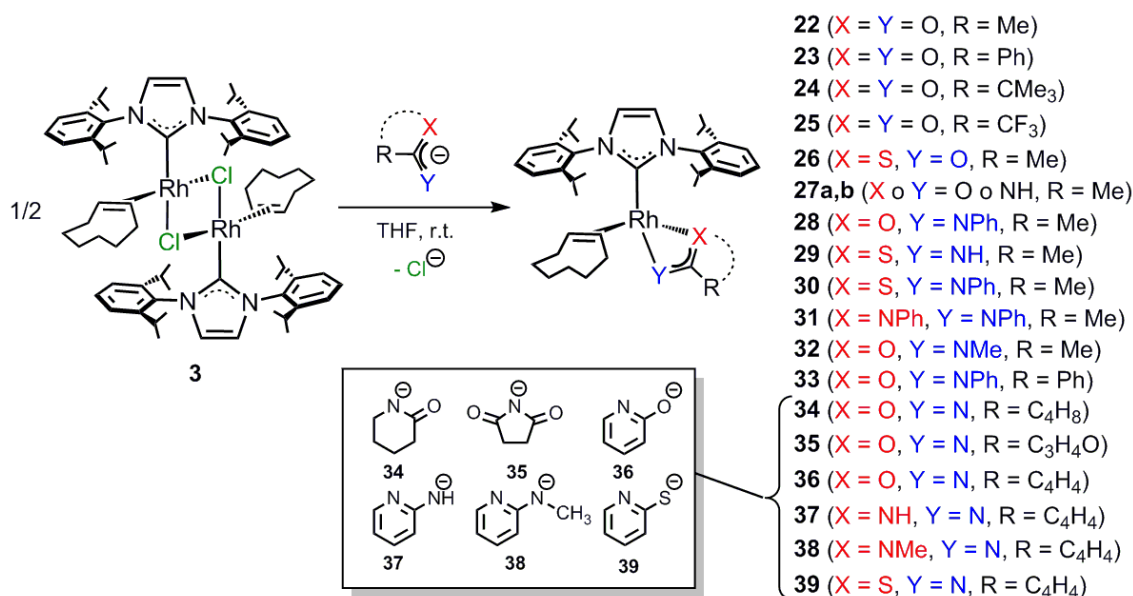


Esquema 2.4. Estudios previos en el grupo de investigación con sistemas Rh^I -NHC y planteamiento de mejora a través de catalizadores Rh-BHetA operativos mediante un mecanismo de tipo LAPS.

2.2. Síntesis y caracterización de complejos Rh^I -BHetA

El complejo dinuclear $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-coe)(IPr)]_2$ (**3**) es un precursor sintético muy útil para la preparación de una gran variedad de complejos de Rh^I a través de reacciones que involucran la metátesis del ligando cloruro o la sustitución de la olefina.^[64,80,81,128] Por tanto, la reacción de **3** con los correspondientes ligandos BHetA en THF a temperatura ambiente ha permitido la preparación de complejos de tipo $Rh(\kappa^2BHetA)(\eta^2-coe)(IPr)$ (**22-39**), que se aislaron como sólidos amarillos con buen rendimiento (Esquema 2.5). En la síntesis de los compuestos **22-24** y **26** se utilizaron directamente sales de potasio de los ligandos aniónicos, mientras que para el resto de complejos se llevó a cabo la desprotonación *in situ* de los correspondientes precursores neutros con $tBuOK$. Cabe mencionar que el complejo **36** se puede preparar directamente por reacción de **3** con 2-piridona en ausencia de base, aunque con bajo rendimiento y

pureza. Además, a diferencia de los derivados de 8-quinolina relacionados,^[80a] en general no se observa la formación de especies hidruro de Rh^{III} derivadas de la adición oxidante. Como excepción se puede citar la reacción de **3** con 2-mercaptopiridina, que tiene una acidez más marcada, en la que se detecta la formación de varias especies hidruro de Rh^{III} , como refleja la aparición de dobletes a desplazamientos a campo alto en el espectro de RMN de 1H . En general, los derivados Rh -IPr-BHetA son parcialmente solubles en hexano. Así, los compuestos **22-26** y **34-39** se lavaron con hexano frío, mientras que los que poseen un ligando de tipo amida, **27-33**, se purificaron por extracción con este disolvente y posterior evaporación a sequedad para la obtención de sólidos amarillos microcristalinos. En este sentido, cabe destacar que aunque en la literatura existen ejemplos de complejos Rh^I -NHC-carboxilato,^[71c,129] derivados Rh -NHC con ligandos 1,3-BHetA con la combinación de átomos dadores O,S; O,N; N,S; N,N; o 2-heteroátomo-piridonato, no habían sido descritos hasta la fecha.^[103a,130-133]



Esquema 2.5. Síntesis y estructura de complejos Rh -BHetA.

La estructura de los complejos Rh -IPr-BHetA se ha confirmado por análisis estructural de rayos X. La Figura 2.2 contiene la vista ORTEP de los compuestos **22**, **23**, **26**, **27a**, **28** y **30** junto con las longitudes y ángulos de enlace seleccionados, observándose en todos los casos especies mononucleares. La coordinación bidentada del ligando BHetA conlleva una geometría plano cuadrada distorsionada para el centro metálico, con una disposición *cis* de los ligandos IPr y coe {C(1)-Rh-ct, 94° media; ct = centroide de átomos olefínicos C(30) y C(31)}. Por otra parte, el anillo imidazolinilo del

ligando IPr se dispone “*out-of-plane*” con ángulos de intersección menores de 90° (**22**, 63.7° ; **23**, 64.8° ; **26**, 66.9° ; **27a**, 63.7° ; **28**, 80.1° ; **30**, 66.2°), convirtiéndose así en complejos quirales. La Figura A492, que se adjunta en Anexos, muestra una vista de los enantiómeros Δ y Λ .^[134] En este sentido, cabe mencionar que los grupos espaciales de **22** ($P2_1$), **27a** ($P2_1$) y **28** ($P2_12_12_1$) no son centrosimétricos y el cristal medido contiene el enantiómero Δ (**28**) o Λ (**22**, **27a**). Por otro lado, los grupos espaciales de **23** ($P2_1/n$), **26** ($P2_1/c$) y **30** ($P2_1/c$) son centrosimétricos, por lo que los cristales contienen ambos enantiómeros en una proporción 1:1. Desafortunadamente, esta quiralidad se pierde en disolución, donde se observa la rotación del carbeno en torno al eje Rh-C_{IPr}. Los ángulos de cabeceo y guiñada (*pitch* θ , *yaw* ψ) calculados para el anillo NHC indican que su coordinación se desvía de la disposición ideal con respecto al enlace metal-carbono en todos los casos, excepto en los derivados heteroacido que contienen azufre, **26** y **30** (Figura 2.2). Asimismo, las longitudes de enlace Rh-C(1) se encuentran dentro del rango observado para el enlace metal-carbono en derivados Rh^I -IPr.^[64,80,81,128]

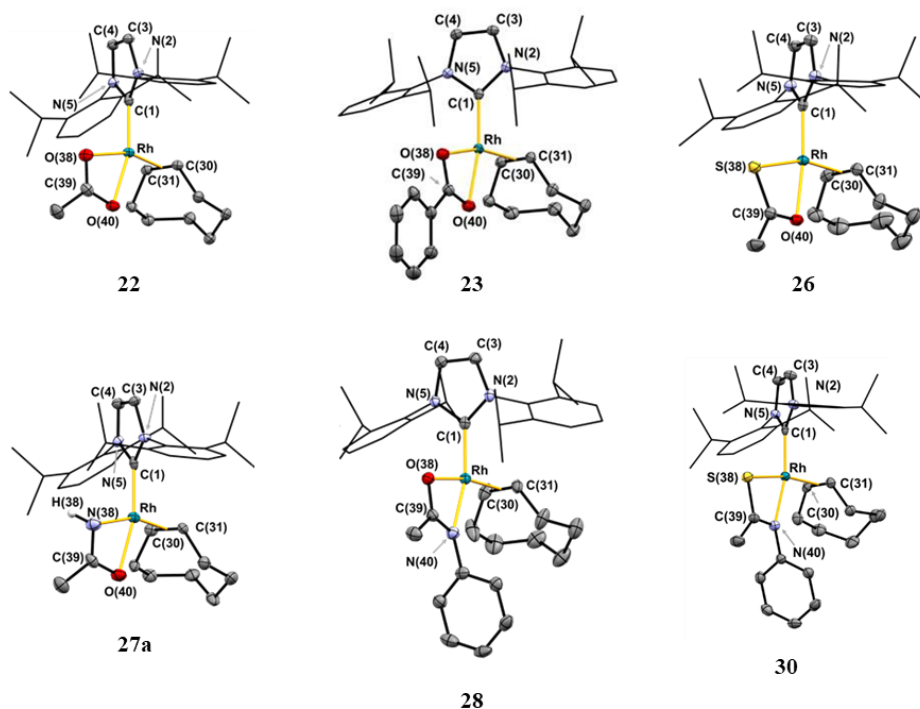


Figura 2.2. Vista ORTEP de los complejos **22**, **23**, **26**, **27a**, **28** y **30** con elipsoides al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos y el fragmento correspondiente al ligando IPr se ha representado utilizando un estilo simplificado. Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados: **22**, Rh-C(1) 1.949(2), Rh-ct 1.9601(14), Rh-O(38) 2.1564(14), Rh-O(40) 2.1921(14), C(39)-O(38) 1.267(2), C(39)-O(40) 1.270(2), O(38)-C(39)-O(40) $120.23(18)$, C(1)-

Rh-ct 96.25(7), NHC *pitch* θ 10.0°, *yaw* ψ 2.4°. **23**, Rh-C(1) 1.9378(14), Rh-ct 1.95921(14), Rh-O(38) 2.1396(11), Rh-O(40) 2.2049(11), C(39)-O(38) 1.2720(19), C(39)-O(40) 1.2617(19), O(38)-C(39)-O(40) 120.50(14), C(1)-Rh-ct 93.94(4), NHC *pitch* θ 3.4°, *yaw* ψ 2.9°. **26**, Rh-C(1) 1.957(2), Rh-ct 1.9940(2), Rh-S(38) 2.3963(6), Rh-O(40) 2.2006(16), C(39)-S(38) 1.715(2), C(39)-O(40) 1.255(3), O(38)-C(39)-O(40) 117.36(18), C(1)-Rh-ct 93.86(6), NHC *pitch* θ 0.6°, *yaw* ψ 1.6°. **27a**, Rh-C(1) 1.950(5), Rh-ct 1.969(3), Rh-N(38) 2.087(4), Rh-O(40) 2.215(3), C(39)-N(38) 1.309(5), N(38)-H(38) 0.91(6), C(39)-O(40) 1.279(5), N(38)-C(39)-O(40) 116.4(4), C(1)-Rh-ct 96.96(15), NHC *pitch* θ 8.9°, *yaw* ψ 2.2°. **28**, Rh-C(1) 1.938(3), Rh-ct 1.9747(3), Rh-O(38) 2.143(2), Rh-N(40) 2.159(3), C(39)-O(38) 1.287(4), C(39)-N(40) 1.309(4), O(38)-C(39)-N(40) 115.9(3), C(1)-Rh-ct 93.74(9), NHC *pitch* θ 10.7°, *yaw* ψ 0.5°. ct: centroide de C(30) y C(31). **30**, Rh-C(1) 1.974(3), Rh-ct 2.0054(3), Rh-S(38) 2.3836(8), Rh-N(40) 2.224(2), C(39)-S(38) 1.730(3), C(39)-O(40) 1.297(4), S(38)-C(39)-N(40) 113.5(2), C(1)-Rh-ct 92.50(8), NHC *pitch* θ 0.0°, *yaw* ψ 0.2°. ct: centroide de C(30) y C(31).

Las estructuras de los complejos con ligandos piperidonato (**34**) y piridonato (**36**) se muestran en la Figura 2.3. Ambos compuestos son mononucleares, observándose una infrecuente coordinación quelato del ligando aniónico,^[130] en lugar de la típica estructura dinuclear con los ligandos ocupando posiciones puente.^[103a,131] Particularmente, en el caso de la valerolactama sólo se han descrito dos complejos con este ligando desprotonado con una estructura *paddlewheel*.^[135] El átomo metálico en **34** y **36** presenta un entorno plano cuadrado distorsionado con una disposición *cis* de los ligandos IPr y coe [C1-Rh-ct 93.72(7)° (**34**), 94.32(6)° (**36**)] y el átomo de oxígeno *trans* a este último [ct-Rh-O36 167.05(5)° (**34**), 168.82(4)° (**36**)]. El ligando aniónico muestra una coordinación κ^2N,O con un ángulo de mordedura O36-Rh-N30 pequeño [piperidonato 62.07(7)°; piridonato 62.85(7)°]. La longitud del enlace Rh-C1 [1.954(2), (**34**), 1.947(2) Å, (**36**)] es similar a las de complejos Rh^I -IPr relacionados.^[64,80,81,128] El anillo imidazolinilo se desvía de la disposición perpendicular con respecto al plano de coordinación [69.8° (**34**), 68.0° (**36**)] y los ángulos calculados de cabeceo [θ 5.6° (**34**), 10.1° (**36**)] y guiñada [ψ 1.4° (**34**), 1.5° (**36**)] indican una coordinación distorsionada con respecto al enlace Rh-C(1). Cabe destacar que los ángulos O36-C31-N30 [116.6(2)° (**34**), 113.8(2)° (**36**)] son menores que los publicados para la valerolactama^[136] (121.9°) y la 2-piridona^[137] (121.3°) libres. Finalmente, la pequeña longitud del enlace C31-O36 [1.298(3) Å (**34**), 1.297(3) Å (**36**)] sugiere una mayor contribución del tautómero amídico, cuyo doble enlace se localiza entre los átomos de carbono y oxígeno.

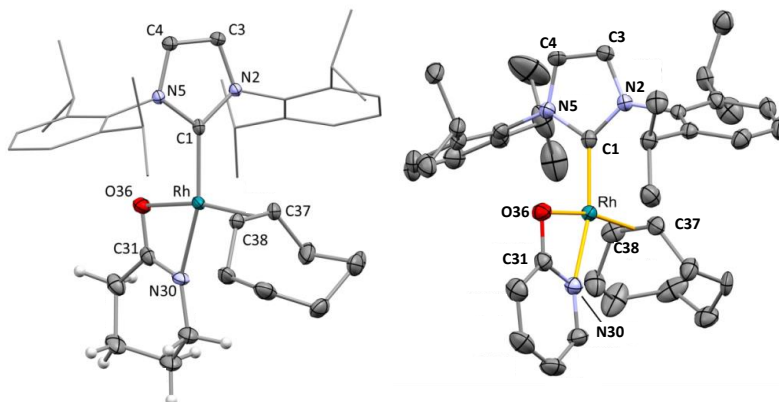


Figura 2.3. Vista ORTEP de los complejos **34** y **36**. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos para simplificar las estructuras. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: **34**, C1-Rh 1.954(2), N30-Rh 2.1471(19), O36-Rh 2.1358(17), Rh-ct 1.9696(2), C37-C38 1.411(3), C31-O36 1.298(3), C31-N30 1.298(3), , N30-C31-O36 116.6(2), O36-Rh-N30 62.07(7), C1-Rh-O36 98.47(8), C1-Rh-N30 160.49(9), C1-Rh-ct 93.72(7), ct-Rh-O36 167.05(5), ct-Rh-N30 105.58(6). NHC *pitch* θ 5.6°, *yaw* ψ 1.4°. **36**, C1-Rh 1.947(2), N30-Rh 2.1536(19), O36-Rh 2.1245(16), , Rh-ct 1.9655(2), C37-C38 1.393(4), C31-N30 1.366(3), C31-O36 1.297(3), C1-Rh-ct 94.32(6), ct-Rh-O36 168.82(4), ct-Rh-N30 106.02(5), C(1)-Rh-O36 96.78(8), C1-Rh-N30 159.59(8), O36-Rh-N30 62.85(7), O36-C31-N30 113.8(2). NHC *pitch* θ 10.1°, *yaw* ψ 1.5°. ct: centroide de C37 y C38.

Adicionalmente, los datos espectroscópicos de RMN confirman que la estructura de los complejos en estado sólido se mantiene en disolución, a excepción de su quiralidad. Esto se debe a que la rotación del carbeno en disolución produce la racemización de ambos enantiómeros. La prueba más clara de la presencia de los ligandos IPr y coe en los compuestos **22-39** es la aparición de dos dobletes con acoplamiento carbono-rodio en los espectros de $^{13}C\{^1H\}$ -APT. El doblete que se observa a desplazamientos en el rango δ 193-177 ppm con J_{Rh-C} alrededor de 60 Hz corresponde al ligando carbeno, mientras que la señal más apantallada (δ 65-54 ppm) y con menor constante de acoplamiento ($J_{Rh-C} \approx 15$ Hz) corresponde al ligando coe (Figura 2.4). Cabe destacar que el átomo de carbono unido a los dos heteroátomos de los ligandos BHetA también se acopla al rodio, aunque con valores $J_{Rh-C}^2 \approx 3$ Hz. Como era esperable, el desplazamiento químico de dicho carbono se ve afectado por los heteroátomos adyacentes, variando desde 228.1 ppm para el ligando tioacetato en **26** hasta 172.3 ppm para el ligando amidinato en **31**.

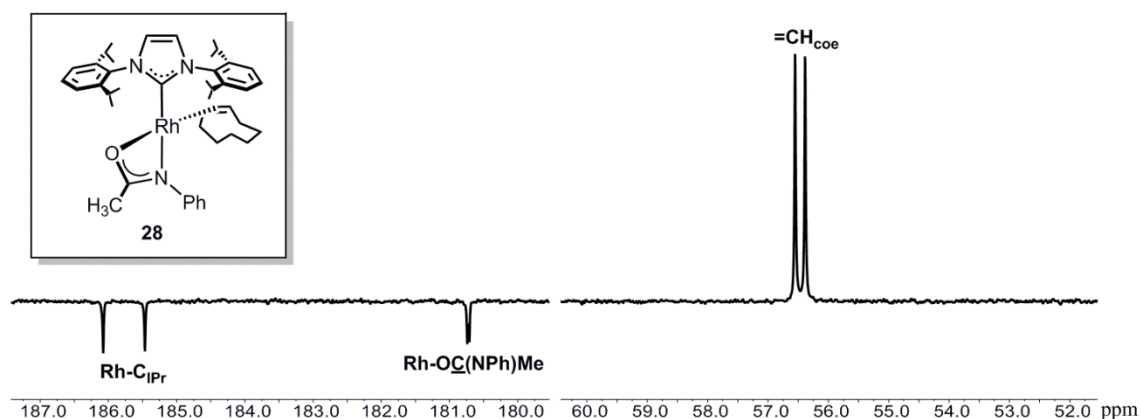


Figura 2.4. Regiones seleccionadas del espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT de **28**.

En lo que respecta al espectro de RMN de 1H , un rasgo característico de todos estos complejos BHetA es la aparición de un solo septuplete a temperatura ambiente alrededor de δ 3 ppm, correspondiente a los cuatro protones $-CH$ de los grupos isopropilo del ligando IPr. La equivalencia química de estos protones es consecuencia de la presencia de un plano de simetría que contiene el ligando BHetA y bisecta el coe y el anillo imidazolinilo y de la rotación del carbeno en torno al enlace $Rh-C_{IPr}$. Cabe destacar que la rotación en torno al eje C-N de los grupos bis-isopropilfenil tiene una barrera de activación más alta por estar impedida estéricamente. Este septuplete se divide en dos señales anchas a baja temperatura como resultado de la ralentización de dicho proceso de rotación (Figura 2.5 para **28** y Figura A1 para **36**). Por el contrario, en el espectro de RMN de 1H de los complejos **31**, **35** y **38** se observan dos señales para los protones CH-isopropilo a temperatura ambiente, como resultado de la restricción a la rotación del carbeno impuesta por el voluminoso ligando bisfenil-amidinato (**31**), el grupo cetona (**35**) o el sustituyente metilo del ligando amino-piridinato (**38**). Los espectros de RMN de 1H de los complejos con ligandos piridonato **36-39**, muestran un doblete de dobletes característico entre δ 7.71-7.19 ppm, correspondiente al protón H_{6-py} , además de resonancias alrededor de 6 ppm atribuidas a los protones H_{3-py} y H_{5-py} .

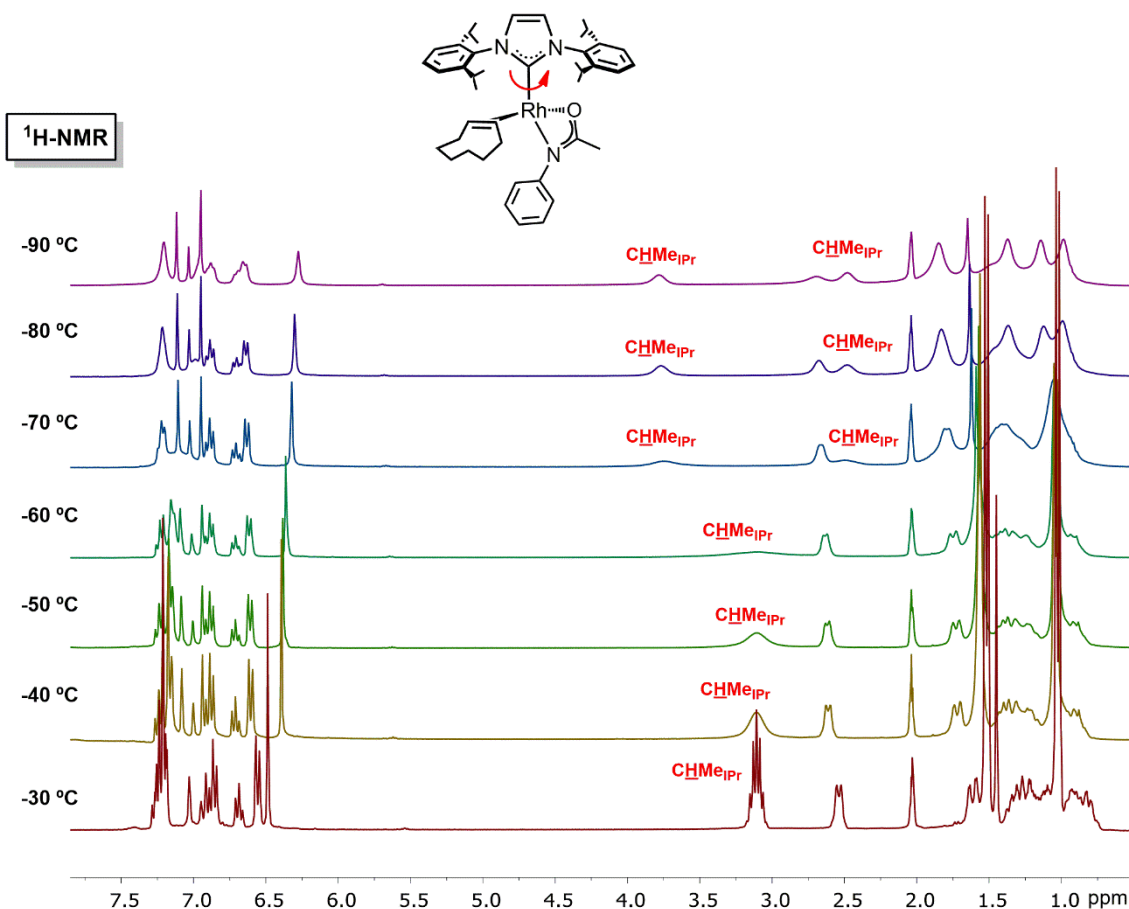


Figura 2.5. Espectros de RMN de 1H de **28** a temperatura variable.

Los experimentos de RMN 1H - ^{15}N HSQC confirman la presencia de ligandos BHetA nitrogenados en los complejos **27**, **29** y **36-39** (Figura 2.6). En **36-39**, las resonancias correspondientes al átomo de nitrógeno del fragmento piridilo se encuentran en el rango esperado para estos ligandos coordinados (δ 198-235 ppm).^[66] Sin embargo, las señales pertenecientes a los grupos amino de los ligandos BHetA en **27** (acetamidinato, 136.6 ppm *N-trans*-IPr y 136.8 ppm *N-cis*-IPr), **29** (tioacetamidinato, 197.9 ppm *N-trans*-IPr) y **37** (aminopiridonato 105.0 ppm *N-cis*-IPr) experimentan una mayor variación. Los valores observados para **27** indican que la influencia del modo de coordinación no parece relevante, por lo que la diferencia observada podría atribuirse a un mayor carácter de doble enlace C=N en la escala tioacetamidinato > acetamidinato > aminopiridonato, en relación directa con el desplazamiento químico de las señales de RMN correspondientes. Finalmente, los átomos de nitrógeno del grupo IPr aparecen en todos ellos alrededor de 192 ppm.

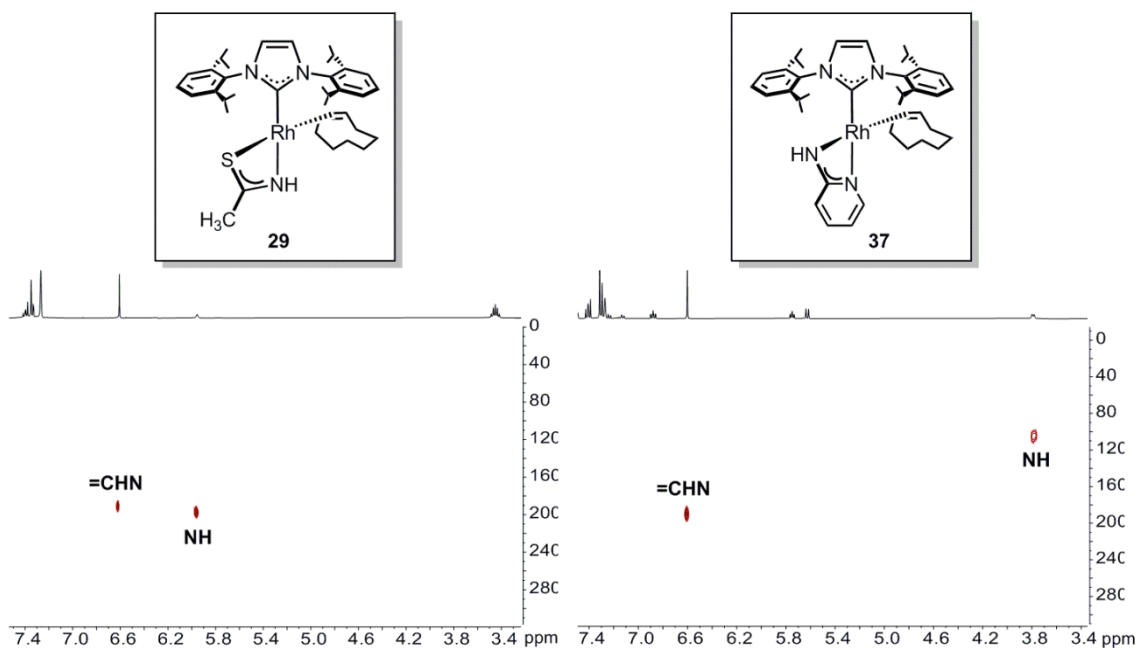


Figura 2.6. Espectros de RMN 1H - ^{15}N HSQC de **29** y **37**.

La diferente disposición de los ligandos disimétricos BHetA en las estructuras plano cuadradas sigue algunas tendencias. En este sentido, el átomo S-dador se ubica *cis* al IPr en todos los casos (**26**, **29**, **30** y **39**). Sin embargo, la disposición de los átomos N,O parece estar dirigida por el volumen del sustituyente del átomo N-dador. Así, mientras que el ligando acetanilidato del complejo **28** se dispone con el grupo fenilo hacia el coe, en el caso del complejo acetamidinato **27** se observan dos isómeros en proporción 84:16, siendo el mayoritario el que tiene el NH apuntando hacia el ligando IPr, más voluminoso (Figura 2.7). Además, también se observan picos de intercambio entre ambos isómeros a temperatura ambiente, lo que indica un proceso dinámico. Asimismo, el ligando amidinato de **31** también experimenta dicho proceso dinámico, como se muestra en los experimentos 1H - 1H NOESY (Figura 2.8) y TOCSY (Figura A119 en Anexos) por la presencia de picos de intercambio entre los protones *orto* y *meta* de sendos anillos aromáticos (o^1 - o^2 , m^1 - m^2). De acuerdo con esto, además de la correlación de tipo NOE entre los protones adyacentes del mismo anillo aromático (o^1 - m^1 , o^2 - m^2), también se observa esta interacción entre protones de distintos anillos (o^1 - m^2 , o^2 - m^1), que se justifica por el proceso de intercambio.

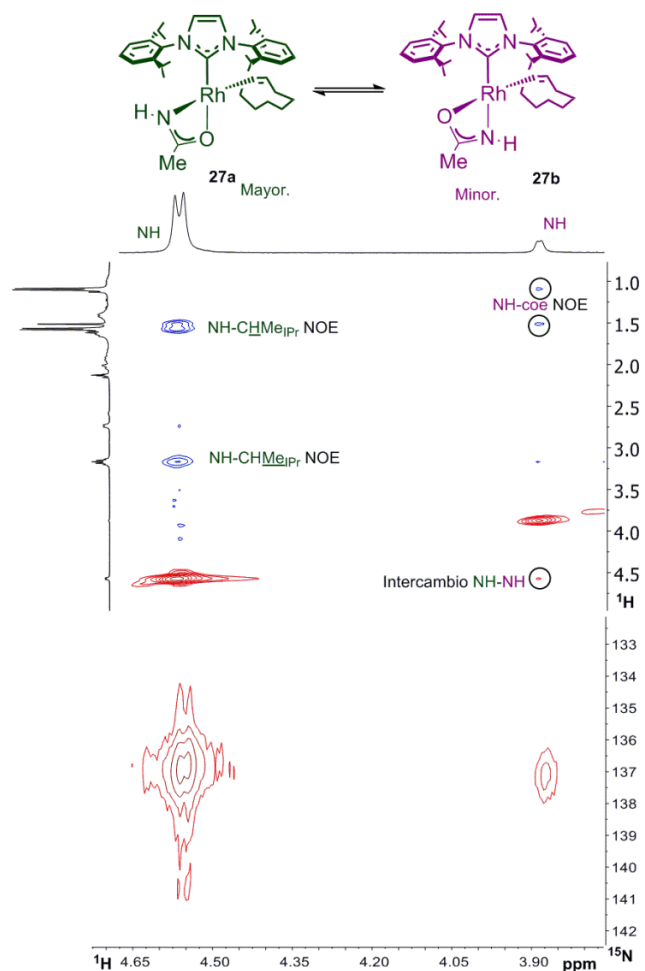


Figura 2.7. Espectros de RMN de 1H - 1H NOESY (arriba) y 1H - ^{15}N -HSQC (abajo) para las señales NH de 27.

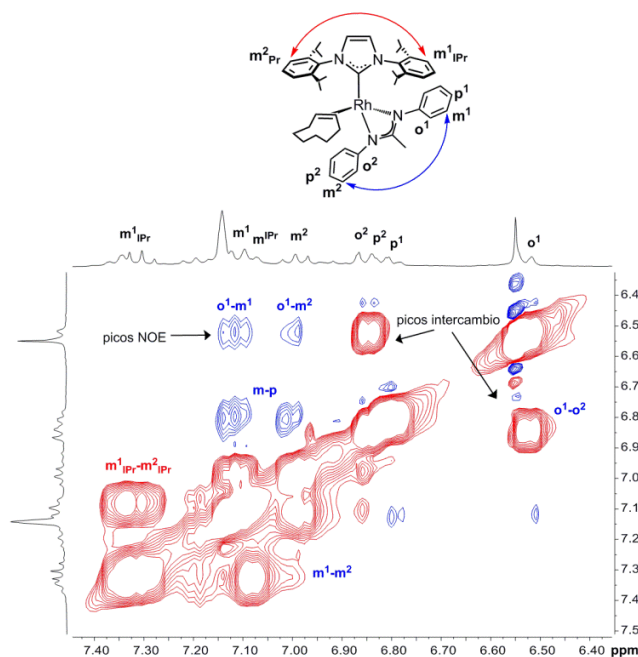


Figura 2.8. Región seleccionada del espectro de RMN de 1H - 1H NOESY de 31. Los picos de intercambio se representan en color rojo y las correlaciones de tipo NOE en color azul.

Curiosamente, el complejo **36** se observa como una única especie en C_6D_6 , pero como dos isómeros en CD_2Cl_2 , **36a:36b** en una proporción 3:1, con el ligando quelato piridonato en disposición opuesta (Figura 2.9). Un experimento de RMN 1H - 1H NOE (consultar Figura A156 en Anexos) confirma que el isómero mayoritario (**36a**) posee el ligando quelato en la misma disposición que la observada en estado sólido, mientras que en el isómero minoritario (**36b**) el átomo de nitrógeno está ubicado *cis* a IPr. Ambos isómeros se encuentran en equilibrio termodinámico en proporciones similares en el rango de temperatura 203-298 K, mostrando un intercambio rápido a temperatura ambiente. Los cálculos DFT muestran que la diferencia de energía entre ambos isómeros es de tan sólo $0.37 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figura 2.10). La diferencia de energía es mayor para los derivados amino (**38**) y mercapto-piridinato (**39**), 0.96 y $1.41 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente, de acuerdo con la existencia de un solo isómero en disolución.

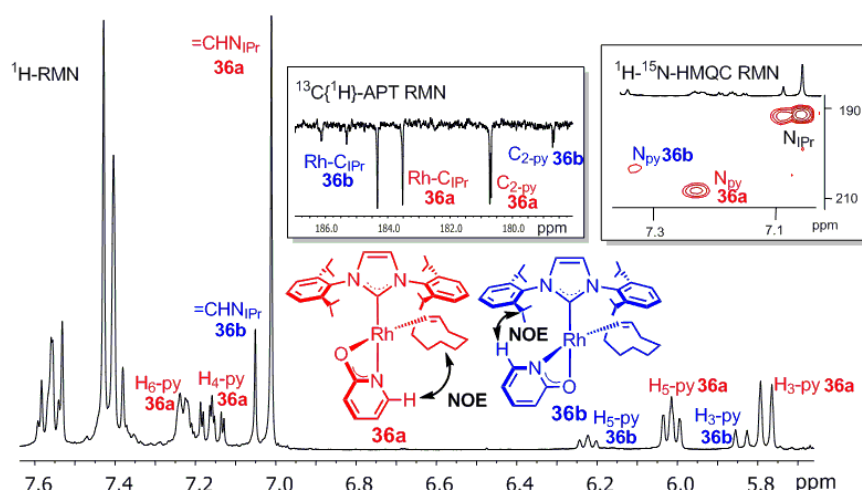


Figura 2.9. Regiones seleccionadas de los espectros de RMN de 1H , $^{13}C\{^1H\}$ -APT y 1H - ^{15}N HMQC en CD_2Cl_2 a 298 K del compuesto **36**.

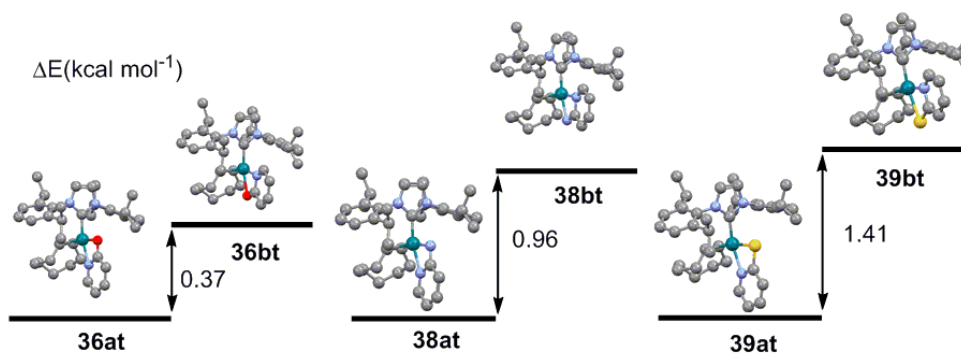


Figura 2.10. Diferencia de energía calculada por DFT (ΔE , $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre los dos isómeros de los compuestos **36**, **38** y **39**.

El complejo **35** que posee el ligando succinimidato presenta un comportamiento peculiar. A temperatura ambiente, el espectro de RMN de 1H en tolueno- d_8 muestra señales anchas debido a un comportamiento fluxional. El espectro se resuelve a $-30\text{ }^\circ\text{C}$, apareciendo tres septupletes correspondientes a los protones $-CH$ de los grupos isopropilo (Figura 2.11). El número impar para este tipo de señales, aunque en principio sorprendente, se justifica por la presencia de dos isómeros, **35a** y **35b** en relación 62:38, que se diferencian en la disposición del ligando succinimidato. Así, el derivado con el átomo de nitrógeno *trans* al carbeno (**35b**) experimenta un proceso rotacional del ligando IPr, mostrando una única señal para los protones CH-isopropilo. Por el contrario, esta rotación está restringida en el isómero **35a**, lo que conlleva la aparición de dos septupletes. El espectro también se resuelve a alta temperatura, pero en este caso sólo se observa un septuplete, que indica un proceso de intercambio rápido tanto en el ligando como en la rotación del IPr.

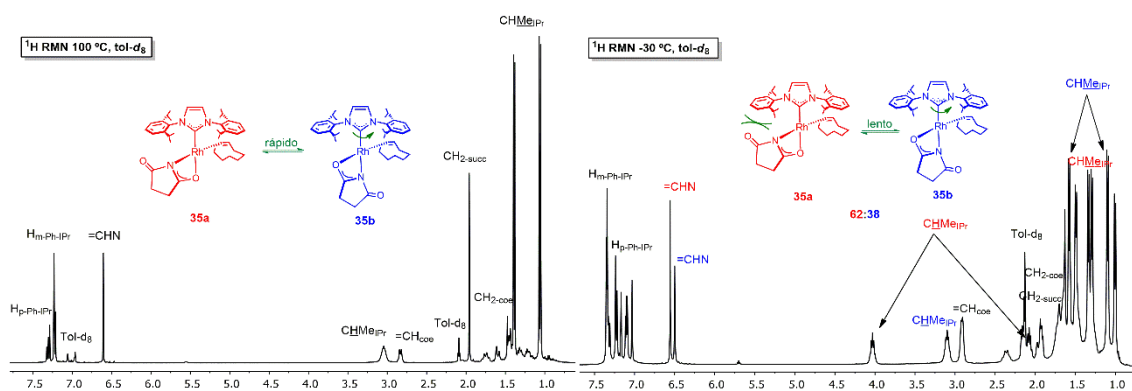


Figura 2.11. Espectros de RMN de 1H de **35** en tolueno- d_8 a $100\text{ }^\circ\text{C}$ (izquierda) y $-30\text{ }^\circ\text{C}$ (derecha).

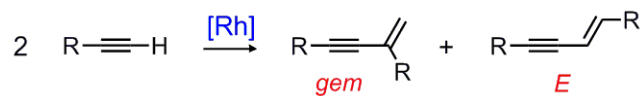
2.3. Actividad catalítica en la reacción de dimerización de alquinos terminales

La actividad catalítica de los complejos Rh^I -NHC **22-39** en la dimerización de alquinos se ha evaluado utilizando fenilacetileno como sustrato de referencia (Tabla 2.1). Las reacciones catalíticas se monitorizaron en tubos de RMN en C_6D_6 a $25\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando una carga de catalizador de 2 mol %. Desafortunadamente, los complejos carboxilato **22-25** no son eficientes en la dimerización de alquinos (entradas 1-4). Por el contrario, el catalizador acetanilidato **28** reacciona muy rápidamente, observándose una conversión completa y selectiva hacia la formación del *gem*-enino 1,3-difenilbut-3-en-1-ino en tan sólo 3 minutos de reacción, con un $TOF_{1/2}$ de 730 h^{-1} (entrada 7). La

reducción de la carga de catalizador a 0.5 mol % solamente conlleva una ligera disminución de la conversión ($TOF_{1/2}$ de 2500 h^{-1} , entrada 9). En los homólogos amidato **32-35** se observa la misma tendencia (entradas 13-16), excepto para el catalizador acetamida **27** que es mucho menos eficiente (entrada 6), debido a su limitada estabilidad. Curiosamente, a pesar de que el ligando amidinato es más básico, el compuesto **31** también es menos activo (entrada 12). Los catalizadores BHetA *S*-dadores, **26**, **29** y **30**, son moderadamente activos aunque no son regioselectivos, lo que apunta a un mecanismo operativo alternativo (entradas 5, 10 y 11). Por otra parte, el complejo Rh-piridonato **36** es extraordinariamente activo y selectivo. De hecho, en el primer experimento de RMN de 1H registrado se observa la conversión completa al derivado *gem*-enino en menos de 2 minutos (entrada 17), con un $TOF_{1/2}$ de 16000 h^{-1} que es, hasta donde se sabe, el valor más alto publicado para la dimerización de alquinos a temperatura ambiente. La elevada actividad catalítica se mantiene tras reducir la carga de catalizador a 0.5 mol %, con conversión completa de fenilacetileno en sólo 4 minutos de reacción (entrada 18). La eficiencia se mantiene utilizando una carga de catalizador de 0.1 mol %, aunque una disminución adicional a 0.05 mol % da como resultado una conversión del 54 % en 4 h, manteniendo igualmente la selectividad completa al producto *gem*-enino (entrada 20). Los precursores catalíticos con un ligando de tipo aminopiridina **37** y **38** son mucho menos eficientes y selectivos (entradas 21 y 22). Además, aunque el catalizador Rh-mercaptopiridina **39** transforma completamente el fenilacetileno en 5 h, es poco selectivo (entrada 23). Finalmente, el dímero $[Rh(\mu-OH)(IPr)(\eta^2-coe)]_2$ (**40**),^[128] con una base interna que no tiene capacidad para coordinarse en forma quelato al centro metálico como sucede en los ligandos BHetA, es inactivo. Estos resultados indican que la basicidad del ligando no es el único factor que influye en la actividad catalítica. De hecho, la presencia en el ligando bidentado tanto del átomo dador N como O, parece ser crucial para la eficiencia del sistema catalítico.

Debido a la elevada actividad catalítica que muestran los complejos **28** y **32-36** y con la finalidad de realizar una óptima comparación entre ellos, se realizaron experimentos con un sustrato menos reactivo como el 1-hexino (Figura 2.12). Los complejos **32**, **34** y **36** presentan una elevada actividad catalítica, así como una excelente selectividad hacia el producto *gem*, siendo el complejo piridonato **36** el más eficiente. Sin embargo, el catalizador **33** muestra una actividad moderada. Por último, el complejo succinimidato **35** es inactivo en esta transformación.

Tabla 2.1. Estudio de la actividad catalítica de los complejos **22-40** en la dimerización de fenilacetileno.^[a]



Entrada	Cat.	<i>t</i> (h)	Conv. (%)	<i>gem</i> / <i>E</i>	$TOF_{1/2}(h^{-1})^{[b]}$
1	22	20	5	99/1	--
2	23	24	6	97/3	--
3	24	24	6	98/2	--
4	25	26	4	98/2	--
5	26	1.5	94	67/33	53
6	27	24	34	97/3	--
7	28	<0.1	>99	>99	730
8 ^[d]	28	0.6	97	>99	1020
9 ^[e]	28	1	71	>99	2500
10	29	1.5	91	39/61	34
11	30	0.5	43	55/45	--
12	31	22	16	99/1	--
13	32	0.2	>99	>99	1450
14	33	0.3	>99	>99	970
15	34	<0.1	>99	>99	16000
16	35	0.2	>99	>99	1450
17	36	<0.1	>99	>99	16000
18 ^[e]	36	0.1	>99	>99	8300
19 ^[f]	36	3	>99	>99	11000
20 ^[g]	36	4	54	>99	6900 ^[h]
21	37	22	29	95/5	--
22	38	25	55	96/4	1
23	39	5	>99	54/46	11
24	40	26	2	--	--

^[a] Condiciones de reacción: 0.5 mL de C₆D₆, 0.5 mmol de fenilacetileno, 0.01 mmol de catalizador, 25 °C. ^[b] $TOF_{1/2}$ al 50 % de conversión. ^[d] 1 mol % de catalizador. ^[e] 0.5 mol % de catalizador. ^[f] 0.1 mol % de catalizador. ^[g] 0.05 mol % de catalizador. ^[h] Calculado al 40 % de conversión.

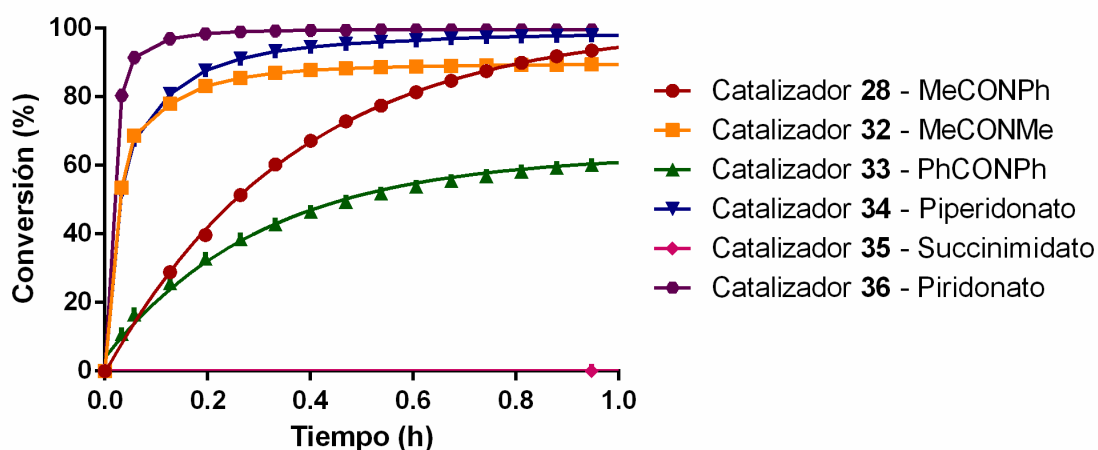
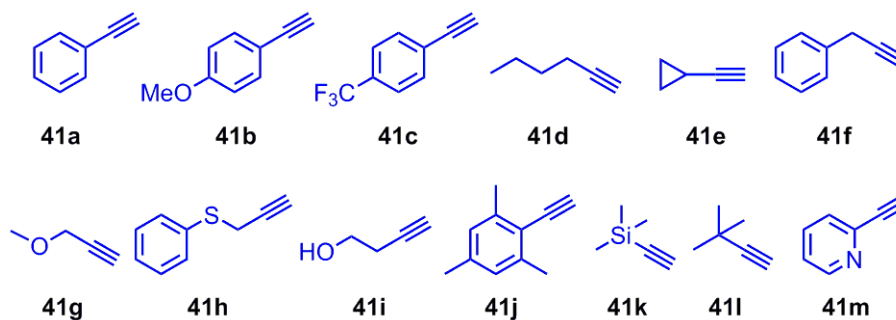


Figura 2.12. Actividad catalítica de los complejos **28**, **32-36** en la dimerización de 1-hexino.

A la vista de estos resultados, se ha evaluado el catalizador **36** en la dimerización de una variedad de alquinos terminales (**41**) (Tabla 2.2). La modificación electrónica en el anillo aromático del fenilacetileno afecta ligeramente a la actividad catalítica. Así, la velocidad de reacción se incrementa con la introducción de un grupo dador de electrones en posición *para* (OMe) (entrada 3), mientras que un grupo aceptor de electrones (CF_3) ralentiza la reacción (entrada 4). Los alquinos alifáticos también se transforman eficazmente con elevada selectividad (entradas 5-7). El catalizador **36** tolera bien la presencia de heteroátomos en los sustratos (entradas 8-10). Particularmente, el grupo hidroxilo en el 3-butinol no afecta significativamente a la actividad catalítica (entrada 10). Es interesante destacar que ésta es la primera vez que este alcohol se utiliza en un proceso de dimerización de alquinos.^[138] Por otra parte, la introducción de un sustituyente voluminoso en el sustrato resulta perjudicial. Así, el trimetilfenilacetileno reacciona muy lentamente, aunque mantiene la selectividad hacia el producto cabeza-cola (entrada 11). Por el contrario, con el trimetilsililacetileno no se observa regioselectividad (entrada 12), mientras que el producto mayoritario en la reacción con *tert*-butilacetileno es el trímero (*Z*)-(1,3,5-tritert-butil)hexa-3,5-dien-1-ino (entrada 13). Finalmente, el catalizador **36** es ineficiente en la transformación de 2-piridilacetileno.

Tabla 2.2. Dimerización de alquinos terminales catalizada por **36**.^[a]



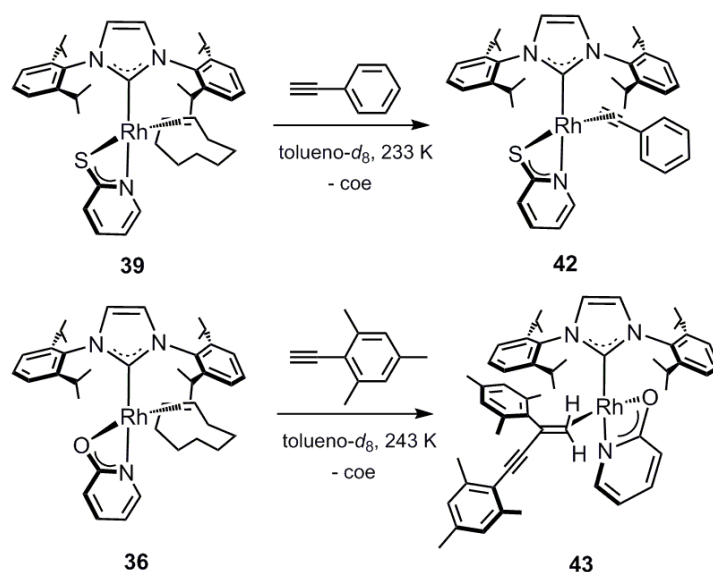
Entrada	Alquino	<i>t</i> (h)	Conv. (%)	gem/E	TOF _{1/2} (h ⁻¹) ^[b]
1	41a	<0.1	>99	>99	16000
2 ^[c]	41a	3	>99	>99	11000
3 ^[c]	41b	1	96	>99	11900
4 ^[c]	41c	2.5	73	>99	16700
5	41d	0.3	>99	>99	900
6	41e	<0.1	>99	>99	700
7	41f	<0.1	>99	>99	800
8	41g	21	95	>99	15
9	41h	4	98	>99	100
10	41i	16	94	>99	6
11	41j	21	40	>99	--
12	41k	96	>99	48/52	2
13	41l	48	65	21/8/71 ^[d]	1
14	41m	48	--	--	--

^[a] Condiciones de reacción: 0.5 mL de C₆D₆, 0.5 mmol de alquino, 0.01 mmol de **36**, 25 °C.

^[b] TOF_{1/2} al 50 % de conversión. ^[c] 0.1 mol %. ^[d] Se obtiene el trímero (Z)-(1,3,5-tritert-butyl)hexa-3,5-dien-1-ino.

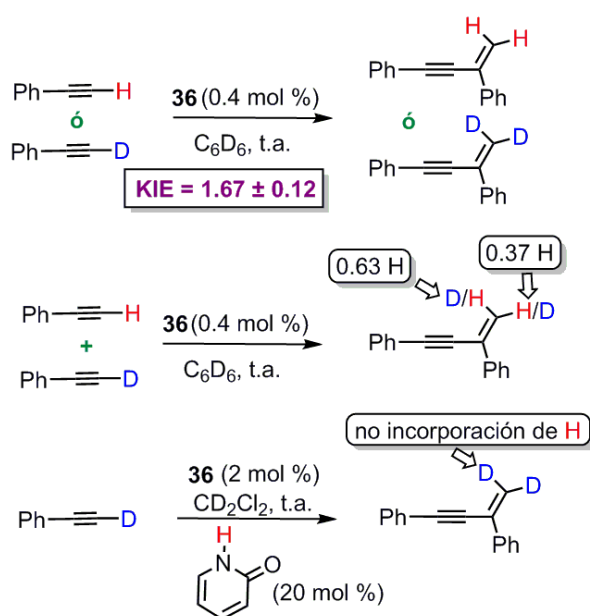
2.4. Investigación del mecanismo de reacción

Con el fin de dilucidar el mecanismo operativo en la dimerización de alquinos terminales por los catalizadores Rh-BHetA se han llevado a cabo diversas reacciones estequiométricas a baja temperatura. Desafortunadamente, la dimerización de fenilacetileno por el catalizador **36** es muy rápida, incluso a 213 K, por lo que no se ha podido detectar ningún intermedio relevante. Por ello, en los estudios de reactividad se ha utilizado un catalizador menos eficiente y un alquino menos reactivo (Esquema 2.6). En este sentido, la adición de fenilacetileno al complejo mercaptopiridina **39** a 233 K da lugar al complejo π -fenilacetileno $Rh\{\kappa^2 S, N-(Spy)\}(\eta^2-HC\equiv CPh)(IPr)$ (**42**) por intercambio alquino-coe. El calentamiento de la disolución conduce a la formación de los eninos cabeza-cabeza y cabeza-cola, de acuerdo con la selectividad observada en condiciones catalíticas para **39** (entrada 23, Tabla 2.1), y a una mezcla de complejos no identificados. Por el contrario, la adición de un alquino voluminoso, como el trimetilfenilacetileno, a una disolución de **36** resulta en la formación del complejo $Rh\{\kappa^2 O, N-(Opy)\}(\eta^2-H_2C=C(Mes)C\equiv C(Mes))(IPr)$ (**43**), que posee el producto de dimerización del alquino coordinado de modo $\eta^2-C=C$. Este modo de coordinación, que es muy poco común para un enino,^[139] se refleja en la aparición de dos dobletes a δ 50.3 y 41.0 ppm en el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT, con J_{C-Rh} alrededor de 18.8 Hz, que corresponden a la olefina coordinada. Lo más probable es que la presencia de sustituyentes voluminosos en la proximidad del fragmento alquinilo obstaculice la coordinación del triple enlace.



Esquema 2.6. Reactividad de los complejos **36** y **39** con alquinos.

También se han llevado a cabo experimentos de marcaje isotópico con deuterio, utilizando fenilacetileno- d_1 , con objeto de obtener información sobre la etapa limitante del ciclo catalítico (Esquema 2.7). En primer lugar, se ha calculado el efecto isotópico cinético H/D (KIE) realizando experimentos de RMN por separado, utilizando un 0.4 mol % del catalizador **36**. De esta forma se obtiene un KIE de 1.67 ± 0.12 . Este valor, relativamente pequeño, sugiere que la etapa limitante de la velocidad de reacción no involucra la rotura o formación de enlaces X-H. Posteriormente, un experimento con una mezcla de fenilacetileno natural (sin deutarar) y fenilacetileno- d_1 en proporción 1:1 en las mismas condiciones muestra un grado de deuteración diferente en las posiciones geminales del enino. Las relaciones H/D calculadas muestran la sobredeuteración del protón olefínico *cis* con respecto al grupo fenilo (0.37 vs. 0.63 H) (ver Figura A498 en Anexos). Si se asume un proceso de adición *syn* y se considera que no existe una preferencia por el alquino natural o el deuterado cuando actúan como sustrato aceptor, este resultado sugiere que la escisión del enlace C-H es 1.7 veces más rápida que la del enlace C-D, hecho que está de acuerdo con el KIE calculado. Además, se ha estudiado la capacidad del ligando piridonato para actuar como lanzadera eficiente de protones entre los dos alquinos. Así, la reacción de dimerización de fenilacetileno- d_1 catalizada por **36** en presencia de 2-piridona libre resulta en la formación del enino *gem-d*₂. La no incorporación de protones provenientes del heterociclo indica que la transferencia de hidrógeno entre los alquinos es más rápida que el intercambio entre el ligando piridona libre y el coordinado.



Esquema 2.7. Experimentos de deuteración.

2.5. Cálculos teóricos

Con el propósito de corroborar la ruta operativa que conduce a la selectividad observada, se ha llevado a cabo un detallado análisis computacional DFT de la reacción de dimerización de fenilacetileno promovida por los complejos Rh-NHC-piridinato. Se han examinado minuciosamente varios caminos de reacción plausibles (ΔG en kcal·mol⁻¹), excluyendo el ataque nucleófilo sobre el π -alquino coordinado, así como la dimerización a través de especies vinilideno, ya que normalmente no dan como resultado una selectividad *gem*.

El primer paso considerado en este estudio es la preactivación del catalizador **36** por intercambio fenilacetileno-coe a través de un mecanismo asociativo. Este proceso exergónico (-6.1 kcal·mol⁻¹) tiene una barrera energética de 13.7 kcal·mol⁻¹ (ver la Figura A502 en Anexos). El complejo resultante Rh{ κ^2 O,N-(Opy)}(η^2 -HC≡CPh)(IPr) (**A**) puede considerarse la especie activa y, por lo tanto, se ha seleccionado como referencia energética para todos los cálculos DFT de este capítulo. En primer lugar, se analiza la adición oxidante del alquino para generar un intermedio Rh^{III}-hidruro-alquinilo (ruta b, Esquema 2.1). El perfil energético de este ciclo se muestra en la Figura 2.13. El paso previo para la activación C-H del alquino es un cambio en el modo de coordinación de η^2 -(C≡C)-alquino en **A** a una interacción agóstica η^2 -(C-H) en **B**.^[61,111c,114b,c,h] Este proceso presenta una barrera energética de 19.9 kcal·mol⁻¹ (**TSAB**) y es endergónico (10.4 kcal·mol⁻¹). A partir del σ -complejo **B**, la adición oxidante tiene lugar a través de una barrera energética despreciable, caracterizada por **TSBC**, que conduce a la formación de la especie Rh^{III}-hidruro-alquinilo **C**, que presenta una energía libre relativa de 8.3 kcal·mol⁻¹. La reacción continúa con la coordinación de un segundo alquino al centro metálico y la subsiguiente etapa de hidrometalación. Las dos posibles orientaciones del alquino hacia la inserción en el enlace Rh-H se caracterizan por los estados de transición **TSCDg** (que conduce al producto *gem*) y **TSCDt** (que conduce al producto *E*), con energías libres de 20.2 y 23.7 kcal·mol⁻¹, respectivamente. Cabe señalar que, aunque **Dt** es más estable que **Dg**, la reacción transcurre bajo control cinético ya que **Dt** no es accesible. La inserción del alquino en el enlace Rh^{III}-C se ha descartado en base a que estudios previos en sistemas similares muestran mayores barreras energéticas.^[60,66] Los complejos alquinilo-alquenilo **D** evolucionan a los productos finales por eliminación reductora vía **TSDAg** y **TSDAt**, con barreras

También se ha calculado la posible desprotonación del alquino por parte del átomo de nitrógeno del piridonato, obteniendo una barrera energética mayor de $20.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (**TSEG**, ver Figura A503 en Anexos). A partir del intermedio Rh^I -alquinilo **F**, la carbometalación prosigue a través de los estados de transición **TSFHg** ($30.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) o **TSFht** ($26.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), pero las barreras energéticas son más elevadas que las calculadas previamente para la vía oxidante, por lo que este posible camino de reacción se ha descartado.

Una vía alternativa a la carbometalación a partir del intermedio Rh^I -alquinilo **F** es la transferencia intramolecular del protón. El ligando κ^1N -hidroxipiridina puede actuar como un ácido de Brønsted capaz de transferir el protón al η^2 -alquino de **F**, formando **D**.^[142] En este punto surgen dos posibilidades que determinan la selectividad, ya que el protón se puede transferir al átomo de carbono terminal o al interno del triple enlace del fenilacetileno. La protonación de la posición externa a través de **TSFDg** ($14.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), que finalmente conduce a *gem*-eninos, está mucho más favorecida que la protonación de la posición interna (**TSFDt** $19.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Las reacciones de protonación alternativas desde el átomo de nitrógeno del ligando κ^1O -2-piridinona en el complejo **G** están considerablemente más desfavorecidas (consultar la Figura A503 en Anexos). El ciclo catalítico finaliza con la eliminación reductora alquenoalquino en **D**, como se ha analizado previamente en el camino oxidativo. La concurrencia de los pasos **E** \rightarrow **F** y **F** \rightarrow **D** muestra un proceso cooperativo muy eficiente de tipo LAPS que está promovido por una especie Rh -piridonato. La Figura 2.14 muestra que la barrera energética más alta corresponde a la etapa CMD (**TSEF**, $15.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), aunque la coordinación de una segunda molécula de alquino (**TSAE**, $14.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) o la transferencia del protón al alquino (**TSFDg**, $14.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) tienen una energía muy similar y, por lo tanto, su contribución a la cinética global del ciclo catalítico podría no ser despreciable.

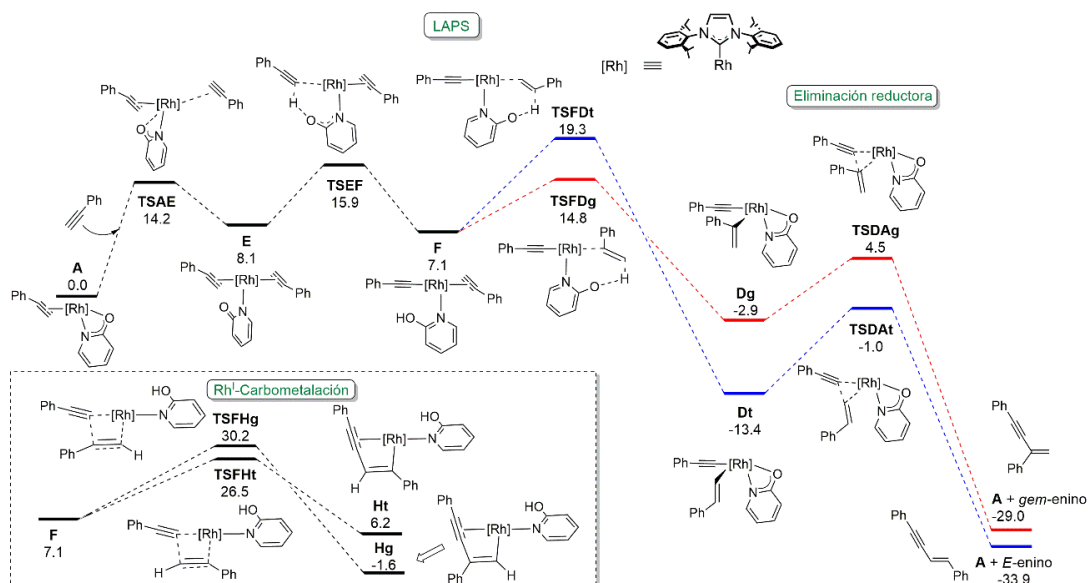


Figura 2.14. Cálculos DFT (ΔG en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, tomando como referencia **A** y moléculas aisladas) correspondientes a la dimerización de fenilacetileno por el mecanismo LAPS y Rh^I -carbometalación.

Como se puede observar en la Figura 2.14, la regioselectividad del proceso está controlada por la transferencia del protón al alquino, determinada por una diferencia de $4.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ entre las barreras energéticas que conducen a la formación de los eninos *gem* y *E*. El motivo de esta selectividad se puede explicar estudiando las cargas atómicas NBO en el intermedio **F** y los estados de transición **TSFDg** y **TSFDt** (Figura 2.15). El alquino coordinado en **F** está polarizado, ya que la carga negativa en el átomo de carbono terminal ($-0.243e$) es mayor que la del interno ($-0.042e$). Dado que la carga atómica del hidrógeno es $+0.378e$ en **TSFDg** y $+0.410e$ en **TSFDt**, la migración de dicho átomo puede considerarse formalmente una transferencia de protón y, como era de esperar, tiene lugar preferentemente al átomo de carbono terminal, que posee una mayor carga negativa.

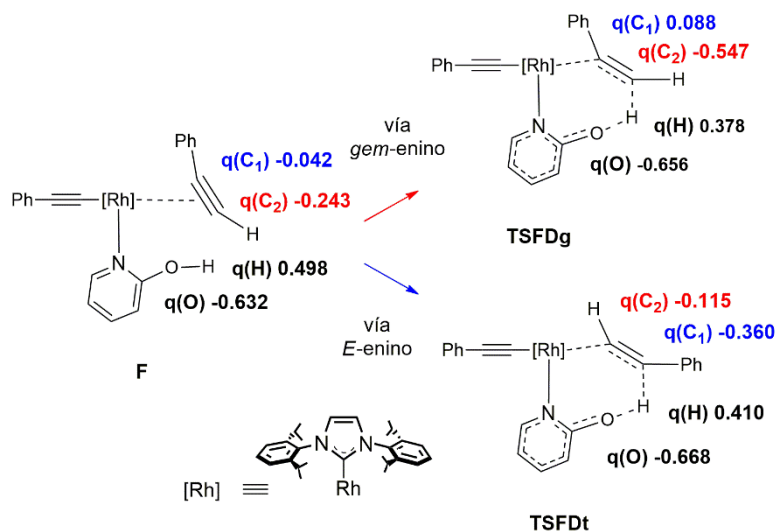


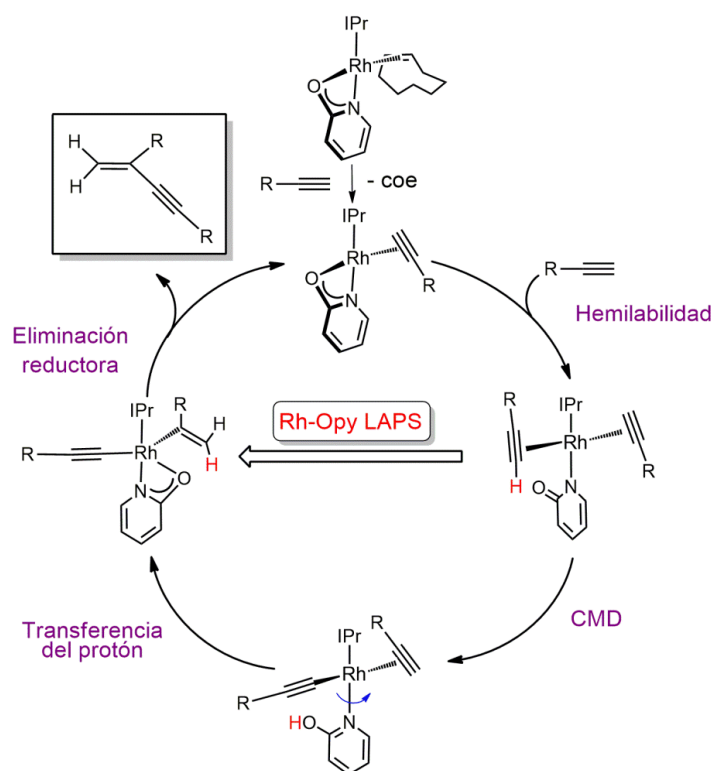
Figura 2.15. Cargas atómicas NBO (en u.a.) de los átomos involucrados en la transferencia del protón en las estructuras **F**, **TSFDg** y **TSFDt**.

Con el fin de evaluar el mecanismo propuesto para alquinos alifáticos, se han calculado las barreras energéticas en las etapas clave **TSEF** y **TSFDg** tomando como referencia la molécula de propino. En este caso, se observa un incremento en la barrera de energía total de 15.9 a 17.7 kcal·mol⁻¹, de acuerdo con la menor actividad catalítica observada (ver Tabla A3 en Anexos). A su vez, para comprender la excelente actividad y selectividad del complejo piridonato **36** en comparación con derivados similares de aminopiridinato (**37**) y mercaptopiridinato (**39**), se ha calculado la barrera energética para la etapa CMD. La desprotonación por parte de un átomo de oxígeno es más eficiente (15.9 kcal·mol⁻¹), ya que la barrera energética aumenta hasta 22.5 y 26.5 kcal·mol⁻¹ para los sustituyentes NH o S, respectivamente, lo que corrobora los resultados experimentales observados (ver Figura A505 en Anexos).

2.6. Consideraciones mecánicas

Los estudios experimentales y computacionales sobre la reacción de dimerización de fenilacetileno catalizada por **36** han revelado la operatividad de un mecanismo cooperativo metal-ligando como una alternativa a la vía clásica de adición oxidante o una vía no oxidante promovida por bases (Esquema 2.8). El punto clave de este mecanismo es el papel del fragmento Rh-piridonato en el proceso cooperativo LAPS. Inicialmente, la hemilabilidad del ligando es esencial para promover un modo de coordinación κ^1N que desencadena el paso CMD. Posteriormente, el protón se transfiere selectivamente a la posición terminal del alquino coordinado para cerrar finalmente el

ciclo por una rápida eliminación reductora en el intermedio alquinilo-alqueno. El mecanismo de tipo LAPS aumenta la actividad catalítica gracias a una reducción de la barrera energética, alrededor de 4-5 kcal·mol⁻¹, en comparación con las vías convencionales de Rh^{III} -hidrometalación o Rh^I -carbometalación. Como resultado, se han observado valores de TOF_{1/2} de hasta 16700 h⁻¹ a temperatura ambiente, sin precedentes en la dimerización de alquinos y poco convencionales en otras transformaciones de acoplamiento C-C. De hecho, el paso que determina la selectividad también es diferente, ya que la orientación del alquino en relación con el enlace Rh-X es la que dirige generalmente la selectividad en la etapa de inserción en las rutas convencionales, aunque la eliminación reductora es esencial en algunos casos.^[112s,u] Por lo tanto, el complicado control estereoelectrónico de la coordinación π -alquino normalmente se traduce en una mezcla de isómeros. Sin embargo, la selectividad en el mecanismo LAPS está dirigida por un proceso de protonación. En este caso, el ataque a la posición terminal del alquino se ve favorecido por 4.5 kcal·mol⁻¹ debido a la formación del carbocatión más estable, lo que dirige la formación específica del *gem*-enino.



Esquema 2.8. Mecanismo cooperativo LAPS Rh-piridonato de dimerización de alquinos selectivo al producto *gem*.

En lo que respecta a los experimentos de marcaje isotópico con deuterio, el valor de KIE relativamente pequeño de 1.67 ± 0.12 descarta, en principio, una escisión del enlace C-H en la etapa determinante de la velocidad. Sin embargo, los cálculos DFT han revelado que el paso CMD es el que tiene la barrera energética más alta. A primera vista, una explicación racional a este paradójico resultado surge del análisis del estado de transición TSEF (Figura 2.16). Los parámetros geométricos revelan un carácter de estado de transición temprano, como lo indican las distancias $d(C,H)$ y $d(O,H)$ de 1.14 Å y 1.66 Å, respectivamente. Por lo tanto, el componente de interacción agóstica $\eta^2-(C-H)$ en este estado de transición prevalece sobre la escisión del enlace C-H, lo que explica su efecto moderado en el KIE. De hecho, el valor calculado teóricamente para este paso es 1.57, que concuerda con el determinado experimentalmente (consultar la Tabla A1 en Anexos).

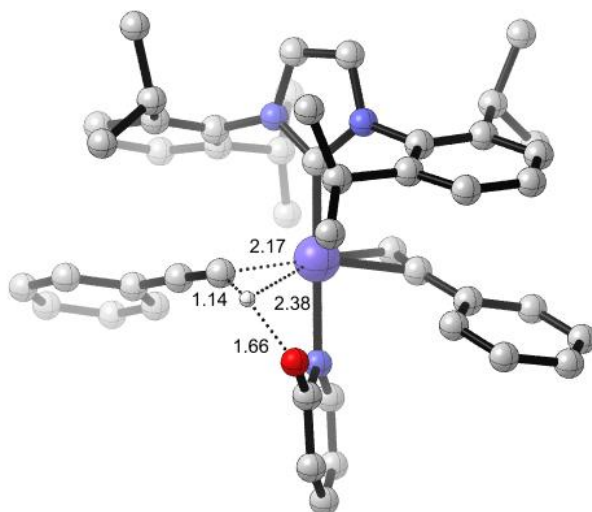


Figura 2.16. Representación del estado de transición TSEF en el que se indican los parámetros geométricos clave (en Å).

La cooperación metal-ligando a lo largo del ciclo catalítico es clave en la excelente actividad catalítica observada. En este sentido, cada etapa del mecanismo operativo se ve favorecida en función de las características del ligando BHetA. Por una parte, la basicidad es un parámetro relevante para la desprotonación inicial en el proceso CMD, mientras que la capacidad del ligando protonado para transferir el protón es clave en la siguiente etapa. De este modo, ligandos muy básicos como el hidroxilo (**40**) o el amidinato (**31**) deberían promover el primer paso, aunque la etapa de protonación estaría desfavorecida. Por el contrario, los ligandos carboxilato **22-25** deberían ser ineficientes en la desprotonación. El éxito de los catalizadores amidato **28**, **32-35** y

piridonato **36** puede proceder de su capacidad tanto para desprotonar como para protonar de manera eficiente. Además, la ventaja de los ligandos piridonato frente a los amidatos podría residir en la coordinación más robusta al centro metálico de los primeros tras la etapa CMD,^[114f] contribuyendo a que el proceso cooperativo LAPS finalice con la etapa de protonación. Finalmente, el ciclo catalítico se cierra mediante la eliminación reductora alqueno-alquino que muestra una barrera energética de sólo $7.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por lo tanto, el proceso global puede describirse formalmente como una lanzadera de protones cooperativa promovida por el ligando y una transferencia del fragmento alquino promovida por el metal. La combinación de átomos nitrógeno-oxígeno en el ligando piridinato parece esencial, ya que los grupos amino- o tio- muestran una menor eficiencia en la etapa CMD.

2.7. Conclusiones

Se han preparado una serie de complejos de $Rh(\kappa^2\text{BHetA})(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ con ligandos 1,3-heteroatómico-acidato (O,O; O,S; O,N; N,S; N,N; piridonato; aminopiridinato; tiopiridinato) por reacción del complejo dinuclear $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{IPr})(\eta^2\text{-coe})]_2$ con la correspondiente especie aniónica BHetA. La diferente disposición de los ligandos disimétricos BHetA en relación con el IPr y el coe en los complejos plano cuadrados mononucleares de Rh^I depende de la naturaleza de los heteroátomos y de factores estéricos. Así, el átomo dador S se encuentra invariablemente *cis* al IPr en todos los casos, mientras que en complejos *N,O*-BHetA se ha observado un equilibrio entre ambas configuraciones, siendo el isómero mayoritario el que tiene el sustituyente voluminoso en el átomo de nitrógeno dirigido hacia el ligando coe.

Estos complejos son catalizadores eficientes en dimerización de alquinos terminales, mostrando una elevada selectividad hacia la formación de eninos cabeza-cola. Particularmente, el derivado 2-piridonato alcanza valores de $\text{TOF}_{1/2}$ de hasta 16700 h^{-1} a temperatura ambiente, nunca antes publicados para esta transformación. El mecanismo propuesto implica un proceso LAPS cooperativo, seguido de una rápida eliminación reductora alqueno-alquino. La excelente actividad catalítica es consecuencia de la disminución de la barrera de energía alrededor de $4\text{-}5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, en comparación con las vías convencionales de Rh^{III} -hidrometalación o Rh^I -carbometalación. En este sentido, la basicidad del ligando BHetA es un parámetro

relevante para la desprotonación inicial, mientras que la capacidad de las especies coordinadas HBHetA es clave para la transferencia de protones en la etapa de protonación. Por ello, es esencial un compromiso entre estos dos factores para lograr una catálisis eficiente. De esta forma, los catalizadores con ligandos carboxilato no son lo suficientemente básicos, mientras que las especies amidinato son menos eficientes en la etapa de protonación. La excelente actividad de los catalizadores amidato, y particularmente piridonato, es consecuencia de su capacidad tanto para desprotonar como para protonar de modo eficiente y de su robusta coordinación al centro metálico durante el proceso. Se ha constatado que la hemilabilidad del ligando piridonato también es esencial en la CMD, que es la etapa limitante de la velocidad. Además, el cambio en la etapa que determina la selectividad, de la inserción a la protonación, es responsable de la formación exclusiva de eninos cabeza-cola. Estos prometedores resultados invitan a extender los principios subyacentes descritos en este capítulo a reacciones catalíticas relacionadas de formación de enlaces C-C y C-heteroátomo a través de la activación C-H.

Capítulo 3

Síntesis de complejos Rh^I -NHC con ligandos π -aceptores con aplicación en la síntesis de pentafulvenos

3.1. Introducción

Los fulvenos constituyen una fascinante familia de compuestos orgánicos que muestran una disposición anular con conjugación cruzada con un doble enlace exocíclico.^[143] De acuerdo con el tamaño del anillo se clasifican en tria-, penta-, hepta- o nonafulvenos (Figura 3.1). El interés inicial por la investigación de estas moléculas puede atribuirse a su potencial aromaticidad no bencenoide, a pesar de que durante mucho tiempo han sido considerados compuestos no aromáticos debido a su inestabilidad química.^[144] Es importante destacar que la aromaticidad depende notablemente de la naturaleza electrónica de los sustituyentes en la posición exocíclica.^[145] Así, los grupos dadores de electrones estabilizan el anillo en los pentafulvenos, mientras que los sustituyentes atractores juegan el mismo papel en los heptafulvenos, aumentando en ambos casos su carácter aromático.

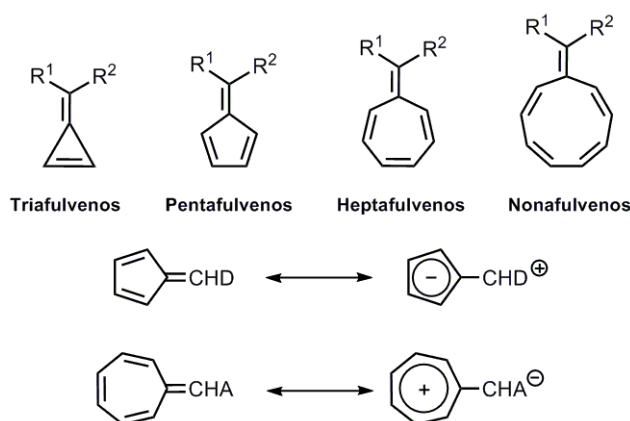
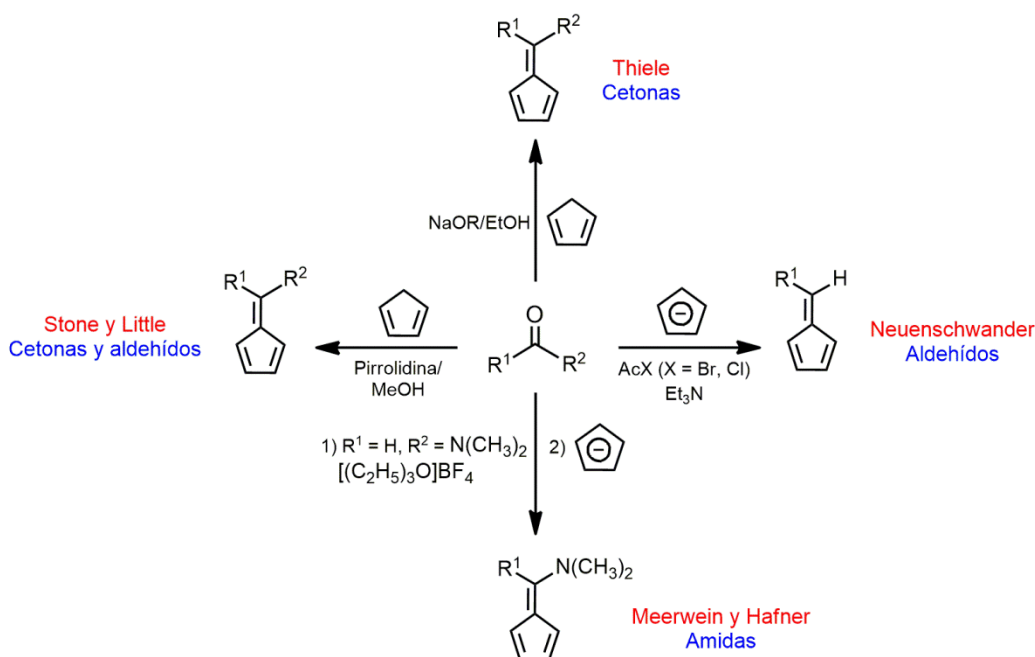


Figura 3.1. Estructura general y denominación de los fulvenos según el número de átomos de carbono en el anillo (D: dador; A: aceptor).

Los pentafulvenos se consideran uno de los primeros hidrocarburos coloreados conocidos. De hecho, su nombre deriva de la palabra latina “*fulvus*”, que significa amarillo, y es precisamente el color característico que muestran los alquil fulvenos simples. Esta coloración se debe a su conjugación cruzada y varía con la sustitución, oscureciéndose cuando se incluyen sustituyentes de tipo areno, heteroátomos o grupos ciano. Sin duda, su característica más destacada es la polarización relativamente alta del enlace en la olefina exocíclica y el carácter electropositivo resultante en el átomo de carbono exocíclico. Este comportamiento favorece su reactividad frente a electrófilos, nucleófilos, moléculas susceptibles de cicloadición y metales. Además, los pentafulvenos también destacan por su estructura electrónica, sus propiedades ópticas y

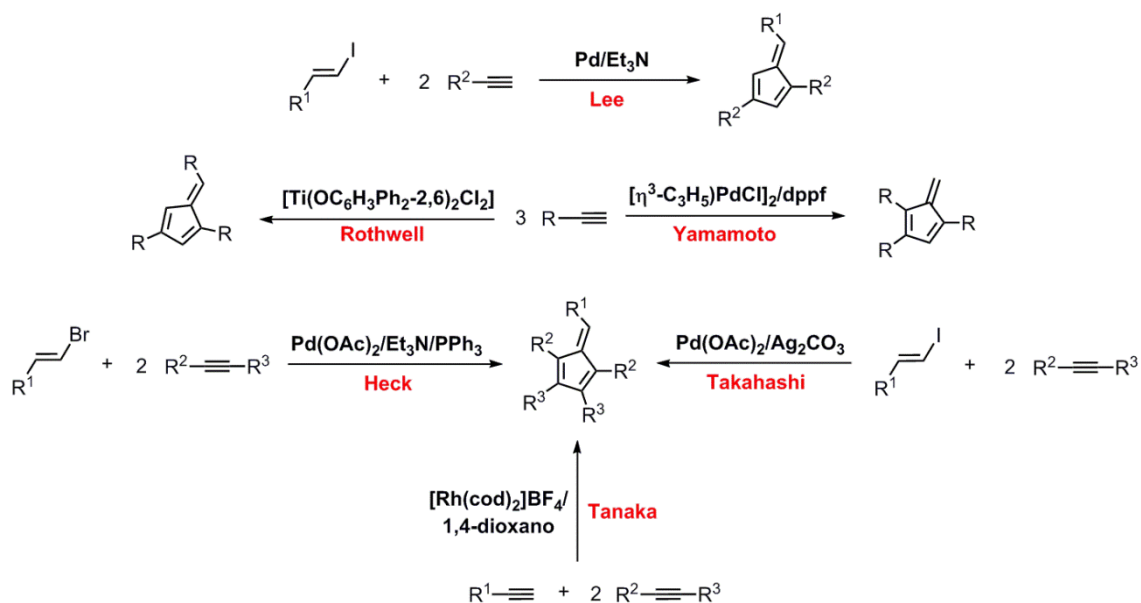
sus aplicaciones en diversos campos.^[146] Adicionalmente, estas moléculas son intermedios clave en la síntesis de compuestos naturales como el hirsuteno, capnello, β -vetivona y muchos aminociclopentitales dotados con actividad inhibidora de la glucosidasa.^[147] Los pentafulvenos fueron descubiertos por primera vez por Thiele en 1900, como productos de reacciones de condensación de ciclopentadieno con aldehídos y cetonas.^[148] Desde entonces se han publicado varios procedimientos de síntesis (Esquema 3.1), junto con estudios dirigidos a comprender sus patrones de reactividad.^[149]



Esquema 3.1. Métodos convencionales para la síntesis de pentafulvenos.

Como se ha comentado en capítulos anteriores, la formación de enlaces carbono-carbono catalizada por metales de transición representa una herramienta muy útil en la síntesis selectiva de moléculas orgánicas, incluidos pentafulvenos con diversos sustituyentes en el anillo. En este sentido, Lee y colaboradores propusieron un método novedoso para la síntesis de fulvenos sustituidos basado en una reacción de ciclación $[2+2+2]$ catalizada por paladio, utilizando un yoduro de vinilo β -sustituido y un alquino terminal.^[150] Tras la publicación de este trabajo pionero surgieron muchos otros. En 1991, el grupo de Heck publicó una síntesis de pentafulvenos penta- o hexa-sustituidos catalizada por paladio, utilizando bromuro de vinilo y alquinos internos.^[151] Posteriormente, Yamamoto y colaboradores ampliaron esta transformación, empleando alquinos terminales para producir pentafulvenos con tres sustituciones en el anillo.^[152]

Esta reacción presenta ciertas limitaciones, como la necesidad de temperaturas elevadas y rendimientos moderados.^[151,153] Sin embargo, Takahashi desarrolló un método mejorado a partir de dos alquinos y un yoduro de alquenilo en presencia de catalizadores de paladio.^[154] Posteriormente, se propuso la ciclotrimerización [2+2+1] de alquinos con otros metales de transición.^[155] En 2011, el grupo de Tanaka ideó una inusual ciclotrimerización cruzada [2+2+1] catalizada por rodio, que involucraba dos alquinos diferentes, sililacetileno y ésteres alquinílicos, dando lugar a la formación de sililfulvenos sustituidos (Esquema 3.2).^[156] En esta reacción, la naturaleza del disolvente juega un papel importante en el control de la estereoquímica *E* o *Z* del doble enlace exocíclico.



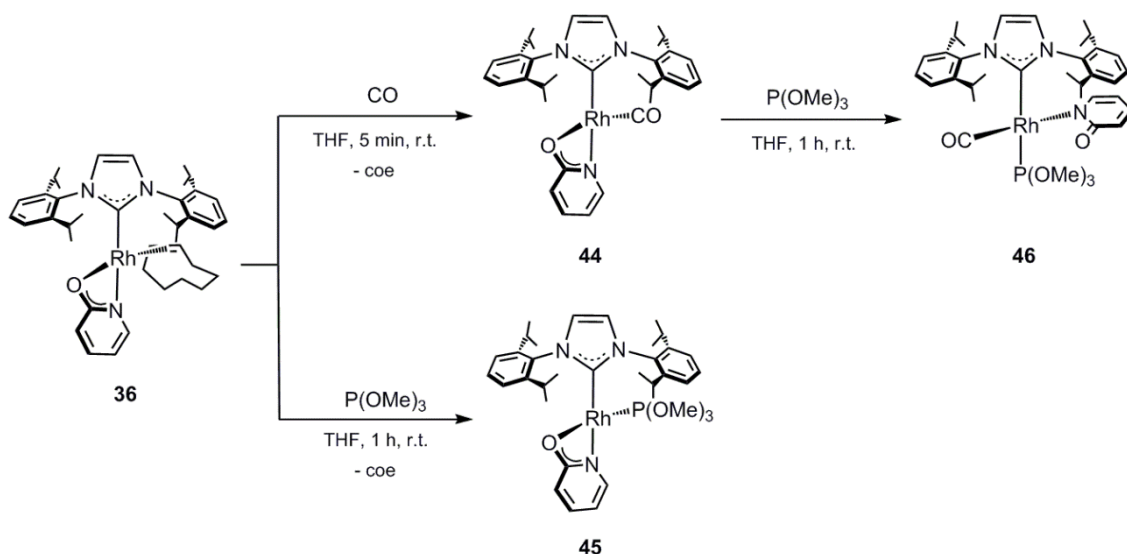
Esquema 3.2. Síntesis de pentafulvenos catalizadas por metales.

Las posibles rutas de acceso a estas moléculas son numerosas. No obstante, la mayoría de ellas requieren el uso de varios sustratos que en ocasiones pueden dar lugar a reacciones laterales que no sólo afectan al rendimiento de la reacción, sino que también pueden dificultar la etapa de aislamiento y purificación del producto deseado. Por ello, en este capítulo se ha propuesto la ciclotrimerización de alquinos terminales como un método alternativo para la síntesis de pentafulvenos, utilizando catalizadores de rodio. La clave del éxito reside en el ajuste minucioso de los ligandos auxiliares del catalizador para evitar la formación de subproductos no deseados.

3.2. Síntesis y caracterización de complejos Rh^I -NHC

Se ha demostrado que el complejo $Rh\{\kappa^2-N,O-(Opy)\}(\eta^2-coe)(IPr)$ (**36**) es un catalizador muy eficiente en dimerización de alquinos terminales debido, entre otros motivos, a la labilidad del ligando *coe*. Presumiblemente, la sustitución de este ligando olefínico lábil por otro más robusto podría dirigir la reactividad hacia la formación de trímeros o tetrámeros mediante sucesivas reacciones de inserción en especies Rh -alquínilo. Por ello, se ha modificado el compuesto **36**, intercambiando el ligando *coe* por los ligandos π -aceptores CO y/o $P(OMe)_3$.

El borboteo de monóxido de carbono en una disolución de **36** en THF ha permitido la preparación del compuesto $Rh\{\kappa^2-N,O-(Opy)\}(CO)(IPr)$ (**44**), que resulta del intercambio del ligando *coe* por CO y que se aísla con un rendimiento del 89 % (Esquema 3.3). Como se ha comentado en el capítulo 1 de esta Tesis Doctoral, la introducción de un ligando cónico como el trimetilfosfito permite crear una mayor interacción estérica frente al NHC. Así, la adición de un equivalente de este reactivo al precursor **36** en THF produce de nuevo el desplazamiento del ligando *coe* y la coordinación del fosfito para dar el complejo $Rh\{\kappa^2-N,O-(Opy)\}(IPr)\{P(OMe)_3\}$ (**45**). En ninguno de los dos casos se observa la apertura del ligando quelato 2-piridonato tras el borboteo prolongado de CO o utilizando un exceso de $P(OMe)_3$. Sin embargo, la adición de $P(OMe)_3$ a una disolución de **44** en THF resulta en la formación del compuesto $Rh\{\kappa^1-N-(Opy)\}(CO)(IPr)\{P(OCH_3)_3\}$ (**46**), que posee un ligando piridonato coordinado de modo κN como consecuencia de la apertura del quelato y la coordinación del ligando fosfito *trans* al carbeno. A pesar de que la piridina y sus derivados muestran una clara preferencia por coordinarse en disposición *trans* al carbeno en complejos de Rh^I -NHC,^[81b] en **46** se observa el comportamiento contrario. Esta peculiaridad probablemente se deba a la repulsión estérica entre los ligandos voluminosos fosfito e IPr y a la planaridad del ligando piridonato, que favorece su coordinación *cis* al carbeno.



Esquema 3.3. Preparación de los complejos **44-46**.

La estructura cristalina del complejo **44** muestra dos moléculas asimétricas independientes (Figura 3.2). Como la diferencia entre ellas es mínima, solamente se va a describir en detalle una de ellas. El centro de Rh1 presenta una geometría plano cuadrada distorsionada con una coordinación κ^2N,O del ligando piridonato [N30-Rh1-O36 62.78(9)]. La esfera de coordinación del rodio se completa con los ligandos carbonilo e IPr que adoptan una disposición mutuamente *cis* [C37-Rh1-C1 86.53(13)]. El pequeño ángulo de mordedura del ligando piridonato da como resultado una coordinación fuertemente distorsionada del fragmento piridina con respecto al enlace Rh1-N30 (ángulo de cabeceo, θ 2.5°; ángulo de guiñada, ψ 26.4°). Por otro lado, el anillo NHC adopta una disposición virtualmente ideal con respecto al enlace Rh1-C1 (ángulo de cabeceo, θ 0.7°; ángulo de guiñada, ψ 1.1°) y se encuentra a 85.1° con respecto al plano de coordinación Rh1-C1-C37-N30-O36, desviándose ligeramente para adoptar una disposición menos obstaculizada.

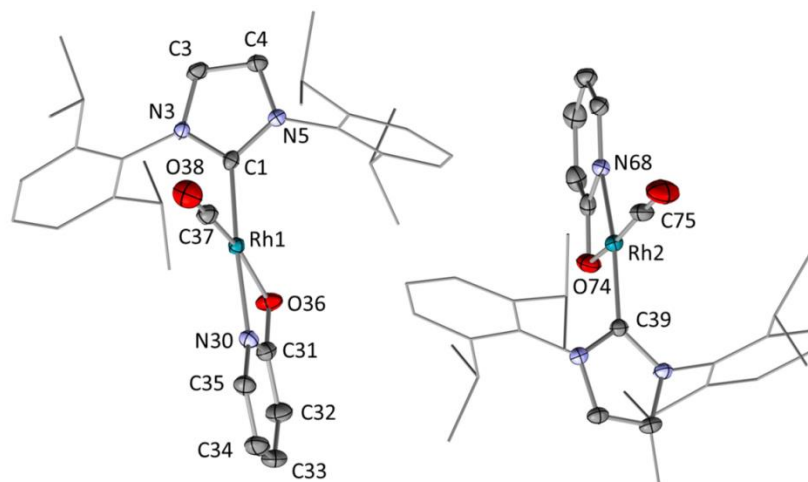


Figura 3.2. Vista ORTEP de la estructura cristalina asimétrica de **44** con elipsoides al 50 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno han sido omitidos y el fragmento correspondiente al ligando IPr se ha representado utilizando un estilo simplificado. Longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: C1-Rh1 2.001(3), C37-Rh1 1.783(3), O36-Rh1 2.161(2), N30-Rh1 2.074(3), C31-O36 1.296(4), C31-N30 1.350(4), O36-C31-N30 113.0(2), C37-Rh1-C1 86.53(13), C1-Rh1-N30 167.82(11), C1-Rh1-O36 105.05(11), C37-Rh1-O36 168.30(12), C37-Rh1-N30 105.64(13).

Los datos espectroscópicos de RMN de **44** confirman que su estructura en estado sólido se mantiene en disolución. El espectro de RMN de 1H en C_6D_6 muestra las señales típicas de los ligandos piridonato e IPr. Asimismo, la descoordinación del ligando coe se confirma por la ausencia de sus señales características. En el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ -APT (Figura 3.3) se observa un doblete a δ 191 ppm con una $J_{Rh-C} \approx 81$ Hz, correspondiente al carbono del ligando CO unido al centro metálico, mientras que el carbono carbénico del IPr aparece a δ 183 ppm con una $J_{Rh-C} \approx 56$ Hz. En el espectro de RMN de 1H del complejo **45** en C_6D_6 tampoco se observan las señales características del ligando coe. Asimismo, tanto el carbono carbénico del IPr como el carbono cuaternario de la piridona (C_{2-py}) aparecen en el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ -APT como dobletes de dobletes a δ 190 ppm ($J_{Rh-C} = 55.4$ Hz y $J_{Rh-P} = 25.9$ Hz) y 181 ppm ($J_{Rh-C} = 3.7$ Hz y $J_{Rh-P} = 2.8$ Hz) respectivamente, por acoplamiento con el átomo de fósforo del ligando fosfito. De la misma forma, el complejo **46** presenta señales similares a **45**, junto con otro doblete de dobletes a δ 190 ppm con $J_{Rh-C} = 68.6$ Hz y $J_{Rh-P} = 22.5$ Hz, correspondiente al CO. En este caso, cabe destacar el apantallamiento que experimenta el carbono cuaternario de la piridona al coordinarse κ^1N en disposición *cis* al carbono, desplazándolo aproximadamente 10 ppm hacia campo alto. Además, el pequeño acoplamiento que se observa para esta señal en **36** y **44** desaparece en **46** al variar el

tipo de coordinación de κ^2N,O a κ^1N . Adicionalmente, en el espectro de RMN de ^{31}P de **45** y **46** se observa un doblete a 151.2 ($J_{P-Rh} = 340.8$ Hz) y 138.1 ($J_{P-Rh} = 203.4$ Hz), respectivamente. La diferencia notable en el valor de la constante de acoplamiento J_{P-Rh} en ambos complejos se debe a la diferente disposición de sus ligandos fosfito, ya que la influencia *trans* que ejerce el carbeno con respecto al ligando coordinado en la posición opuesta hace que, por efecto electrónico, su distancia al centro metálico aumente.^[81b] Esto justifica la disminución del valor de dicha constante en **46**, donde el fosfito se dispone *trans* al IPr. Finalmente, la disposición de los ligandos también se corrobora por una señal de correlación en el espectro de RMN 1H - 1H NOESY entre el protón *orto* del ligando piridonato (H_{6-py}) y dos de los grupos metilo del ligando IPr (ver Figura A209 en Anexos).

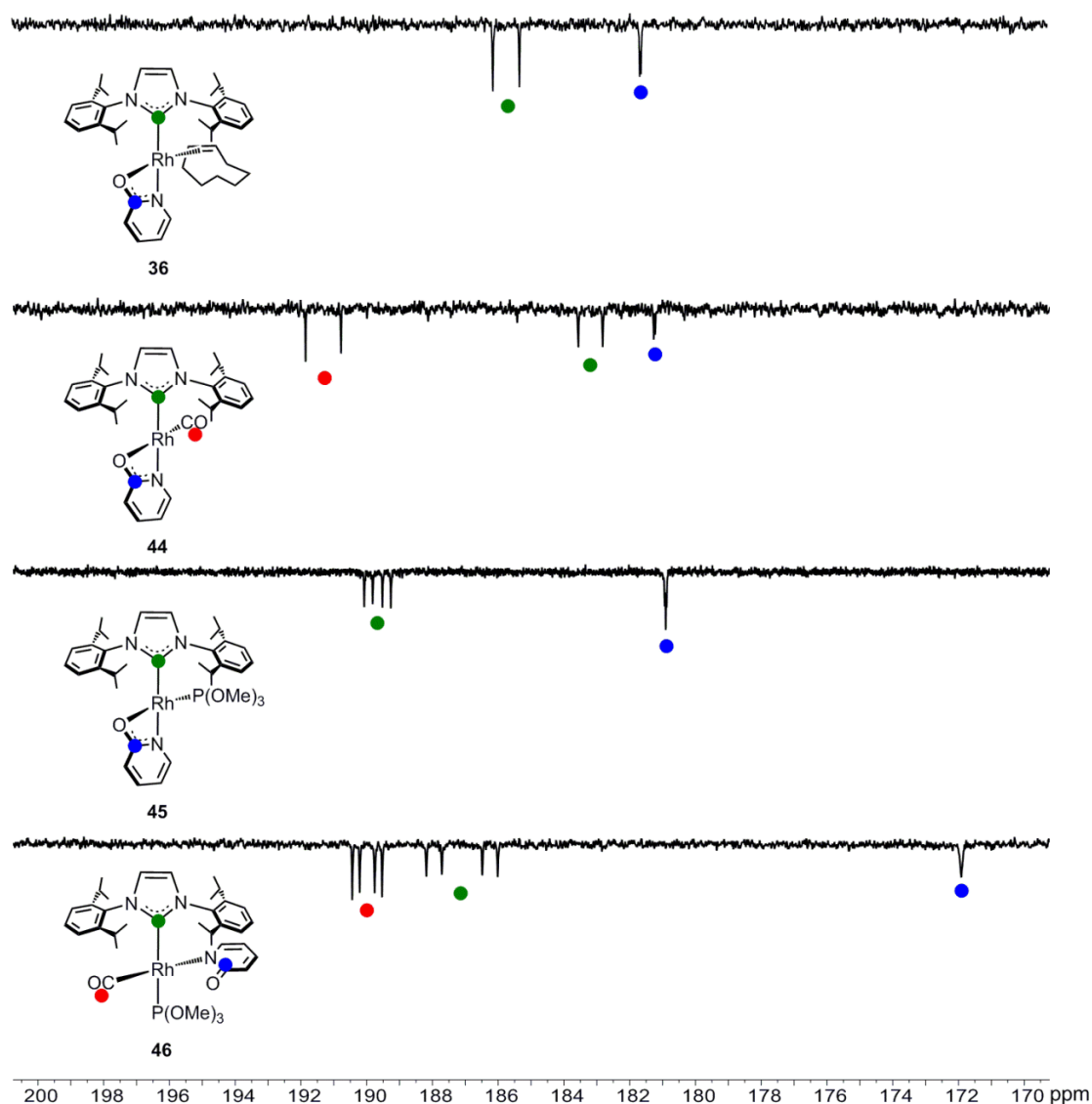


Figura 3.3. Comparación de los espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT de **36** y **44-46**.

3.3. Estudio de la actividad catalítica de complejos Rh^I -NHC con ligandos π -aceptores en la síntesis de pentafulvenos

El análisis de los resultados obtenidos con el complejo **36** en la reacción de dimerización de alquinos revela una clara disminución de la actividad catalítica y la selectividad frente a alquinos con sustituyentes voluminosos, así como un incremento de los productos resultantes de la trimerización del alquino. Por ello, se ha decidido estudiar el impacto que supone la sustitución del ligando coe lábil por otros que forman enlaces más robustos como el CO y/o P(OR)₃ en las reacciones de acoplamiento carbono-carbono. Se ha tomado como referencia el trabajo de Rothwell y colaboradores,^[155] en el que se utilizó un catalizador de bis-fenoxo de titanio(IV) (1 mol %) y *tert*-butilacetileno como sustrato en C₆D₆ a 100 °C, obteniéndose el producto de dimerización *gem* y otros productos resultantes de la trimerización del alquino. El estudio comparativo de los nuevos complejos sintetizados se ha realizado bajo unas condiciones de reacción muy similares, a excepción de la carga de catalizador, que se ha fijado en 5 mol %. Tal y como se muestra en los resultados recogidos en la Tabla 3.1, el complejo **44** da lugar al producto 1,3,6-tri(*tert*-butil)fulveno (entrada 2) con mayor selectividad que el complejo de referencia (entrada 1). Sin embargo, **45**, con un ligando fosfito en su estructura, es selectivo al producto de dimerización aunque con baja conversión (entrada 3). Por otra parte, el complejo **46** da lugar a una mezcla de oligómeros no identificados (entrada 4). Finalmente, en ausencia de catalizador no se produce reacción alguna (entrada 5).

Tabla 3.1. Estudio de la reacción de trimerización de *tert*-butilacetileno con los catalizadores **44-46**.^[a]

Entrada	Catalizador	Conv. (%) ^[b]	Fulveno	Dímero <i>gem</i>
1 ^[c]	[Ti(OC ₆ H ₃ Ph ₂ -2,6) ₂ Cl ₂] / 3 ^t BuC≡CLi	96	65/16 ^[d]	19
2	44	91	88	12
3	45	21	--	99
4 ^[e]	46	64	--	--
5	--	--	--	--

^[a] Condiciones de reacción: 0.20 mmol de *tert*-butilacetileno, 0.07 mmol de mesitileno (estándar interno), 0.01 mmol de catalizador, 0.5 mL de C₆D₆, 90 °C, 20 h. ^[b] Conversión de *tert*-butilacetileno. ^[c] 1 mol % de catalizador, 100 °C, 84 h. ^[d] Mezcla de 1,3,6-tri(*tert*-butil)fulveno y otros trímeros. ^[e] Productos no identificados.

Las señales más representativas del derivado 1,3,6-tri(*tert*-butil)fulveno en el espectro de RMN de 1H son tres tripletes entre 7.4-5.8 con constantes de acoplamiento de alrededor de 1 Hz. La configuración del doble enlace exocíclico se ha determinado mediante experimentos 1H - 1H NOESY (Figura 3.4).

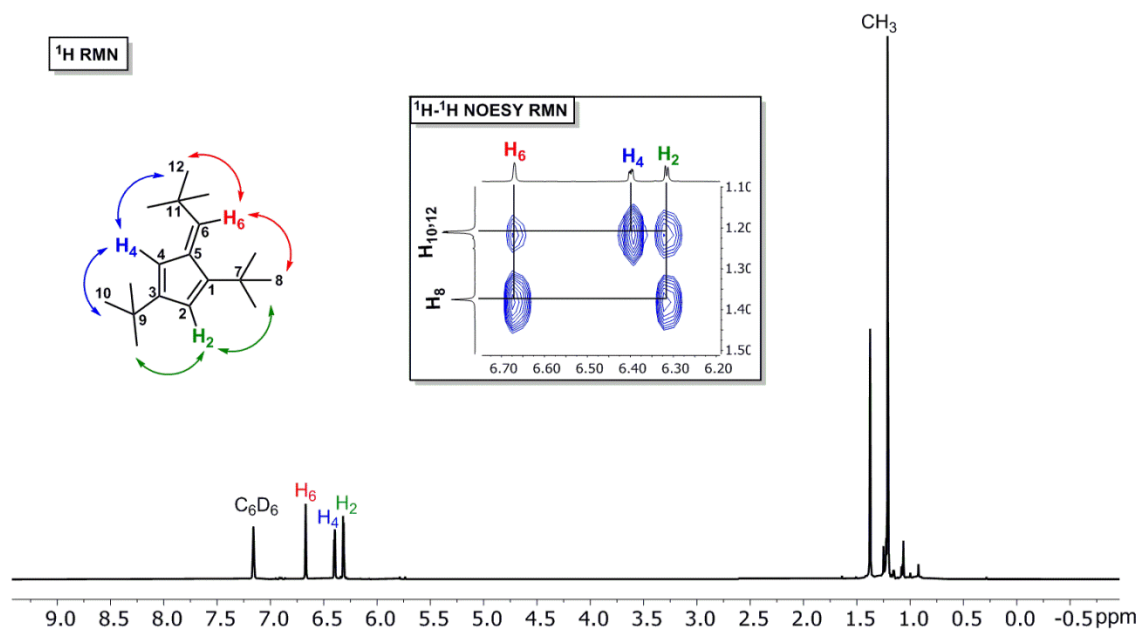


Figura 3.4. Espectro de RMN de 1H y 1H - 1H NOESY del pentafulveno resultante de la trimerización del *tert*-butilacetileno.

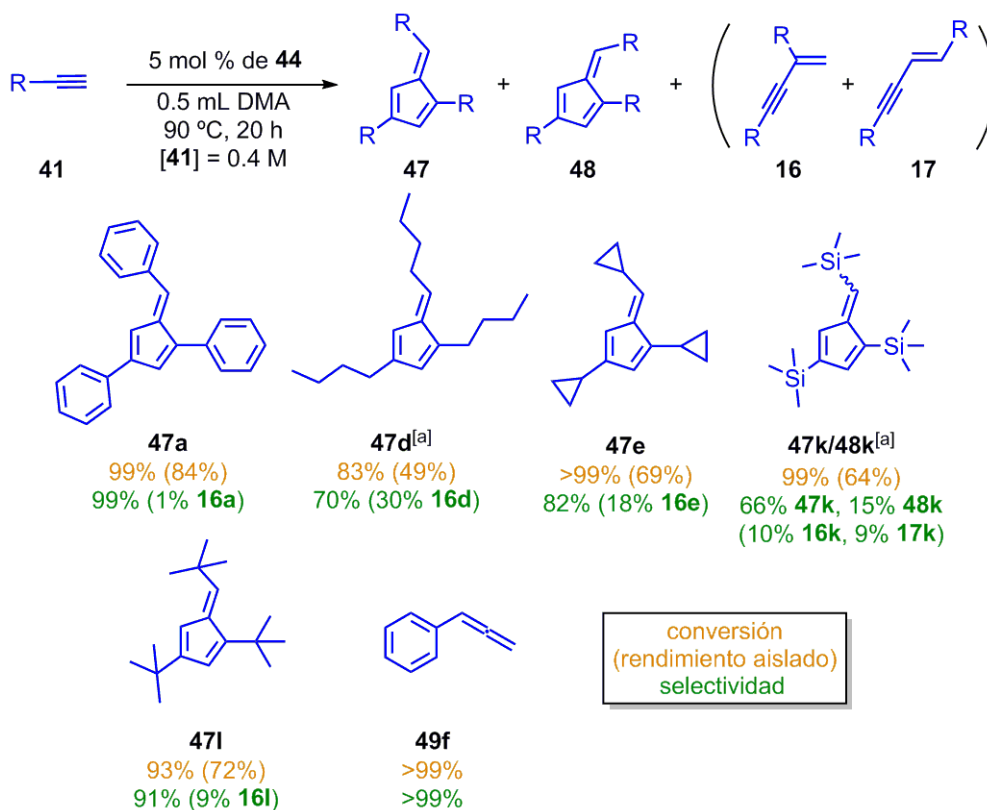
Como se ha comentado anteriormente, el disolvente puede desempeñar un papel importante en esta reacción, no solamente en el control de la estereoquímica del doble enlace exocíclico del pentafulveno, sino también en la actividad catalítica. Por ello, se ha estudiado la influencia del disolvente y de la temperatura en la reacción de trimerización de *tert*-butilacetileno en presencia de un 5 mol % del catalizador **44** (Tabla 3.2). Con disolventes más polares que el C_6D_6 , como dimetilacetamida (DMA), dimetilformamida (DMF), dioxano o tetrahidrofurano (THF), se observan conversiones similares a 70 °C (entradas 2, 3, 4 y 5, respectivamente) aunque en DMA, la selectividad hacia el pentafulveno se incrementa. Sin embargo, iBuOH y tetracloroetano no son eficientes para esta transformación (entradas 6 y 7, respectivamente). Por otra parte, el estudio de la temperatura refleja un aumento directamente proporcional en la conversión, aunque la selectividad decrece ligeramente. Por ello, para el estudio de la reacción de trimerización de otros alquinos se han escogido como condiciones óptimas de reacción una temperatura de 90 °C y DMA como disolvente.

Tabla 3.2. Influencia del disolvente y la temperatura en la trimerización de *tert*-butilacetileno catalizada por **44**.^[a]

Entrada	Diluyente	T (°C)	Conv. (%) ^[b]	Fulveno	Dímero gem
1	C ₆ D ₆	70	78	92	8
2	DMA	70	79	94	6
3	DMF	70	79	88	12
4	Dioxano	70	76	93	7
5	THF	70	70	90	10
6	^t BuOH	70	27	>99	--
7	C ₂ H ₂ Cl ₄	70	--	--	--
8	DMA	50	49	97	3
9	DMA	60	71	96	4
10	DMA	80	89	92	8
11	DMA	90	93	91	9

^[a] Condiciones de reacción: 0.20 mmol de *tert*-butilacetileno, 0.07 mmol de mesitileno (estándar interno), 0.01 mmol de catalizador **44**, 20 h. ^[b] Conversión de *tert*-butilacetileno.

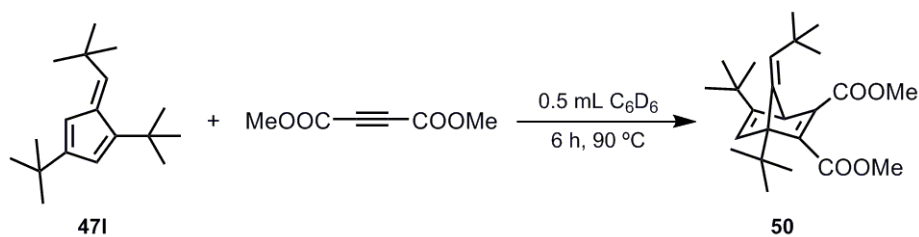
A la vista de los resultados obtenidos se ha estudiado el alcance de la trimerización de distintos alquinos promovida por el catalizador **44**, con el objetivo de obtener nuevos pentafulvenos no descritos con anterioridad. Las reacciones catalíticas se monitorizaron en tubos de RMN utilizando un 5 mol % de **44** en DMA a 90 °C y los productos orgánicos obtenidos se aislaron por cromatografía en columna tras 20 h de reacción (Esquema 3.4). El minucioso análisis espectroscópico de RMN multinuclear corrobora la formación de los distintos pentafulvenos. Fenilacetileno (**41a**), 1-hexino (**41d**) y *tert*-butilacetileno (**41i**) reaccionan dando lugar únicamente al isómero *E* del correspondiente pentafulveno. Sin embargo, con trimetilsililacetileno (**41k**) se obtiene una mezcla de los isómeros *E/Z*. Un caso particular es el del ciclopropilacetileno (**41e**), ya que en el crudo de reacción se obtiene el isómero *Z* pero, tras la purificación por cromatografía en columna, éste se isomeriza al producto *E*. Cabe destacar que la reacción con 1-hexino y trimetilsililacetileno se lleva a cabo en C₆D₆, puesto que en DMA no se observa la formación de pentafulvenos. Finalmente, el triple enlace del bencilacetileno (**41f**) isomeriza para formar el aleno (**49f**).



Esquema 3.4. Productos obtenidos en la reacción de trimerización de alquinos catalizada por **44**.

^[a] Reacción en 0.5 mL de C_6D_6 .

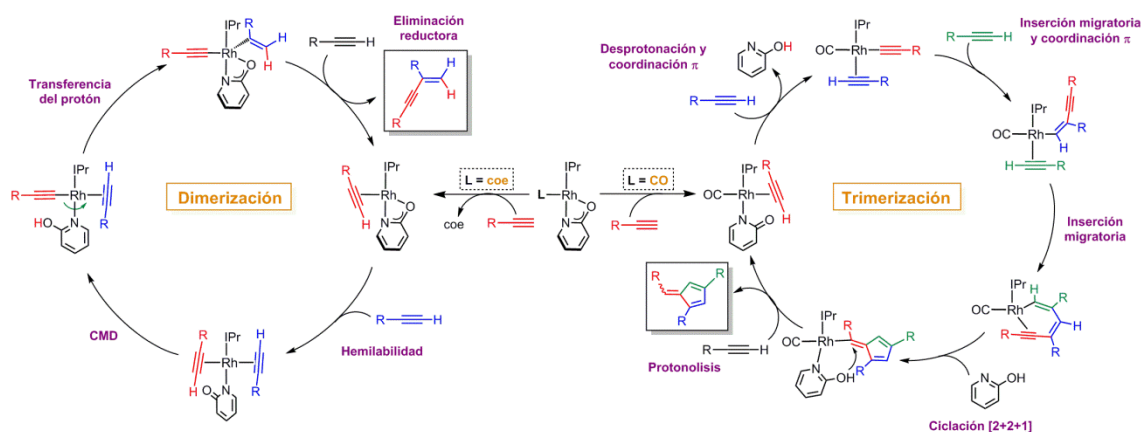
El potencial sintético de los fulvenos se ha demostrado en la reacción del 1,3,6-tri(*tert*-butil)fulveno con dimetilacetilendicarboxilato. Esta reacción de Diels-Alder da lugar al correspondiente norbornadieno (**50**) con resultados satisfactorios (Esquema 3.5). Recientemente, se ha destacado la importancia de estos productos como posible alternativa a los problemas energéticos actuales debido a su utilidad como sistemas de almacenamiento de energía solar (MOST, *Molecular Solar Thermal Energy Storage*).^[157]



Esquema 3.5. Síntesis del derivado de norbornadieno a partir del pentafulveno **47i**.

3.4. Propuesta de mecanismo de reacción

Tal y como se ha descrito en la reacción de dimerización de alquinos, el ligando básico piridonato es capaz de activar el protón terminal del alquino, dando lugar a una especie rodio-alquinilo. Este intermedio puede evolucionar a diferentes productos en función de los ligandos auxiliares y los sustituyentes del alquino. La diferencia entre la obtención de un producto u otro reside probablemente en la labilidad del ligando CO en la dimerización y la robustez del ligando CO en la trimerización. Por una parte, la descoordinación del CO favorece el acercamiento de una primera molécula de alquino. A continuación, la hemilabilidad característica del ligando piridonato genera otra vacante de coordinación que es ocupada por una segunda molécula de alquino. En este punto, el piridonato actúa de lanzadera del protón de un alquino a otro y la eliminación reductora del producto resultante de la dimerización transcurre con rapidez. Sin embargo, la presencia de un ligando robusto como el CO bloquea dicha posición y el piridonato, aunque es capaz de desprotonar el único alquino que se encuentra coordinado al centro metálico, no dispone de ningún otro sustrato al que transferir el protón. Por ello, es posible que el aumento de la temperatura de la reacción favorezca la descoordinación de la hidroxipiridina y la coordinación de otra molécula de alquino. De esta forma, puesto que la hidroxipiridina se encuentra fuera de la esfera de coordinación, la protonación del alquino está menos favorecida que la inserción 1,2 en el alquinilo. Así, la inserción de una tercera molécula de alquino forma un complejo cíclico con seis átomos de carbono en torno al centro metálico. La ciclación [2+2+1] por inserción intramolecular del triple enlace y la subsiguiente protonólisis por parte de la hidroxipiridina u otro alquino da lugar al pentafulveno, regenerando la especie activa (Esquema 3.6). La razón por la cual las inserciones se detienen en lugar de continuar con la formación de otros oligómeros o polímeros puede deberse a factores estéricos que impiden la coordinación de otras moléculas de alquino al centro metálico.



Esquema 3.6. Propuesta mecanística para la formación de pentafulvenos a partir de alquinos (derecha) vs. dimerización de alquinos (izquierda).

3.5. Conclusiones

En este capítulo se describe la síntesis de nuevos complejos Rh-piridonato con un ligando π -aceptor en su estructura, entre los que destaca el compuesto $Rh\{\kappa^2-N,O-(Opy)\}(CO)(IPr)$ (**44**) por su eficiencia como catalizador en la síntesis selectiva de pentafulvenos. La diferente reactividad de este complejo en comparación con la de su precursor, $Rh\{\kappa^2-N,O-(Opy)\}(coe)(IPr)$ (**36**), pone de manifiesto la importancia de la selección de los ligandos auxiliares. Mientras que la presencia de un ligando lábil como el *coe* favorece la dimerización de alquinos, uno más robusto como el CO inhibe el proceso de transferencia de protón LAPS y promueve la reacción de ciclotrimerización.

La optimización de las condiciones de reacción ha revelado que la formación de pentafulvenos se favorece en disolventes polares y a temperaturas elevadas. Por ello, el estudio de la actividad catalítica del complejo **44** en la trimerización de alquinos terminales se ha llevado a cabo en DMA y a 90 °C, excepto con 1-hexino y trimetilsililacetileno que sólo reaccionan en C_6D_6 . La aplicación de esta metodología ha permitido la preparación de varios pentafulvenos, algunos de ellos inéditos, que se han aislado y caracterizado por técnicas espectroscópicas. Estas moléculas pueden tener gran relevancia como ligandos en complejos organometálicos o como precursores en la síntesis de nuevos compuestos de mayor valor añadido mediante, por ejemplo, reacciones de tipo Diels-Alder.

Capítulo 4

*Estudio de la actividad catalítica de complejos
Rh^I-NHC en reacciones de hidroaciloxilación
de alquinos*

4.1. Introducción

Los enol ésteres son compuestos orgánicos presentes en numerosas moléculas con actividad biológica. Un ejemplo destacable es la piridomicina, un antibiótico natural sintetizado por la bacteria *Streptomyces pyridomyceticus*, eficaz en el tratamiento contra la tuberculosis.^[158] Otros ejemplos son las subamolidas D y E, extraídas de las hojas de *Cinnamomum subavenium*, que poseen una potente actividad anticancerígena frente a una cepa del cáncer de colon (Figura 4.1).^[159] Además, los enol ésteres también tienen aplicación como intermedios sintéticos en una gran variedad de transformaciones, entre las que se incluyen reacciones de polimerización,^[160] hidrogenación asimétrica,^[161] cicloadición,^[162] adición de Mannich^[163] o incluso reacciones de acoplamiento cruzado.^[164] Su reactividad es muy versátil ya que este tipo de moléculas poseen un doble enlace rico en electrones y un grupo carbonilo electrófilo.

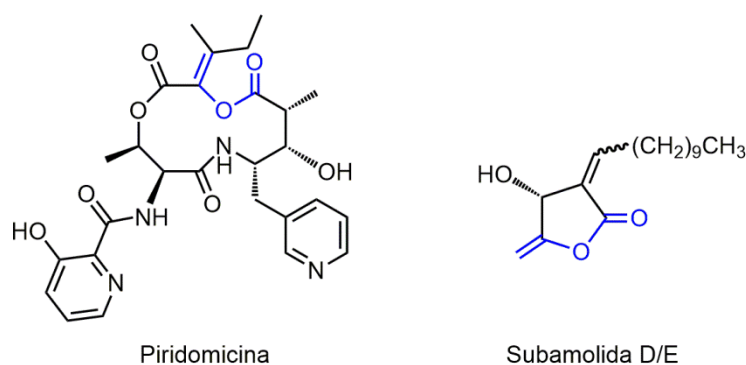
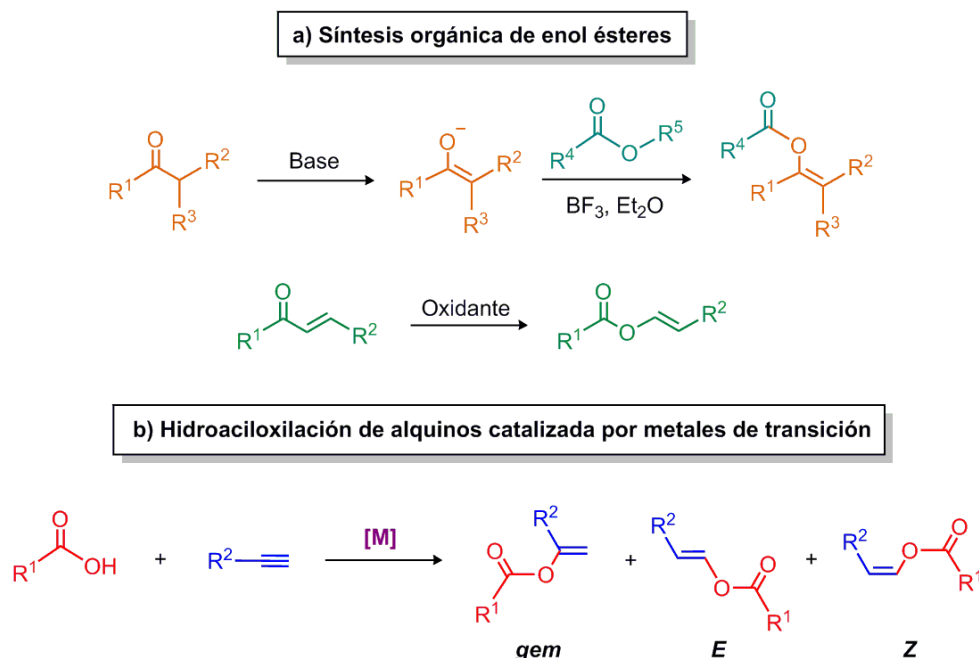


Figura 4.1. Estructuras de la piridomicina y subamolida.

La síntesis de este tipo de ésteres fue descrita por primera vez por Fritz Klatte en 1912, quien obtuvo acetato de vinilo por adición de ácido acético a acetileno en presencia de sales de mercurio.^[165] Debido a la toxicidad de estas sales, posteriormente se estableció la *O*-acilación de enolatos como método clásico para su preparación en el laboratorio.^[166] Otra ruta de acceso es la oxidación de Baeyer-Villiger de cetonas α - β insaturadas.^[167] No obstante, el rendimiento de estas reacciones muestra limitaciones, tanto en términos de conversión como de selectividad, por lo que se recurrió a catalizadores de paladio y sales de metales alcalinos para su escalado industrial.^[168] El principal inconveniente de esta metodología es la naturaleza exotérmica de la reacción, puesto que este tipo de catalizadores se desactivan a temperaturas superiores a 200 °C. Alternativamente, la adición de ácidos carboxílicos a alquinos catalizada por metales de

transición ha demostrado ser un método directo y eficiente para la preparación de enol ésteres.^[169] Así, se han descrito catalizadores de rutenio,^[170] cobalto,^[171] oro,^[172] rodio^[173] o paladio.^[174] Esta reacción transcurre en condiciones suaves y con total economía atómica. Sin embargo, el control de la selectividad depende fundamentalmente del catalizador, pudiendo obtenerse distintos regioisómeros en función de la naturaleza del metal y de los ligandos auxiliares (Esquema 4.1). Éste es el punto clave de la reacción de hidroaciloxilación de alquinos, puesto que los enol ésteres se utilizan en gran medida como monómeros en reacciones de polimerización y la naturaleza del doble enlace carbono-carbono puede determinar sus propiedades, repercutiendo directamente en su aplicación práctica.



Esquema 4.1. Preparación de enol ésteres: (a) síntesis orgánica clásica; (b) adición de ácidos carboxílicos a alquinos catalizada por metales de transición.

Desde un punto de vista sintético resulta especialmente interesante la obtención del producto de adición de tipo Markovnikov con un grupo exo-metileno que permite una posterior funcionalización de manera más eficiente. En este sentido, existen ejemplos de sistemas catalíticos basados en complejos de rutenio y ligandos fosfina que catalizan selectivamente esta transformación.^[170,175] No obstante, tanto el rendimiento como las condiciones de reacción todavía son susceptibles de mejora ya que no superan el 70 % de conversión tras 15 h de reacción a 120 °C y además dan lugar a mezclas de isómeros. Por ello, en vista de los resultados descritos anteriormente en reacciones de adición

catalizadas por complejos Rh-NHC, en este capítulo se propone el estudio de la reacción de hidroaciloxilación de alquinos terminales para la obtención selectiva de *gem*-enol ésteres.

4.2. Estudio de la actividad catalítica de complejos Rh^I -NHC en la síntesis de enol ésteres

Como se ha descrito en capítulos anteriores, la excelente actividad de los complejos $Rh(\kappa^2BHetA)(\eta^2-coe)(IPr)$ en dimerización de alquinos se debe a la transferencia de un átomo de hidrógeno entre dos de estas moléculas insaturadas mediante un proceso de desprotonación-protonación favorecido por ligandos de tipo BHetA. La etapa de protonación del π -alquino desde un ligando $\kappa^1HBHetA$ (derivados de ácidos carboxílicos, amidas o piridonas) influye particularmente en la regioselectividad de la reacción. Por ello, se plantea el uso de este tipo de moléculas como sustratos en los que, a diferencia de los procesos de dimerización, tras la protonación inicial tenga lugar una etapa de acoplamiento carbono-heteroátomo mediante ataque nucleófilo de los ligandos BHetA. Concretamente, la adición de ácidos carboxílicos a alquinos terminales suscita un gran interés debido a la versatilidad de los derivados enol éster.^[169]

El sustrato clásico para el estudio de la reacción de hidroaciloxilación es el ácido 4-pentinoico, cuya reactividad inter- e intramolecular puede dar lugar a numerosos productos (Figura 4.2). Generalmente, el producto mayoritario es la lactona 5-metilendihidrofuran-2(3*H*)-ona, resultante de la ciclación intramolecular 5-exo-dig del sustrato por adición de tipo Markovnikov del grupo ácido al triple enlace.^[176] En algunos casos, a alta temperatura se observa la isomerización del doble enlace exocíclico a una posición endocíclica.^[177] Hipotéticamente, el sustrato podría dimerizar, bien por adición del grupo carboxílico o del alquino de una molécula al triple enlace de otra, aunque a día de hoy estos productos no han sido descritos. También se pueden obtener especies aromáticas como resultado de la trimerización del triple enlace.^[178] La versátil reactividad de los ácidos carboxílicos γ -insaturados se refleja en la formación de otros productos potenciales entre los que se incluyen polímeros,^[179] diolidos^[180] o acilales,^[181] especies inestables que se descomponen a la correspondiente cetona y anhídrido.^[182]

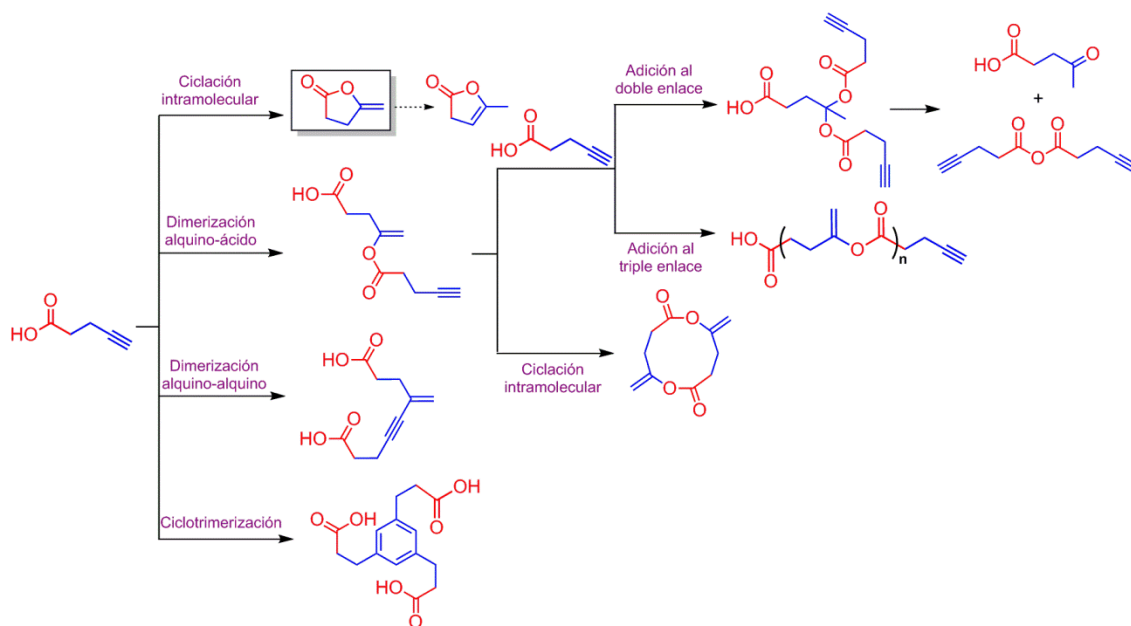


Figura 4.2. Posibles productos derivados de la reacción de adición intra- e intermolecular del ácido 4-pentinoico.

Inicialmente se ha estudiado la reacción de adición del ácido 4-pentinoico catalizada por el complejo dinuclear $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-coe)(IPr)]_2$ (**3**) (2 mol % de Rh) en $CDCl_3$ a temperatura ambiente. En estas condiciones se obtiene un 11 % de conversión tras 20 h de reacción. El aumento de la temperatura a 60 °C incrementa este porcentaje al 95 % en el mismo intervalo de tiempo. Además, se observa preferentemente la formación del producto de ciclación intramolecular 5-exo-dig (60 %), junto con el producto de polimerización (30 %), pequeñas cantidades del dímero alquino-ácido (7 %) y la cetona procedente de la descomposición del acilal (3 %) que resulta de la doble adición del ácido sobre el alquino (Figura 4.3).

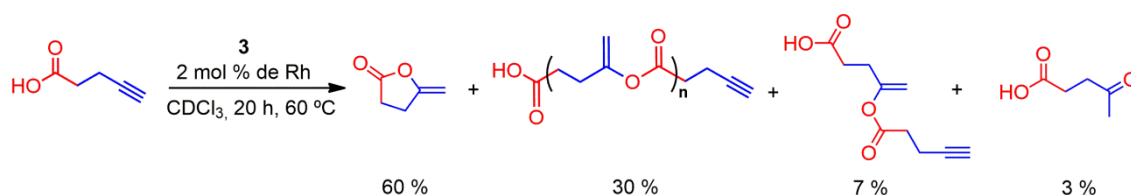
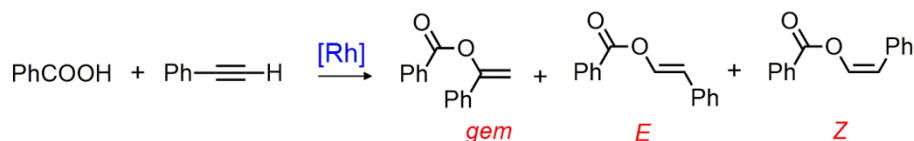


Figura 4.3. Reacción de adición del ácido 4-pentinoico catalizada por **3**.

Este resultado es en principio sorprendente ya que, generalmente, los ensayos que involucran al ácido 4-pentinoico dan lugar a la formación exclusiva de la lactona resultante de la ciclación intramolecular 5-exo-dig. La presencia de especies que proceden del acoplamiento intermolecular sugiere un mecanismo novedoso. Por ello, se ha estudiado la reacción intermolecular de hidroaciloxilación de alquinos utilizando

moléculas de ácido y alquino independientes. En primer lugar, se ha estudiado la actividad catalítica de varios complejos con ligandos BHetA de distinta naturaleza, utilizando ácido benzoico (**51a**) y fenilacetileno (**41a**) como sustratos de referencia, un 2 mol % de catalizador y $CDCl_3$ como disolvente (Tabla 4.1, Figura 4.4). Los espectros de RMN de 1H muestran la formación del 1-fenilvinil benzoato (**52aa**) como único producto de heteroacoplamiento en todos los casos, además de la formación de los productos de dimerización del alquino en cantidades variables. La reacción con el catalizador **3** es cuantitativa tras 1 h a temperatura ambiente (entrada 1). Sin embargo, en presencia de un disolvente más polar como dimetilacetamida (DMA), la conversión disminuye al 69 %, aumentando además el porcentaje de dímero *gem* (entrada 2). Asimismo, se ha evaluado la actividad catalítica de los complejos BHetA $Rh\{\kappa^2-O,O'-(O_2CPh)\}(\eta^2-coe)(IPr)$ (**23**), $Rh[\kappa^2-S,O-\{SC(O)CH_3\}](\eta^2-coe)(IPr)$ (**26**) y $Rh[\kappa^2-N,O-\{N(Ph)C(O)CH_3\}](\eta^2-coe)(IPr)$ (**28**), que son igualmente eficientes, aunque con un ligero detrimento en la selectividad (entradas 3-5). Se ha observado que el ligando IPr es determinante en la actividad catalítica, ya que tanto el precursor de **3**, $[RhCl(\eta^2-coe)_2]_2$, como el catalizador de Wilkinson, $RhCl(PPh_3)_3$, son ineficaces (entradas 6 y 7). Los catalizadores **3**, **23** y **28** presentan una actividad muy similar, por lo que a priori cualquiera de ellos podría ser un buen candidato para ser utilizado con otros sustratos. No obstante, en presencia de un alquino alifático menos reactivo como 1-hexino (**41d**), la eficiencia de los catalizadores **23**, **28** y $Rh[\kappa^2-N,O-\{Opy\}](\eta^2-coe)(IPr)$ (**36**) disminuye notablemente (entradas 10-12), mientras que la reacción con el complejo **3** es cuantitativa tras 8 h (entrada 9). Es interesante destacar que la dimerización de fenilacetileno, promovida muy eficientemente por los catalizadores amidato (**23**) y piridonato (**36**), se inhibe en presencia de ácido benzoico.

Tabla 4.1. Estudio de la actividad catalítica de complejos Rh^I-NHC en la adición de ácido benzoico a fenilacetileno.^[a]



Entrada	Catalizador	Alquino	Tiempo (h)	Conv. (%)	Enol éster <i>gem</i>	Dímero <i>gem/E</i>
1	3	41a	1	>99	>99	--
2 ^[b]	3	41a	1	69	68	32/--
3	23	41a	1	>99	96	4/--
4	26	41a	8	>99	94	6/--
5	28	41a	1	>99	96	4/--
6	$[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-coe)_2]_2$	41a	24	--	--	--
7	$RhCl(PPh_3)_3$	41a	24	18	--	41/59
8	--	41a	24	--	--	--
9	3	41d	8	99	>99	--
10	23	41d	24	23	99	1/--
11	28	41d	24	23	99	1/--
12	36	41d	24	24	99	1/--

^[a] Condiciones de reacción: 0.50 mmol de ácido benzoico, 0.50 mmol de alquino, 0.17 mmol de mesitileno (estándar interno), 2 mol % de Rh, 0.5 mL de $CDCl_3$, 25 °C. ^[b] Reacción en DMA.

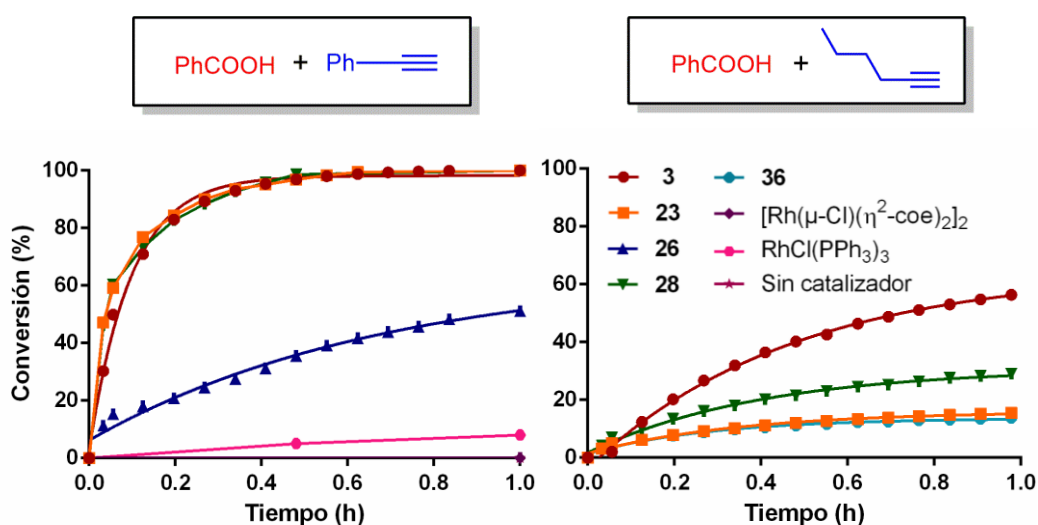


Figura 4.4. Perfiles de reacción para la adición de ácido benzoico a fenilacetileno (izquierda) y 1-hexino (derecha) catalizada por distintos complejos de rodio.

En vista de que el complejo **3** es el catalizador más eficiente, se ha seleccionado para el estudio de la reacción de hidroaciloxilación con diferentes alquinos y ácidos carboxílicos. Las reacciones catalíticas se monitorizaron en tubos de RMN utilizando un 2 mol % de Rh y una relación ácido:alquino 1:1 en $CDCl_3$ a temperatura ambiente (Figura 4.5). Los productos orgánicos se aislaron por cromatografía de columna una vez finalizada la reacción (Esquema 4.2). En el estudio de reactividad de distintos alquinos frente a ácido benzoico se obtienen principalmente los derivados alquenilados de tipo *gem* **52** con buenos rendimientos, a excepción de los alquinos más voluminosos como el trimetilsililacetileno (**41k**), con el que se alcanza una conversión moderada incluso a 80 °C, aunque con completa selectividad al isómero Z. Sin embargo, el *tert*-butilacetileno (**41l**) no muestra selectividad alguna. Por otra parte, los alquinos aromáticos son más activos que los alifáticos. Un caso particular es el del ciclopropilacetileno (**41e**) que es muy poco reactivo a temperatura ambiente, por lo que es necesario calentar a 80 °C durante 8 h para obtener una conversión completa. Además del correspondiente *gem*-enol éster, también se observa la formación de un dienol éster (**52ae'**) resultante de la apertura del fragmento ciclopropilo (Figura 4.6). La introducción de heteroátomos en el alquino, como en el metil propargil éter (**41g**), produce una considerable reducción de la conversión, aunque sin afectar a la selectividad.

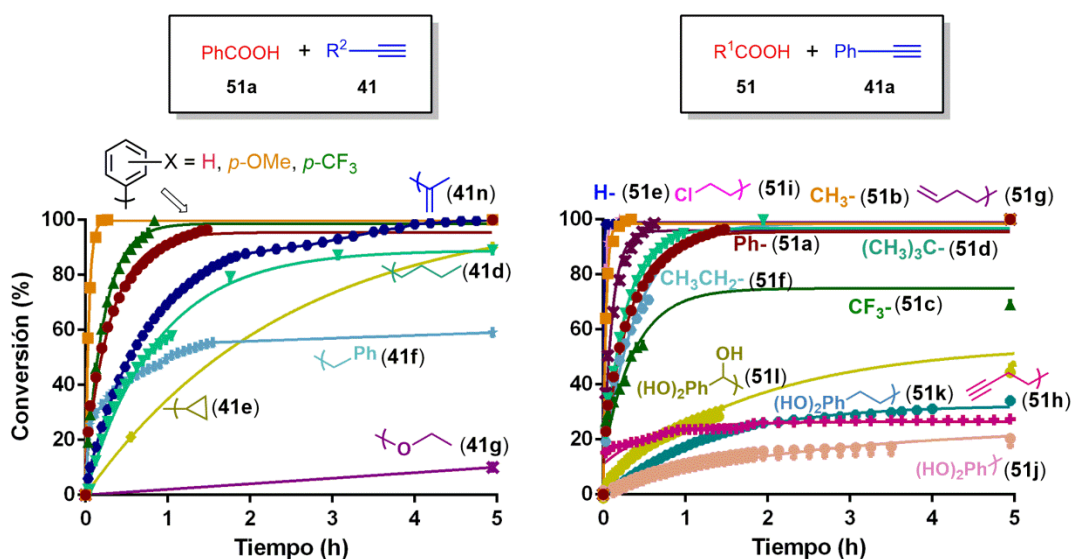


Figura 4.5. Perfiles de reacción de la hidroaciloxilación de alquinos terminales con ácido benzoico (izquierda) y fenilacetileno con diferentes ácidos carboxílicos (derecha) catalizada por **3**.

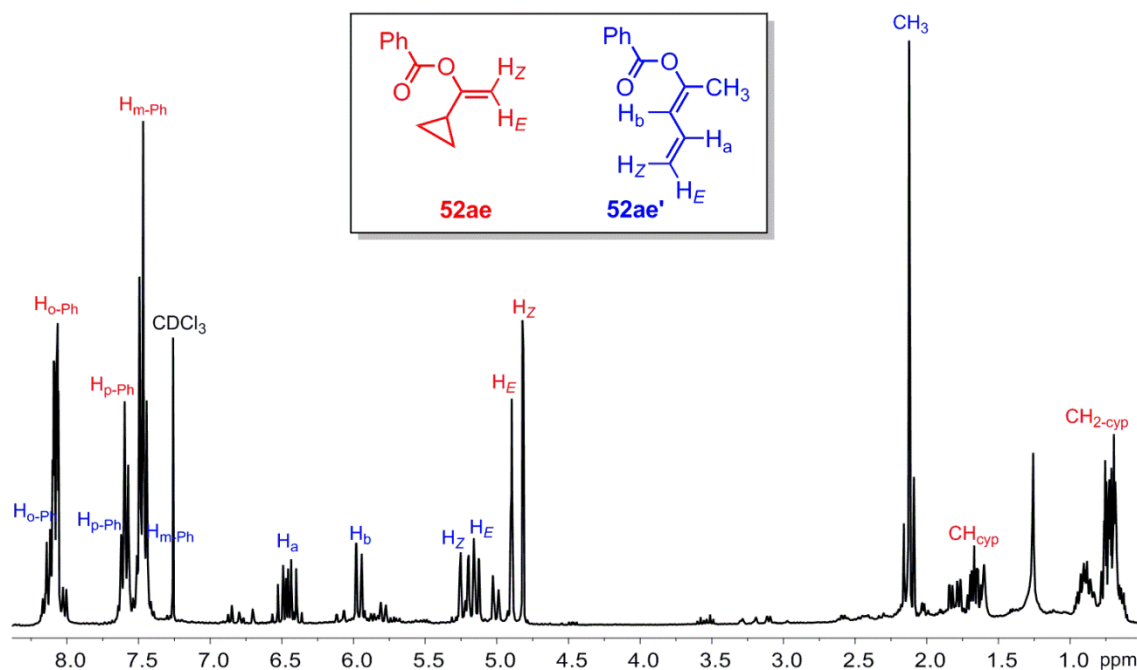
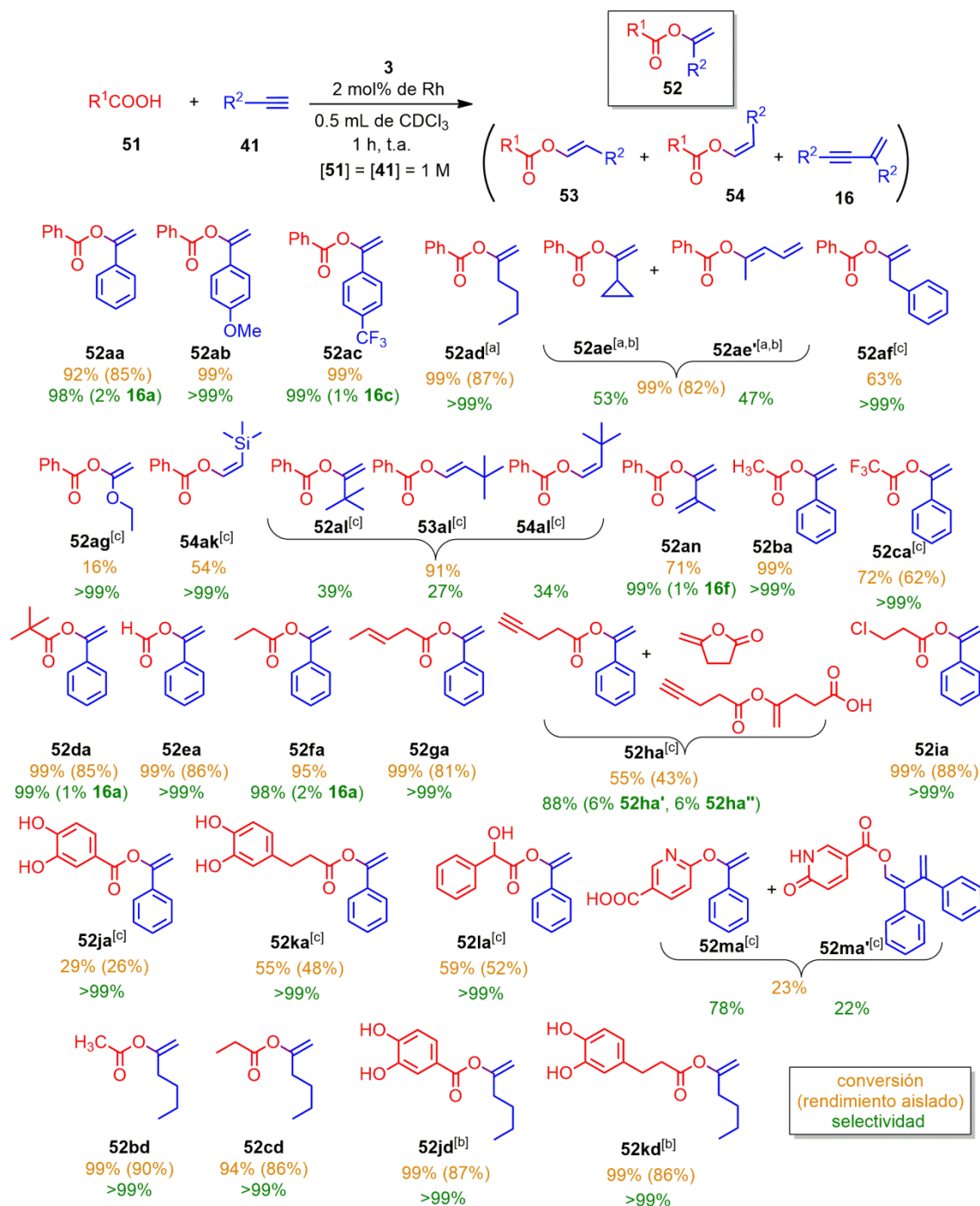


Figura 4.6. Espectro de RMN de ¹H de los productos **52ae** y **52ae'** que muestra la isomerización del fragmento ciclopropilo.

En cuanto al estudio de la adición de distintos ácidos carboxílicos a fenilacetileno, todos ellos muestran excelentes rendimientos, excepto aquellos con grupos muy voluminosos como los ácidos protocatecuico (**51j**), mandélico (**51k**), hidrocafeico (**51l**) y 6-oxo-1,6-dihidropiridin-3-carboxílico (**51m**). La presencia de grupos hidroxilo en estos derivados de catecol no inhibe la reacción de hidroaciloxilación y en ningún caso se observa competencia con la reacción de hidroalcoxilación. Cabe destacar que todos ellos presentan una baja solubilidad en CDCl₃, por lo que las reacciones se llevaron a cabo en una mezcla CDCl₃/DMSO-*d*₆ en proporción 1:1. No obstante, el uso de disolventes polares disminuye considerablemente el rendimiento de la reacción (Tabla 4.1, entrada 2), lo que podría justificar las conversiones moderadas obtenidas con estos ácidos carboxílicos muy poco solubles en cloroformo. Un sustrato particularmente interesante es el compuesto **51m**, con un grupo ácido y otro amida en su estructura, cuya adición al alquino puede resultar competitiva. En este caso, la reacción con fenilacetileno da lugar mayoritariamente al producto de acoplamiento C-O del grupo amida con el alquino a 50 °C. No obstante, también se observa la aparición del producto de la adición formal del grupo carboxilo al derivado *gem*-enino, de manera similar a la formación de dienol éteres descrita en el capítulo 1. Finalmente, el ácido 4-pentinoico (**51h**) da preferentemente el producto de adición del ácido benzoico al alquino, aunque

también se observan pequeñas cantidades del dímero alquino-ácido, así como el producto resultante de la ciclación intramolecular. Los alquinos internos como difenilacetileno y 1,1-fenilpropino no experimentan la adición de ácidos carboxílicos de manera eficiente.



Esquema 4.2. Productos obtenidos en la reacción de hidroaciloxilación de alquinos catalizada por **3**.
^[a] 8 h de reacción. ^[b] 80 °C. ^[c] 24 h de reacción.

4.3. Estudio del mecanismo de la reacción de hidroaciloxilación de alquinos

Se han realizado varias reacciones estequiométricas y experimentos de marcaje isotópico con el fin de dilucidar el mecanismo por el que transcurre esta reacción. La adición de ácido benzoico y fenilacetileno en cantidades estequiométricas al complejo $[Rh(\mu-Cl)(\eta^2-coe)(IPr)]_2$ (**3**) en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente da lugar al derivado $RhCl(IPr)[\kappa O, \eta^2-\{O=C(Ph)O-C(Ph)=CH_2\}]$ (**55**) que posee un ligando 1-fenilvinil benzoato coordinado en modo quelato. La coordinación del fragmento alquenal éster al centro de rodio se refleja en la aparición de dos dobletes de dobletes a δ 2.86 y 2.55 ppm, con J_{H-H} de 5.0 Hz y J_{H-Rh} de 3.1 y 1.9 Hz, respectivamente, en el espectro de RMN de 1H . Además, en el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ -APT se observan dos dobletes a δ 103.0 ($J_{C-Rh} = 18.4$ Hz) y 34.6 ppm ($J_{C-Rh} = 16.3$ Hz) que confirman la coordinación de la olefina *gem* al centro de rodio (Figura 4.7).

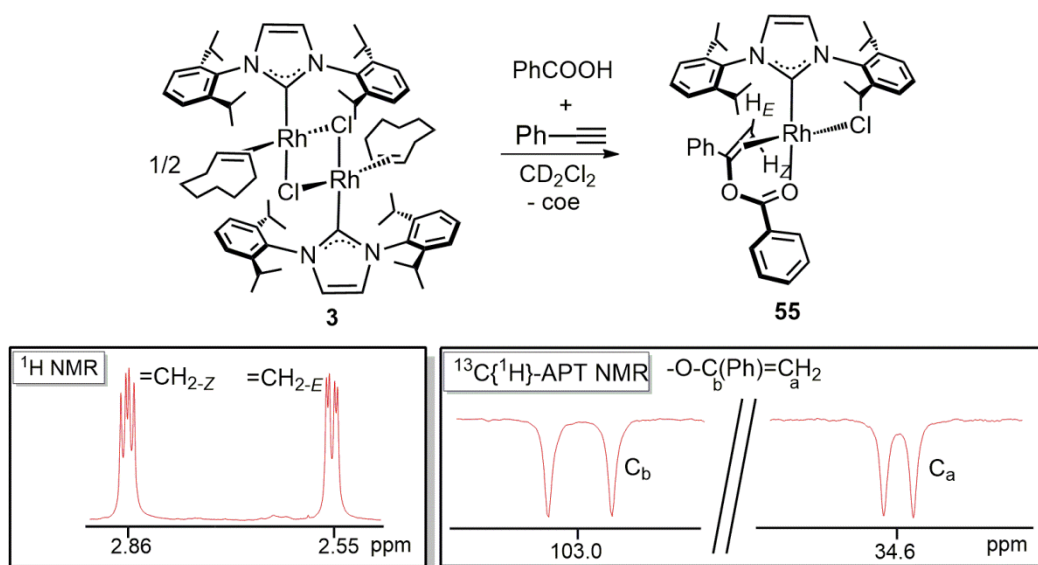


Figura 4.7. Formación del complejo de rodio con el ligando quelato 1-fenilvinil benzoato **55**.

A continuación se ha estudiado la reacción estequiométrica con un ácido carboxílico y un alquino interno para comprobar la disposición de los sustituyentes de la olefina coordinada en el ligando alquenal-carboxilato. Así, la reacción de **3** con ácido benzoico y difenilacetileno en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente da lugar al complejo $RhCl(IPr)[\kappa O, \eta^2-\{O=C(Ph)O-C(Ph)=CH(Ph)\}]$ (**56**), que se ha caracterizado por espectroscopía de RMN multinuclear y difracción de rayos X. La estructura cristalina muestra una disposición *trans* para los dos sustituyentes aromáticos de la olefina

coordinada (Figura 4.8). Los datos cristalográficos revelan una geometría plano cuadrada distorsionada del centro de rodio con una coordinación $\kappa O, \eta^2$ -olefina del ligando (*Z*)-1,2-difenilvinil benzoato. El doble enlace C30-C31 y el átomo de oxígeno O46 ocupan dos posiciones *cis* [CT-Rh-O46 82.66(5)°], mientras que el NHC y el ligando cloruro se encuentran en las posiciones de coordinación restantes [C1-Rh-Cl 90.95(7)°]. La longitud del enlace C45-O44 [1.324(3) Å] es más larga que la de C45-O46 [1.236(3) Å], lo que confirma un orden de enlace diferente de los dos enlaces carbono-oxígeno del fragmento carboxilato. En particular, la interferencia estérica entre el NHC y uno de los grupos fenilo del ligando (*Z*)-1,2-difenilvinil benzoato obliga al anillo C1-N2-C3-C4-N5 del IPr a situarse a 62.0° con respecto al plano de coordinación Rh-Cl-O46-Ct-C1. Además, los ángulos de cabeceo (θ 7.3°) y guiñada (ψ 4.8°) del anillo NHC indican una desviación de la coordinación ideal con respecto al enlace C1-Rh.

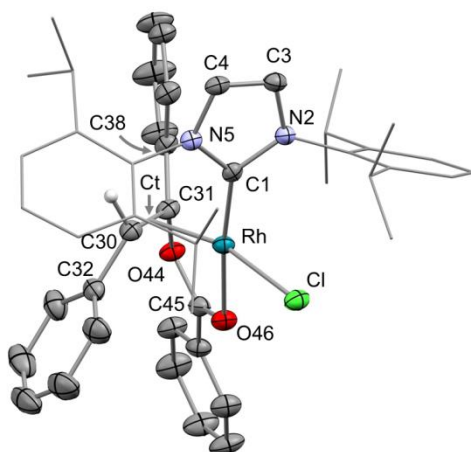


Figura 4.8. Vista ORTEP del complejo $RhCl(IPr)[\kappa O, \eta^2-\{O=C(Ph)O-C(Ph)=CH(Ph)\}]$ (**56**) con elipsoides al 50 % de probabilidad. Para una representación más clara de la estructura se han omitido los átomos de hidrógeno y los sustituyentes del ligando IPr se han representado con un estilo simplificado. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: C1-Rh 1.958(2), C30-Rh 2.063(2), C31-Rh 2.093(2), C31-O44 1.465(3), O46-Rh 2.1504(16), Cl-Rh 2.3338(7), Rh-CT 1.9529(3), C30-C31 1.421(3), C45-O46 1.236(3), C45-O44 1.324(3), C1-Rh-O46 172.77(8), C1-Rh-Cl 90.95(7), Ct-Rh-Cl 164.157(18), Ct-Rh-O46 82.66(5), C30-C31-O44 115.7(2), Ct: centroide de C30 y C31.

Los espectros de RMN corroboran que la estructura observada en estado sólido se mantiene en disolución. La coordinación del fragmento alquénico al centro de rodio se refleja en la aparición de un doblete a δ 4.34 ppm, con J_{H-Rh} de 2.2 Hz, en el espectro de RMN de 1H , así como dos dobletes a δ 101.1 ($J_{C-Rh} = 18.7$ Hz) y 53.4 ppm ($J_{C-Rh} = 17.8$

Hz) en el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ -APT. Además, se ha realizado un experimento 1H - 1H NOESY con el objetivo de corroborar la estereoquímica de la olefina. En este caso se aprecia claramente una señal que correlaciona dicho protón con los metilos del IPr, lo que confirma la disposición *trans* de los grupos fenilo en el fragmento alquenilo como resultado de una adición de tipo *anti* (Figura 4.9). El hecho de que el proceso de adición catalítica de ácido benzoico a difenilacetileno no sea eficiente no parece deberse a la dificultad en la etapa de acoplamiento carbono-oxígeno, sino más bien a la coordinación quelato más robusta del producto de reacción, un enol éster trisustituido que dificultaría su liberación del centro metálico e inhibiría con ello el proceso catalítico.

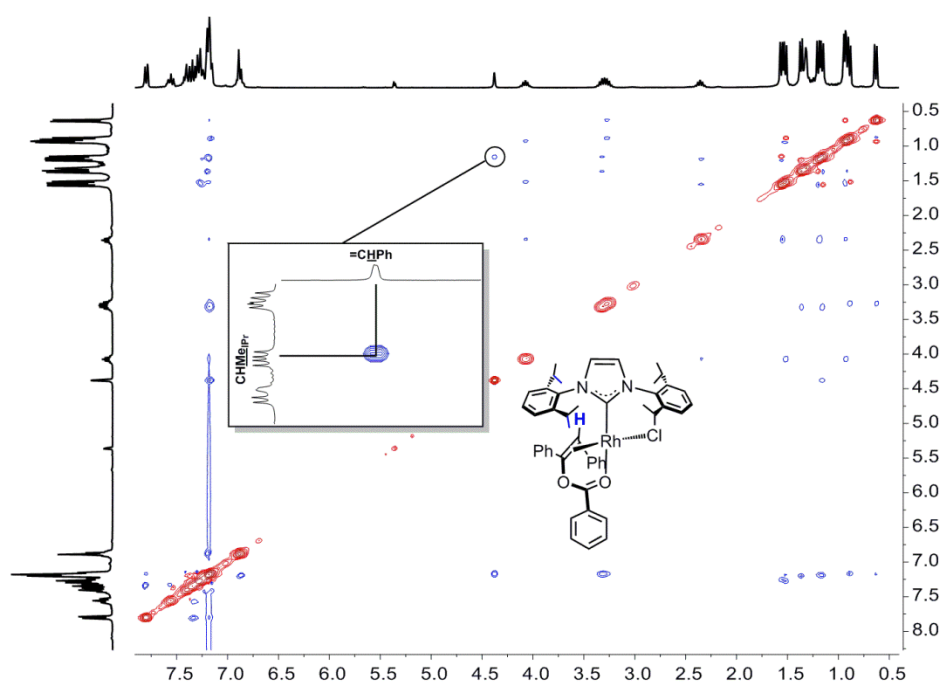


Figura 4.9. Espectro de RMN 1H - 1H 2D-NOESY del complejo **56**.

Adicionalmente, se han llevado a cabo experimentos de deutерación. La reacción de fenilacetileno deutерado y ácido benzoico en presencia del catalizador **3** (2 mol % de Rh) da lugar a dos enol ésteres deutерados (**52aa-d_E** y **52aa-d_Z**) en una relación 79:21 (Figura 4.10). La asignación de estos isómeros se llevó a cabo mediante un experimento 1H - 1H -NOESY en **52aa**, en el que se observa una correlación entre el protón más desapantallado y el que se encuentra en posición *orto* del anillo aromático del fenilacetileno. Consecuentemente, el espectro de RMN de 2H muestra los dos isómeros con una intensidad inversa a la observada en el espectro de RMN de 1H . La presencia mayoritaria de **52aa-d_E** indica una adición preferente de tipo *sin* del ácido sobre el

alquino, aunque la observación de una pequeña cantidad del isómero **52aa-d_Z** sugiere procesos de isomerización en los intermedios de reacción.

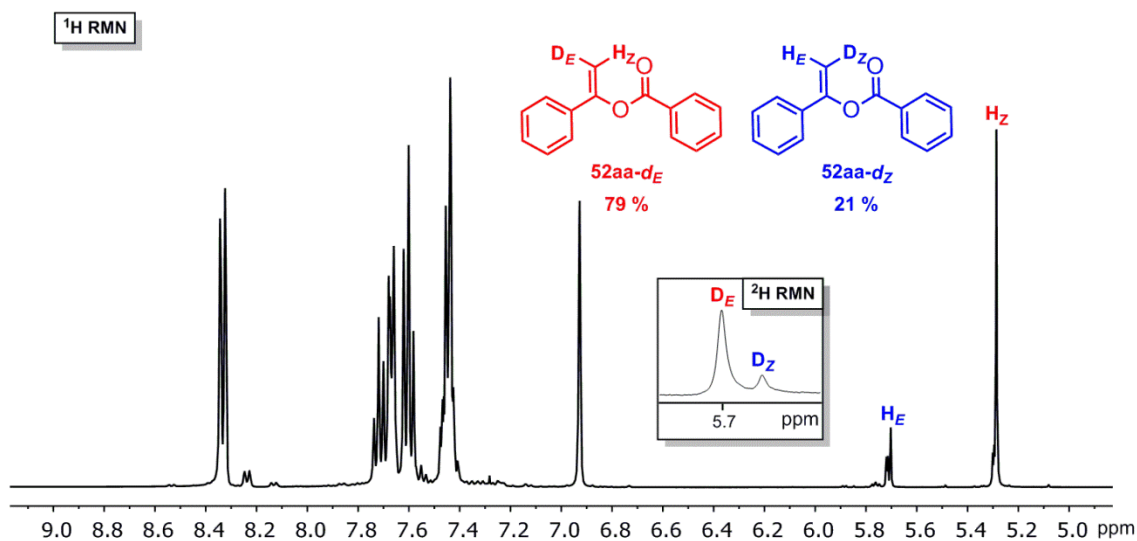
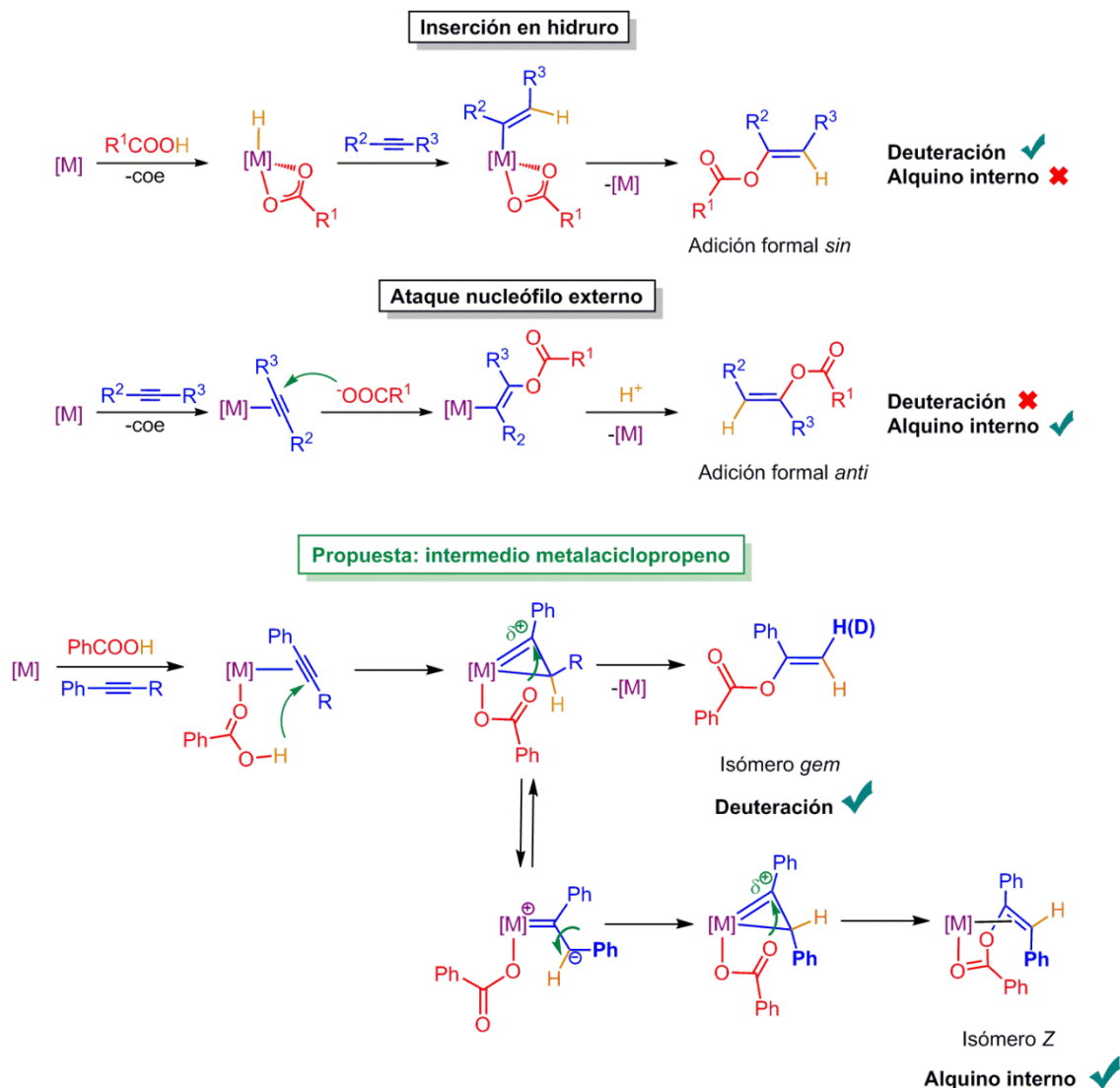


Figura 4.10. Espectros de RMN de 1H y 2H de **52aa-d₁**.

El hecho de que se observe el producto de adición *anti* en alquinos internos y una mezcla de productos *sin* y *anti* en el caso de alquinos terminales, aunque con preferencia para la adición *sin*, sugiere que el mecanismo de la reacción es complejo. En la literatura se ha descrito que las reacciones de hidroaciloxilación de alquinos catalizadas por metales de transición pueden transcurrir principalmente a través de dos mecanismos. En primer lugar, puede parecer razonable que en presencia de sustratos ácidos la reacción transcurra a través de una adición oxidante inicial y subsecuente inserción del alquino en el enlace metal-hidruro formado. No obstante, el espectro de RMN de 1H no revela ningún doblete a campo alto tras la adición de ácido benzoico a **3**. Además, el producto resultante de la hidrometalación con alquinos terminales, aunque podría justificar la disposición de los átomos de hidrógeno del isómero *gem*, no concuerda con la orientación *trans* observada para los grupos fenilo en la reacción con alquinos internos. El segundo mecanismo generalmente aceptado implica el ataque nucleófilo externo del carboxilato y la posterior protonación del alquenilo resultante. Este mecanismo justifica la obtención del isómero *Z* en la reacción con alquinos internos, pero no explica la orientación de los átomos de hidrógeno en el isómero *gem* en el caso de alquinos terminales.

En base a todo lo anterior, nuestra propuesta para justificar los resultados experimentales se basa en un mecanismo alternativo. La primera etapa consistiría en la

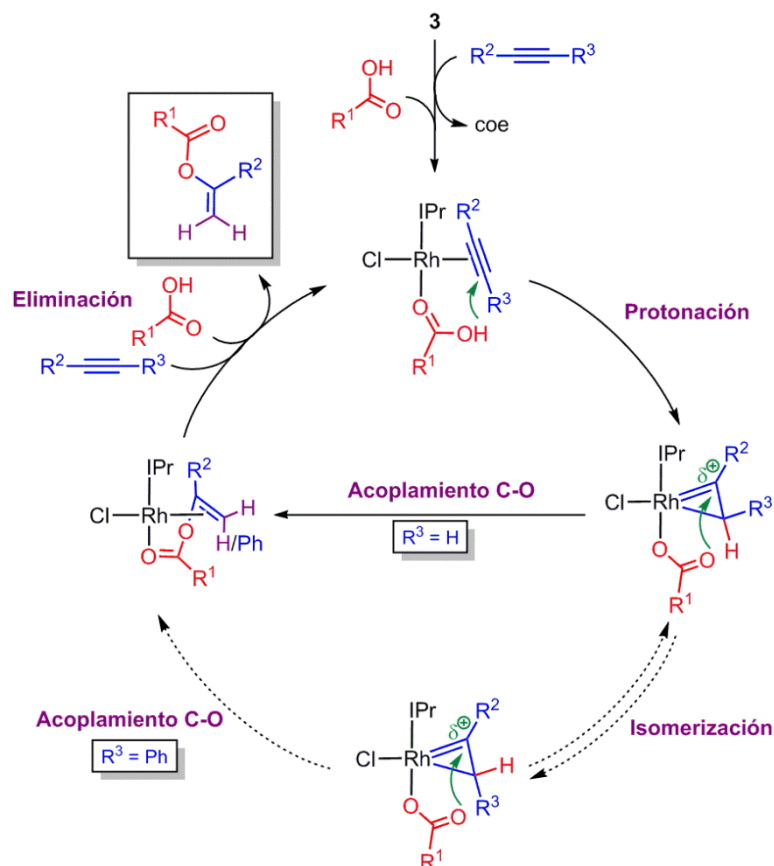
protonación intermolecular desde un ácido carboxílico coordinado a un ligando π -alquino, similar a la segunda etapa del proceso LAPS en dimerización de alquinos que se ha presentado en el capítulo anterior, dando lugar a una especie metalaciclopropeno.^[41] En este tipo de intermedios, el sustituyente del átomo de carbono carbénico se dispone en el plano de coordinación, mientras que los dos sustituyentes del carbono sp^3 se encuentran fuera de él, lo que implica una posición intermedia entre la adición *sin* o *anti*. A partir de aquí, cualquiera de las dos estereoquímicas son posibles, dependiendo de la cara de ataque del nucleófilo. Además, se sabe que los sustituyentes de un ligando metalaciclopropeno pueden intercambiar su posición mediante intermedios alquilideno acíclicos.^[41a,c] En este caso particular, tanto el ataque electrófilo inicial como el posterior ataque nucleófilo del átomo de oxígeno se producen de manera interna y por la cara opuesta a la ocupada por el ligando IPr, ya que tanto el ligando κ^1 HBHetA en el primer caso como el κ^2 BHetA en el segundo se coordinan *trans* al carbeno NHC. Así, en presencia de alquinos terminales, el ataque nucleófilo debe de ser más rápido que el proceso de isomerización de los sustituyentes del metalaciclopropeno, por lo que se obtiene mayoritariamente el producto de adición formal *sin*. Por el contrario, en presencia de alquinos internos como el difenilacetileno, la interferencia estérica que ejerce el ligando voluminoso IPr acelera el proceso de isomerización y favorece la obtención del enol éster resultado de la adición formal *anti* (Esquema 4.3).



Esquema 4.3. Mecanismos viables para la reacción de hidroaciloxilación de alquinos catalizada por **3**.

El mecanismo propuesto se muestra en el Esquema 4.4. La coordinación inicial de los dos sustratos en **3** posibilita la protonación intramolecular de manera ortogonal para generar especies metalaciclopropeno. La formación de estos intermedios se favorece por la presencia de ligandos dadores de densidad electrónica como cloruro o IPr. Así, el catalizador **3**, con ambos ligandos en su estructura, estabiliza esta especie mejor que los complejos BHetA. De este modo, el aumento de la carga formal positiva en el átomo de carbono carbénico del metalaciclo favorece el ataque nucleófilo del ligando aniónico para posteriormente liberarse el correspondiente enol éster, creando dos vacantes de coordinación que son ocupadas por otra molécula de alquino y de ácido. A diferencia del mecanismo vía hidruro donde el control de la selectividad viene determinado por una etapa de inserción migratoria 1,2 ó 2,1 del alquino en el enlace M–H, en este caso la

regioselectividad depende de la discriminación frente a la protonación entre las posiciones interna y terminal del alquino. Así, mientras que el tipo de inserción depende en gran medida de efectos sutiles en la estereoelectrónica del catalizador, la protonación en la posición terminal está favorecida tanto estérica como electrónicamente por la formación del carbocatión interno más estable. En este sentido, la obtención mayoritaria del producto de adición intermolecular **52ha** en la reacción catalítica del ácido 4-pentinoico (**51h**) con fenilacetileno (**41a**) refuerza la hipótesis de que la etapa inicial es la protonación intermolecular entre dos ligandos coordinados al metal. En ausencia de fenilacetileno se obtiene preferentemente el producto 5-exo-dig, mientras que la ciclación intramolecular se bloquea en presencia de fenilacetileno debido probablemente a que su coordinación al centro metálico está favorecida frente a la del triple enlace del ácido 4-pentinoico. En definitiva, si la protonación fuese externa, la ciclación intramolecular no debería verse afectada por la presencia de otro alquino. Otra evidencia de ello es el producto obtenido en la catálisis con trimetilsililacetileno. Este alquino terminal presenta un cambio en la electrónica de sus carbonos insaturados, por lo que la densidad de carga negativa se encuentra en el carbono interno. Consecuentemente, la protonación tiene lugar en dicho carbono en lugar de en el terminal, de tal forma que el único producto observado en esta catálisis es el isómero Z resultante de la adición formal *sin* de ácido benzoico a trimetilsililacetileno (**54ak**).



Esquema 4.4. Propuesta de mecanismo para la reacción de hidroaciloxilación de alquinos catalizada por **3**.

4.4. Conclusiones

En este capítulo se ha descrito un sistema catalítico Rh-NHC eficaz para la síntesis selectiva de *gem*-enol ésteres por adición de tipo Markovnikov de ácidos carboxílicos a alquinos terminales. El estudio de la actividad catalítica de diversos complejos refleja que el ligando carbeno es fundamental para la eficiencia de la reacción. Además, la presencia de otro ligando dador de densidad electrónica como cloruro en el complejo dinuclear **3** favorece la estabilización del intermedio metalaciclopropeno, lo que incrementa su eficiencia con respecto a los complejos BHetA. Se han evaluado varios ácidos carboxílicos y alquinos con diferentes sustituyentes. Con la mayoría de ellos se obtienen resultados satisfactorios tanto a nivel de conversión como de selectividad en condiciones suaves y tiempos razonables. Los alquinos aromáticos son mucho más reactivos que los alifáticos y que los que poseen grupos voluminosos o heteroátomos en su estructura. En cuanto a los ácidos carboxílicos, se observa que los derivados de catecol son mucho menos reactivos, presumiblemente por problemas relacionados con

su solubilidad, aunque la presencia de grupos reactivos adicionales no interfiere en la reacción de hidroaciloxilación.

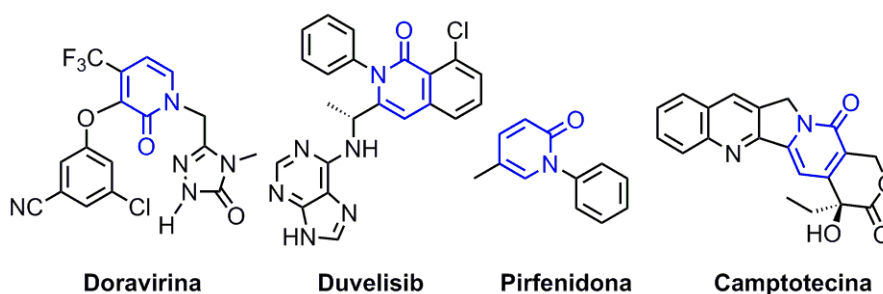
La investigación del mecanismo de reacción mediante reacciones estequiométricas en combinación con experimentos de marcaje isotópico descarta la participación de intermedios hidruro, lo que ha permitido proponer un mecanismo de reacción novedoso relacionado con la segunda etapa del proceso LAPS descrito para la dimerización de alquinos. En este caso, la diferencia estriba en que los ligandos BHetA participan como sustratos mediante reacciones de acoplamiento carbono-oxígeno. Así, tras la coordinación inicial de ambos sustratos al centro metálico, la protonación oxidante intramolecular en la posición terminal del π -alquino por el ácido carboxílico coordinado es responsable de la especificidad al producto *gem*. La formación de especies metalaciclopropeno y posteriores equilibrios de isomerización explican la preferencia de la adición formal *sin* en alquinos terminales y adición *anti* en alquinos internos. Además, el aumento de la electrofilia en el carbono carbénico de estos intermedios cíclicos favorece el acoplamiento carbono-oxígeno. La elevada eficiencia que muestran los catalizadores Rh-IPr en esta reacción abre un horizonte prometedor para la funcionalización de otras moléculas de interés biológico, como se mostrará en el capítulo 5.

Capítulo 5

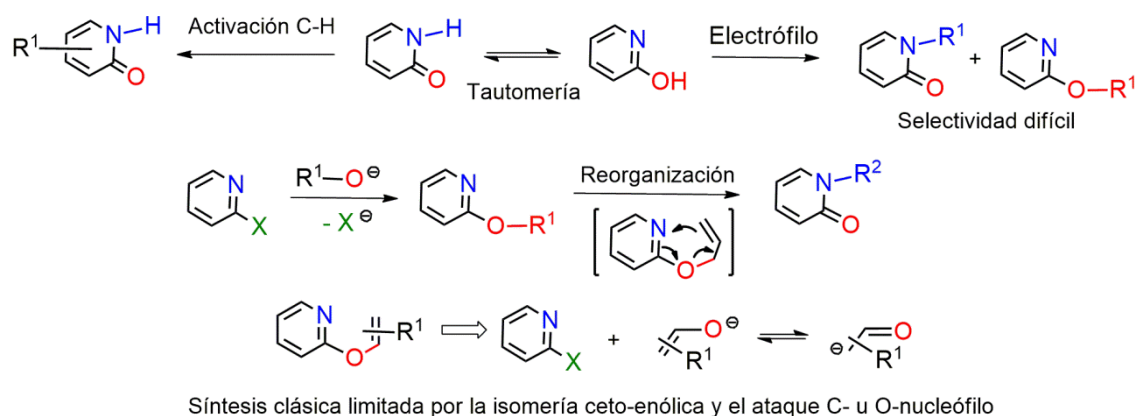
*Estudio de la actividad catalítica de complejos
Rh^I-NHC en reacciones de hidropiridonación
de alquinos*

5.1. Introducción

El fragmento 2-piridona se puede encontrar en muchos compuestos con relevancia biológica, incluidos algunos medicamentos aprobados por la FDA para el tratamiento del cáncer, el VIH o la fibrosis pulmonar (Esquema 5.1).^[183] En los últimos años, los procedimientos sintéticos clásicos que constan de múltiples etapas^[184] se han sustituido gradualmente por métodos catalíticos más eficientes basados en complejos de metales de transición.^[185] De esta forma, mientras que la reactividad de las posiciones carbonadas del heterociclo se basa principalmente en procesos de activación C–H,^[186] la funcionalización de los heteroátomos se ha llevado a cabo por diferentes métodos (Esquema 5.2). Entre ellos se incluyen reacciones de alquilación con halogenuros orgánicos,^[187] el uso de diazocompuestos,^[188] la adición a sustratos insaturados^[189] o reacciones de sustitución alílica.^[190] Sin embargo, la selectividad en la sustitución en el átomo de nitrógeno frente al de oxígeno resulta difícil de controlar, debido en parte al equilibrio de tautomerización entre la forma 2-hidroxipiridina y 2-piridona y depende fundamentalmente de las condiciones de reacción y/o de los ligandos del catalizador.^[191] En este contexto, una buena alternativa para obtener selectivamente derivados *O*-alquilados consiste en la reacción de 2-halo-piridinas con alcóxidos.^[192] Posteriormente, la reorganización de estas especies genera compuestos *N*-alquilados de manera selectiva.



Esquema 5.1. Algunos de los medicamentos aprobados por la FDA con el fragmento 2-piridona en su estructura.

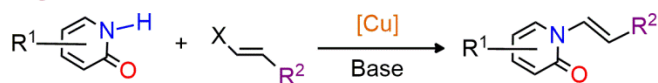


Esquema 5.2. Reacciones de funcionalización de 2-piridonas.

En particular, la preparación de 2-piridonas *O*- o *N*-alqueniladas supone un gran desafío, especialmente para la obtención de olefinas con configuración *gem* (Esquema 5.3). El acceso a través del ataque *O*-nucleófilo de enolatos a 2-piridinas halogenadas está limitado por la isomería ceto-enólica. Adicionalmente, en las reacciones de sustitución que involucran halogenuros de alquenilo o ácidos borónicos prevalece la formación del isómero *trans* sustituido en el nitrógeno, que es el favorecido termodinámicamente.^[193] Otras aproximaciones sintéticas como la isomerización dentro de una cadena *O*-insaturada,^[194] la reorganización de O a N^[195] o la condensación aldólica,^[196] tienen un alcance limitado y no conducen a isómeros *gem*. Los pocos métodos de preparación existentes para estos derivados implican procedimientos en varias etapas^[197] o el uso de precursores específicos como tosilhidrazonas^[198] o bencinos,^[199] por lo que es importante diseñar métodos sintéticos mejorados. En este contexto, la adición de tipo Markovnikov de 2-piridonas a enlaces triples carbono-carbono parece un acceso adecuado y sencillo en términos de economía atómica. Sin embargo, se ha descrito que la adición directa sólo se consigue con alquinos activados.^[200] En este sentido se puede racionalizar que el uso de metales de transición podría permitir el acoplamiento de alquinos terminales no activados mediante reacciones de hidroaminación o hidroalcoxilación.^[201] Además, el rodio presenta diferente afinidad por los heteroátomos O y N, por lo que es una potente herramienta para controlar la quimioselectividad del proceso. Sin embargo, una limitación importante en la reacción de *hidropiridonación* de alquinos es la elevada reactividad intrínseca de los alquinos terminales, que da lugar a la formación de una miríada de estructuras orgánicas diméricas, oligoméricas, poliméricas o cíclicas.

Métodos Convencionales para la Alquenilación de 2-piridonas

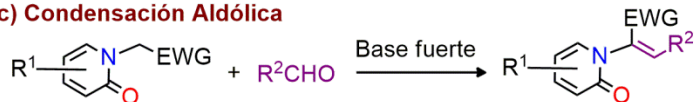
a) Organohaluros



b) Isomerización o Reordenamiento



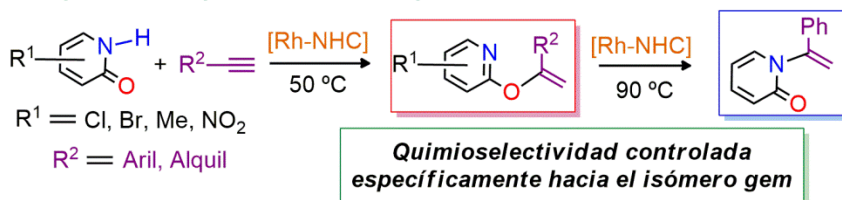
c) Condensación Aldólica



d) Adición a Alquinos con Grupos Atractores (EWG) o Dadores (EDG)



Este Capítulo: Hidropiridonación de Alquinos Terminales No Activos

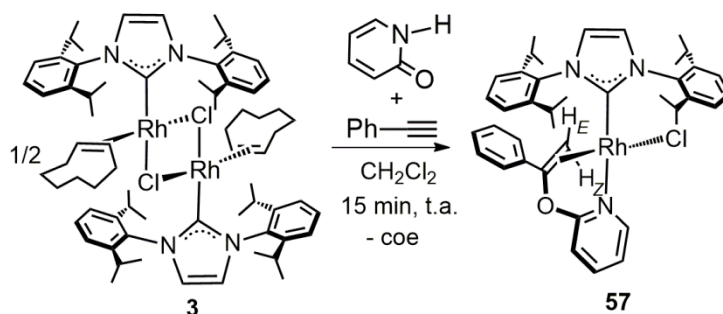


Esquema 5.3. Métodos sintéticos previos y nueva estrategia propuesta para la preparación de 2-piridonas N- u O-alqueniladas.

5.2. Hidropiridonación catalítica de alquinos y optimización de las condiciones de reacción

Como se ha explicado a lo largo de esta Tesis Doctoral, los catalizadores de rodio con un ligando carbeno N-heterocíclico son promotores eficientes de reacciones de acoplamiento carbono-carbono y carbono-heteroátomo a través de la hidrofuncionalización de alquinos. En particular, la introducción del fragmento 2-piridona en complejos Rh-NHC permite obtener excelentes valores de TOF en la reacción de dimerización de alquinos (ver capítulo 2). El ligando 2-piridonato se comporta como una lanzadera de protones entre las dos moléculas de alquino a través de un mecanismo de desprotonación-protonación. Además, la obtención específica de 1,3-eninos con selectividad *gem* surge de la protonación en la posición terminal de un ligando π-alquino. En el estudio del mecanismo de la reacción de [Rh(μ-Cl)(η²-coe)(IPr)]₂ (**3**) con 2-piridona y fenilacetileno se observó, un tanto por serendipia, la formación de un nuevo complejo Rh-IPr en pequeñas cantidades. Este compuesto, que

se ha caracterizado por difracción de rayos X como $RhCl(IPr)[\kappa N, \eta^2\text{-}\{py\text{-}OC(Ph)=CH_2\}]$ (**57**), contiene un ligando quelato *O*-alquenil-2-oxipiridina. El complejo **57** se aisló con un rendimiento del 79 % por reacción de **3** con cantidades estequiométricas de fenilacetileno y 2-piridona en CH_2Cl_2 tras 15 min a temperatura ambiente (Esquema 5.4).



Esquema 5.4. Preparación del complejo *O*-alquenil-2-oxipiridina **57**.

La estructura cristalina de **57** muestra una geometría plano cuadrada distorsionada con una disposición *cis* del fragmento NHC y el ligando cloruro [C1-Rh-Cl 88.03(5)^o] (Figura 5.1). Las vacantes de coordinación restantes están ocupadas por el ligando 2-{(1-fenilvinil)oxi}piridina [Rh-N41 2.0891(15) Å, Rh-ct1 1.96913(15) Å], que muestra una coordinación $\kappa^1 N\text{-}\eta^2 C, C'$ con un ángulo de mordedura ct1-Rh-N41 de 81.93(4)^o (ct1, centroide de C31 y C32), mayor que el encontrado en $Rh\{\kappa^2 O, N\text{-}(Opy)\}\{\eta^2\text{-}coe\}(IPr)$ (**36**) con el ligando 2-piridonato coordinado por los dos heteroátomos. Razonablemente, como consecuencia de la coordinación bidentada del ligando 2-{(1-fenilvinil)oxi}piridina, el fragmento piridina se desvía ligeramente de la disposición ideal con respecto al enlace Rh-N41 (θ 2,5^o, ψ 5,9^o). De la misma manera, el enlace C31-C32 se desvía de la perpendicular con respecto al plano de coordinación (ángulo entre los planos Rh-ct1-C1-Cl-N41 y Rh-C31-C32, 75,0^o). Por otra parte, el ligando NHC adopta una disposición muy próxima a la ideal en relación al enlace Rh-C1 (θ 0,7^o, ψ 0,6^o), aunque se desvía significativamente con respecto al plano de coordinación (ángulo entre los planos Rh-ct1-C1-Cl-N41 y C1-N2-C3-C4-N5, 52,2^o). En este sentido, un análisis minucioso de la estructura revela que esta característica geométrica es consecuencia de la coordinación $\kappa^1 N\text{-}\eta^2 C, C'$ del ligando 2-{(1-fenilvinil)oxi}piridina. De hecho, la disposición no perpendicular del NHC minimiza la repulsión estérica entre el grupo fenilo del ligando 2-{(1-fenilvinil)oxi}piridina y del NHC, que genera contactos intramoleculares cortos H...C.

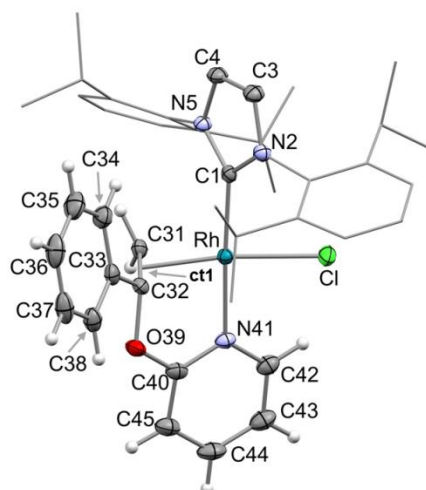


Figura 5.1. Vista ORTEP del complejo RhCl(IPr)[κN,η²-{py-OC(Ph)=CH₂}] (**57**) con elipsoides al 50 % de probabilidad. Con vistas a una representación más clara, los átomos de hidrógeno han sido omitidos, mientras que los sustituyentes del ligando IPr se han representado con un estilo simplificado. Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados: Rh-C1 2.0193(18), Rh-Cl 2.3353(5), Rh-ct1 1.96913(15), C31-C32 1.408(3), Rh-N41 2.0891(15), ct1-Rh-C1 100.62(5), ct1-Rh-N41 81.93(4), ct1-Rh-Cl 170.854(14), C1-Rh-N41 176.39(7), C1-Rh-Cl 88.03(5), N41-Rh-Cl 89.30(5); ct1: centroide de C31 y C32.

Los datos espectroscópicos de RMN confirman que la estructura en estado sólido del complejo **57** se mantiene en disolución. La disposición que adopta el anillo aromático del ligando impide el giro del carbeno en torno al enlace Rh-C1, de tal forma que todos los protones del ligando IPr son inequivalentes. Entre las señales típicas del fragmento 2-piridona cabe destacar la correspondiente al protón H_{6-py}, que experimenta un desplazamiento hacia campo bajo de casi 2 ppm en comparación con las del ligando coordinado por ambos heteroátomos en el complejo Rh{κ²O,N-(Opy)}{η²-coe}(IPr) (**36**). Además, la aparición de dos dobletes de dobletes a δ 2.61 y 2.54 ppm con J_{H-H} de 4.3 Hz y J_{H-Rh} de 2.8 y 2.1 Hz respectivamente, confirma la coordinación de la olefina *gem* al centro de rodio (Figura 5.2). Adicionalmente, el espectro de ¹³C{¹H}-APT muestra dos dobletes a 103.8 (J_{C-Rh} = 18.6 Hz) y 31.5 ppm (J_{C-Rh} = 15.5 Hz), correspondientes a los átomos de carbono de la olefina coordinada al metal. Además, la señal del C_{2-py} aparece como un singlete a 163.5 ppm en **57**, a diferencia del doblete observado a 181.7 ppm en **36**, con el ligando 2-piridonato coordinado por los dos heteroátomos. Este cambio de multiplicidad se debe al distanciamiento que experimenta el fragmento piridonato con respecto al centro metálico tras el acoplamiento C-O (Figura 5.3).

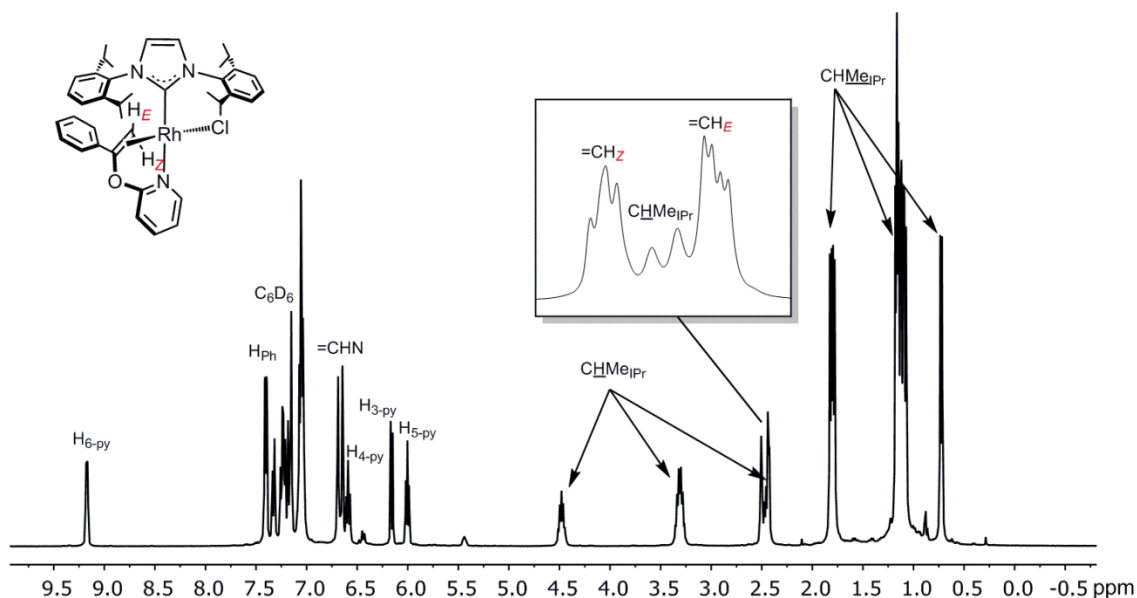


Figura 5.2. Espectro de RMN de 1H del complejo $RhCl(IPr)[\kappa N, \eta^2\text{-}\{py\text{-}OC(Ph)=CH_2\}]$ (**57**).

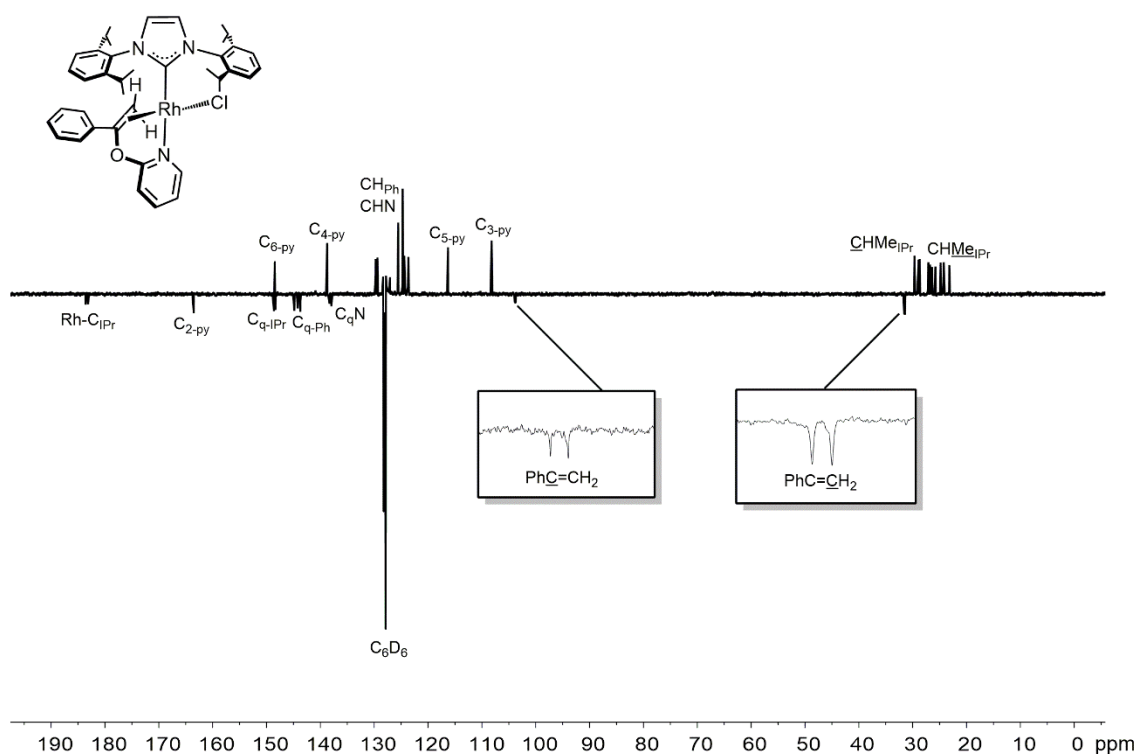


Figura 5.3. Espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT del complejo $RhCl(IPr)[\kappa N, \eta^2\text{-}\{py\text{-}OC(Ph)=CH_2\}]$ (**57**).

En vista de la capacidad de **3** para promover estequiométricamente el acoplamiento C-O alquino-piridona, se ha estudiado su aplicación en la hidropiridonación catalítica de alquinos. La adición de **3**, 5 mol % de Rh, a los sustratos de referencia 2-piridona (**58a**) y fenilacetileno (**41a**) en $CDCl_3$ da como resultado la formación del producto *gem*-alquenal éter, 2-(1-fenilvinil)oxipiridina (**59aa**), tras 20 h a 40 °C, como único producto

de heteroacoplamiento (Figuras 5.4 y 5.5). La disminución de la carga de catalizador a 2 mol % da lugar a una reducción de la conversión al 77 %. Curiosamente, el complejo *O*-alquenal-oxipiridina **57** se detecta en el primer espectro analizado. De hecho, al utilizar **57** como catalizador se obtiene un resultado similar, lo que sugiere que éste podría ser el intermedio más estable (“*resting state*”) en el ciclo catalítico. Además, se ha comprobado que la presencia del ligando NHC es esencial en la catálisis, puesto que el precursor sintético de **3**, [Rh(μ-Cl)(η²-coe)₂]₂, no muestra actividad catalítica, mientras que el catalizador de Wilkinson, RhCl(PPh₃)₃, o [Rh(μ-Cl)(BINAP)]₂, sintetizado *in situ*, favorecen la dimerización del alquino frente a la hidropiridonación. Es interesante destacar que el compuesto dinuclear Rh-BINAP ha demostrado ser un catalizador muy eficiente en la adición de 2-piridona a alenos.^[189a] Otros complejos Rh-IPr con ligandos κ²-acetato o CO también son ineficientes (Tabla 5.1). Por otra parte, cabe destacar que en esta reacción se forma el derivado 1,3-enino como subproducto de la reacción competitiva de dimerización de alquinos, aunque tan sólo en un 8 %. Sin embargo, otros disolventes polares como THF, acetona, DMA o DMSO favorecen esta reacción lateral con respecto al CDCl₃. En cuanto a la optimización de la temperatura de la reacción, se observa una reducción gradual de la conversión del alquino por encima de 50 °C (Tabla 5.2). Un análisis minucioso del espectro de RMN de ¹H ha revelado la presencia de sal [IPrH]⁺, probablemente por la protonación de **3** en el medio ácido, cuya proporción se incrementa con la temperatura. Por ello, con objeto de minimizar la descomposición del catalizador, se ha seleccionado una temperatura de compromiso de 50 °C para el resto de experimentos.

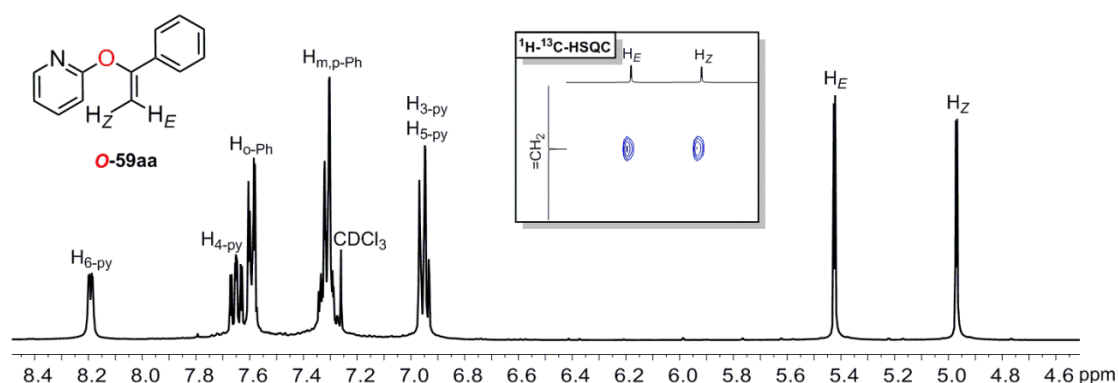


Figura 5.4. Espectros de RMN de ¹H y correlación ¹H-¹³C HSQC de 2-(1-fenilvinil)oxipiridina (**59aa**).

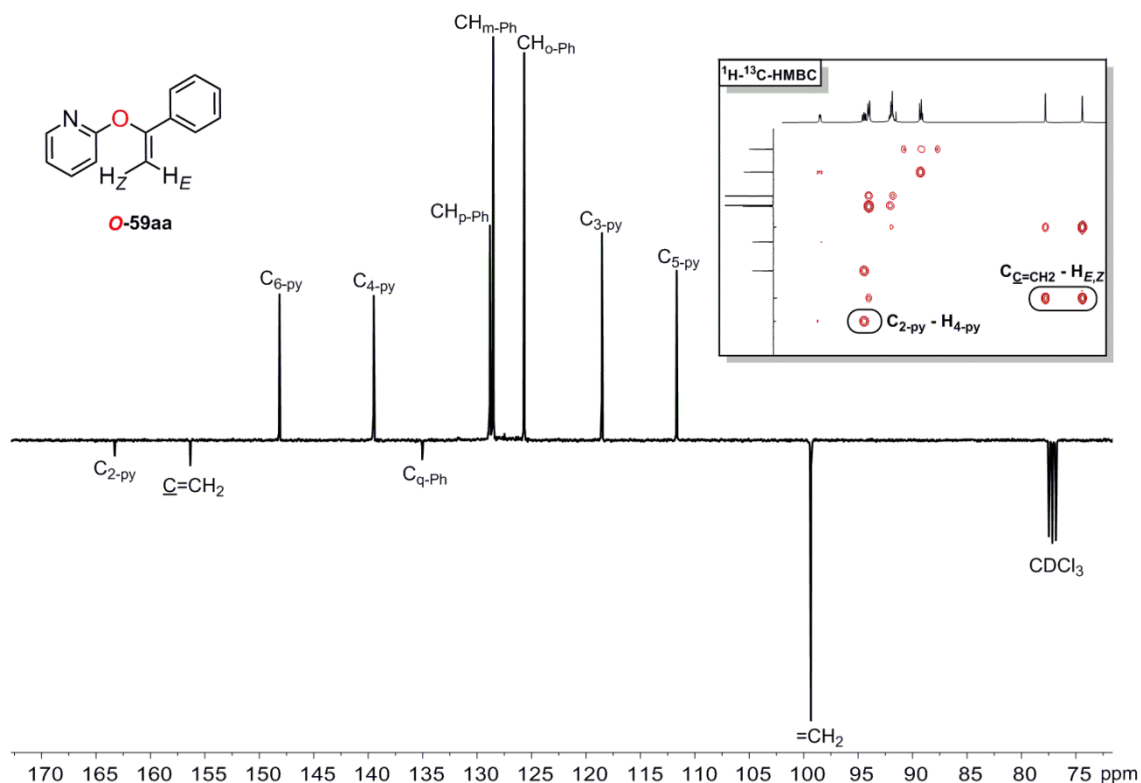


Figura 5.5. Espectros de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT y correlación 1H - ^{13}C HMBC de 2-(1-fenilvinil)oxipiridina (**59aa**).

Tabla 5.1. Estudio de la reacción de hidropiridonación de fenilacetileno con 2-piridona con distintos catalizadores.^[a]

Entrada	Catalizador	Conv. (%) ^[b]	Dímero gem/E	O-alquenil oxipiridina	N-alquenil piridona
1	3	96	5/--	95	--
2	3 ^[c]	77	10/--	90	--
3	57	94	6/--	94	--
4	[Rh(μ-Cl)(η^2-coe)]₂	--	--	--	--
5	RhCl(cod)(IPr)	16	14/--	86	--
6	Rh{κ^2-(O₂CCH₃)}(η^2-coe)(IPr)	>99	99/1	--	--
7	[Rh(CO)(CH₃CN)₂(IPr)][PF₆]	25	84/16	--	--
8	RhCl(PPh₃)₃	36	11/89	--	--
9	[Rh(μ-Cl)(cod)]₂ + BINAP	21	87/13	--	--
10	^tBuOK ^[d]	--	--	--	--
11	Sin catalizador	--	--	--	--

^[a] Condiciones de reacción: 0.20 mmol de fenilacetileno, 0.20 mmol de 2-piridona, 0.07 mmol de mesitileno (estándar interno), 5 mol % de catalizador por Rh (2.5 mol % para dímeros), 0.5 mL de CDCl₃, 50 °C, 20 h. ^[b] Conversión de fenilacetileno. ^[c] 2 mol %. ^[d] 20 mol %.

Tabla 5.2. Influencia del disolvente y la temperatura en la hidropiridonación de fenilacetileno con 2-piridona catalizada por **3**.^[a]

Entrada	Diluyente	T (°C)	Conv. (%) ^[b]	Dímero gem/E	O-alquénil oxipiridina	N-alquénil piridona
1	CDCl ₃	40	88	8/--	92	--
2	THF-d ₈	40	80	52/--	48	--
3	Acetona-d ₆	40	91	42/--	58	--
4	DMA/C ₆ D ₆	40	83	64/--	36	--
5	DMSO-d ₆	40	72	70/--	30	--
6	CDCl₃	50	96	5/--	95	--
7	CDCl ₃	60	83	3/--	97	--
8	CDCl ₃	70	81	2/--	98	--

^[a] Condiciones de reacción: 0.20 mmol de fenilacetileno, 0.20 mmol de 2-piridona, 0.07 mmol de mesitileno (estándar interno), 0.005 mmol de catalizador **3**, 20 h. ^[b] Conversión de fenilacetileno.

Posteriormente, se ha evaluado el catalizador **3** en la hidropiridonación de una variedad de alquinos terminales. Las reacciones se monitorizaron en tubos de RMN utilizando un 2.5 mol % de **3** (5 mol % de Rh) y una relación piridona:alquino 1:1 en CDCl₃ a 50 °C (Figura 5.6). Los productos orgánicos se aislaron por cromatografía tras 20 h de reacción (Esquema 5.5). En general, se obtienen exclusivamente los derivados **59** alquénilados específicamente en el oxígeno, excepto con los sustratos de 2-piridona halogenados en la posición 6 del anillo (**58e,f**) para los que también se forma el producto **60**, alquénilado en el nitrógeno, en cantidades variables. La formación de 1,3-eninos procedentes de la dimerización competitiva de alquinos se limita a porcentajes entre 1-12 % en casos de hidropiridonación efectiva, excepto con *p*-(trifluorometil)fenilacetileno (**41c**) (20 %) para el que la dimerización es más rápida en comparación con otros alquinos, como se ha descrito en el capítulo 2. Por el contrario, otros sustratos menos reactivos en hidropiridonación, como 6-metil-2-piridona (**58g**) o 2-quinolona (**58j**), dan lugar a mayores cantidades de 1,3-enino. Con respecto a la influencia de los grupos funcionales, los alquinos aromáticos reaccionan más rápidamente con 2-piridona que los alifáticos, mientras que en el caso de 2-piridonas sustituidas no se observa una tendencia definida en la reacción con fenilacetileno. Los resultados más divergentes se observan con las piridonas sustituidas en posición 6 del anillo. De esta forma, 6-cloro-2-piridona (**58f**) es el sustrato más activo, con 6-metil-2-piridona (**58g**) se obtiene una baja conversión y 6-bromo-2-piridona (**58e**) muestra una reactividad intermedia. La sustitución en otras posiciones

tiene una influencia moderada. La tendencia de actividad observada con respecto a la posición de sustitución de los correspondientes derivados de bromo es: 4 > 6 ≈ 5 > 3. El alquenal éter proveniente de la reacción de 6-cloro-2-piridona y 1-hexino se obtiene como una mezcla de dos isómeros (**59fd** + **59fd'**), como resultado de la isomerización del doble enlace terminal a la posición interna. Finalmente, 4-metil-2-piridona (**58h**) es ligeramente más reactiva que 2-piridona, mientras que 5-nitro-2-piridona (**58i**) es menos activa. Otros alquinos voluminosos o internos son catalíticamente ineficientes (Tablas 5.3 y 5.4).

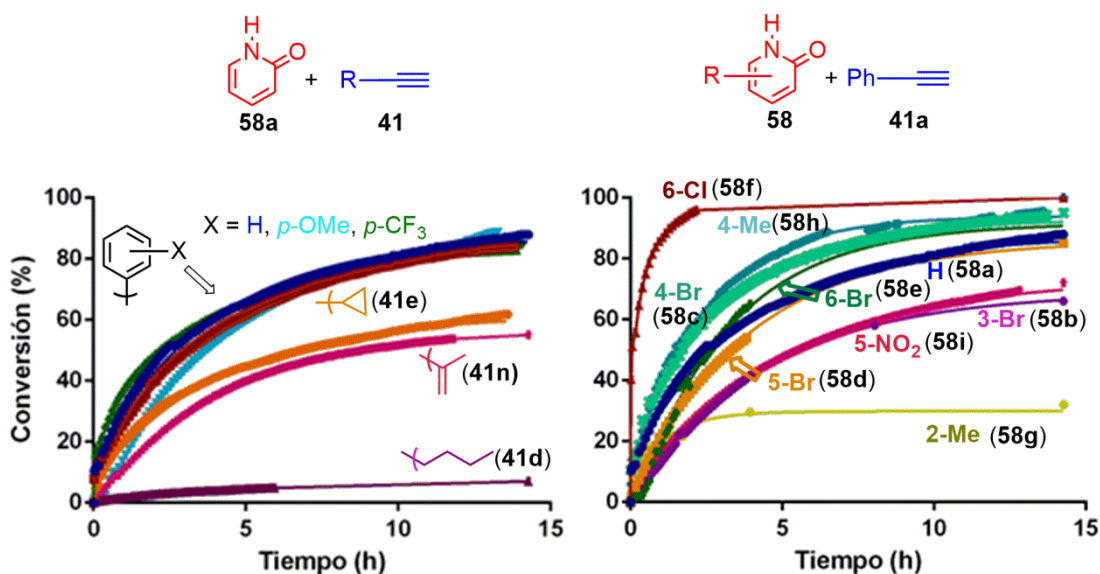
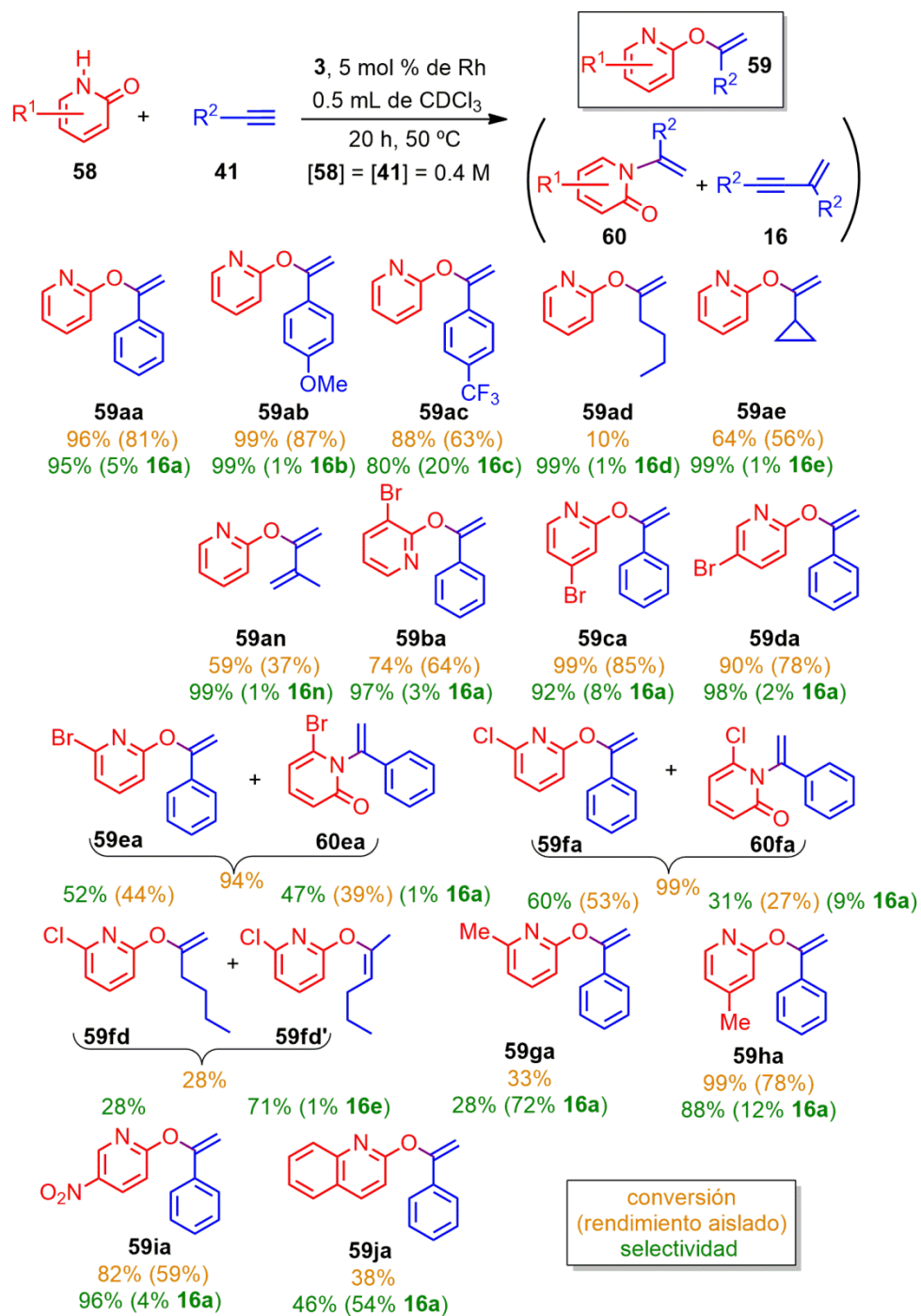
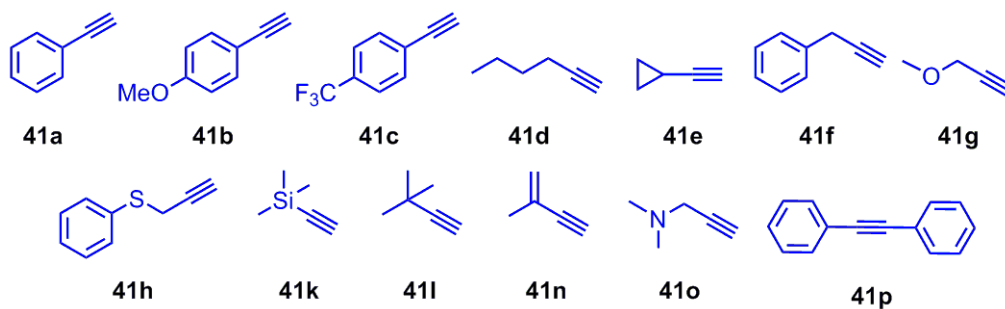


Figura 5.6. Perfiles de reacción para la hidropiridonación de alquinos con 2-piridona (izquierda) y fenilacetileno con derivados de 2-piridona funcionalizados (derecha).



Esquema 5.5. Productos obtenidos en la hidropiridonación de alquinos catalizada por 3.

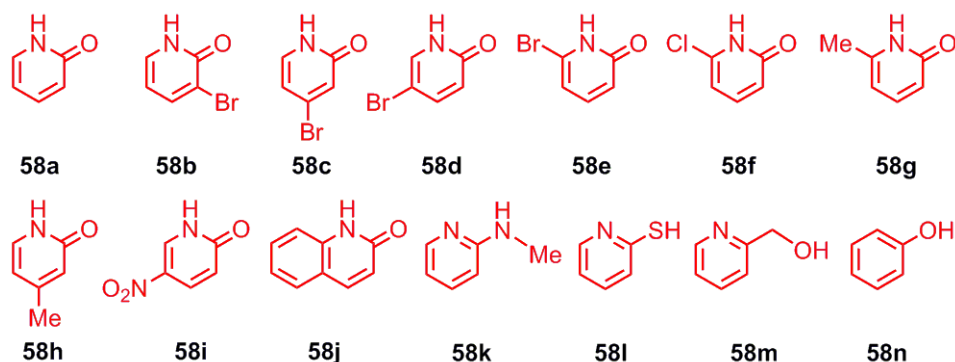
Tabla 5.3. Hidropiridonación de alquinos con 2-piridona catalizada por **3**.^[a]



Entrada	Alquino	Conv. (%) ^[b]	Dímero gem/E	O-alquenil oxipiridina (59)	N-alquenil piridona (60)	Rdto. aislado (59)
1	41a	96	5/--	95	--	81
2	41b	99	1/--	99	--	87
3	41c	88	20/--	80	--	63
4	41d	10	1/--	99	--	--
5 ^[c]	41d	28	1/--	28:71 ^[d]	--	--
6	41e	64	1/--	99	--	56
7	41f	--	--	n.d.	--	--
8	41g	n.d.	--	n.d.	--	--
9	41h	n.d.	--	n.d.	--	--
10	41k	16	--/>99	--	--	--
11	41l	2	--	n.d.	--	--
12	41n	59	1/--	99	--	37
13	41o	n.d.	--	n.d.	--	--
14	41p	--	--	--	--	--

^[a] Condiciones de reacción: 0.20 mmol de alquino, 0.20 mmol de 2-piridona, 0.07 mmol de mesitileno (estándar interno), 0.005 mmol de catalizador **3**, 0.5 mL de CDCl₃, 50 °C, 20 h. ^[b] Conversión de fenilacetileno. ^[c] Reacción con 6-cloro-2-piridona. ^[d] Mezcla de isómeros: 2-(hex-1-en-2-iloxi)-6-cloro-piridina y (Z)-2-(hex-2-en-2-iloxi)-6-cloro-piridina.

Tabla 5.4. Hidropiridonación de fenilacetileno con 2-piridonas funcionalizadas catalizada por **3**.^[a]



Entrada	2-Piridona	Conv. (%) ^[b]	Dímero gem/E	<i>O</i> -alquenil oxipiridina (59)	<i>N</i> -alquenil piridona (60)	Rdto. aislado (59)
1	58a	96	5/--	95	--	81
2	58b	74	3/--	97	--	64
3	58c	>99	8/--	92	--	85
4	58d	90	2/--	98	--	78
5	58e	94	1/--	52	47	44/39(60)
6 ^[c]	58f	>99	9/--	60	31	53/27(60)
7	58g	33	72/--	28	--	--
8	58h	99	12/--	88	--	78
9	58i	82	4/--	96	--	59
10	58j	38	54/--	46	--	--
11	58k	19	>99/--	--	--	--
12	58l	--	--	--	--	--
13	58m	59	>99/--	--	--	--
14	58n	>99	Ciclotrí meros	--	--	--

^[a] Condiciones de reacción: 0.20 mmol de fenilacetileno, 0.20 mmol de 2-piridona, 0.07 mmol de mesitileno (estándar interno), 0.005 mmol de catalizador **3**, 0.5 mL de CDCl₃, 50 °C, 20 h. ^[b] Conversión de fenilacetileno.

5.3. Estudio del mecanismo de la reacción de hidropiridonación de alquinos

De la misma forma que en el estudio de la reacción de hidroaciloxilación de alquinos, en este caso también se han realizado algunos experimentos de control para dilucidar el mecanismo operativo. La adición de 2-piridona y fenilacetileno a **3** a -60 °C da como resultado la formación inmediata del complejo alquenil-oxipiridina **57**, no habiendo sido posible detectar ningún otro intermedio, incluidas especies hidruro.

Además, el intercambio H/D entre la 2-piridona *N*-deuterada y el protón terminal del fenilacetileno en condiciones catalíticas impide obtener información precisa de los experimentos de marcaje isotópico (ver Figura A501 en Anexos). Los ensayos en los que la 2-piridona se reemplaza por fenol, *N*-metil-2-aminopiridina, 2-tiopiridina o 2-(hidroximetil)piridina no muestran actividad, lo que indica que la presencia de los átomos N y O situados en las posiciones 1,3 del sustrato es una premisa esencial.

En vista de los resultados obtenidos, se ha estudiado el mecanismo de la reacción de hidropiridonación de alquinos catalizada por el complejo **3** mediante análisis computacional DFT, utilizando 2-piridona y fenilacetileno como sustratos modelo (Figura 5.7, ΔG en kcal·mol⁻¹). El primer paso es la coordinación de un π -alquino y κ^1N -hidroxipiridina al precursor lábil **3** para formar **A**, cuya energía se ha tomado como referencia. Las reacciones de adición nucleófila a alquinos catalizadas por metales de transición generalmente transcurren mediante adición oxidante vía Nu-H, inserción del alquino en el enlace metal-hidruro y la correspondiente eliminación reductora. Sin embargo, aunque la adición oxidante O-H en sistemas Rh-IPr es factible para derivados de hidroxiquinolina relacionados,^[79a] la formación de la especie hidruro, que está 13.7 kcal·mol⁻¹ por encima de **A**, requiere superar una elevada barrera de 31.2 kcal·mol⁻¹ (consultar Figura A508 en Anexos). Por ello, se ha estudiado una vía alternativa al hidruro que implica una protonación oxidante y etapas de acoplamiento reductor (Esquema 5.6), factible en procesos similares.^[41d,142,202] De esta forma, el ligando κ^1N -hidroxipiridina de **A** puede comportarse como un ácido de Brønsted intramolecular capaz de protonar la posición terminal del ligando η^2 -alquino para formar la especie Rh^{III}-alqueno **B** a través de **TSAB** (13.3 kcal·mol⁻¹), 0.2 kcal·mol⁻¹ más estable que **A**. La protonación de la posición interna del triple enlace (**TSABt**) está desfavorecida con $\Delta\Delta G$ de 11.0 kcal·mol⁻¹, que en última instancia determina la excelente selectividad observada hacia la formación del isómero *gem* en la síntesis de piridil alqueno éteres.

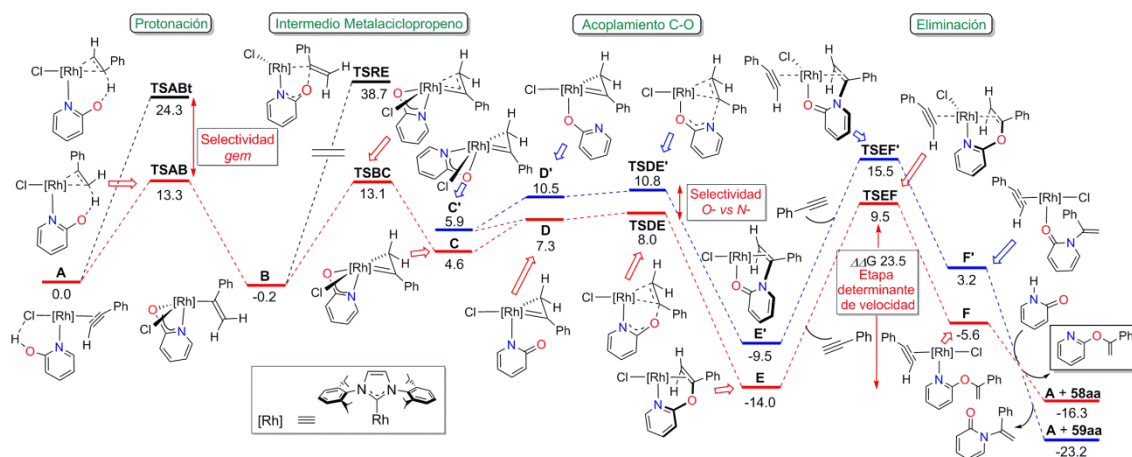
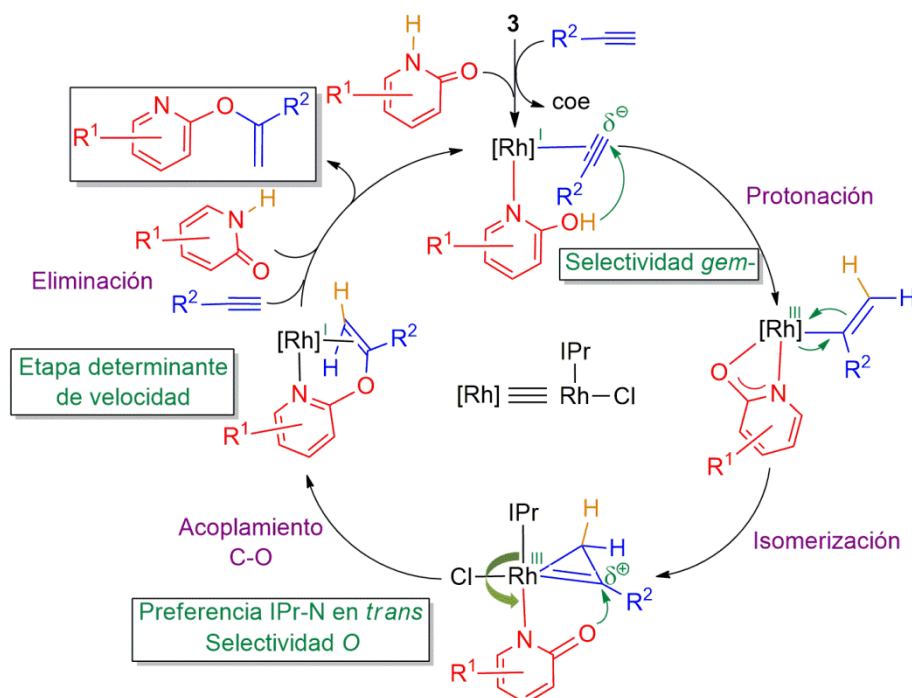


Figura 5.7. Cálculos DFT (ΔG , en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, relativos a **A** y moléculas aisladas) para la hidropiridonación de fenilacetileno: *O*-alquenilación, vía roja y *N*-alquenilación, vía azul.



Esquema 5.6. Mecanismo propuesto para la hidropiridonación de alquinos catalizada por **3**.

El acoplamiento directo C-O en el intermedio **B** no es factible en condiciones catalíticas,^[203] hecho que contrasta claramente con lo observado anteriormente para el acoplamiento C-C alquenil-alquínulo en la reacción de dimerización de alquinos (Capítulo 2). Sin embargo, la isomerización a una especie **C** de tipo metalaciclopropeno, aunque desestabilizada por $4.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, abre una vía operativa a la especie *O*-alquenil-oxipiridina **E**, $14.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ más estable que **A**, lo que está de acuerdo con la formación del complejo **57**. Este paso conlleva la descoordinación del átomo de oxígeno del ligando piridonato, ubicado inicialmente *trans* al metalaciclo, y la

posterior rotación alrededor del enlace Rh-N (**C→D**). A continuación se produce el ataque nucleófilo del oxígeno, facilitado por el incremento de la carga positiva en el átomo de carbono carbénico del metalaciclopropeno.^[204] Por el contrario, el ataque del átomo de nitrógeno tiene una barrera más alta (**TSDE'**, $\Delta\Delta G$ 2.8 kcal·mol⁻¹), lo que está de acuerdo con la *O*-alquenilación observada. La razón que justifica la quimioselectividad del proceso podría ser la preferencia del fragmento piridina por coordinarse en *trans* al IPr, dirigiendo así el ataque *O*-nucleófilo.^[81b] Además, las propiedades estereoelectrónicas particulares del ligando IPr desempeñan un papel importante en la estabilización de la especie metalaciclopropeno, ya que la sustitución de este ligando por trimetilfosfina conlleva un incremento de energía de 3.9 kcal·mol⁻¹ en la etapa de formación de este intermedio (Figura 5.8). Así, estas estructuras poco comunes se pueden considerar esenciales en la hidroalcoxilación de alquinos para la selectividad al isómero *gem*, en analogía con el papel que desempeñan los ligandos vinilideno en la formación de los isómeros *E/Z*.^[98]

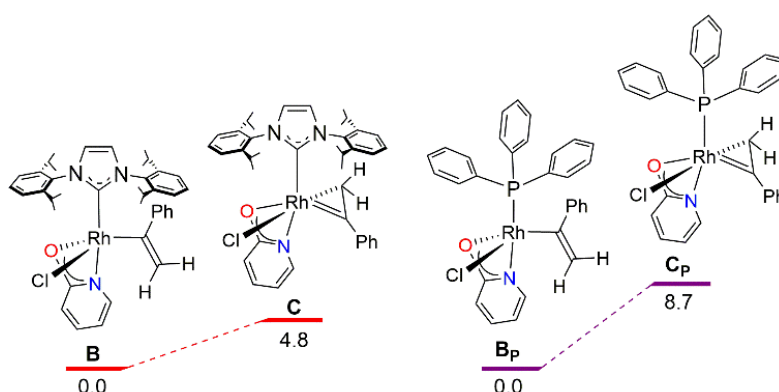


Figura 5.8. Cálculos DFT que comparan el efecto de los ligandos IPr y PPh₃ en la formación del intermedio metalaciclopropeno.

El ciclo catalítico finaliza con la liberación del alquenil éter mediante un mecanismo asociativo, que requiere superar una barrera energética de 23.5 kcal·mol⁻¹ a través del intermedio **TSEF**, siendo ésta la etapa que determina la velocidad de la reacción (Figura 5.9, vía a). No obstante, se han estudiado otras vías de eliminación aunque todas ellas poseen barreras de energía muy superiores. Por ejemplo, el mecanismo disociativo para la olefina tiene una barrera de 41.3 kcal·mol⁻¹ (Figura 5.9, vía b), mientras que el camino que implica la disociación del heterociclo y la posterior descoordinación asociativa de la olefina tiene una barrera de energía de 30.3 kcal·mol⁻¹ (Figura 5.9, vía c). La influencia estérica del carbeno NHC y el elevado efecto *trans* asociado al mismo podrían facilitar la liberación del producto de la reacción en **57**.^[65]

Es interesante destacar que el producto final *N*-alquenilo es más estable que el *O*-alquenilo (-23.2 frente a -16.3 kcal·mol⁻¹), lo que indica un control cinético en las condiciones de reacción.

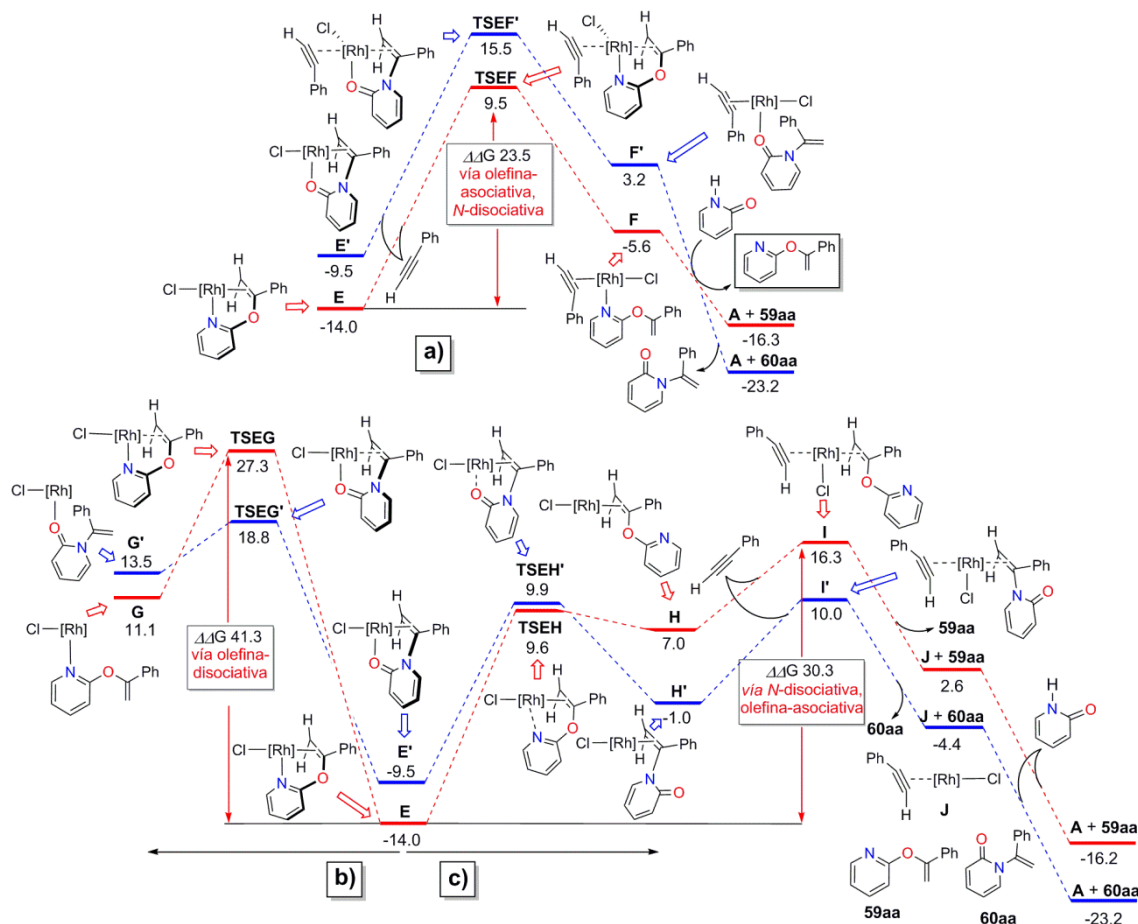


Figura 5.9. Perfil de energías DFT (ΔG en kcal·mol⁻¹, relativa a **A** y moléculas aisladas) de vías alternativas para la eliminación de **E** y **E'**: a) primero asociativa para la olefina y después *N*-disociativa (arriba); b) olefina-disociativa (abajo a la izquierda) y c) primero *N*-disociativa y después asociativa para la olefina (abajo a la derecha).

Por otra parte, los cálculos relativos al alquino alifático 1-hexino muestran una barrera más alta de 25.9 kcal·mol⁻¹, en consonancia con la disminución observada en la velocidad de la reacción. Sin embargo, el aumento de velocidad observado con la 6-cloro-2-piridona (**58f**) se debe probablemente a efectos estéricos, que podrían ser los responsables de la disminución de la barrera de eliminación del producto (19.2 kcal·mol⁻¹), mientras que las energías similares de **59fa** y **60fa** explican la formación de ambos isómeros. En este caso, la etapa de eliminación conlleva una primera disociación del heterociclo y la posterior coordinación del alquino al centro metálico (Figura 5.10, vía c).

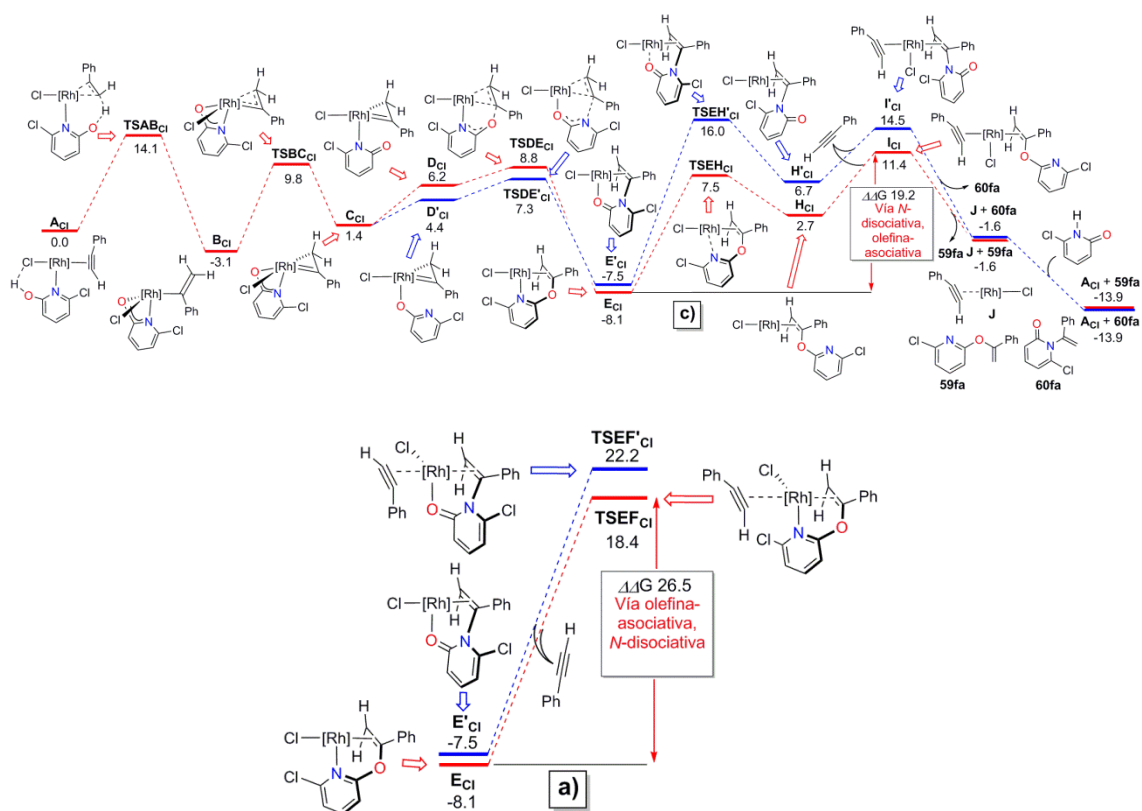


Figura 5.10. Perfil de energías DFT (ΔG en kcal·mol⁻¹, relativa a **A** y moléculas aisladas) de la reacción de hidropiridonación de fenilacetileno con 6-cloro-2-piridona. La liberación del producto tiene lugar a través de la vía c): primero *N*-disociativa y después asociativa para la olefina (arriba). Sin embargo, en la vía alternativa a), cuya barrera de energía es considerablemente mayor: primero asociativa para la olefina y después *N*-disociativa (abajo).

El análisis de los perfiles energéticos de la Figura 5.7 revela que la isomerización de *O*-alquenil-oxipiridina al derivado *N*-alquenilo, favorecido termodinámicamente, es factible mediante la rotura del enlace C–O (barrera energética **A** + **59aa** → **C** a través de **TSEF**: 25.8 kcal·mol⁻¹). Así, el calentamiento de los productos **59aa** o **59ia** previamente aislados, en presencia de cantidades catalíticas de **3** durante 72 h a 90 °C da como resultado la formación de los derivados *N*-alquenil-piridona **60** (Figura 11). Sin embargo, no se observa la formación de **60** cuando se calienta directamente el tubo de RMN con el crudo de la reacción catalítica de hidropiridonación, probablemente debido a la descomposición de la especie activa. Además, la isomerización no tiene lugar en ausencia de **3** ni utilizando $[Rh(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-coe})_2]_2$ como catalizador. A pesar de que a priori se esperaba una diferencia considerable en el valor del desplazamiento químico de los átomos de carbono C₂-imídico y C₂-amídico en los espectros de ¹³C{¹H}-APT de **59aa** y **60aa**, respectivamente, ambos se observan a desplazamientos similares (**59aa**, δ 163.3 ppm; **60aa**, δ 162.2 ppm). Por ello, el experimento de RMN 2D ¹H-¹⁵N HMQC de

rango largo ha resultado clave para la diferenciación y caracterización de **60**, puesto que para este isómero se observa una correlación entre uno de los protones olefínicos y el átomo de nitrógeno, a diferencia del isómero **59**, donde ambos átomos están ubicados a cinco enlaces de distancia. Además, el desplazamiento químico de **59aa** en el experimento de ^{15}N a δ 275.8 ppm está en el rango observado para un anillo de piridina, mientras que el de **60aa** (δ 183.8 ppm) concuerda con un *N*-heterociclo desaromatizado (Figura 5.11).

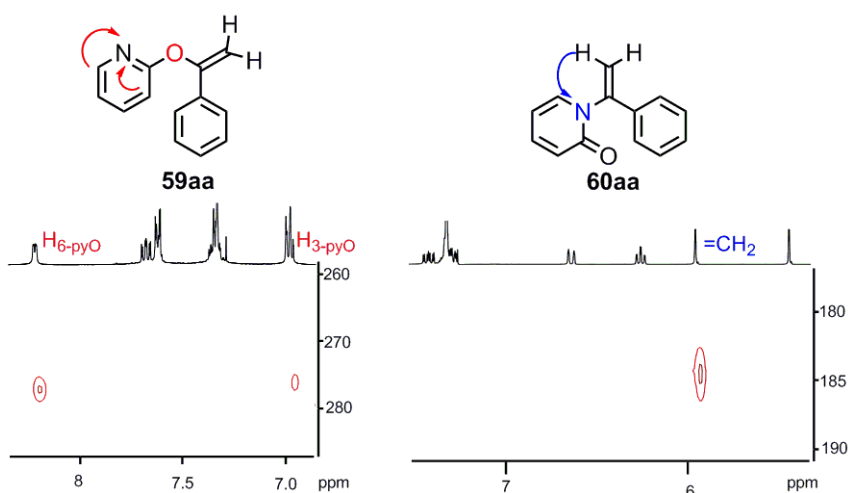


Figura 5.11. Correlaciones 1H - ^{15}N HMQC en **59aa** y **60aa**.

De manera similar a la formación de **57**, el derivado *N*-alquenil-piridona **60aa** reacciona con **3** para formar $RhCl[\kappa O, \eta^2 - \{C_4H_4(C=O)N\} - C(Ph)=CH_2](IPr)$ (**61**) (Figura 5.12). Los datos de RMN multinuclear concuerdan con la estructura piridona-alquenilo propuesta, que muestra un modo de coordinación $\kappa^1 O, \eta^2$. En este caso, el protón H_{6-py} del complejo **61** experimenta un mayor apantallamiento (δ 7.30 ppm) en comparación con su análogo en **57** (δ 9.28 ppm), posiblemente por la pérdida de aromaticidad del heterociclo. Por otra parte, en el espectro de RMN de 1H se observan dos dobletes de dobletes a 2.88 y 2.80 ppm con $J_{H-H} = 1.4$ Hz y $J_{Rh-H} = 2.6$ y 3.0 Hz, respectivamente, que corresponden a los protones olefínicos, y dos dobletes a 86.8 ($J_{Rh-C} = 17.4$ Hz) y 36.4 ppm ($J_{Rh-C} = 15.8$ Hz) en el espectro de $^{13}C\{^1H\}$ -APT, asignados a los carbonos de la olefina. De nuevo cabe destacar el apantallamiento del carbono cuaternario del fragmento alquenilo en **61** (δ 86.8 ppm) en comparación con el del complejo **57** (δ 103.8 ppm), debido al acoplamiento directo con el átomo de nitrógeno en lugar del átomo de oxígeno. Finalmente, en el espectro de RMN 1H - ^{15}N HMQC se observa un

acoplamiento a 200.8 ppm entre el átomo de nitrógeno del anillo de **61** y los protones H_{5-py} y H_E .

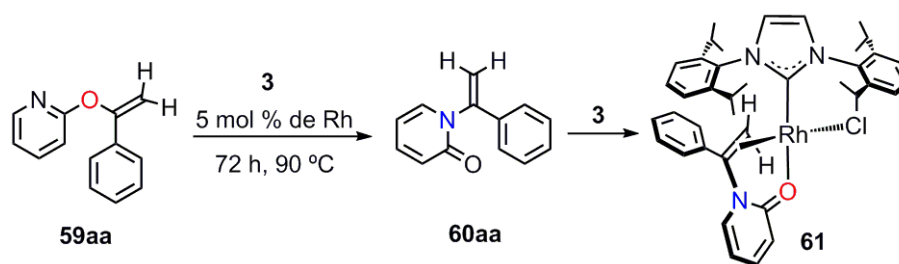


Figura 5.12. Reacción de isomerización de *O*- a *N*-alqueno y formación del complejo **61**.

5.4. Conclusiones

En este capítulo se ha descrito un sistema catalítico Rh-NHC eficiente en la hidropiridonación selectiva de alquinos, orientada hacia la obtención de los productos *O*-alquencilados de tipo *gem*. Los estudios del mecanismo de la reacción, en combinación con cálculos DFT, apoyan una vía alternativa a la ruta clásica en la que participan especies hidruro. Tras la coordinación inicial de ambos sustratos, la protonación oxidante intramolecular en la posición terminal del π -alquino por un ligando κ^1N -hidroxipiridina es la responsable de la especificidad *gem* en el producto obtenido. Dado que la eliminación reductora directa por acoplamiento C-O en el intermedio alquenil-piridonato no es viable en condiciones catalíticas, la isomerización a una especie metalaciclopropeno allana el camino para el ataque nucleófilo. En este punto, el control de la quimioselectividad hacia la formación de los productos de *O*-alquencilación, menos favorecidos termodinámicamente, surge de la *N*-coordinación preferente de los derivados 2-piridona en sistemas Rh-IPr que, por un efecto balancín, da lugar al ataque nucleófilo del átomo de oxígeno. Además, el ligando carbeno IPr desempeña un papel clave en la estabilización de la especie metalaciclopropeno. Debido a la importancia de este tipo de moléculas, el diseño de nuevos catalizadores más eficientes abre un horizonte prometedor para la funcionalización de otros heterociclos biológicamente activos.

Conclusiones Generales

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral se centra en la síntesis y caracterización de nuevos complejos de rodio con un ligando carbeno *N*-heterocíclico y su aplicación en reacciones de hidrofuncionalización de alquinos. El complejo dinuclear $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})]_2$ es un precursor versátil para la preparación de una amplia gama de complejos mononucleares eficientes en reacciones de acoplamiento carbono-carbono y carbono-oxígeno. El conocimiento de la influencia de los ligandos auxiliares en el mecanismo de las diferentes transformaciones catalíticas mediante estudios experimentales y teóricos ha permitido profundizar en el diseño racional del catalizador para cada ejemplo concreto.

El capítulo 1 muestra la preparación de un conjunto de complejos neutros y catiónicos basados en la plataforma Rh-IPr con diferentes ligandos π -aceptores. Todos ellos presentan una clara preferencia por coordinarse en la posición *cis* al ligando NHC. El estudio de la actividad catalítica de estos complejos en la reacción de adición de metanol a fenilacetileno muestra resultados divergentes en función del ligando π -aceptor, aunque se observa una cierta tendencia reactiva. En general, el aumento del carácter aceptor del ligando (CO o isocianato), favorece la reacción de hidroalcoxilación para producir enol éteres, mientras que ligandos poco aceptores (fosfito o cianuro) favorecen la dimerización de fenilacetileno. Particularmente, la presencia de una vacante de coordinación adicional en los carbonil-derivados catiónicos resulta en la formación de dienol éteres por acoplamiento de metanol con dos moléculas de fenilacetileno.

La naturaleza del ligando auxiliar también influye en la eficacia de los procesos de dimerización de alquinos. Así, se ha demostrado que catalizadores con ligandos aniónicos de tipo BHetA son especialmente activos y selectivos hacia la formación de eninos cabeza-cola. El mecanismo propuesto implica un proceso LAPS cooperativo en el que tanto la basicidad del ligando BHetA como su capacidad de coordinación juegan un papel fundamental. La alta especificidad hacia los derivados *gem*-enino viene determinada por la preferencia hacia la protonación oxidante intramolecular en la posición terminal del π -alquino. Particularmente, el catalizador piridonato $\text{Rh}\{\kappa^2\text{-}N,O\text{-}(\text{Opy})\}(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ muestra una excelente actividad debido al compromiso entre la transferencia del protón de manera eficiente y la capacidad de coordinación del ácido conjugado HBHetA.

La incorporación de ligandos π -aceptores a los catalizadores Rh-IPr-BHetA influye decisivamente en la naturaleza de los productos en las reacciones de homoacoplamiento de alquinos. La sustitución del ligando *coe* por otro más robusto como el CO inhibe los procesos de transferencia de protón LAPS, dirigiendo la reacción hacia la formación de pentafulvenos mediante sucesivas inserciones de alquino en funcionalidades metal-alquino. Entre los complejos sintetizados, el catalizador más eficiente en los procesos de ciclotrimerización es el derivado carbonilo $\text{Rh}\{\kappa^2\text{-}N,O\text{-}(\text{Opy})\}(\text{CO})(\text{IPr})$, aunque es necesaria una temperatura elevada para alcanzar una actividad significativa. Estas moléculas pueden tener gran relevancia como precursores en la síntesis de productos de mayor valor añadido.

Por otro lado, se ha descrito un sistema catalítico Rh-NHC eficaz para la síntesis selectiva de *gem*-enol ésteres y *O*-alquenal oxipiridinas por adición de tipo Markovnikov de ácidos carboxílicos y 2-piridonas, respectivamente, a alquinos terminales. El mecanismo está relacionado con la segunda etapa del proceso LAPS descrito para la dimerización de alquinos. En este caso, la diferencia estriba en que los ligandos BHetA participan como sustratos mediante reacciones de acoplamiento carbono-oxígeno. El estudio mecanístico refleja que los ligandos carbeno y cloruro favorecen la estabilización de intermedios metalaciclopropeno, que son claves para la eficiencia del sistema catalítico. Así, se ha postulado que el aumento de la electrofilia en el carbono carbénico del metalaciclopropeno favorece el acoplamiento carbono-oxígeno. Particularmente, el control de la quimioselectividad en la reacción de hidropiridonación hacia la formación del producto *O*-alquenalado, menos favorecido termodinámicamente, surge de la coordinación preferente de las piridonas por el átomo de nitrógeno en sistemas Rh-IPr que, por un efecto balancín, da lugar al ataque nucleófilo del átomo de oxígeno.

En definitiva, la adecuada elección de los ligandos auxiliares del catalizador y el estudio de la influencia de los mismos en el mecanismo de reacción proporcionan un dominio del sistema catalítico que permite racionalizar el diseño del catalizador en función de los productos de interés. Por ello, el profundo conocimiento de cada una de las etapas del ciclo catalítico puede orientar la elección del entorno del metal, con el fin de alcanzar buenos rendimientos y selectividades en condiciones suaves.

The work presented in this Doctoral Thesis focuses on the synthesis and characterization of new rhodium complexes with an *N*-heterocyclic carbene ligand and its application in alkyne hydrofunctionalization reactions. The dinuclear complex $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})]_2$ has been revealed as a versatile precursor for the preparation of a wide range of mononuclear complexes efficient in carbon-carbon and carbon-oxygen coupling reactions. The knowledge of the influence of these auxiliary ligands in the mechanism of the different catalytic transformations through experimental and theoretical studies has allowed to deepen the rational design of the catalyst for each specific example.

Chapter 1 shows the preparation of neutral and cationic complexes based on the Rh-IPr platform with different π -acceptor ligands. All of them present a clear preference for coordinating in *cis* position to the NHC ligand. The study of the catalytic activity of these complexes in the addition reaction of methanol to phenylacetylene shows divergent results depending on the π -acceptor ligand, although a certain reactive tendency is observed. In general, the hydroalkoxylation reaction is favored by a great acceptor character of the ligand (CO or isocyanate) to produce enol ethers, while weak acceptor ligands (phosphite or cyanide) promote the dimerization of phenylacetylene. In particular, the presence of an additional coordination vacancy in the cationic carbonyl derivatives results in the formation of dienol ethers by coupling of methanol with two molecules of phenylacetylene.

The nature of the auxiliary ligand also influences the efficiency of alkyne dimerization processes. Thus, it has been shown that catalysts bearing anionic ligands of the BHetA type are especially active and selective towards the formation of head to tail enynes. The proposed mechanism entails a cooperative LAPS process in which the basicity of the BHetA ligand and its coordination capacity play a fundamental role. The high specificity towards the *gem*-enynes is determined by the preference for the intramolecular oxidative protonation at the terminal position of the π -alkyne. In particular, the pyridonate catalyst $\text{Rh}\{\kappa^2\text{-}N,O\text{-(Opy)}\}(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ shows excellent activity due to the compromise between efficient proton transfer and the coordination capacity of the conjugate acid HBHetA.

The incorporation of π -acceptor ligands to Rh-IPr-BHetA catalysts drastically influences the catalytic outcome of alkyne homocoupling reactions. The replacement of the labile coe by a more robust ligand such as CO inhibits the LAPS proton transfer processes, directing the reaction towards the formation of pentafulvenes through successive insertions of alkyne in metal-alkynyl functionalities. Among the synthesized complexes, the most efficient catalyst in the cyclotrimerization processes is the carbonyl derivative $\text{Rh}\{\kappa^2\text{-}N,O\text{-(Opy)}\}\text{(CO)(IPr)}$, although a high temperature is necessary to achieve significant activity. These molecules can be highly relevant as precursors in the synthesis of higher value-added products.

On the other hand, an effective Rh-NHC catalytic system for the selective synthesis of *gem*-enol esters and *O*-alkenyl oxypyridines by Markovnikov-type addition of carboxylic acids and 2-pyridones, respectively, to terminal alkynes has been described. The mechanism is related to the second step of the LAPS process described for the dimerization of alkynes. In this case, the difference is that the BHetA ligands participate as substrates through carbon-oxygen coupling reactions. The mechanistic study proves that the carbene and chloride ligands favor the stabilization of metalacyclopropene intermediates, which are the key to the efficiency of the catalytic system. Thus, it has been postulated that the increase of electrophilicity in the carbenic carbon of metalacyclopropene favors carbon-oxygen coupling. In particular, the control of the chemoselectivity in the hydroxyridonation reaction towards the formation of the *O*-alkenylated product, thermodynamically less favored, arises from the preferential coordination of the pyridones by the nitrogen atom in Rh-IPr systems that, due to a seesaw effect, results in nucleophilic attack of the oxygen atom.

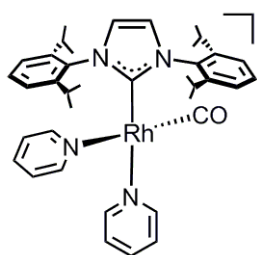
In summary, the appropriate choice of catalyst auxiliary ligands and the study of their influence on the reaction mechanism provide mastery of the catalytic system that allows rationalizing the design of the catalyst depending on the products of interest. For this reason, in-depth knowledge of each step of the catalytic cycle can guide the choice of the auxiliary ligands coordinated to the metal, to achieve good yields and selectivities under mild conditions.

Parte Experimental

Todas las reacciones se llevaron a cabo en exclusión rigurosa de aire y humedad, utilizando la denominada técnica Schlenk. Los reactivos se adquirieron de proveedores comerciales y se utilizaron tal y como se recibieron excepto los alquinos, que se secaron con tamices moleculares. En particular, el fenilacetileno se secó sobre tamices moleculares y después se destiló y almacenó sobre CaCl₂ anhidro. Los disolventes orgánicos se secaron mediante procedimientos estándar y se destilaron bajo argón antes de su uso o se obtuvieron libres de oxígeno y agua de un sistema de purificación de disolventes (SPS). Los desplazamientos químicos (expresados en partes por millón) se han referenciado a los picos de los disolventes deuterados (¹H y ¹³C) o a una referencia externa, H₃PO₄ (³¹P), CFC₃ (¹⁹F) y NH₃ (¹⁵N). Las constantes de acoplamiento, *J*, se expresan en Hz. La asignación espectral se ha determinado mediante la combinación de experimentos ¹H-¹H COSY, ¹³C{¹H}-APT y ¹H-¹³C HSQC/HMBC. En experimentos 2D ¹H-¹⁵N HMQC, el parámetro *J*_{N-H} se optimizó para cada compuesto en el rango de 4-25 Hz para interacciones de largo alcance y ~ 80 Hz para correlaciones directas NH. Los espectros de infrarrojo de muestras sólidas se analizaron en un espectrómetro PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR. Los análisis de C, H y N se llevaron a cabo en un analizador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O. Los espectros de masas por electropulverización de alta resolución (HRMS) se adquirieron utilizando un espectrómetro de tiempo de vuelo de cuadrupolo híbrido MicroTOF-Q (Bruker Daltonics, Bremen, Alemania). Los análisis de GC-MS se registraron en un detector selectivo de masas Agilent 5973 conectado a un sistema de cromatografía de gases de la serie Agilent 6890, utilizando una columna HP-5MS de fenilmetilsiloxano al 5 % (30 m x 250 mm con un espesor de 0.25 mm).

III.1. Síntesis y caracterización de complejos organometálicos

Preparación de [Rh(CO)(IPr)(py)₂][PF₆] (4). A una disolución amarilla de **2** (200 mg,

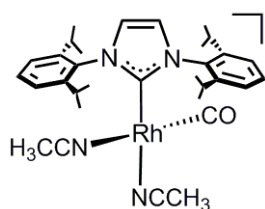


0.345 mmol) en 10 mL de piridina protegida de la luz por papel de aluminio se añadió hexafluorofosfato de talio(I) (130 mg, 0.372 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, la suspensión se filtró con celita y el disolvente se evaporó a sequedad. El sólido obtenido se

disolvió en 10 mL de diclorometano, se filtró de nuevo y se concentró hasta 1 mL. La

adición de dietil éter indujo la precipitación de un sólido de color amarillo claro, que se lavó con dietil éter (3×5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 187 mg (65 %). Anal. Calcd. para $C_{38}H_{46}N_4F_6OPRh$: C, 55.48; H, 5.64; N, 6.81. Encontrado: C, 55.27; H, 5.44; N, 7.01. IR (cm^{-1} , ATR): 1975 $\nu(CO)$. HRMS (ESI⁺) m/z Calc para $RhC_{33}H_{41}N_3O$ (M^+ -py): 598.2299 Exp: 598.2298. ¹H RMN (400.2 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.12 (m, 2H, H_{2-py-a}), 7.59 (m, 4H, H_{p-Ph} , H_{4-py-b} , H_{4-py-a}), 7.48 (m, 2H, H_{2-py-b}), 7.38 (d, $J_{H-H} = 7.8$, 4H, H_{m-Ph}), 7.29 (s, 2H, =CHN), 7.14 (m, 2H, H_{3-py-a}), 7.06 (m, 2H, H_{3-py-b}), 2.98 (sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, $\underline{CH}Me_{IPr}$), 1.28 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 12H, $Me_{IPr-down}$), 1.18 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 12H, Me_{IPr-up}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K) δ 189.5 (d, $J_{C-Rh} = 78.7$, CO), 176.9 (d, $J_{C-Rh} = 56.0$, Rh-C_{IPr}), 151.0 (s, C_{2-py-a}), 150.3 (s, C_{2-py-b}), 146.5 (s, C_{q-IPr}), 139.6 (s, C_{3-py-b}), 139.1 (s, C_{3-py-a}), 136.2 (s, C_{qN}), 131.1 (s, CH_{p-Ph}), 126.4 (s, C_{4-py-b}), 126.3 (s, C_{4-py-a}), 125.7 (s, =CHN), 125.2 (s, CH_{m-Ph}), 29.6 (s, $\underline{CH}Me_{IPr}$), 26.3 (s, Me_{IPr-up}), 22.9 (s, $Me_{IPr-down}$). ¹⁹F RMN (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -73.1 (d, $J_{F-P} = 713.5$, PF₆). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -144.6 (sept, $J_{P-F} = 713.5$, PF₆). ¹H-¹⁵N HMQC RMN (40.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 255.0 (N_{py-b}), 248.8 (N_{py-a}), 194.5 (N_{IPr}).

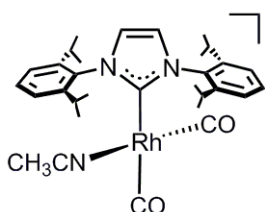
Preparación de $[Rh(CO)(IPr)(NCCH_3)_2][PF_6]$ (5). Este complejo se preparó como se



ha descrito para **4**, a partir de **2** (700 mg, 1.208 mmol) y hexafluorofosfato de talio(I) (464 mg, 1.328 mmol) en 20 mL de acetonitrilo. Rendimiento: 736 mg (82 %). Anal. Calcd. para ($M + H_2O$), $C_{32}H_{42}F_6N_4OPRh \cdot H_2O$: C, 50.27; H, 5.80; N, 7.33. Encontrado: C, 50.40; H, 5.86; N, 6.98. IR (cm^{-1} , ATR): 1988 $\nu(CO)$. HRMS (ESI⁺): m/z Calc para $RhC_{30}H_{39}N_3O$: (M^+ -CH₃CN): 560.2143 Exp: 560.2201. ¹H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 213 K): δ 7.64 (t, $J_{H-H} = 7.8$, 2H, H_{p-Ph}), 7.44 (d, $J_{H-H} = 7.8$, 4H, H_{m-Ph}), 7.32 (s, 2H, =CHN), 2.51 (sept, $J_{H-H} = 6.7$, 4H, $\underline{CH}Me_{IPr}$), 2.31 (s, 3H, $NCCH_3-cis-IPr$), 2.16 (s, 3H, $NCCH_3-trans-IPr$), 1.34 (d, $J_{H-H} = 6.7$, 12H, $Me_{IPr-down}$), 1.15 (d, $J_{H-H} = 6.7$, 12H, Me_{IPr-up}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100 MHz, CD_2Cl_2 , 213K): δ 185.0 (d, $J_{C-Rh} = 80.0$, CO), 171.8 (d, $J_{C-Rh} = 52.3$, Rh-C_{IPr}), 145.8 (s, C_{q-IPr}), 134.7 (s, C_{qN}), 130.9 (s, CH_{p-Ph}), 126.0 (s, =CHN), 124.5 (s, CH_{m-Ph}), 122.6 (d, $J_{C-Rh} = 7.6$, $NCCH_3-cis-IPr$), 121.6 (d, $J_{C-Rh} = 7.1$, $NCCH_3-trans-IPr$), 28.9 (s, $\underline{CH}Me_{IPr}$), 26.2 (s, Me_{IPr-up}), 22.3 (s, $Me_{IPr-down}$), 3.9 (s, $NCCH_3-cis-IPr$), 3.8 (s, $NCCH_3-trans-IPr$). ¹⁹F RMN (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K):

δ -73.1 (d, $J_{F-P} = 713.5$, PF_6). $^{31}P\{^1H\}$ RMN (121 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -144.6 (sept, $J_{P-F} = 713.5$, PF_6).

Preparación de $[Rh(CO)_2(IPr)(NCCH_3)][PF_6]$ (6). A disolución amarilla de **5** (100



mg, 0.134 mmol) en 20 mL de diclorometano se le borboteó monóxido de carbono durante 10 min a temperatura ambiente. Posteriormente, la disolución se concentró hasta 1 mL y se le añadió dietil éter, lo que indujo la precipitación de

un sólido amarillo claro, que se lavó con dietil éter (3×5 mL) y se secó a vacío.

Rendimiento: 74 mg (71 %). Anal. Calcd. para $C_{31}H_{39}F_6N_3O_2PRh$: C, 50.76; H, 5.36; N, 5.73.

Encontrado: C, 50.72; H, 5.39; N, 5.82. IR (cm^{-1} , ATR): 2102, $\nu_a(CO)$, 2031

$\nu_s(CO)$. HRMS (ESI⁺) m/z Calc para $RhC_{30}H_{39}N_3O$: ($M^+ - CO$): 560.2143 Exp: 560.2156.

1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 233 K): δ 7.62 (t, $J_{H-H} = 7.8$, 2H, H_{p-Ph}), 7.43 (d, $J_{H-H} =$

7.8, 4H, H_{m-Ph}), 7.41 (s, 2H, =CHN), 2.53 (sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, $CHMe_{IPr}$), 2.36 (s, 3H,

$NCCH_3$), 1.35 y 1.16 (ambos d, $J_{H-H} = 6.8$, 24H, Me_{IPr}). $^{13}C\{^1H\}$ -APT RMN (100 MHz,

CD_2Cl_2 , 233 K): δ 182.2 (d, $J_{C-Rh} = 75.6$, $CO_{cis-IPr}$), 181.1 (d, $J_{C-Rh} = 53.3$, $CO_{trans-IPr}$),

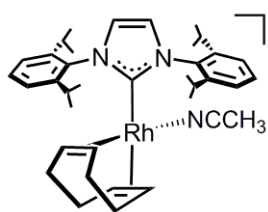
171.0 (d, $J_{C-Rh} = 44.6$, Rh- C_{IPr}), 145.4 (s, C_{q-IPr}), 133.7 (s, C_{qN}), 131.3 (s, CH_{m-Ph}), 126.6

(s, =CHN), 126.1 (br, $NCCH_3$), 124.7 (s, CH_{p-Ph}), 29.0 (s, $CHMe_{IPr}$), 26.2 y 22.4 (ambos

s, Me_{IPr}), 4.3 (s, $NCCH_3$). ^{19}F RMN (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -73.1 (d, $J_{F-P} = 713.5$,

PF_6). $^{31}P\{^1H\}$ RMN (121 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ -144.6 (sept, $J_{P-F} = 713.5$, PF_6).

Preparación de $[Rh(\eta^4-cod)(IPr)(NCCH_3)][PF_6]$ (7). Este complejo se preparó como



se ha descrito para **5**, a partir de **1** (200 mg, 0.315 mmol) y hexafluorofosfato de plata(I) (80 mg, 0.316 mmol). Se obtuvo un sólido microcristalino de color amarillo.

Rendimiento: 176 mg (72 %). Anal. Calcd. para

$C_{37}H_{51}F_6N_3PRh$: C, 56.56; H, 6.54; N, 5.35; Encontrado: C, 56.24; H, 6.52; N, 5.52.

HRMS (ESI⁺) m/z Calc para $RhC_{35}H_{48}N_2$ ($M^+ - CH_3CN$): 599.2867. Exp: 599.2894. 1H

RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.65 (t, $J_{H-H} = 7.8$, 2H, H_{p-Ph}), 7.47 (d, $J_{H-H} = 7.8$,

4H, H_{m-Ph}), 7.25 (s, 2H, =CHN), 4.34 (m, 2H, = $CH_{cod-trans-IPr}$), 3.71 (m, 2H, = $CH_{cod-cis-$

IPr), 2.70 (sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, $CHMe_{IPr}$), 2.28 (s, 3H, $NCCH_3$), 2.0 – 1.7 (m, 8H, CH_2-

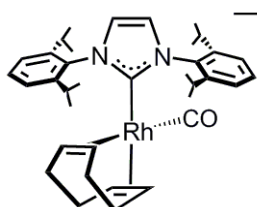
cod), 1.45 y 1.20 (ambos d, $J_{H-H} = 6.8$, 24H, Me_{IPr}). $^{13}C\{^1H\}$ -APT RMN (75 MHz,

CD_2Cl_2 , 298 K): δ 178.9 (d, $J_{C-Rh} = 52.1$, Rh- C_{IPr}), 145.7 (s, C_{q-IPr}), 135.0 (s, C_{qN}),

130.7 (s, CH_{p-Ph}), 125.8 (s, =CHN), 124.6 (br, $NCCH_3$), 124.3 (s, CH_{m-Ph}), 96.2 (d, J_{C-Rh}

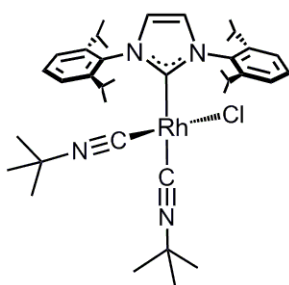
= 7.9, CH_{cod-trans-IPr}), 78.2 (d, $J_{C-Rh} = 13.2$, CH_{cod-cis-IPr}), 31.7 y 28.4 (ambos s, CH_{2-cod}), 29.0 (s, CHMe_{IPr}), 26.1 y 22.5 (ambos s, Me_{IPr}), 4.0 (s, NCCH₃). ¹⁹F RMN (282 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -73.1 (d, $J_{F-P} = 713.5$, PF₆). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -144.6 (sept, $J_{P-F} = 713.5$, PF₆).

Preparación de [Rh(CO)(η⁴-cod)(IPr)][PF₆] (8). Este complejo se preparó como se ha



descrito para **6**, a partir de **7** (100 mg, 0.127 mmol) y se obtuvo un sólido amarillo. Rendimiento: 57 mg (57 %). Anal. Calcd. para C₃₆H₄₈F₆N₂OPRh: C, 55.96; H, 6.26; N, 3.63; Encontrado: C, 55.85; H, 6.15; N, 3.49. IR (cm⁻¹, ATR): 2037 ν(CO). HRMS (ESI⁺) m/z Calc para RhC₃₅H₄₈N₂: (M⁺-CO): 599.2867 Exp: 599.2884. ¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.67 (t, $J_{H-H} = 7.8$, 2H, H_{p-Ph}), 7.48 (s, 2H, =CHN), 7.46 (d, $J_{H-H} = 7.8$, 4H, H_{m-Ph}), 5.16 (m, 2H, CH_{cod-cis-IPr}), 4.75 (m, 2H, CH_{cod-trans-IPr}), 2.66 (sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.40, 2.27, 2.05 y 1.86 (todos m, 8H, CH_{2-cod}), 1.42 y 1.23 (ambos d, $J_{H-H} = 6.8$, 24H, Me_{IPr}). ¹³C{¹H}-APT RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 180.4 (d, $J_{C-Rh} = 77.2$, CO), 173.5 (d, $J_{C-Rh} = 52.0$, Rh-C_{IPr}), 145.7 (s, C_{q-IPr}), 134.2 (s, C_{q-N}), 131.5 (s, CH_{p-Ph}), 126.7 (s, =CHN), 124.7 (s, CH_{m-Ph}), 114.1 (d, $J_{C-Rh} = 5.6$, CH_{cod-cis-IPr}), 95.2 (d, $J_{C-Rh} = 6.7$, CH_{cod-trans-IPr}), 30.0 y 29.8 (ambos s, CH_{2-cod}), 29.2 (s, CHMe_{IPr}), 26.2 y 22.3 (ambos s, Me_{IPr}). ¹⁹F RMN (282 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -73.1 (d, $J_{F-P} = 713.5$, PF₆). ³¹P RMN (121 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ -144.6 (sept, $J_{P-F} = 713.5$, PF₆).

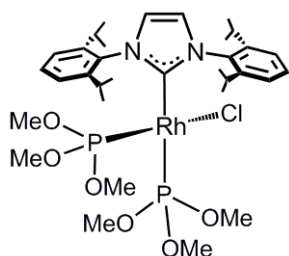
Preparación de RhCl(CN^tBu)₂(IPr) (9). A una disolución amarilla de **3** (100 mg,



0.079 mmol) en 20 mL de tetrahidrofurano se añadió *tert*-butil isocianuro (36 μl, 0.318 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. Posteriormente, el disolvente se evaporó a sequedad y el sólido obtenido se redisolvió en 10 mL de tolueno. La disolución resultante se filtró con celita y se concentró hasta 1 mL. La adición de *n*-hexano indujo la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con *n*-hexano (3 × 5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 67 mg (61 %). Anal. Calcd. para C₃₇H₅₄ClN₄Rh: C, 64.11; H, 7.85; N, 8.08. Encontrado: C, 64.02; H, 7.72; N, 8.15. IR (cm⁻¹, ATR): 2142 ν_a(CN), 2016 ν_s(CN). HRMS (ESI⁺) m/z Calc para RhC₃₇H₅₅N₄ (M⁺-Cl+H): 658.3476 Exp: 658.3452. ¹H RMN (400 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.2 – 7.0 (m, 6H, H_{Ph}), 6.70 (s, 2H, =CHN), 3.54

(sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 1.64 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 12H, $\text{Me}_{\text{IPr-down}}$), 1.11 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 12H, $\text{Me}_{\text{IPr-up}}$), 1.05 (s, 9H, ${}^t\text{Bu}_{\text{cis-IPr}}$), 0.79 (s, 9H, ${}^t\text{Bu}_{\text{trans-IPr}}$). ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -APT RMN (100 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 193.6 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 45.0$, Rh- C_{IPr}), 161.2 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 71.8$, Rh- $\underline{\text{CNC}}_{\text{cis-IPr}}$), 150.4 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 52.6$, Rh- $\underline{\text{CNC}}_{\text{trans-IPr}}$), 146.7 (s, $\text{C}_{\text{q-IPr}}$), 137.6 (s, C_{qN}), 129.6 (s, $\text{C}_{\text{p-Ph}}$), 124.0 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 123.8 (s, =CHN), 55.9 (s, Rh- $\underline{\text{CNC}}_{\text{cis-IPr}}$), 55.1 (s, Rh- $\underline{\text{CNC}}_{\text{trans-IPr}}$), 31.3 (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_{3\text{-cis-IPr}}$), 30.2 (s, $\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_{3\text{-trans-IPr}}$), 28.9 (s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 26.3 (s, $\text{Me}_{\text{IPr-down}}$), 23.9 (s, $\text{Me}_{\text{IPr-up}}$).

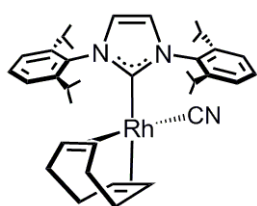
Preparación de $\text{RhCl}(\text{IPr})\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}_2$ (10). Este complejo se preparó como se ha



descrito para **9**, a partir de **3** (100 mg, 0.079 mmol) y trimetil fosfito (39 mg, 0.318 mmol) y se obtuvo un sólido de color amarillo. Rendimiento: 84 mg (68 %). No ha sido posible obtener un análisis elemental satisfactorio. HRMS (ESI⁺) m/z Calc para $\text{RhC}_{33}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{ClNa}$ ($\text{M}^+ + \text{Na}$): 797.2093 Exp:

797.2080. ${}^1\text{H}$ RMN (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.2 - 7.0 (m, 6H, H_{Ph}), 6.60 (s, 2H, =CHN), 3.64 (sept, $J_{H-H} = 6.8$, 2H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr-cis-Cl}}$), 3.48 (sept, $J_{H-H} = 6.7$, 2H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr-cis-P}}$), 3.44 (d, $J_{H-H} = 11.3$, 9H, $\text{OCH}_3\text{-trans-IPr}$), 3.12 (d, $J_{H-H} = 11.7$, 9H, $\text{OCH}_3\text{-cis-IPr}$), 1.59 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 6H, $\text{Me}_{\text{IPr-cis-Cl-down}}$), 1.34 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 6H, $\text{Me}_{\text{IPr-cis-P-down}}$), 1.00 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 6H, $\text{Me}_{\text{IPr-cis-P-up}}$), 0.97 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 6H, $\text{Me}_{\text{IPr-cis-Cl-up}}$). ${}^{13}\text{C}\{{}^1\text{H}\}$ -APT RMN (100 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 192.1 (ddd, $J_{\text{C-Rh}} = 45.7$, $J_{\text{C-P}} = 167.4$ y 12.6, Rh- C_{IPr}), 148.7 (s, $\text{C}_{\text{q-IPr-cis-Cl}}$), 145.3 (s, $\text{C}_{\text{q-IPr-cis-P}}$), 137.6 (s, C_{qN}), 129.1 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 123.9 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph-cis-Cl}}$), 123.7 (s, =CHN), 122.8 (s, $\text{CH}_{\text{m-IPr-cis-P}}$), 51.5 (s, $\text{OCH}_3\text{-cis-IPr}$), 51.4 (s, $\text{OCH}_3\text{-trans-IPr}$), 29.0 (s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr-cis-Cl}}$), 27.7 (s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr-cis-P}}$), 26.6 (s, $\text{Me}_{\text{IPr-cis-Cl-up}}$), 26.4 (s, $\text{Me}_{\text{IPr-cis-P-up}}$), 23.4 (s, $\text{Me}_{\text{IPr-cis-Cl-down}}$), 22.9 (s, $\text{Me}_{\text{IPr-cis-P-down}}$). ${}^{31}\text{P}\{{}^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 143.7 (dd, $J_{\text{P-Rh}} = 159.9$, $J_{\text{P-P}} = 63.0$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3\text{-trans-IPr}$), 141.6 (dd, $J_{\text{P-Rh}} = 263.3$, $J_{\text{P-P}} = 63.0$, $\text{P}(\text{OCH}_3)_3\text{-cis-IPr}$).

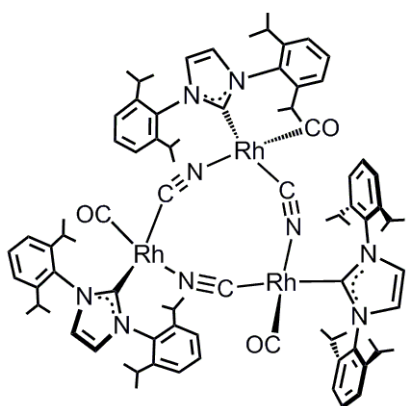
Preparación de $\text{Rh}(\text{CN})(\eta^4\text{-cod})(\text{IPr})$ (11). A una disolución naranja de **1** (350 mg,



0.551 mmol) en 20 mL de acetonitrilo se añadió cianuro de plata (74 mg, 0.553 mmol) y se agitó a temperatura ambiente durante 30 min en ausencia de luz. Posteriormente, la suspensión resultante se filtró con celita y el disolvente se evaporó a sequedad. El sólido obtenido se redisolvió en 10 mL de diclorometano, se filtró de nuevo y se concentró hasta 1 mL. La adición de hexano indujo la precipitación de un

sólido amarillo, que se lavó con hexano (3×5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 255 mg (73 %). Anal. Calcd. para $C_{36}H_{48}N_3Rh$: C, 69.11; H, 7.73; N, 6.72. Encontrado: C, 68.98; H, 7.60; N, 6.82. IR (cm^{-1} , ATR): 2101 $\nu(CN)$. HRMS (ESI⁺) m/z Calc for $RhC_{36}H_{49}N_3$ ($M^+ + H$): 626.2981 Exp: 626.2987. $RhC_{35}H_{48}N_2$ ($M^+ - CN$): 599.2872 Exp: 599.2866. ¹H RMN (300 MHz, tolueno-*d*₈, 213 K): δ 7.4 – 6.9 (m, 6H, H_{Ph}), 6.65 (s, 2H, =CHN), 4.91 (br, 2H, CH_{cod-trans-IPr}), 4.02 (br, 2H, CH_{cod-cis-IPr}), 3.97 y 2.33 (ambos sept, $J_{H-H} = 6.7$, 4H, CHMe_{IPr}), 1.86, 1.20, 1.14, y 0.96 (todos d, $J_{H-H} = 6.7$, 24H, Me_{IPr}), 1.7 – 1.4 (m, 8H, CH_{2-cod}). ¹³C{¹H}-APT RMN (75 MHz, tolueno-*d*₈, 213 K): δ 187.9 (d, $J_{C-Rh} = 52.6$, Rh-C_{IPr}), 147.7 y 145.0 (ambos s, C_{q-IPr}), 138.8 (d, $J_{C-Rh} = 53.3$, CN), 136.0 (s, C_{qN}), 130.0 (s, CH_{p-Ph}), 125.0 (s, =CHN), 122.6 (s, CH_{m-Ph}), 87.6 (d, $J_{C-Rh} = 7.3$, CH_{cod-trans-IPr}), 84.0 (d, $J_{C-Rh} = 8.0$, CH_{cod-cis-IPr}), 32.1, 30.9, 30.0, y 23.2 (todos s, CH_{2-cod}), 28.8 y 28.7 (ambos s, CHMe_{IPr}), 26.9, 26.5, 24.0, y 22.0 (todos s, Me_{IPr}).

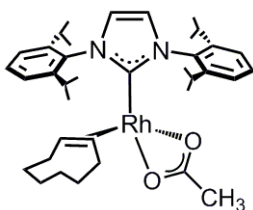
Preparación de [Rh{1κC,2κN-(CN)}(CO)(IPr)]₃ (12). A una disolución amarilla de



11 (100 mg, 0.159 mmol) en 20 mL de diclorometano se le borboteó monóxido de carbono a temperatura ambiente durante 10 min. La disolución se concentró hasta 1 mL y se añadió hexano, que dio lugar a la precipitación de un sólido amarillo. Posteriormente, este sólido se lavó con hexano (3×5 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 39 mg (40 %). IR (cm^{-1} , ATR): 2128 $\nu(CN)$, 1954 $\nu(CO)$. No ha sido posible obtener

un análisis elemental satisfactorio. HRMS (ESI⁺) m/z Calc para $RhC_{29}H_{37}N_3O$ ($M^+/3+H$): 546.2005 Exp: 546.1986. ¹H RMN (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.44 (t, $J_{H-H} = 7.7$, 2H, H_{p-IPr}), 7.25 (d, $J_{H-H} = 7.7$, 4H, H_{m-IPr}), 7.03 (s, 2H, =CHN), 2.75 (sept, $J_{H-H} = 6.7$, 4H, CHMe_{IPr}), 1.19 (d, $J_{H-H} = 6.7$, 12H, Me_{IPr-down}), 0.99 (d, $J_{H-H} = 6.7$, 12H, Me_{IPr-up}). ¹³C{¹H}-APT RMN (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 191.1 (d, $J_{C-Rh} = 75.0$, CO), 187.9 (d, $J_{C-Rh} = 44.3$, Rh-C_{IPr}), 156.5 (dd, $J_{C-Rh} = 45.4, 5.4$, CN), 146.8 (s, C_{q-IPr}), 136.7 (s, C_{qN}), 129.9 (s, CH_{p-IPr}), 124.6 (s, =CHN), 124.2 (s, CH_{m-IPr}), 28.8 (s, CHMe_{IPr}), 26.4 (s, Me_{IPr-up}), 23.4 (s, Me_{IPr-down}).

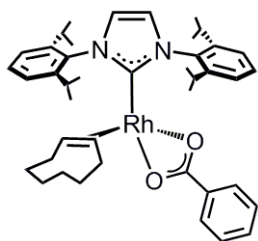
Preparación de $\text{Rh}\{\kappa^2\text{-O,O}'\text{-(O}_2\text{CCH}_3)\}(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ (22**).** A una disolución del



complejo dinuclear **3** (200 mg, 0.16 mmol) en THF (10 mL) se añadió CH_3COOK (32 mg, 0.34 mmol) y se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Tras evaporar el disolvente, el producto se disolvió en tolueno (10 mL) y se filtró con celita. Posteriormente,

la disolución resultante se evaporó a sequedad. La adición de hexano a -40°C indujo la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con hexano frío (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 155 mg (74 %). Anal. Calcd para $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$: C, 67.26; H, 8.09; N, 4.24. Encontrado: C, 67.17; H, 8.15; N, 4.37. IR (cm^{-1}): 1519 $\nu(\text{OCO}_a)$, 1442 $\nu(\text{OCO}_s)$. ^1H RMN (400.2 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.32 (m, 2H, $\text{H}_{\text{p-Ph-IPr}}$), 7.24 (m, 4H, $\text{H}_{\text{m-Ph-IPr}}$), 6.48 (s, 2H, =CHN), 3.08 (sept, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.76 (m, 2H, = CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 1.65 (s, 3H, MeCOO), 1.53 y 1.05 (ambos d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, 24H, CHMe_{IPr}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 187.7 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.9$, Rh-OOCMe), 183.5 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 64.5$, Rh-C_{IPr}), 146.9 (s, C_{q-IPr}), 137.2 (s, C_{qN}), 129.9 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 124.4 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.3$, =CHN), 124.0 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 57.6 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 17.3$, = CH_{coe}), 30.0 y 28.7 (ambos d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.6$, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 29.2 (s, CHMe_{IPr}), 27.1 (s, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 26.4 y 23.0 (ambos s, CHMe_{IPr}), 23.6 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 2.4$, Rh-OOCMe).

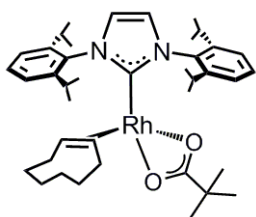
Preparación de $\text{Rh}\{\kappa^2\text{-O,O}'\text{-(O}_2\text{CPh)}\}(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ (23**).** Este complejo se preparó



como se ha descrito para **22**, a partir de **3** (160 mg, 0.13 mmol) y PhCOONa (40 mg, 0.27 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 120 mg (66 %). Anal. Calcd para $\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_2\text{Rh}$: C, 69.79; H, 7.67; N, 3.88. Encontrado: C, 69.71; H, 7.55; N, 4.07. IR (cm^{-1}): 1513 $\nu(\text{OCO}_a)$, 1418 $\nu(\text{OCO}_s)$. ^1H

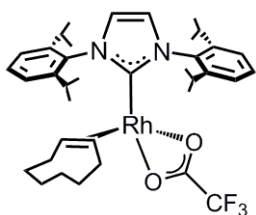
RMN (400.2 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 8.19 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.27 (m, 2H, $\text{H}_{\text{p-Ph-IPr}}$), 7.20 (m, 4H, $\text{H}_{\text{m-Ph-IPr}}$), 7.10 (m, 3H, H_{Ph}), 6.52 (s, 2H, =CHN), 3.16 (sept, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.87 (m, 2H, = CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 1.53 y 1.06 (ambos d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, 24H, CHMe_{IPr}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 183.4 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 64.0$, Rh-C_{IPr}), 182.3 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.7$, Rh-OOC), 146.8 (s, C_{q-IPr}), 137.1 (s, C_{qN}), 135.0 (s, C_{q-Ph}), 131.4 (s, CH_{p-Ph}), 130.0 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 129.3 (s, CH_{o-Ph}), 127.9 (s, CH_{m-Ph}), 124.5 (s, =CHN), 124.1 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 57.8 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 17.4$, = CH_{coe}), 29.9 y 28.7 (ambos d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.3$, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 29.2 (s, CHMe_{IPr}), 27.1 (s, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 26.4 y 23.0 (ambos s, CHMe_{IPr}).

Preparation of Rh{ κ^2 -O,O'-{O₂CC^tBu}}(η^2 -coe)(IPr) (24). Este complejo se preparó



como se ha descrito para **22**, a partir de **3** (160 mg, 0.13 mmol) y ^tBuCCOOK (40 mg, 0.28 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 110 mg (61 %). IR (cm⁻¹): 1505 v(OCO_a), 1427 v(OCO_s). ¹H RMN (400.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.31 (m, 2H, H_{p-Ph-IPr}), 7.23 (m, 4H, H_{m-Ph-IPr}), 6.46 (s, 2H, =CHN), 3.17 (sept, *J*_{H-H} = 6.8, 4H, CHMe_{IPr}), 2.74 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.56 y 1.05 (ambos d, *J*_{H-H} = 6.8, 24H, CHMe_{IPr}), 1.13 (s, 9H, CMe₃). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 195.2 (d, *J*_{C-Rh} = 1.8, Rh-OOC), 183.4 (d, *J*_{C-Rh} = 64.1, Rh-C_{IPr}), 146.8 (s, C_{q-IPr}), 137.2 (s, C_{qN}), 129.8 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 124.4 (s, =CHN), 124.0 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 57.8 (d, *J*_{C-Rh} = 17.4, =CH_{coe}), 39.9 (s, CMe₃), 29.9 y 28.6 (ambos d, *J*_{C-Rh} = 1.4, CH_{2-coe}), 29.1 (s, CHMe_{IPr}), 27.6 (s, CMe₃), 27.0 (s, CH_{2-coe}), 26.2 y 23.1 (ambos s, CHMe_{IPr}).

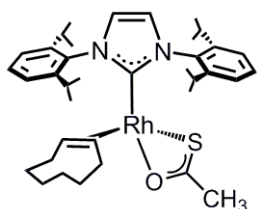
Preparación de Rh{ κ^2 -O,O'-{O₂CCF_{3\eta^2-coe)(IPr) (25).} Una mezcla de CF₃COOH



(13 μL, 0.17 mmol) y ^tBuOK (18 mg, 0.17 mmol) en THF (5 mL) se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se canuló una disolución del complejo dinuclear **3** (100 mg, 0.08 mmol) en THF (5 mL) sobre la suspensión que contenía el carboxilato desprotonado y la mezcla se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Tras la evaporación del disolvente, el producto se redisolvió en tolueno (10 mL) y se filtró con celita. La disolución resultante se evaporó a sequedad. La adición de hexano a -40 ° C dio lugar a la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con hexano frío (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 40 mg (71 %). Anal. Calcd para C₃₇H₅₀N₂F₃O₂Rh: C, 62.18; H, 7.05; N, 3.92. Encontrado: C, 61.87; H, 7.09; N, 3.95. IR (cm⁻¹): 1611 v(OCO_a), 1463 v(OCO_s). ¹H RMN (400.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.29 (m, 2H, H_{p-Ph-IPr}), 7.19 (m, 4H, H_{m-Ph-IPr}), 6.44 (s, 2H, =CHN), 2.94 (sept, *J*_{H-H} = 6.9, 4H, CHMe_{IPr}), 2.89 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.49 y 1.00 (ambos d, *J*_{H-H} = 6.9, 24H, CHMe_{IPr}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 177.5 (d, *J*_{C-Rh} = 66.6, Rh-C_{IPr}), 169.8 (qd, *J*_{C-F} = 37.8, *J*_{C-Rh} = 1.4, Rh-OOC_{CF₃}), 146.7 (s, C_{q-IPr}), 136.4 (s, C_{qN}), 130.8 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 125.0 (s, =CHN), 124.1 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 116.6 (q, *J*_{C-F} = 284.7, Rh-OOC_{CF₃}), 58.3 (d, *J*_{C-Rh} = 18.1, =CH_{coe}), 29.5 y 28.3 (ambos d, *J*_{C-Rh} = 1.5, CH_{2-coe}),

29.2 (s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 26.8 (s, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 26.3 y 22.8 (ambos s, CHMe_{IPr}). ^{19}F RMN (282.3 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ -75.7 (s, CF_3).

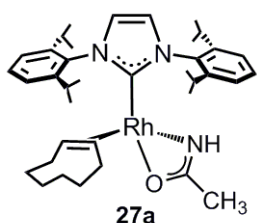
Preparación de $\text{Rh}[\kappa^2\text{-S,O-}\{\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3\}](\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ (26**).** Este complejo se preparó



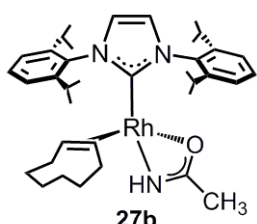
como se ha descrito para **22**, a partir de **3** (150 mg, 0.12 mmol) y CH_3COSK (30 mg, 0.26 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 115 mg (68 %). No ha sido posible obtener un análisis elemental satisfactorio. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd para $\text{RhC}_{29}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ ($\text{M}^+\text{H}+\text{O}_2\text{-coe}$): 599.1809.

Encontrado: 599.1796. IR (cm^{-1}): 1507 $\nu(\text{SCO}_s)$, 1463 $\nu(\text{SCO}_a)$. ^1H RMN (400.2 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.29 (m, 2H, $\text{H}_{\text{p-Ph-IPr}}$), 7.21 (m, 4H, $\text{H}_{\text{m-Ph-IPr}}$), 6.45 (s, 2H, =CHN), 3.25 (m, 6H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$, = CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 1.85 (s, 3H, $\text{SC}(\text{O})\underline{\text{Me}}$), 1.62 y 1.04 (ambos d, $J_{\text{H-H}} = 6.9$, 24H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.4 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 228.1 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.8$, Rh- $\underline{\text{SC}}(\text{O})\underline{\text{Me}}$), 166.1 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 66.2$, Rh- C_{IPr}), 146.6 (s, $\text{C}_{\text{q-IPr}}$), 137.9 (s, C_{qN}), 129.8 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph-IPr}}$), 124.5 (s, =CHN), 124.2 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph-IPr}}$), 65.7 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 14.8$, = CH_{coe}), 36.7 {d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.2$, Rh- $\text{SC}(\text{O})\underline{\text{Me}}$ }, 30.0, 27.8, y 27.1 (todos s, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 29.2 (s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 26.2 y 23.3 (ambos s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$).

Preparación de $\text{Rh}[\kappa^2\text{-N,O-}\{\text{HNC}(\text{O})\text{CH}_3\}](\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ (27a,b**).** Una mezcla de



27a



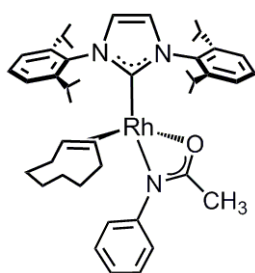
27b

CH_3CONH_2 (15 mg, 0.20 mmol) y $^t\text{BuOK}$ (23 mg, 0.21 mmol) en THF (5 mL) se agitó durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se canuló una disolución del complejo dinuclear **3** (120 mg, 0.09 mmol) en THF (5 mL) sobre la suspensión que contenía la amida desprotonada y la mezcla se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. Tras la evaporación del disolvente, el producto se redisolvió en hexano (20 mL) y se filtró con celita. La disolución resultante se evaporó lentamente, dando lugar a la formación de un sólido amarillo microcristalino. Rendimiento: 90

mg (73 %). IR (cm^{-1}): 1517 $\nu(\text{OCN}_s)$, 1458 $\nu(\text{OCN}_a)$. Los experimentos de RMN muestran la presencia de dos isómeros, **27a** y **27b** (84:16), en equilibrio. Datos para el complejo **27a**: ^1H RMN (400.2 MHz, tolueno- d_8 , 243 K): δ 7.30 (m, 2H, $\text{H}_{\text{p-Ph-IPr}}$), 7.19 (m, 4H, $\text{H}_{\text{m-Ph-IPr}}$), 6.44 (s, 2H, =CHN), 4.59 (d, $J_{\text{H-Rh}} = 6.0$, 1H, NH), 3.17 (sept, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, 4H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 2.76 (m, 2H, = CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-coe}$), 1.59 y 1.11 (ambos d, $J_{\text{H-H}} = 7.1$, 24H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 1.48 {s, 3H, $\text{OC}(\text{NH})\underline{\text{Me}}$ }. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.4

MHz, tolueno-*d*₈, 243 K): δ 185.3 {d, $J_{C-Rh} = 3.3$, Rh-OC(NH)Me}, 184.8 (d, $J_{C-Rh} = 66.1$, Rh-C_{IPr}), 146.1 (s, C_{q-IPr}), 137.2 (s, C_{qN}), 129.3 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 123.6 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 123.4 (s, =CHN), 60.7 (d, $J_{C-Rh} = 14.7$, =CH_{coe}), 30.0, 27.8 y 26.9 (todos s, CH_{2-coe}), 28.7 (s, CHMe_{IPr}), 25.7 y 22.9 (ambos s, CHMe_{IPr}), 24.7 {d, $J_{C-Rh} = 1.5$, Rh-OC(NH)Me}. ¹H-¹⁵N HSQC RMN (40.5 MHz, tolueno-*d*₈, 243 K): δ 189.6 (N_{IPr}), 136.8 (HNCOMe). Datos para el complejo **27b**: ¹H RMN (400.2 MHz, tolueno-*d*₈, 243 K): δ 7.3-7.0 (m, 6H, H_{Ph-IPr}), 6.55 (s, 2H, =CHN), 3.85 (d, $J_{H-Rh} = 2.9$, 1H, NH), 3.17 (sept, $J_{H-H} = 7.1$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.59 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.62 y 1.13 (ambos d, $J_{H-H} = 7.1$, 24H, CHMe_{IPr}), 1.58 (s, 3H, OC(NH)Me). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.4 MHz, tolueno-*d*₈, 243 K): δ 184.7 (d, $J_{C-Rh} = 62.4$, Rh-C_{IPr}), 184.3 (d, $J_{C-Rh} = 3.0$, Rh-OC(NH)Me), 146.6 (s, C_{q-IPr}), 137.5 (s, C_{qN}), 123.5 (s, =CHN), 54.7 (d, $J_{C-Rh} = 18.0$, =CH_{coe}), 30.2, 27.8 y 26.9 (todos s, CH_{2-coe}), 28.7 (s, CHMe_{IPr}), 26.1 y 22.7 (ambos s, CHMe_{IPr}), 24.6 {d, $J_{C-Rh} = 1.5$, Rh-OC(NH)Me}. ¹H-¹⁵N HSQC RMN (40.5 MHz, tolueno-*d*₈, 243 K): δ 191.4 (N_{IPr}), 136.6 (HNCOMe).

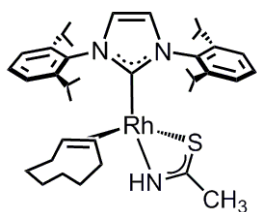
Preparación de Rh[κ²-N,O-{N(Ph)C(O)CH₃}] (η²-coe)(IPr) (28**).** Este complejo se



preparó como se ha descrito para **27**, a partir de CH₃C(O)NHPh (25 mg, 0.19 mmol), ^tBuOK (22 mg, 0.20 mmol) y **3** (120 mg, 0.09 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 77 mg (69 %). Anal. Calcd para C₄₃H₅₈N₃ORh: C, 70.19; H, 7.94; N, 5.71. Encontrado: C, 70.67; H, 8.10; N, 5.29. HRMS (ESI⁺): *m/z* Calcd para RhC₃₅H₄₃N₃O (M⁺-coe-H): 624.2456. Encontrado:

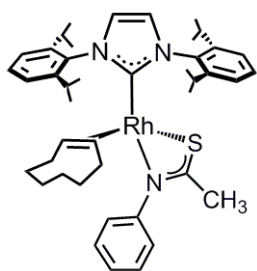
624.2462. IR (cm⁻¹): 1543 ν(OCN_s), 1464 ν(OCN_a). ¹H RMN (400.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.33 (m, 2H, H_{p-Ph-IPr}), 7.27 (m, 4H, H_{m-Ph-IPr}), 6.94 (vt, 2H, *N* = 15.5, H_{m-Ph-N}), 6.76 (t, $J_{H-H} = 7.7$, 1H, H_{p-Ph-N}), 6.65 (d, $J_{H-H} = 7.8$, 2H, H_{o-Ph-N}), 6.52 (s, 2H, =CHN), 3.20 (sept, $J_{H-H} = 6.7$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.67 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.60 y 1.08 (ambos d, $J_{H-H} = 6.7$, 24H, CHMe_{IPr}), 1.56 (s, 3H, OC(NPh)Me). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 185.7 (d, $J_{C-Rh} = 61.7$, Rh-C_{IPr}), 180.7 {d, $J_{C-Rh} = 3.2$, Rh-OC(NPh)Me}, 148.8 (s, C_{q-Ph-N}), 146.8 (s, C_{q-IPr}), 137.2 (s, C_{qN}), 129.5 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 128.1 (s, CH_{m-Ph-N}), 125.9 (s, CH_{o-Ph-N}), 123.9 (s, =CHN), 123.7 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 122.9 (s, CH_{p-Ph-N}), 56.5 (d, $J_{C-Rh} = 16.5$, =CH_{coe}), 30.1 y 29.7 (ambos d, $J_{C-Rh} = 1.3$, CH_{2-coe}), 28.8 (s, CHMe_{IPr}), 26.7 (s, CH_{2-coe}), 26.2 y 22.9 (ambos s, CHMe_{IPr}), 19.7 {d, $J_{C-Rh} = 1.1$, Rh-OC(NPh)Me}.

Preparación de Rh[κ²-N,S-{HNC(S)CH₃]}(η²-coe)(IPr) (29). Este complejo se



preparó como se ha descrito para **27**, a partir de CH₃C(S)NH₂ (11 mg, 0.19 mmol), ^tBuOK (22 mg, 0.20 mmol) y **3** (120 mg, 0.09 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 63 mg (61 %). Anal. Calcd para C₃₇H₅₄N₃SRh: C, 65.76; H, 8.05; N, 6.22. Encontrado: C, 66.02; H, 7.98; N, 6.05. HRMS (ESI⁺): *m/z* Calcd para RhC₂₉H₄₀N₃S: (M⁺-coe): 565.1992. Encontrado: 565.1991 IR (cm⁻¹): 3076 ν(NH), 1556 ν(SCN_s), 1460 ν(SCN_a). ¹H RMN (400.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.28 (m, 2H, H_{p-Ph-IPr}), 7.21 (m, 4H, H_{m-Ph-IPr}), 6.48 (s, 2H, =CHN), 5.83 (br, 1H, NH), 3.33 (sept, *J*_{H-H} = 6.7, 4H, CHMe_{IPr}), 3.01 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.66 y 1.07 (ambos d, *J*_{H-H} = 6.7, 24H, CHMe_{IPr}), 1.53 {d, *J*_{H-H} = 1.0, 3H, SC(NH)Me}. ¹³C{¹H}-APT RMN (100.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 200.1 (d, *J*_{C-Rh} = 4.5, Rh-SC(NH)Me), 188.2 (d, *J*_{C-Rh} = 58.2, Rh-C_{IPr}), 146.3 (s, C_{q-IPr}), 137.9 (s, C_{qN}), 129.6 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 123.9 (s, =CHN), 123.7 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 60.8 (d, *J*_{C-Rh} = 15.1, =CH_{coe}), 33.8 {d, *J*_{C-Rh} = 2.1, Rh-SC(NH)Me}, 30.2 (d, *J*_{C-Rh} = 1.4, CH_{2-coe}), 29.4 y 26.9 (ambos s, CH_{2-coe}), 28.9 (s, CHMe_{IPr}), 26.0 y 23.2 (ambos s, CHMe_{IPr}). ¹H-¹⁵N HSQC RMN (40.5 MHz, tolueno-*d*₈, 243 K): δ 197.9 (HNCSMe), 190.8 (N_{IPr}).

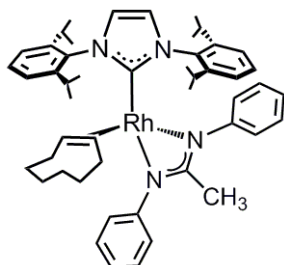
Preparación de Rh[κ²-N,S-{N(Ph)C(S)CH₃]}(η²-coe)(IPr) (30). Este complejo se



preparó como se ha descrito para **27**, a partir de CH₃C(S)NHPH (28 mg, 0.19 mmol), ^tBuOK (22 mg, 0.20 mmol) y **3** (120 mg, 0.09 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 82 mg (70 %). No ha sido posible obtener un análisis elemental satisfactorio. HRMS (ESI⁺): *m/z* Calcd para RhC₃₅H₄₄N₃S: (M⁺-coe): 641.2305. Encontrado: 641.2308. IR (cm⁻¹): 1592 ν(SCN_s), 1464 ν(SCN_a). ¹H RMN (400.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.27 (m, 6H, H_{Ph-IPr}), 6.84 (vt, 2H, *N* = 14.7, H_{m-Ph-N}), 6.72 (t, *J*_{H-H} = 7.7, 1H, H_{p-Ph-N}), 6.52 (s, 2H, =CHN), 6.48 (d, *J*_{H-H} = 8.5, 2H, H_{o-Ph-N}), 3.32 (sept, *J*_{H-H} = 6.7, 4H, CHMe_{IPr}), 3.18 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.1-0.9 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.72 y 1.09 (ambos d, *J*_{H-H} = 6.7, 24H, CHMe_{IPr}), 1.69 (s, 3H, SC(NPh)Me). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 196.8 {d, *J*_{C-Rh} = 3.3, Rh-SC(NPh)Me}, 185.4 (d, *J*_{C-Rh} = 62.8, Rh-C_{IPr}), 149.6 (s, C_{q-Ph-N}), 146.8 (s, C_{q-IPr}), 138.1 (s, C_{qN}), 129.7 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 127.9 (s, CH_{m-Ph-N}), 124.7 (s, CH_{o-Ph-N}), 124.5 (s, =CHN), 124.2 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 124.1 (s, CH_{p-Ph-N}), 64.4 (d, *J*_{C-Rh} = 14.4, =CH_{coe}), 30.4,

29.7 y 26.9 (todos s, CH_{2-coe}), 29.9 {s, Rh-SC(NPh)Me}, 29.3 (s, CHMe_{IPr}), 26.5 y 23.5 (ambos s, CHMe_{IPr}).

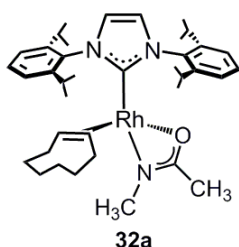
Preparación de Rh[κ²-N,N-{N(Ph)C(CH₃)NPh}](η²-coe)(IPr) (31). Este complejo se



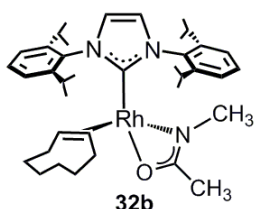
preparó como se ha descrito para **27**, a partir de CH₃C(NPh)NPh (40 mg, 0.19 mmol), ^tBuOK (22 mg, 0.20 mmol) y **3** (120 mg, 0.09 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 115 mg (75 %). No ha sido posible obtener un análisis elemental satisfactorio. HRMS (ESI⁺): *m/z*

Calcd para RhC₄₁H₄₈N₄: (M⁺-coe-H): 699.2929. Encontrado: 699.2874. IR (cm⁻¹): 1593 ν(NCN_s), 1484 ν(NCN_a). ¹H RMN (400.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.36 (d, 2H, H_{m-Ph-IPr}), 7.31 (t, *J*_{H-H} = 8.1, 2H, H_{p-Ph-IPr}), 7.13 (m, 2H, H_{m-Ph-Na}), 7.09 (m, 2H, H_{m-Ph-IPr}), 7.00 (vt, *N* = 15.5, 2H, H_{m-Ph-Nb}), 6.86 (d, *J*_{H-H} = 8.1, 2H, H_{o-Ph-Nb}), 6.82 (t, *J*_{H-H} = 7.4, 2H, H_{p-Ph-Nb}), 6.81 (t, *J*_{H-H} = 7.4, 2H, H_{p-Ph-Na}), 6.55 (s, 2H, =CHN), 6.53 (d, *J*_{H-H} = 8.1, 2H, H_{o-Ph-Na}), 4.29 y 2.02 (ambos sept, *J*_{H-H} = 6.7, 4H, CHMe_{IPr}), 2.66 (m, 2H, =CH_{coe}), 1.83 (s, N(Ph)C(Me)NPh), 2.1-0.9 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.41, 1.24, 1.01 y 0.97 (todos d, *J*_{H-H} = 6.7, 24H, CHMe_{IPr}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.4 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 193.0 (d, *J*_{C-Rh} = 57.9, Rh-C_{IPr}), 172.3 {d, *J*_{C-Rh} = 4.0, Rh-N(Ph)C(Me)NPh}, 150.1 y 148.7 (ambos s, C_qN_{Ph}), 148.2 y 146.6 (ambos s, C_q-IPr), 137.8 (s, C_qN_{IPr}), 129.7 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 128.3 y 128.2 (ambos s, CH_{m-Ph-N}), 127.3 (s, CH_{o-Ph-Nb}), 124.8 y 123.7 (ambos s, CH_{m-Ph-IPr}), 124.6 (s, =CHN), 123.4 (s, CH_{p-Ph-Nb}), 122.8 (s, CH_{o-Ph-Na}), 118.9 (s, CH_{p-Ph-Na}), 57.5 (d, *J*_{C-Rh} = 15.6, =CH_{coe}), 30.5 (d, *J*_{C-Rh} = 1.8, CH_{2-coe}), 29.6 y 27.0 (ambos s, CH_{2-coe}), 29.2 y 28.6 (s, CHMe_{IPr}), 26.9, 27.1, 23.7 y 22.4 (todos s, CHMe_{IPr}), 17.1 (s, Rh-N(Ph)C(Me)NPh).

Preparación de Rh[κ²-N,O-{N(CH₃)C(O)CH₃}](η²-coe)(IPr) (32a,b). Este complejo se



32a

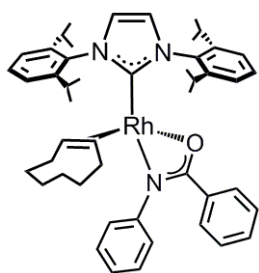


32b

se preparó como se ha descrito para **27**, a partir de CH₃CONHCH₃ (25 mg, 0.35 mmol), ^tBuOK (39 mg, 0.35 mmol) y **3** (200 mg, 0.16 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 154 mg (73 %). Anal. Calcd. para C₃₈H₅₆N₃ORh: C, 67.74; H, 8.38; N, 6.26. Encontrado: C, 67.32; H, 8.32; N, 6.16. IR (cm⁻¹, muestra pura): 1557 ν(OCN_s), 1455 ν(OCN_a). Los experimentos de RMN muestran la presencia de dos isómeros, **32a** y **32b** (86:14), en equilibrio. Datos para el complejo **32a**: ¹H

RMN (300.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.31 (m, 2H, H_{p-Ph-IPr}), 7.26 (m, 4H, H_{m-Ph-IPr}), 6.52 (s, 2H, =CHN), 3.20 (sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.63 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.29 {s, 3H, OC(NMe)Me}, 2.0-1.2 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.58 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 12H, CHMe_{IPr-down}), 1.09 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 12H, CHMe_{IPr-up}), 1.52 {s, 3H, OC(NMe)Me}. ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 187.7 (d, $J_{C-Rh} = 59.2$, Rh-C_{IPr}), 182.2 {d, $J_{C-Rh} = 3.2$, Rh-OC(NMe)Me}, 147.1 (s, C_{q-IPr}), 137.6 (s, C_{qN}), 129.6 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 123.9 (d, $J_{C-Rh} = 1.5$, =CHN), 123.8 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 55.6 (d, $J_{C-Rh} = 16.9$, =CH_{coe}), 33.7 {d, $J_{C-Rh} = 0.7$, Rh-OC(NMe)Me}, 30.6 y 30.2 (ambos d, $J_{C-Rh} = 1.7$, CH_{2-coe}), 29.0 (s, CHMe_{IPr}), 27.2 (s, CH_{2-coe}), 26.5 y 23.2 (ambos s, CHMe_{IPr}), 18.4 {d, $J_{C-Rh} = 2.0$, Rh-OC(NMe)Me}.
 Datos para el complejo **32b**: ¹H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.4-7.2 (m, 6H, H_{Ph-IPr}), 6.46 (s, 2H, =CHN), 2.97 (sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.71 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.39 {s, 3H, OC(NMe)Me}, 2.0-1.2 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.63 {s, 3H, OC(NMe)Me}, 1.44 y 1.06 (ambos d, $J_{H-H} = 6.8$, 24H, CHMe_{IPr}). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 188.8 (d, $J_{C-Rh} = 61.0$, Rh-C_{IPr}), 184.2 {d, $J_{C-Rh} = 3.0$, Rh-OC(NMe)Me}, 146.8 (s, C_{q-IPr}), 137.8 (s, C_{qN}), 129.0 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 124.3 (d, $J_{C-Rh} = 1.7$, =CHN), 124.1 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 59.0 (d, $J_{C-Rh} = 15.4$, =CH_{coe}), 25.9 {d, $J_{C-Rh} = 0.7$, Rh-OC(NMe)Me}, 30.6 y 30.2 (ambos d, $J_{C-Rh} = 1.7$, CH_{2-coe}), 28.9 (s, CHMe_{IPr}), 27.2 (s, CH_{2-coe}), 26.4 (s, CHMe_{IPr-up}), 22.8 (s, CHMe_{IPr-down}), 19.3 {d, $J_{C-Rh} = 1.5$, Rh-OC(NMe)Me}.

Preparación de Rh[κ^2 -N,O-{N(Ph)C(O)Ph}](η^2 -coe)(IPr) (33**).** Este complejo se

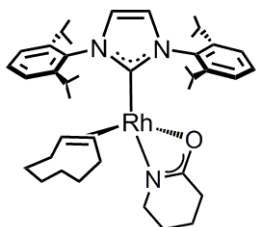


preparó como se ha descrito para **27**, a partir de PhCONHPh (51 mg, 0.26 mmol), ^tBuOK (29 mg, 0.26 mmol) y **3** (150 mg, 0.12 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 147 mg (79 %). Anal. Calcd. para C₄₈H₆₀N₃ORh: C, 72.25; H, 7.58; N, 5.27. Encontrado: C, 71.86; H, 7.71; N, 5.28. IR (cm⁻¹, muestra pura): 1513 v(OCN_s), 1463 v(OCN_a).

¹H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.52 (m, 2H, H_{o-Ph-C(O)}), 7.4-7.2 (m, 6H, H_{m,p-Ph-IPr}), 6.93 (m, 3H, H_{m,p-Ph-C(O)}), 6.86 (m, 2H, H_{o-Ph-N}), 6.74 (m, 3H, H_{m,p-Ph-N}), 6.54 (d, $J_{H-H} = 1.6$, 2H, =CHN), 3.32 (sept, $J_{H-H} = 6.9$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.79 (m, 2H, =CH_{coe}), 1.9-1.2 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.63 y 1.12 (ambos d, $J_{H-H} = 6.9$, 24H, CHMe_{IPr}). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 185.2 (d, $J_{C-Rh} = 61.9$, Rh-C_{IPr}), 178.4 {d, $J_{C-Rh} = 3.1$, Rh-OC(NPh)Ph}, 149.3 (s, C_{q-Ph-N}), 147.0 (s, C_{q-IPr}), 137.5 (s, C_{qN}), 136.4 (s, C_{q-Ph-C(O)}), 129.9 (s, CH_{o-Ph-C(O)}), 129.8 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 129.2

(s, CH_{o-Ph-N}), 127.4 (s, CH_{m,p-Ph-C(O)}), 126.4 (s, CH_{m-Ph-N}), 124.3 (s, =CHN), 124.0 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 122.9 (s, CH_{p-Ph-N}), 57.4 (d, $J_{C-Rh} = 16.6$, =CH_{coe}), 30.4 y 29.8 (ambos d, $J_{C-Rh} = 1.8$, CH_{2-coe}), 29.2 (s, CHMe_{IPr}), 27.0 (s, CH_{2-coe}), 26.4 y 23.4 (ambos s, CHMe_{IPr}).

Preparación de Rh[κ²-N,O-{C₅H₈NO}](η²-coe)(IPr) (34). Este complejo se preparó



como se ha descrito para **27**, a partir de **3** (100 mg, 0.08 mmol),

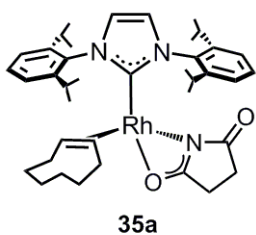
2-piperidona (16 mg, 0.16 mmol) y ^tBuOK (18 mg, 0.16 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 62 mg (57 %).

Anal. Calcd. para C₄₀H₅₈N₃ORh: C, 68.65; H, 8.35; N, 6.00.

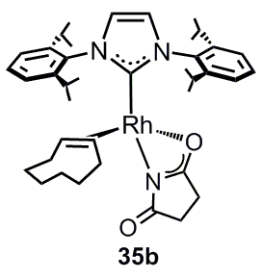
Encontrado: C, 68.41; H, 8.35; N, 5.90. IR (cm⁻¹, muestra pura):

1566 v(OCN_s), 1462 v(OCN_a). ¹H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.28 (m, 6H, H_{m,p-Ph-IPr}), 6.52 (s, 2H, =CHN), 3.21 (sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.75 (t, $J_{H-H} = 5.7$, 2H, CH_{2-piperidina-6}), 2.64 (m, 2H, =CH_{coe}), 1.93 (t, $J_{H-H} = 6.5$, 2H, CH_{2-piperidina-3}), 1.9-1.0 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.59 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 12H, CHMe_{IPr-down}), 1.29 (m, 2H, CH_{2-piperidina-4}), 1.11 (m, 2H, CH_{2-piperidina-5}), 1.09 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 12H, CHMe_{IPr-up}). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 187.8 (d, $J_{C-Rh} = 58.8$, Rh-C_{IPr}), 181.6 (d, $J_{C-Rh} = 3.1$, CON), 147.1 (s, C_{q-IPr}), 137.7 (s, C_{qN}), 129.7 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 124.2 (s, =CHN), 123.9 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 55.6 (d, $J_{C-Rh} = 16.8$, =CH_{coe}), 44.9 (s, CH_{2-piperidina-6}), 30.6 (s, CH_{2-piperidina-3}), 30.5, 30.4 y 27.2 (todos s, CH_{2-coe}), 29.0 (s, CHMe_{IPr}), 26.5 (s, CHMe_{IPr-up}), 23.8 (s, CH_{2-piperidina-5}), 23.2 (s, CHMe_{IPr-down}), 21.5 (s, CH_{2-piperidina-4}).

Preparación de Rh[κ²-N,O-{C₄H₄NO₂}](η²-coe)(IPr) (35a,b). Este complejo se



35a



35b

preparó como se ha descrito para **27**, a partir de **3** (200 mg, 0.16

mmol), 2,5-pirrolidinadiona (31 mg, 0.31 mmol) y ^tBuOK (35 mg, 0.31 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento:

143 mg (65 %). Anal. Calcd. para C₃₉H₅₄N₃O₂Rh: C, 66.94; H,

7.78; N, 6.00. Encontrado: C, 66.65; H, 7.77; N, 5.86. IR (cm⁻¹,

muestra pura): 1564 v(OCN_s), 1465 v(OCN_a). Los experimentos

de RMN muestran la presencia de dos isómeros, **35a** y **35b**

(60:40), en equilibrio. Datos para el complejo **35a**: ¹H RMN

(400.1 MHz, Tol-d₈, 243 K): δ 7.4-7.0 (m, 6H, H_{m,p-Ph-IPr}), 6.52 (s,

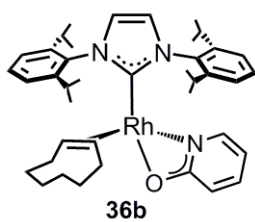
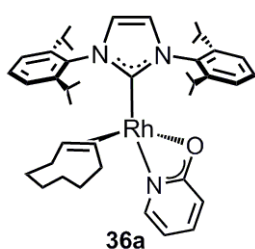
2H, =CHN), 3.98 y 2.03 (ambos sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, CHMe_{IPr}),

2.87 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.12 y 1.88 (ambos m, 4H, CH_{2-pirrolidina}), 2.0-0.9 (m, 12H, CH₂₋

coe), 1.45, 1.29, 1.25 y 1.06 (todos d, $J_{H-H} = 6.8$, 24H, CHMe). ¹³C{¹H}-APT RMN

(100.6 MHz, Tol-d₈, 243 K): δ 201.4 (s, Rh-NC=O), 184.5 (d, $J_{C-Rh} = 1.7$, NC=O-Rh), 181.7 (d, $J_{C-Rh} = 66.7$, Rh-C_{IPr}), 148.0 y 145.8 (ambos s, C_{q-IPr}), 136.8 (s, C_{qN}), 129.9, 129.8, 124.5 y 123.9 (todos s, CH_{m-Ph-IPr}), 124.4 (s, =CHN), 123.1 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 60.0 (d, $J_{C-Rh} = 15.7$, =CH_{coe}), 30.8, 30.0 y 28.0 (todos s, CH_{2-coe}), 30.6 y 29.8 (ambos s, CH_{2-pirrolidina}), 28.7 y 28.6 (ambos s, CHMe_{IPr}), 26.8, 26.5, 22.6 y 22.0 (todos s, CHMe_{IPr}). Datos para el complejo **35b**: ¹H RMN (400.1 MHz, Tol-d₈, 243 K): δ 7.4-7.0 (m, 6H, H_{m,p-Ph-IPr}), 6.46 (s, 2H, =CHN), 3.06 (sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.87 (m, 2H, =CH_{coe}), 2.12 y 1.88 (ambos m, 4H, CH_{2-pirrolidina}), 2.0-0.9 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.53 y 0.96 (ambos d, $J_{H-H} = 6.8$, 24H, CHMe). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, Tol-d₈, 243 K): δ 201.4 (s, Rh-NC=O), 184.5 (d, $J_{C-Rh} = 1.7$, NC=O-Rh), 182.8 (d, $J_{C-Rh} = 60.7$, Rh-C_{IPr}), 146.4 (s, C_{q-IPr}), 136.7 (s, C_{qN}), 129.9 y 124.5 (ambos s, CH_{m-Ph-IPr}), 124.4 (s, =CHN), 123.1 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 58.9 (d, $J_{C-Rh} = 18.0$, =CH_{coe}), 31.4, 30.5 y 27.0 (todos s, CH_{2-coe}), 30.6 y 29.8 (ambos s, CH_{2-pirrolidina}), 29.0 (s, CHMe_{IPr}), 26.3 y 22.8 (ambos s, CHMe_{IPr}).

Preparación de Rh{ κ^2 -O,N-(Opy)}(η^2 -coe)(IPr) (36a,b**).** Una mezcla de 2-piridona

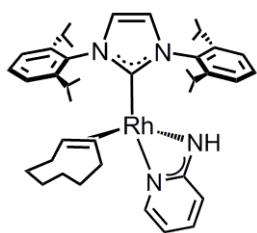


(49 mg, 0.52 mmol) y ^tBuOK (58 mg, 0.52 mmol) en 5 mL de THF se mantuvo en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se canuló una disolución del complejo dinuclear **3** (300 mg, 0.24 mmol) en 10 mL de THF sobre la suspensión que contenía el derivado de piridina desprotonado y la mezcla se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. Tras la evaporación del disolvente, el producto se redisolvió en tolueno (10 mL) y se filtró con celita. La disolución resultante se evaporó a sequedad. La adición de hexane a -40 °C dio lugar a la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con hexane frío (3

x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 236 mg (72 %). No ha sido posible obtener un análisis elemental satisfactorio. HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₄₀H₅₄N₃RhO (M⁺-coe-H): 583.2180. Exp: 583.2173. IR (cm⁻¹, ATR): 1598 ν (OCN_s), 1471 ν (OCN_a). Los experimentos de RMN muestran la presencia de dos isómeros, **36a** y **36b** (80:20), en equilibrio. Datos para el complejo **36a**: ¹H RMN (500.1 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ 7.51 (t, $J_{H-H} = 8.0$, 2H, H_{p-Ph-IPr}), 7.38 (d, $J_{H-H} = 8.0$, 4H, H_{m-Ph-IPr}), 7.19 (dd, $J_{H-H} = 5.2$, 1.9, 1H, H_{6-py}), 7.11 (ddd, $J_{H-H} = 8.6$, 6.9, 1.9, 1H, H_{4-py}), 6.97 (s, 2H, =CHN_{IPr}), 5.97 (ddd, $J_{H-H} = 6.9$, 5.2, 1.1, 1H, H_{5-py}), 5.74 (dd, $J_{H-H} = 8.6$, 1.1, 1H, H_{3-py}), 2.98 (sept, $J_{H-H} =$

6.8, 4H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 2.57 (m, 2H, $=\text{CH}_{\text{coe}}$), 1.6 – 1.0 (12H, $\text{CH}_{2\text{-coe}}$), 1.42 y 1.12 (ambos d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 24H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 184.5 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 61.1$, Rh- C_{IPr}), 181.3 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 3.0$, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 147.5 (s, $\text{C}_{\text{q-IPr}}$), 144.7 (s, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 138.9 (s, $\text{C}_{4\text{-py}}$), 137.4 (s, C_{qN}), 129.9 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph-IPr}}$), 124.9 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.2$, $=\text{CHN}_{\text{IPr}}$), 124.1 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph-IPr}}$), 110.7 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.2$, $\text{C}_{3\text{-py}}$), 108.4 (s, $\text{C}_{5\text{-py}}$), 57.8 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 16.0$, $=\text{CH}_{\text{coe}}$), 30.4, 30.3 y 27.8 (todos s, $\text{CH}_{2\text{-coe}}$), 29.3 (s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 26.6 y 23.2 (ambos s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$). ^1H - ^{15}N HMQC RMN (50.7 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 207.8 (N_{py}), 191.8 (N_{IPr}). Datos para el complejo **36b**: ^1H RMN (500.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.52 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, 2H, $\text{H}_{\text{p-Ph-IPr}}$), 7.38 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, 4H, $\text{H}_{\text{m-Ph-IPr}}$), 7.32 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.2$, 1.9, 1H, $\text{H}_{6\text{-py}}$), 7.17 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 6.9, 1.9, 1H, $\text{H}_{4\text{-py}}$), 7.01 (s, 2H, $=\text{CHN}_{\text{IPr}}$), 6.18 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 6.9$, 5.2, 1.1, 1H, $\text{H}_{5\text{-py}}$), 5.80 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 1.1, 1H, $\text{H}_{3\text{-py}}$), 2.84 (m, 6H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$ y $=\text{CH}_{\text{coe}}$), 1.6 – 1.0 (m, 12H, $\text{CH}_{2\text{-coe}}$), 1.18 y 1.13 (ambos d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 24H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (125.8 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 186.2 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 61.7$, Rh- C_{IPr}), 179.2 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 3.0$, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 147.1 (s, $\text{C}_{\text{q-IPr}}$), 144.8 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.8$, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 138.5 (s, $\text{C}_{4\text{-py}}$), 137.4 (s, C_{qN}), 130.1 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph-IPr}}$), 125.3 (s, d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.2$, $=\text{CHN}_{\text{IPr}}$), 124.3 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph-IPr}}$), 112.3 (s, $\text{C}_{3\text{-py}}$), 108.2 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.5$, $\text{C}_{5\text{-py}}$), 62.1 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 15.5$, $=\text{CH}_{\text{coe}}$), 30.0 y 28.2 (ambos d, $J_{\text{C-Rh}} = 1.7$, $\text{CH}_{2\text{-coe}}$), 29.3 (s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 27.1 (s, $\text{CH}_{2\text{-coe}}$), 26.6 y 22.7 (ambos s, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$). ^1H - ^{15}N HMQC RMN (50.7 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 203.0 (N_{py}), 192.2 (N_{IPr}).

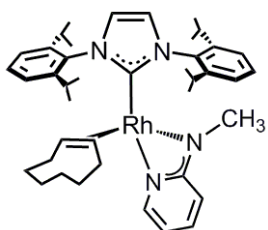
Preparación de $\text{Rh}\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-(NHpy)}\}(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ (37**).** Este complejo se preparó



como se ha descrito para **36**, a partir de 2-aminopiridina (30 mg, 0.32 mmol), $t\text{BuOK}$ (37 mg, 0.33 mmol) y **3** (200 mg, 0.16 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 130 mg (59 %). No ha sido posible obtener un análisis elemental satisfactorio. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd. para $\text{RhC}_{40}\text{H}_{55}\text{N}_4$ (M^+ -coe-H): 583.2314. Exp: 583.2303. IR (cm^{-1} , ATR): 1595 $\nu(\text{NCN}_s)$, 1447 $\nu(\text{NCN}_a)$. ^1H RMN (400.2 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.37 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.5$, 1.8, 1H, $\text{H}_{6\text{-py}}$), 7.29 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 2H, $\text{H}_{\text{p-Ph-IPr}}$), 7.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 4H, $\text{H}_{\text{m-Ph-IPr}}$), 6.76 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 6.9, 1.8, 1H, $\text{H}_{4\text{-py}}$), 6.47 (s, 2H, $=\text{CHN}_{\text{IPr}}$), 5.63 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 6.9$, 5.5, 1.0, 1H, $\text{H}_{5\text{-py}}$), 5.51 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 1.0, 1H, $\text{H}_{3\text{-py}}$), 3.67 (d, $J_{\text{H-Rh}} = 6.6$, 1H, NH), 3.11 (sept, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 4H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$), 2.73 (m, 2H, $=\text{CH}_{\text{coe}}$), 2.0-1.2 (m, 12H, $\text{CH}_{2\text{-coe}}$), 1.50 y 1.04 (ambos d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 24H, $\underline{\text{CHMe}}_{\text{IPr}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 187.6 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 63.8$, Rh- C_{IPr}), 177.8 (d, $J_{\text{C-Rh}} = 4.2$, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 146.6 (s, $\text{C}_{\text{q-IPr}}$), 145.9 (s, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 137.8 (s, C_{qN}), 137.0

(s, C_{4-py}), 129.6 (s, CH_{p-Ph-IPr}), 123.9 (s, CH_{m-Ph-IPr}), 123.9 (s, =CHN_{IPr}), 107.5 (d, J_{C-Rh} = 1.3, C_{3-py}), 104.7 (s, C_{5-py}), 59.7 (d, J_{C-Rh} = 14.5, =CH_{coe}), 30.6 (d, J_{C-Rh} = 1.0, CH_{2-coe}), 29.9 (d, J_{C-Rh} = 1.7, CH_{2-coe}), 27.1 (s, CH_{2-coe}), 29.1 (s, CHMe_{IPr}), 26.2 y 23.0 (ambos s, CHMe_{IPr}). ¹H-¹⁵N HMQC RMN (40.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 198.8 (N_{py}), 190.8 (N_{IPr}), 105.0 (NH).

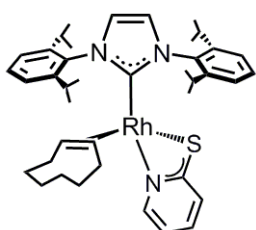
Preparación de Rh[κ²-N,N-{N(Me)py}](η²-coe)(IPr) (38). Este complejo se preparó



como se ha descrito para **36**, a partir de N-metil-2-aminopiridina (29 mg, 0.26 mmol), ^tBuOK (29 mg, 0.26 mmol) y **3** (150 mg, 0.12 mmol) y se aisló como un sólido amarillo. Rendimiento: 102 mg (61 %). Anal. Calcd. para C₄₁H₅₇N₄Rh: C, 69.47; H, 8.11; N, 7.90. Encontrado: C, 69.35; H, 8.06; N, 7.53. IR (cm⁻¹,

ATR): 1594 v(NCN_s), 1487 v(NCN_a). ¹H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.38 (dd, J_{H-H} = 5.4, 1.8, 1H, H_{6-py}), 7.4-7.1 (m, 6H, H_{Ph-IPr}), 7.02 (ddd, J_{H-H} = 8.8, 6.9, 1.8, 1H, H_{4-py}), 6.48 (s, 2H, =CHN_{IPr}), 5.7-5.6 (m, 2H, H_{5-py} y H_{3-py}), 3.99 y 2.05 (ambos sept, J_{H-H} = 6.7, 4H, CHMe_{IPr}), 2.73 (s, 3H, NMe), 2.66 (m, 2H, =CH_{coe}), 1.8-1.0 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.53, 1.29, 1.16 y 0.98 (todos d, J_{H-H} = 6.7, 24H, CHMe_{IPr}). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 192.3 (d, J_{C-Rh} = 60.0, Rh-C_{IPr}), 177.1 (d, J_{C-Rh} = 4.0, C_{2-py}), 147.5 y 146.4 (ambos s, C_{q-IPr}), 145.9 (s, C_{6-py}), 137.7 (s, C_{qN}), 137.6 (s, C_{4-py}), 129.7, 124.8 y 123.6 (todos s, CH_{Ph-IPr}), 124.5 (d, J_{C-Rh} = 1.3, =CHN_{IPr}), 104.1 (s, C_{5-py}), 100.7 (s, C_{3-py}), 57.9 (d, J_{C-Rh} = 14.6, =CH_{coe}), 36.0 (d, J_{C-Rh} = 3.5, N-Me), 30.6 y 29.7 (ambos d, J_{C-Rh} = 1.0, CH_{2-coe}), 29.0 y 28.8 (ambos s, CHMe_{IPr}), 27.2 (s, CH_{2-coe}), 26.9, 26.0, 23.3 y 22.7 (todos s, CHMe_{IPr}). ¹H-¹⁵N HMQC RMN (40.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 200.1 (N_{py}), 191.7 (N_{IPr}), 106.0 (NMe).

Preparación de Rh{κ²-S,N-(Spy)}(η²-coe)(IPr) (39). Este complejo se preparó como

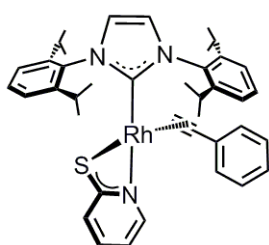


se ha descrito para **36**, a partir de 2-mercaptopiridina (38 mg, 0.35 mmol), ^tBuOK (39 mg, 0.35 mmol) y **3** (200 mg, 0.16 mmol) y se aisló como un sólido naranja. Rendimiento: 123 mg (55 %). Anal. Calcd. para C₄₀H₅₄N₃SRh: C, 67.49; H, 7.65; N, 5.90; S, 4.50. Encontrado: C, 67.19; H, 7.44; N, 6.22; S, 4.45. IR (cm⁻¹, ATR):

1579 y 1444 v(SCN). ¹H RMN (400.2 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.71 (dd, J_{H-H} = 5.5, 1.7, 1H, H_{6-py}), 7.3-7.2 (m, 6H, H_{Ph-IPr}), 6.56 (dd, J_{H-H} = 8.1, 1.4, 1H, H_{3-py}), 6.54 (s, 2H, =CHN_{IPr}), 6.47 (ddd, J_{H-H} = 8.1, 7.2, 1.7, 1H, H_{4-py}), 5.85 (ddd, J_{H-H} = 7.2, 5.5, 1.4, 1H,

H_{5-py}), 3.4-3.2 (m, 6H, CHMe_{IPr} y =CH_{coe}), 2.0-1.2 (m, 12H, CH_{2-coe}), 1.64 y 1.05 (ambos d, $J_{H-H} = 6.8$, 24H, CHMe_{IPr}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 185.2 (d, $J_{C-Rh} = 60.9$, Rh-C_{IPr}), 184.7 (d, $J_{C-Rh} = 4.1$, C_{2-py}), 146.8 (s, C_{q-IPr}), 146.5 (s, C_{6-py}), 138.0 (s, C_{qN}), 135.1 (s, C_{4-py}), 129.7 y 124.1 (ambos s, CH_{Ph-IPr}), 126.7 (s, C_{3-py}), 124.6 (d, $J_{C-Rh} = 1.2$, =CHN_{IPr}), 114.9 (s, C_{5-py}), 64.1 (d, $J_{C-Rh} = 14.1$, =CH_{coe}), 30.5 y 29.7 (ambos d, $J_{C-Rh} = 1.0$, CH_{2-coe}), 29.3 (s, CHMe_{IPr}), 27.0 (s, CH_{2-coe}), 26.5 y 23.5 (ambos s, CHMe_{IPr}). ¹H-¹⁵N HMQC RMN (40.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 235.7 (N_{py}), 191.9 (N_{IPr}).

Formación *in situ* de Rh{κ²-S,N-(Spy)}(η²-HC≡CPh)(IPr) (42). Una disolución de **39**

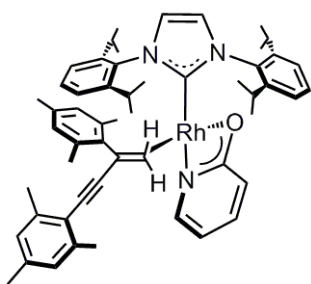


(25 mg, 0.035 mmol) en tolueno-*d*₈ a 233 K (0.5 mL, en tubo de RMN) se trató con fenilacetileno (6 μL, 0.053 mmol). El espectro de RMN se registró inmediatamente a baja temperatura.

¹H RMN (400.2 MHz, tolueno-*d*₈, 233 K): δ 7.64 (d, $J_{H-H} = 6.8$, 2H, H_{o-Ph}), 7.3-6.9 (m, 9H, H_{Ph}), 6.73 (dd, $J_{H-H} = 5.1, 1.7$, 1H,

H_{6-py}), 6.49 (s, 2H, =CHN_{IPr}), 6.33 (dd, $J_{H-H} = 7.8, 1.7$, 1H, H_{3-py}), 6.24 (ddd, $J_{H-H} = 7.8, 7.1, 1.7$, 1H, H_{4-py}), 5.55 (ddd, $J_{H-H} = 7.1, 5.1, 1.7$, 1H, H_{5-py}), 4.54 (d, $J_{H-Rh} = 2.3$, 1H, η²-HC≡CPh), 3.63 y 2.82 (ambos sept, $J_{H-H} = 6.8$, 4H, CHMe_{IPr}), 1.75, 1.48, 1.08 y 1.04 (todos d, $J_{H-H} = 6.8$, 24H, CHMe_{IPr}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.4 MHz, tolueno-*d*₈, 233 K): δ 184.9 (d, $J_{C-Rh} = 56.8$, Rh-C_{IPr}), 181.9 (d, $J_{C-Rh} = 4.0$, C_{2-py}), 145.8 y 145.3 (ambos s, C_{q-IPr}), 142.3 (s, C_{6-py}), 137.0 (s, C_{qN}), 135.8 (s, C_{4-py}), 130.8, 129.3, 128.7, 128.6, 128.4 y 127.1 (todos s, CH_{Ph}), 125.2 (s, C_{3-py}), 123.9 (s, =CHN_{IPr}), 123.2 (s, C_{q-Ph}), 115.0 (s, C_{5-py}), 89.2 (d, $J_{C-Rh} = 15.6$, HC≡CPh), 81.9 (d, $J_{C-Rh} = 14.1$, HC≡CPh), 29.1 y 28.9 (ambos s, CHMe_{IPr}), 26.5, 25.7, 23.3 y 22.8 (todos s, CHMe_{IPr}).

Formación *in situ* de Rh{κ²-O,N-(Opy)}{η²-H₂C=C(Mes)C≡C(Mes)}(IPr) (43). Una

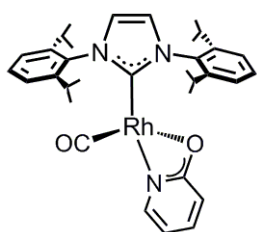


disolución de **36** (30 mg, 0.043 mmol) en tolueno-*d*₈ a 243 K (0.5 mL, en tubo de RMN) se trató con 2-etinil-1,3,5-trimetilbenceno (21 μL, 0.129 mmol). El espectro de RMN se registró inmediatamente a baja temperatura.

¹H RMN (300.1 MHz, tolueno-*d*₈, 243 K): δ 7.5-6.5 (m, 10H, H_{Ph}), 6.80 (m, 1H, H_{5-py}), 6.65 y 6.62 (ambos br, 2H, =CHN_{IPr}), 5.76 (dt, $J_{H-H} = 8.5, 1.1$, 1H, H_{6-py}), 5.54 (ddd, $J_{H-H} = 6.8, 5.3, 1.0$, 1H, H_{4-py}), 5.25 (dt, $J_{H-H} = 5.3, 1.1$, 1H, H_{3-py}), 3.97, 3.95, 3.50 y 2.85 (todos sept, $J_{H-H} = 6.7$, 4H, CHMe_{IPr}), 3.27 y 3.07

(ambos dd, $J_{H-H} = 2.2$, $J_{H-Rh} = 1.0$, 2H, $CH_{2-\pi-enino}$), 2.3-2.0 (m, 18H, $Me_{\pi-enino}$), 1.80, 1.57, 1.55, 1.30, 1.14, 1.11, 1.08 y 1.02 (todos d, $J_{H-H} = 6.7$, 24H, $CHMe_{IPr}$). $^{13}C\{^1H\}$ -APT RMN (75.5 MHz, tolueno- d_8 , 243 K): δ 185.0 (d, $J_{C-Rh} = 60.1$, Rh-C_{IPr}), 181.4 (d, $J_{C-Rh} = 2.7$, C_{2-py}), 150.0, 148.2, 146.6 y 145.3 (todos s, C_{q-IPr}), 142.4 (s, C_{3-py}), 142-134 (todos s, C_{q-Ph-\pi-enino}), 139.0 (s, C_{5-py}), 138.9 y 137.1 (ambos s, C_{qN}), 131-123 (todos s, CH_{Ph}), 128.4 (s, =CHN_{IPr}), 110.1 (s, PhC \equiv CC(Ph)=CH₂), 109.8 (s, C_{6-py}), 109.0 (s, C_{4-py}), 83.2 (s, PhC \equiv CC(Ph)=CH₂), 50.3 (d, $J_{C-Rh} = 17.9$, =CH₂), 41.0 (d, $J_{C-Rh} = 17.8$, C=CH₂), 30.3, 29.4, 28.8 y 28.7 (todos s, \underline{CHMe}_{IPr}), 29-20 (todos s, $Me_{\pi-enino}$), 28.4, 28.3, 26.8, 26.6, 24.0, 23.5, 23.4 y 21.6 (todos s, $CHMe_{IPr}$).

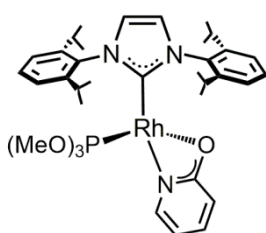
Preparación de Rh{ κ^2 -O,N-(Opy)}(CO)(IPr) (44). A una disolución de **36** (500 mg,



0.72 mmol) en 20 mL de THF se le borboteó CO y se mantuvo en agitación durante 5 min a temperatura ambiente. Tras la evaporación del disolvente, la adición de hexano dio lugar a la precipitación de un sólido amarillo claro, que se lavó con hexano (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 392 mg (89 %).

HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₃₃H₄₁N₃RhO₂ (M+H⁺): 614.2254. Exp: 614.2256. IR (cm⁻¹, ATR): 1948 ν(CO), 1603 ν(OCN_s), 1462 ν(OCN_a). 1H RMN (300.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.4-7.2 (m, 6H, H_{m,p-IPr}), 7.11 (dd, $J_{H-H} = 5.5$, 2.0, 1H, H_{6-py}), 6.87 (ddd, $J_{H-H} = 8.9$, 7.0, 2.0, 1H, H_{4-py}), 6.72 (s, 2H, =CHN), 5.95 (dd, $J_{H-H} = 8.9$, 0.9, 1H, H_{3-py}), 5.78 (ddd, $J_{H-H} = 7.0$, 5.5, 0.9, 1H, H_{5-py}), 3.20 (sept, $J_{H-H} = 6.9$, 4H, \underline{CHMe}_{IPr}), 1.69 y 1.22 (ambos d, $J_{H-H} = 6.9$, 24H, $CHMe_{IPr}$). $^{13}C\{^1H\}$ -APT RMN (100.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 191.4 (d, $J_{C-Rh} = 81.4$, CO), 183.2 (d, $J_{C-Rh} = 56.1$, Rh-C_{IPr}), 181.3 (d, $J_{C-Rh} = 3.2$, C_{2-py}), 146.6 (s, C_{q-IPr}), 145.4 (d, $J_{C-Rh} = 1.7$, C_{6-py}), 138.8 (s, C_{4-py}), 136.4 (s, C_{qN}), 130.3 (s, CH_{p-IPr}), 124.2 (s, CH_{m-IPr}), 123.7 (s, =CHN), 110.1 (d, $J_{C-Rh} = 0.9$, C_{3-py}), 109.4 (d, $J_{C-Rh} = 1.6$, C_{5-py}), 29.1 (s, \underline{CHMe}_{IPr}), 26.0 y 23.3 (ambos s, $CHMe_{IPr}$). 1H - ^{15}N HMQC RMN (40.5 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 193.2 (N_{IPr}).

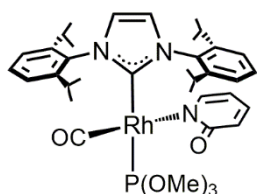
Preparación de Rh{ κ^2 -O,N-(Opy)}(IPr){P(OCH₃)₃} (45). A una disolución de **36** (150



mg, 0.22 mmol) en 10 mL de THF se añadió P(OMe)₃ (26 μ L, 0.22 mmol) y se mantuvo en agitación durante 1 h a temperatura ambiente. Tras la evaporación del disolvente, la adición de hexano dio lugar a la precipitación de un sólido amarillo, que se lavó con hexano (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 65

mg (42 %). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₃₅H₅₀N₃RhO₄P (M+H⁺): 710.2594. Exp: 710.2567. IR (cm⁻¹, ATR): 1598 v(OCN_s), 1471 v(OCN_a). ¹H RMN (400.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.26 (m, 6H, H_{m,p-IPr}), 7.21 (d, J_{H-H} = 8.7, 1H, H_{6-py}), 6.99 (t, J_{H-H} = 8.7, 1H, H_{4-py}), 6.64 (s, 2H, =CHN), 6.03 (d, J_{H-H} = 8.7, 1H, H_{3-py}), 5.88 (t, J_{H-H} = 8.7, 1H, H_{5-py}), 3.42 (m, 4H, CHMe_{IPr}), 3.24 {d, J_{H-P} = 12.3, 9H, P(OCH₃)₃}, 1.54 (br, 12H, CHMe_{IPr-down}), 1.12 (d, J_{H-H} = 6.8, 12H, CHMe_{IPr-up}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, C₆D₆, 243 K): 189.3 (dd, J_{C-Rh} = 55.4, J_{C-P} = 25.9, Rh-C_{IPr}), 180.6 (dd, J_{C-Rh} = 3.7, J_{C-P} = 2.8, C_{2-py}), 147.0 (s, C_{q-IPr}), 143.9 (dd, J_{C-Rh} = 2.5, J_{C-P} = 1.9, C_{6-py}), 137.6 (s, C_{4-py}), 137.5 (s, C_{qN}), 129.2 (s, CH_{m-IPr}), 123.5 (s, CH_{p-IPr}), 123.0 (s, =CHN), 110.3 (d, J_{C-P} = 3.3, C_{3-py}), 107.5 (d, J_{C-P} = 1.4, C_{5-py}), 50.2 {s, P(OCH₃)₃}, 28.5 (s, CHMe_{IPr}), 26.2 (s, CHMe_{IPr-up}), 22.9 (s, CHMe_{IPr-down}). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 151.2 {d, J_{P-Rh} = 340.8, P(OCH₃)₃}.

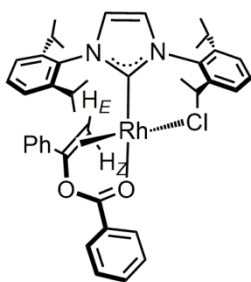
Preparación de Rh{κ¹-N-(Opy)}(CO)(IPr){P(OCH₃)₃} (46). A una disolución de **44**



(100 mg, 0.16 mmol) en 10 mL de THF se añadió P(OMe)₃ (19 μL, 0.16 mmol) y se mantuvo en agitación durante 1 h a temperatura ambiente. Tras evaporar el disolvente, el producto se redisolvió en hexano (10 mL) y se filtró con celita.

Posteriormente, la disolución resultante se evaporó a sequedad. La adición de éter dio lugar a la precipitación de un sólido Amarillo, que se secó a vacío. Rendimiento: 80 mg (67 %). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₃₆H₅₀N₃RhO₅P (M+H⁺): 738.2543. Exp: 738.2572. IR (cm⁻¹, ATR): 1973 v(CO), 1609 v(OCN_s), 1445 v(OCN_a). ¹H RMN (400.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 7.3-7.1 (m, 6H, H_{m,p-IPr}), 6.88 (ddd, J_{H-H} = 8.7, 6.3, 2.3, 1H, H_{4-py}), 6.65 (s, 2H, =CHN), 6.33 (m, 2H, H_{3-py} and H_{6-py}), 5.68 (t, J_{H-H} = 6.3, 1H, H_{5-py}), 3.31 {d, J_{H-P} = 11.9, 9H, P(OCH₃)₃}, 3.21 (sept, J_{H-H} = 6.8, 4H, CHMe_{IPr}), 1.41 (d, J_{H-H} = 6.8, 12H, CHMe_{IPr-down}), 1.02 (d, J_{H-H} = 6.8, 12H, CHMe_{IPr-up}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, C₆D₆, 243 K): 190.1 (dd, J_{C-Rh} = 68.6, J_{C-P} = 22.5, CO), 187.4 (dd, J_{C-P} = 171.3, J_{C-Rh} = 47.6, Rh-C_{IPr}), 172.0 (s, C_{2-py}), 148.6 (s, C_{6-py}), 146.7 (s, C_{q-IPr}), 136.9 (s, C_{qN}), 135.9 (s, C_{4-py}), 130.0 (s, CH_{p-IPr}), 124.6 (d, J_{C-Rh} = 5.0, =CHN), 124.4 (s, CH_{m-IPr}), 116.0 (s, C_{3-py}), 105.7 (s, C_{5-py}), 51.8 (s, OMe), 29.1 (s, CHMe_{IPr}), 26.5 (s, CHMe_{IPr-up}), 22.9 (s, CHMe_{IPr-down}). ³¹P{¹H} RMN (121 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 138.1 {d, J_{P-Rh} = 203.4, P(OCH₃)₃}.

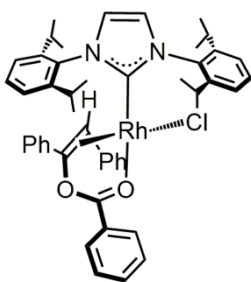
Preparación de $\text{RhCl}(\text{IPr})[\kappa\text{O},\eta^2\text{-}\{\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}_2\}]$ (55**).**



complejo dinuclear **3** (100 mg, 0.08 mmol) y ácido benzoico (19 mg, 0.16 mmol) en CH_2Cl_2 (5 mL) a 233 K se trató con fenilacetileno (17 μL , 0.16 mmol) y se mantuvo en agitación durante 15 min, produciéndose un cambio de color de amarillo a rojo oscuro. Posteriormente, la disolución se evaporó a sequedad y la adición de hexano dio lugar a la precipitación de un sólido

naranja, que se lavó con hexano (3 x 2 mL) y se secó a vacío. Rendimiento: 77 mg (66 %). HRMS (ESI⁺): m/z Calcd. para $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Rh}$: (M^+-Cl): 715.2771. Exp.: 715.2738. IR (cm^{-1} , muestra pura): 1631 $\nu(\text{OCO}_a)$, 1348 $\nu(\text{OCO}_s)$. ^1H RMN (400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.99 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.2, 1.1$, 2H, $\text{H}_{\text{o-benzoato}}$), 7.62 (tt, $J_{\text{H-H}} = 7.4, 1.1$, 1H, $\text{H}_{\text{p-benzoato}}$), 7.6-7.0 (m, 15H, $\text{H}_{\text{m-benzoato}}$, H_{Ph} y $=\text{CHN}$), 4.02, 3.29, 3.05 y 2.21 (todos sept, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.86 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.0$, $J_{\text{Rh-H}} = 3.1$, 1H, H_Z), 2.55 (dd, $J_{\text{H-H}} = 5.0$, $J_{\text{Rh-H}} = 1.9$, 1H, H_E), 1.52, 1.48, 1.39, 1.19, 1.13, 0.91, 0.86 y 0.57 (todos d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 24H, CHMe_{IPr}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100 MHz, CD_2Cl_2 , 243 K): 174.7 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 63.0$, Rh-C_{IPr}), 174.0 (s, Rh-OOC), 148.8, 147.5, 144.6 y 143.5 (todos s, C_{q-IPr}), 141.7 (s, C_{q-Ph}), 137.2 y 137.1 (ambos s, C_{qN}), 134.7 (s, CH_{p-benzoato}), 130.3 (s, CH_{o-benzoato}), 129.8, 129.2, 128.5, 127.2, 126.0, 125.0, 124.7, 123.7, 123.3 y 122.8 (todos s, CH_{Ph} y $=\text{CHN}$), 128.8 (s, CH_{m-benzoato}), 126.2 (s, C_{q-Ph-benzoato}), 103.0 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 18.4$, PhC $=\text{CH}_2$), 34.6 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 16.3$, PhC $=\text{CH}_2$), 29.4, 29.2, 28.8 y 28.5 (todos s, CHMe_{IPr}), 26.9, 26.6, 25.9, 25.2, 24.0, 23.7, 23.2 y 22.1 (todos s, CHMe_{IPr}).

Preparación de $\text{RhCl}(\text{IPr})[\kappa\text{O},\eta^2\text{-}\{\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}(\text{Ph})\}]$ (56**).**

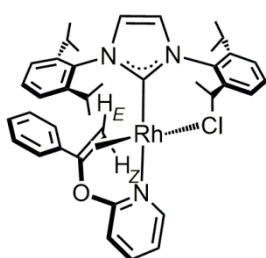


se preparó como se ha descrito para **55**, a partir del complejo **3** (150 mg, 0.12 mmol), ácido benzoico (29 mg, 0.24 mmol) y difenilacetileno (42 mg, 0.24 mmol) y se aisló como un sólido naranja. Rendimiento: 160 mg (82 %). HRMS (ESI⁺): m/z Calcd. para $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{ClN}_2\text{O}_2\text{Rh}$: (M^+-Cl): 791.3084. Exp.: 791.3078. IR (cm^{-1} , muestra pura): 1633 $\nu(\text{OCO}_a)$, 1345 $\nu(\text{OCO}_s)$. ^1H RMN

(300.1 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.76 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-benzoato}}$), 7.52 (m, 1H, $\text{H}_{\text{p-benzoato}}$), 7.4-6.8 (m, 18H, H_{Ph} y $\text{H}_{\text{m-benzoato}}$), 7.15 (s, 2H, $=\text{CHN}$), 4.34 (d, $J_{\text{Rh-H}} = 2.2$, 1H, $=\text{CHPh}$), 4.04, 3.26 y 2.32 (todos sept, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, 4H, CHMe_{IPr}), 1.53, 1.49, 1.33, 1.16, 1.13, 0.90, 0.86 y 0.60 (todos d, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, 24H, CHMe_{IPr}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz,

CD₂Cl₂, 223 K): 176.8 (d, $J_{C-Rh} = 62.9$, Rh-C_{IPr}), 174.6 (s, Rh-OOC), 149.3, 148.1, 145.5 y 144.2 (todos s, C_{q-IPr}), 142.1 (d, $J_{C-Rh} = 0.9$, C_{q-Ph-CH}), 139.3 (d, $J_{C-Rh} = 2.0$, C_{q-Ph-OOC}), 137.8 y 137.5 (ambos s, C_{qN}), 134.7 (s, CH_{p-benzoato}), 130.5 (s, CH_{o-benzoato}), 130.2 y 129.7 (ambos s, =CHN), 129.8, 128.9, 127.3, 126.2, 126.1, 125.5, 125.0, 124.4, 124.1 y 123.6 (todos s, CH_{Ph}), 129.0 (s, CH_{m-benzoato}), 126.4 (s, C_{q-Ph-benzoato}), 101.1 {d, $J_{C-Rh} = 18.7$, Ph(OOC)C=CHPh}, 53.4 {d, $J_{C-Rh} = 17.8$, Ph(OOC)C=CHPh}, 29.6, 29.5, 29.2 y 29.1 (todos s, CHMe_{IPr}), 27.2, 27.1, 26.7, 25.6, 24.3, 23.7 y 22.6 (todos s, CHMe_{IPr}).

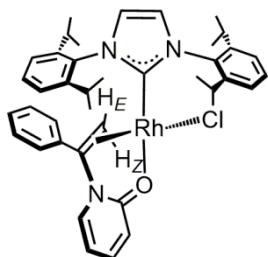
Preparación de RhCl[κN,η²-{py-O-C(Ph)=CH₂}](IPr) (57). Este complejo se preparó



como se ha descrito para **55**, a partir del complejo dinuclear **3** (300 mg, 0.24 mmol), 2-piridona (46 mg, 0.47 mmol) y fenilacetileno (52 μL, 0.47 mmol) y se aisló como un sólido naranja. Rendimiento: 270 mg (79 %). Anal. Calcd. para C₄₀H₄₇ClN₃ORh: C, 66.34; H, 6.54; N, 5.80. Encontrado: C,

66.10; H, 6.34; N, 6.13. HRMS (ESI⁺): m/z Calcd. para C₄₀H₄₇ClN₃ORh: (M+Na⁺): 746.2360. Exp: 746.2391. IR (cm⁻¹, muestra pura): 1608 ν(OCN_s), 1474 ν(OCN_a): ¹H RMN (500.1 MHz, C₆D₆, 298 K): δ 9.28 (dd, $J_{H-H} = 5.9$, 1.8, 1H, H_{6-py}), 7.51 (m, 2H, H_{o-Ph}), 7.5-7.1 (9H, H_{Ph}), 6.80 y 6.75 (ambos d, $J_{H-H} = 2.0$, 2H, =CHN), 6.70 (ddd, $J_{H-H} = 8.5$, 7.2, 1.8, 1H, H_{4-py}), 6.27 (dd, $J_{H-H} = 8.5$, 1.2, 1H, H_{3-py}), 6.11 (ddd, $J_{H-H} = 7.2$, 5.9, 1.2, 1H, H_{5-py}), 4.59, 3.43, 3.41 y 2.57 (todos sept, $J_{H-H} = 6.7$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.61 (dd, $J_{H-H} = 4.3$, $J_{Rh-H} = 2.8$, 1H, =CH_{2-z}), 2.54 (dd, $J_{H-H} = 4.3$, $J_{Rh-H} = 2.1$, 1H, =CH_{2-e}), 1.93, 1.90, 1.28, 1.26, 1.24, 1.22, 1.19 y 0.83 (todos d, $J_{H-H} = 6.7$, 24H, CHMe_{IPr}). ¹³C{¹H}-APT RMN (125.8 MHz, C₆D₆, 298 K): 183.4 (d, $J_{Rh-C} = 56.2$, Rh-C_{IPr}), 163.5 (s, C_{2-py}), 148.6, 148.4, 144.8 y 143.7 (todos s, C_{q-IPr}), 148.5 (s, C_{6-py}), 144.2 (s, C_{q-Ph}), 138.7 (s, C_{4-py}), 138.3 y 138.0 (ambos s, C_{qN}), 129.7, 129.4, 125.5, 124.4, 124.3 y 123.6 (todos s, CH_{Ph} and CH_{IPr}), 127.1 y 123.7 (ambos s, =CHN), 124.7 (s, CH_{o-Ph}), 116.3 (s, C_{5-py}), 108.2 (s, C_{3-py}), 103.8 (d, $J_{Rh-C} = 18.6$, PhC=CH₂), 31.5 (d, $J_{Rh-C} = 15.5$, PhC=CH₂), 29.7, 29.6, 28.9 y 28.7 (todos s, CHMe_{IPr}), 27.1, 26.8, 26.4, 25.8, 24.8, 24.2, 24.1 y 23.2 (todos s, CHMe_{IPr}).

Formación *in situ* de $\text{RhCl}[\kappa\text{O},\eta^2\text{-}\{\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}=\text{O})\text{N}\}\text{-C}(\text{Ph})=\text{CH}_2](\text{IPr})$ (61**).** Se canuló



una disolución de **60aa** (10 mg, 0.05 mmol) en CDCl_3 (0.5 mL, en tubo de RMN) a temperatura ambiente sobre otro tubo de RMN que contenía **3** (32 mg, 0.03 mmol). La medida de RMN se realizó inmediatamente. HRMS (ESI+): m/z Calcd. para $\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{ORh}$: (M-HCl-H): 686.2612. Exp: 686.2640. ^1H RMN

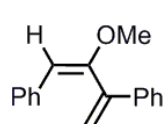
(400.1 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 7.6-6.8 (m, 13H, H_{Ph} , $\text{H}_{4\text{-py}}$, $\text{H}_{6\text{-py}}$), 7.07 y 6.88 (ambos d, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, =CHN), 6.52 (d, $J_{\text{H-H}} = 9.0$, 1H, $\text{H}_{3\text{-py}}$), 6.12 (td, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 1.3, 1H, $\text{H}_{5\text{-py}}$), 3.71, 3.07, 2.99 y 2.27 (todos sept, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 4H, CHMe_{IPr}), 2.88 (dd, $J_{\text{Rh-H}} = 2.6$, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 1H, = $\text{CH}_2\text{-E}$), 2.80 (dd, $J_{\text{Rh-H}} = 3.0$, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 1H, = $\text{CH}_2\text{-Z}$), 1.46, 1.44, 1.39, 1.21, 1.01, 0.96, 0.85 y 0.66 (todos d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 24H, CHMe_{IPr}). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 175.8 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 57.1$, Rh-C_{IPr}), 168.6 (s, C=O), 148.0, 147.9, 144.4 y 144.3 (todos s, C_{q-IPr}), 141.6 (s, C_{q-Ph}), 140.2 (s, C_{4-py}), 137.7 y 136.8 (ambos s, C_{qN}), 137.6 (s, C_{6-py}), 129.7, 129.5, 129.3, 125.9, 125.2, 125.1, 124.1, 124.0 y 123.2 (todos s, CH_{Ph} y CH_{IPr}), 126.8 y 124.5 (ambos s, =CHN), 119.4 (s, C_{3-py}), 109.0 (s, C_{5-py}), 86.8 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 17.4$, PhC=CH₂), 36.4 (d, $J_{\text{Rh-C}} = 15.8$, PhC=CH₂), 29.2, 29.1, 28.8 y 28.4 (todos s, CHMe_{IPr}), 26.7, 26.4, 26.3, 26.0, 23.7, 23.6, 23.1 y 22.5 (todos s, CHMe_{IPr}). ^1H - ^{15}N HMQC RMN (40.5 MHz, CD_2Cl_2 , 253 K): δ 200.8 (N_{py}), 191.5 (N_{IPr}).

III.2. Caracterización de productos orgánicos

Condiciones catalíticas estándar para la transformación fenilacetileno-metanol:

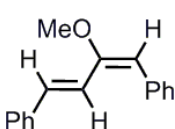
Todos los experimentos se realizaron utilizando un 2 mol % de carga de catalizador. En un Schlenk de 10 mL, se disolvieron 0.02 mmol de catalizador en 1 mL de DMA y se añadieron 1 mL de metanol y 1 mmol de fenilacetileno. La disolución se calentó a 70 °C durante 24 h. Transcurrido el tiempo de reacción, la disolución se enfrió y se añadieron 5 mL de AcOEt y 5 mL de agua. La fase acuosa se extrajo tres veces con AcOEt (3 x 5 mL). La combinación de las fases orgánicas se lavó con 10 mL de una disolución saturada de NaCl, se secó con Na₂SO₄, se filtró y el disolvente se evaporó a vacío. El crudo de reacción se analizó mediante espectroscopía de RMN de ¹H. La conversión se determinó mediante la integración de las resonancias correspondientes del alquino y los productos.

(E)-2-metoxi-1,3-difenil-1,3-butadieno (20). ¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



7.8-7.0 (m, 10H, H_{Ph}), 5.83 (s, 1H, =CHPh'), 5.63 y 5.52 (ambos d, J_{H-H} = 1.7, 2H, =CH₂), 3.59 (s, 3H, OMe). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 156.7 (s, MeOC_q), 145.8 (s, C=CH₂), 139.1 (s, C_{q-Ph}), 131-125 (todos s, CH_{Ph}, CH_{Ph'}), 128.5 (s, C_{q-Ph'}), 116.3 (s, =CH₂), 114.2 (s, =CHPh'), 57.1 (s, OMe).

(1E,3E)-2-metoxi-1,4-difenil-1,3-butadieno (21). ¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃, 298



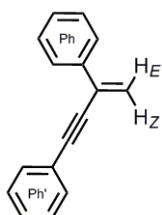
K): δ 7.8-7.0 (m, 10H, H_{Ph}), 6.91 (d, J_{H-H} = 15.9, 1H, PhCH=CH), 6.69 (d, J_{H-H} = 15.9, 1H, PhCH=CH), 6.01 (s, 1H, =CHPh'), 3.75 (s, 3H, OMe). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 156.1 (s, MeOC_q), 136.6 (s, C_{q-Ph}), 131-125 (all s, CH_{Ph}, CH_{Ph'}), 129.1 (s, PhCH=CH) 128.4 (s, C_{q-Ph'}), 125.4 (s, PhCH=CH), 118.0 (s, =CHPh'), 59.0 (s, OMe).

Condiciones catalíticas estándar para la dimerización de alquinos:

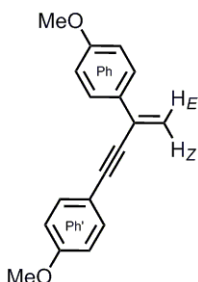
De manera general, los experimentos se realizaron utilizando un 2 mol % de carga de catalizador. En un tubo de RMN, se disolvieron 0.01 mmol de catalizador en 0.5 mL de C₆D₆ y se añadieron 0.17 mmol de tolueno como estándar interno. La disolución se congeló en un matraz Dewar que contenía isopropanol a 195 K. Posteriormente, se añadieron 0.50 mmol de alquino y el tubo de RMN se selló bajo argón. El tubo de RMN se calentó hasta temperatura ambiente justo antes de que se registrara el primer espectro

de RMN. La reacción se controló mediante espectroscopía de RMN de ^1H y la conversión se determinó mediante la integración de las resonancias correspondientes del estándar interno y los productos. Se preparó una disolución 20 mM de catalizador en C_6D_6 para los experimentos llevados a cabo con 0.5, 0.1 o 0.05 mol % de carga de catalizador. Se añadió la cantidad correspondiente de disolución a la mezcla de reacción del tubo de RMN que contenía el sustrato y el estándar interno y se procedió como se ha descrito anteriormente.

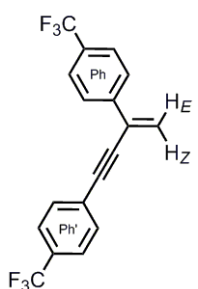
1,3-difenilbut-3-en-1-ino (16a). ^1H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.72 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4$, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.43 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.6$, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.13 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.4$, 7.2, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 6.97 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 7.6, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 6.95 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 1H, $\text{H}_{\text{p-Ph}}$), 6.67 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.7$, 1H, $\text{H}_{\text{p-Ph}}$), 5.74 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, $=\text{CH}_E$), 5.68 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, $=\text{CH}_Z$). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]



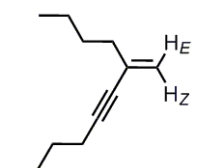
1,3-bis(4-metoxifenil)but-3-en-1-ino (16b). ^1H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.85 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.55 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 6.89 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 6.72 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.7$, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 5.86 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, $=\text{CH}_E$), 5.81 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 3.42 y 3.32 (ambos s, OMe y OMe'). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]



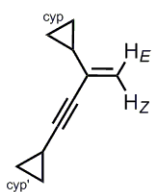
1,3-bis(4-trifluorometilfenil)but-3-en-1-ino (16c). ^1H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.55 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.2$, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.46 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4$, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 7.23 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.2$, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.16 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.4$, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 5.76 (s, 1H, $=\text{CH}_E$), 5.74 (s, 1H, $=\text{CH}_Z$). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]



7-metilen-undec-5-ino (16d). ^1H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 5.48 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 5.19 (m, 1H, $=\text{CH}_E$), 2.25 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.9$, 4H, $\text{CH}_{2(4,8)}$), 1.68 (tt, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 6.9, 2H, $\text{CH}_{2(9)}$), 1.45 (m, 2H, $\text{CH}_{2(3)}$), 1.39 (m, 4H, $\text{CH}_{2(2,10)}$), 0.96 y 0.88 (ambos t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 6H, CH_3). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]

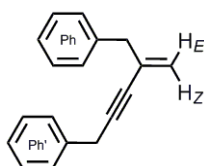


1,3-bis(ciclopropil)but-3-en-1-ino (16e). ^1H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 5.32



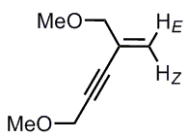
(d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 5.19 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $=\text{CH}_E$), 1.38 (m, 1H, CH_{cyp}), 1.01 (m, 1H, $\text{CH}_{\text{cyp}'}$), 0.80 y 0.50 (ambos m, 4H, CH_2) 0.40 y 0.33 (ambos m, 4H, $\text{CH}_2\text{-cyp}'$). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]

1,3-dibencilbut-3-en-1-ino (16f). ^1H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.29-7.17 (m,



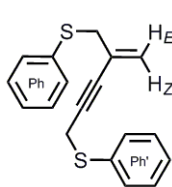
10H, H_{Ph}), 5.52 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $=\text{CH}_E$), 5.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 3.48 (s, 2H, CH_2), 3.47 (s, 2H, CH_2'). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]

1,3-bis(metoximetil)but-3-en-1-ino (16g). ^1H RMN (300.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 5.59



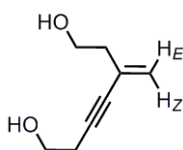
(m, 1H, $=\text{CH}_Z$), 5.57 (m, 1H, $=\text{CH}_E$), 4.07 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv$), 3.88 (t, $J_{\text{H-H}} = 1.6$, 2H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{}$), 3.24 (s, 3H, $\text{MeOCH}_2\text{C}\equiv$), 3.17 (s, 3H, $\text{MeOCH}_2\text{C}=\text{}$). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]

(4-metilenepent-2-in-1,5-diil)bis(fenilsulfano) (16h). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 ,



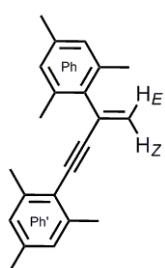
298 K): δ 7.52 (m, 2H, $\text{H}_{\text{O-Ph}'}$), 7.4-7.2 (m, 8H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}'}$ y H_{Ph}), 5.34 (dt, $J_{\text{H-H}} = 1.3$, 0.6, 1H, $=\text{CH}_Z$), 5.30 (dt, $J_{\text{H-H}} = 1.3$, 0.9, 1H, $=\text{CH}_E$), 3.77 (s, 2H, $\text{Ph}'\text{SCH}_2$), 3.56 (dd, $J_{\text{H-H}} = 0.9$, 0.6, 2H, PhSCH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 135.7 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 135.2 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}'}$), 130.8 (s, $\text{CH}_{\text{O-Ph}'}$), 130.6 (s, $\text{CH}_{\text{O-Ph}}$), 129.0 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}'}$), 128.9 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 127.2 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 127.1 (s, $\text{C}_{\text{p-Ph}'}$), 126.7 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 123.5 ($=\text{CH}_2$), 86.3 (s, $\text{Ph}'\text{SCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{PhSCH}_2)\text{CH}_2$), 83.0 (s, $\text{Ph}'\text{SCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{PhSCH}_2)\text{CH}_2$), 40.8 (s, PhSCH_2), 23.8 (s, $\text{Ph}'\text{SCH}_2$). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para $\text{C}_{22}\text{H}_{24} + \text{H}$: 289.1951 Exp: 289.1954.

5-metilenhept-3-in-1,7-diol (16i). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 5.49 (d, $J_{\text{H-H}}$



$= 2.1$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 5.37 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, $=\text{CH}_E$), 3.87 y 3.79 (ambos t, $J_{\text{H-H}} = 6.2$, 4H, CH_2OH), 3.29 (br, 2H, OH), 2.63 y 2.47 (ambos t, $J_{\text{H-H}} = 6.2$, 4H, $\equiv\text{CCH}_2$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 128.6 (s, $=\text{C}_{\text{q}}$), 122.7 (s, $=\text{CH}_2$), 87.8 (s, $\text{RC}\equiv\text{CC}(\text{R})=\text{CH}_2$), 82.1 (s, $\text{RC}\equiv\text{CC}(\text{R})=\text{CH}_2$), 60.9 y 60.8 (ambos s, CH_2OH), 40.5 (s, $=\text{CCH}_2$), 23.7 (s, $\equiv\text{CCH}_2$). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[138]

1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)but-3-en-1-ino (16j). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K):

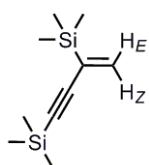


δ 6.96 (br, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 6.90 (br, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}'}$), 5.97 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.2$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 5.39 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.2$, 1H, $=\text{CH}_E$), 2.44 (s, 6H, $\text{Me}_{\text{o-Ph}}$), 2.41 (s, 6H, $\text{Me}_{\text{o-Ph}'}$), 2.36 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{p-Ph}}$), 2.33 (s, 3H, $\text{Me}_{\text{p-Ph}'}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN

(75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 140.2 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 137.8 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}'}$), 136.9 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 136.7 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 135.4 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 130.6 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 128.3 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 127.6 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}'}$), 124.4 (s, $=\text{CH}_2$), 120.2 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}'}$), 97.2 (s,

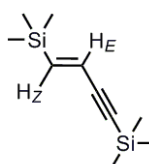
$\text{RC}\equiv\text{CC}(\text{R})=\text{CH}_2$), 87.3 (s, $\text{RC}\equiv\text{CC}(\text{R})=\text{CH}_2$), 21.4 (s, $\text{Me}_{\text{p-Ph}'}$), 21.1 (s, $\text{Me}_{\text{p-Ph}}$), 21.0 (s, $\text{Me}_{\text{o-Ph}'}$), 20.2 (s, $\text{Me}_{\text{o-Ph}}$). HRMS (ESI $^+$): m/z Calc para $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{S}_2 + \text{Na}$: 319.0586 Exp: 319.0600.

1,3-bis(trimetilsilil)but-3-en-1-ino (16k). ^1H RMN (400.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 6.24



(d, $J_{\text{H-H}} = 3.4$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 5.66 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.4$, 1H, $=\text{CH}_E$), 0.21 (s, 9H, Me'), 0.20 (s, 9H, Me). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]

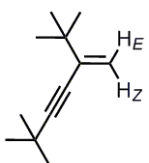
(E)-1,4-bis(trimetilsilil)but-3-en-1-ino (17k). ^1H RMN (400.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ



6.63 (d, $J_{\text{H-H}} = 19.0$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 6.10 (d, $J_{\text{H-H}} = 19.0$, 1H, $=\text{CH}_E$), 0.31 (s, 9H, Me'), 0.03 (s, 9H, Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 146.2 (s, CH_Z), 124.2 (s, CH_E), 94.6 (s, $\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}$), 98.7 (s, $\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}$), -0.2 y -2.1 (ambos s, Me). Los datos de RMN coinciden

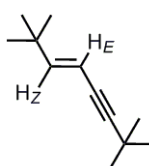
con los publicados en la literatura.^[66]

1,3-tert-butilbut-1-in-3-eno (16l). ^1H RMN (400.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 5.46 (d, $J_{\text{H-H}}$



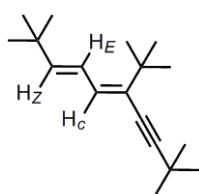
$= 1.8$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 5.23 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, $=\text{CH}_E$), 1.31 (s, 9H, Me'), 1.28 (s, 9H, Me). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]

(E)-1,4- tert-butilbut-1-in-3-eno (17l). ^1H RMN (400.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 6.25 (d,



$J_{\text{H-H}} = 15.9$, 1H, $=\text{CH}_Z$), 5.61 (d, $J_{\text{H-H}} = 15.9$, 1H, $=\text{CH}_E$), 1.35 (s, 9H, Me'), 0.95 (s, 9H, Me). Los datos de RMN coinciden con los publicados en la literatura.^[66]

(3E,5E)-6-(tert-butil)-2,2,9,9-tetrametildeca-3,5-dien-7-ino (17I'). ^1H RMN (400.1

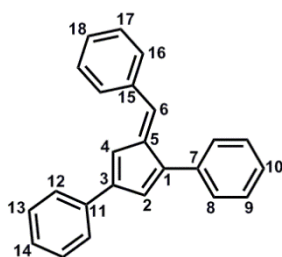


MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 6.99 (dd, $J_{\text{H-H}} = 15.6, 10.4$, 1H, CH_E), 6.42 (dd, $J_{\text{H-H}} = 10.4, 0.9$, 1H, CH_C), 5.87 (dd, $J_{\text{H-H}} = 15.6, 0.9$, 1H, CH_Z), 1.36 (s, 9H, Me''), 1.33 (s, 9H, Me'), 1.18 (s, 9H, Me).

Condiciones catalíticas estándar para la síntesis de pentafulvenos:

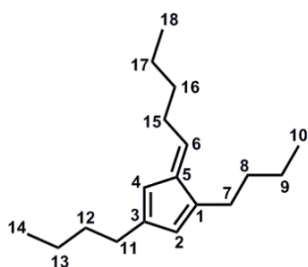
Todos los experimentos se realizaron utilizando un 5 mol % de carga de catalizador. En un tubo de RMN, se disolvieron 0.01 mmol de catalizador en 0.4 mL de DMA + 0.1 mL de C_6D_6 y se añadieron 0.07 mmol de mesitileno como estándar interno. La disolución se congeló en un matraz Dewar que contenía isopropanol a 195 K. Posteriormente, se añadieron 0.20 mmol de alquino y el tubo de RMN se cerró bajo argón. El tubo de RMN se calentó hasta temperatura ambiente justo antes de que se registrara el primer espectro de RMN. A continuación, la disolución se mantuvo a 90 °C y se controló a intervalos de tiempo variables mediante espectroscopía de RMN de ^1H . La conversión se determinó mediante la integración de las resonancias correspondientes del estándar interno y los productos. Después de 20 h de reacción, la disolución se enfrió y se pasó a través de una columna cromatográfica utilizando un sistema de purificación flash automatizado PuriFlashTM para obtener los productos orgánicos.

(E)-1,3,6-trifenilfulveno (47a). ^1H NMR (300.1 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.6-7.1 (m,



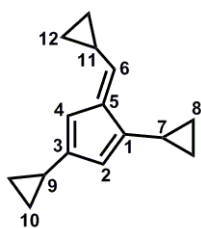
15H, H_{Ph}), 7.30 (br, 1H, H_6), 7.15 (m, 1H, H_4), 7.00 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.7$, 1H, H_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT NMR (75.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 147.0 (s, C_1), 144.8 (s, C_3), 141.9 (s, C_5), 138.3 (s, C_6), 137.2, 136.3 y 135.4 (todos s, C_{Ph}), 131-126 (todos s, CH_{Ph}), 127.8 (s, C_2), 114.8 (s, C_4).

(E)-1,3,6-tri-(1-hexin)fulveno (47d). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 6.22 (d, $J_{\text{H-H}}$



= 1.1, 1H, H_2), 6.01 (td, $J_{\text{H-H}} = 7.4, 1.3$, 1H, H_6), 5.86 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.3, 1.1$, 1H, H_4), 2.60 (dt, $J_{\text{H-H}} = 7.4, 1.3$, 2H, H_{15}), 2.37 (m, 4H, $\text{H}_{7,15}$), 1.6-1.3 (m, 12H, $\text{H}_{8,9,12,13,16,17}$), 0.86 (m, 9H, $\text{H}_{10,14,18}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 145.4 (s, C_5), 144.0 (s, C_3), 138.3 (s, C_6), 137.3 (s, C_1), 132.9 (s, C_2), 121.2 (s, C_4), 35-21 (CH_2 , CH_3).

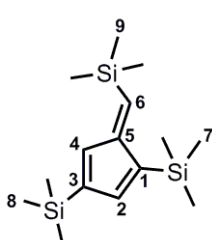
(E)-1,3,6-triciclopropilfulveno (47e). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 6.25 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, H_4), 5.76 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.5, 1.3$, 1H, H_2), 5.65 (d, $J_{\text{H-H}} = 10.4$, 1H, H_6), 1.73 (m, 1H, H_{11}), 1.6-0.4 (m, 14H, $\text{H}_{7,8,9,10,12}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 149.7 (s, C_5), 145.3 (s, C_3), 141.3 (s, C_1), 139.4 (s, C_6), 122.2 (s, C_2), 111.3 (s, C_4), 41.3, 29.9, 20.5, 8.9, 7.4, 7.1 (todos s, $\text{C}_{8,10,12}$), 22.4, 13.4, 11.3 (todos s, $\text{C}_{7,9,11}$).

HRMS (ESI^+) m/z Calc. para $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$ (M^+): 198.1403; Exp: 198.1395.

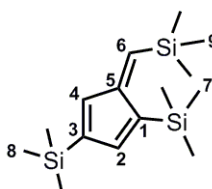
(E)-1,3,6-tri-(trimetilsilil)fulveno (47k). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.09



(dd, $J_{\text{H-H}} = 1.1, 0.8$, 1H, H_2), 7.01 (dd, $J_{\text{H-H}} = 0.8, 0.8$, 1H, H_6), 6.98 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.1, 0.8$, 1H, H_4), 0.30 (s, 9H, H_7), 0.20 (s, 9H, H_8), 0.18 (s, 9H, H_9). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 164.9 (s, C_5), 148.3 (s, C_3), 146.8 (s, C_2), 143.7 (s, C_6), 137.4 (s, C_1), 136.4 (s, C_4), 0.32 (s, C_8), 0.30 (s, C_7), -1.5 (s, C_9).

HRMS (ESI^+) m/z Calc. para $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{Si}_3\text{O}$ ($\text{M} + \text{H}^+ + \text{MeOH}$): 327.1990; Exp: 327.1940.

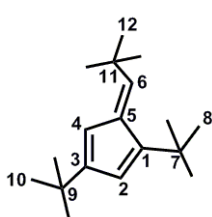
(Z)-1,3,6-tri-(trimetilsilil)fulveno (48k). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.33 (dd,



$J_{\text{H-H}} = 1.8, 0.8$, 1H, H_2), 6.64 (d, $J_{\text{H-H}} = 0.8$, 1H, H_6), 6.40 (dd, $J_{\text{H-H}} = 0.8, 0.8$, 1H, H_4), 0.32 (s, 9H, H_7), 0.23 (s, 9H, H_9), 0.20 (s, 9H, H_8). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 163.4 (s, C_5), 154.1 (s, C_2), 146.7 (s, C_4), 145.7 (s, C_6), 142.2 (s, C_1), 137.6 (s, C_3),

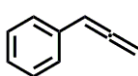
1.5 (s, C_7), 0.9 (s, C_9), -1.3 (s, C_8).

(E)-1,3,6-tri-(tert-butil)fulveno (47l). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 6.67 (br,



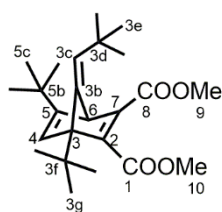
1H, H_6), 6.40 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.8, 0.8$, 1H, H_4), 6.32 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, H_2), 1.38 (s, 9H, H_8), 1.21 y 1.20 (ambos s, 18H, $\text{H}_{10,12}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.5 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 155.8 (s, C_3), 148.9 (s, C_1), 147.9 (s, C_6), 142.1 (s, C_5), 124.8 (s, C_2), 112.2 (s, C_4), 35.2 (s, C_{11}), 33.4 (s, C_7), 32.8 (s, C_8), 32.4 (s, C_9), 31.9 (s, C_{12}), 29.7 (s, C_{10}).

Fenilaleno (49f). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 298 K): δ 7.2-7.0 (m, 5H, H_{Ar}), 6.13 (t, $J_{\text{H-H}}$



$\text{H} = 6.8$, 1H, =CH), 5.00 (d, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 2H, =CH₂).

Dimetil-(1*S*,4*R*,*Z*)-1,5-di-*tert*-butil-7-(2,2-dimetilpropiliden)biciclo[2.2.1]hepta-2,5-



dien-2,3-dicarboxilato (50). ^1H RMN (400 MHz, C_6D_6 , 298 K):

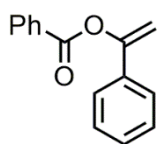
6.40 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.3$, 1H, $\text{H}_{3\text{c}}$), 4.86 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 0.5, 1H, H_6), 4.73 (d, $J_{\text{H-H}} = 0.5$, 1H, H_4), 3.51 (s, 3H, Me_{10}), 3.33 (s, 3H, Me_9), 1.39 y 1.08 (ambos s, 27H, $\text{Me}_{3\text{e},3\text{g},5\text{c}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.5 MHz,

C_6D_6 , 298 K): 169.0 (s, C_1), 167.8 (s, C_2), 164.9 (s, C_5), 162.9 (s, C_8), 161.2 (s, C_7), 146.9 (s, $\text{C}_{3\text{b}}$), 131.6 (s, $\text{C}_{3\text{c}}$), 109.5 (s, C_4), 76.2 (s, C_3), 51.5 (s, Me_{10}), 51.2 (s, C_6 , Me_9), 33.6, 31.9 y 31.7 (todos s, $\text{C}_{3\text{d},3\text{f},5\text{b}}$), 31.2 y 28.1 (ambos s, $\text{Me}_{3\text{e},3\text{g},5\text{c}}$).

Condiciones catalíticas estándar para la hidroaciloxilación de alquinos:

Todos los experimentos se realizaron utilizando un 2 mol % de carga de catalizador. En un tubo de RMN, se disolvieron 0.50 mmol del ácido carboxílico correspondiente en 0.5 mL de CDCl_3 . Posteriormente, se añadieron 0.17 mmol de mesitileno como estándar interno y 0.50 mmol de alquino. La disolución se canuló sobre otro tubo que contenía 0.01 mmol de catalizador y se congeló en un matraz Dewar que contenía isopropanol a 195 K. El tubo de RMN se calentó hasta temperatura ambiente justo antes de que se registrara el primer espectro de RMN. La reacción se controló mediante espectroscopía de RMN de ^1H a intervalos de 5 min y la conversión se determinó mediante la integración de las resonancias correspondientes del estándar interno y los productos. Después de 20 h de reacción, la disolución se enfrió y se pasó a través de una columna cromatográfica utilizando un sistema de purificación flash automatizado PuriFlashTM para obtener los productos orgánicos.

1-Fenilvinil benzoato (52aa). ^1H RMN (500.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.31 (m, 2H,



$\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.69 (m, 1H, $\text{H}_{\text{p-Ph}}$), 7.65 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.58 (m, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 7.42 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 5.69 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.3$, 1H, H_E), 5.28 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.3$, 1H, H_Z). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 164.8 (s, COO),

153.2 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 134.4 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 133.6 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 130.1 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 129.5 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.0 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.7 y 128.6 (ambos s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.0 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 102.3 (s, $=\text{CH}_2$).

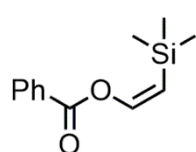
Hex-1-en-2-il benzoato (52ad). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.10 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.58 (m, 1H, $\text{H}_{\text{p-Ph}}$), 7.47 (m, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 4.87 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 1H, H_{Z}), 4.84 (q, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 1H, H_{E}), 2.35 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.52 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.41 (m, 2H, CH_3CH_2), 0.93 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 164.9 (s, COO), 156.9 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 133.3 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 130.0 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 129.6 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 128.5 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 101.4 (s, $=\text{CH}_2$), 33.3 (s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.8 (s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.2 (s, CH_3CH_2), 13.9 (s, CH_3).

1-Ciclopropilvinil benzoato (52ae). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.08 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.60 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.5$, 1H, $\text{H}_{\text{p-Ph}}$), 7.47 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.0, 7.5$, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 4.90 (dd, $J_{\text{H-H}} = 1.7, 0.7$, 1H, H_{E}), 4.82 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.7$, 1H, H_{Z}), 1.67 (m, 1H, CH_{cyp}), 0.71 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-cyp}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 165.1 (s, COO), 156.9 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 133.5 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 130.1 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 129.9 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 100.1 (s, $=\text{CH}_2$), 14.2 (s, CH_{cyp}), 5.8 (s, $\text{CH}_2\text{-cyp}$).

(E)-Penta-2,4-dien-2-il benzoato (52ae'). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.13 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.62 (m, 1H, $\text{H}_{\text{p-Ph}}$), 7.50 (m, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 6.46 (dd, $J_{\text{H-H}} = 16.8, 10.4$, 1H, H_{a}), 5.96 (d, $J_{\text{H-H}} = 10.5$, 1H, H_{b}), 5.23 (dd, $J_{\text{H-H}} = 16.8, 1.7$, 1H, H_{Z}), 5.14 (dd, $J_{\text{H-H}} = 10.4, 1.7$, 1H, H_{E}), 2.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.0$, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 164.9 (s, COO), 148.6 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 133.6 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 130.9 (s, C_{a}), 130.2 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 129.6 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 128.7 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 119.4 (s, C_{b}), 117.7 (s, $=\text{CH}_2$), 16.1 (s, CH_3).

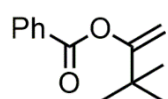
1-Etoxivinil benzoato (52ag). ^1H RMN (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.10 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.59 (t, $J_{\text{H-H}} = 8.0$, 1H, $\text{H}_{\text{p-Ph}}$), 7.45 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.0, 7.2$, 2H, $\text{H}_{\text{m-Ph}}$), 3.96 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.6$, 1H, H_{E}), 3.94 (q, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.88 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.6$, 1H, H_{Z}), 1.36 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.0$, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 164.0 (s, COO), 157.5 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 133.8 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 130.3 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 128.9 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 72.2 (s, $=\text{CH}_2$), 65.1 (s, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 14.2 (s, CH_3).

(Z)-2-(Trimetilsilil)vinil benzoato (54ak). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ



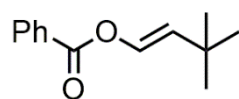
8.0-7.0 (m, 5H, H_{Ph}), 6.45 (d, $J_{\text{H-H}} = 19.4$, 1H, H_E), 5.90 (d, $J_{\text{H-H}} = 19.4$, 1H, H_Z), 0.30 (s, 9H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 157.5 (s, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 146.5 (s, CH_E), 134-128 (todos s, CH_{Ph}), 128.9 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 123.0 (s, CH_Z), 1.7 (s, CH_3).

3,3-Dimetilbut-1-en-2-il benzoato (52al). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.0-



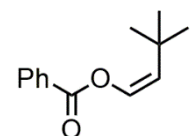
7.0 (m, 5H, H_{Ph}), 5.05 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, H_E), 4.89 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, H_Z), 1.19 (s, 9H, CH_3).

(E)-3,3-Dimetilbut-1-en-1-il benzoato (53al). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ



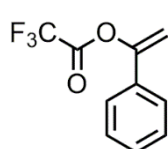
8.0-7.0 (m, 5H, H_{Ph}), 7.40 (d, $J_{\text{H-H}} = 12.6$, 1H, H_E), 5.75 (d, $J_{\text{H-H}} = 12.6$, 1H, H_Z), 1.32 (s, 9H, CH_3).

(Z)-3,3-Dimetilbut-1-en-1-il benzoato (54al). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ



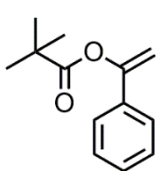
8.0-7.0 (m, 5H, H_{Ph}), 7.30 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 1H, H_E), 4.95 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.2$, 1H, H_Z), 1.25 (s, 9H, CH_3).

1-Fenilvinil 2,2,2-trifluoroacetato (52ca). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ



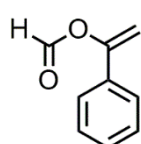
7.37 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.28 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 5.50 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.2$, 1H, H_E), 5.13 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.2$, 1H, H_Z). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 168.5 (s, COO), 152.2 (s, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 132.3 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.9 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 129.0 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 124.9 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 114.8 (q, $J_{\text{C-F}} = 285.6$, CF_3), 103.1 (s, $=\text{CH}_2$). ^{19}F RMN (282.4 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ -74.9 (s, CF_3).

1-Fenilvinil pivalato (52da). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.47 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$),



7.35 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 5.47 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, H_E), 4.98 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, H_Z), 1.37 (s, 9H, $(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 176.7 (s, COO), 153.4 (s, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 134.8 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.0 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.0 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 101.9 (s, $=\text{CH}_2$), 39.3 (s, $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 27.3 (s, $\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3$).

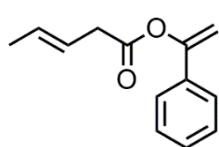
1-Fenilvinil formiato (52ea). ^1H RMN (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 8.30 (s, 1H,



HCOO), 7.53 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.38 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 5.51 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.6$, 1H, H_E), 5.05 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.6$, 1H, H_Z). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CDCl_3 ,

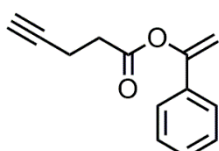
298 K): δ 159.4 (s, COO), 152.9 (s, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 133.5 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.6 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.8 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.2 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 101.5 (s, $=\text{CH}_2$).

1-Fenilvinil (*E*)-pent-3-enoato (52ga). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.48



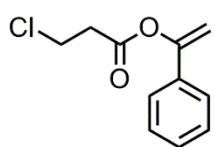
(m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.35 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 5.69 (m, 2H, $\text{CH}_3\text{CH}=\underline{\text{CH}}$), 5.50 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, H_E), 5.05 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, H_Z), 3.30 (m, 2H, CH_2), 1.74 (m, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 170.2 (s, COO), 153.0 (s, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 134.4 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 130.3 (s, $\text{CH}_3\text{CH}=\underline{\text{CH}}$), 129.0 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.0 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 122.2 (s, $\text{CH}_3\text{CH}=\underline{\text{CH}}$), 102.1 (s, $=\text{CH}_2$), 38.2 (s, CH_2), 18.0 (s, CH_3).

1-Fenilvinil pent-4-inoato (52ha). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.48 (m,



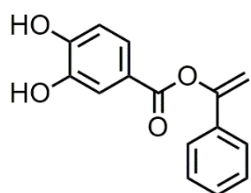
2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.34 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 5.49 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.2$, 1H, H_E), 5.05 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.2$, 1H, H_Z), 2.80 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.62 (m, 2H, $\underline{\text{CH}}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 2.03 (t, $J_{\text{H-H}} = 2.6$, 1H, $\text{C}\equiv\text{CH}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 170.0 (s, COO), 153.1 (s, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 134.3 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.1 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.1 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 102.3 (s, $=\text{CH}_2$), 82.3 (s, $\underline{\text{C}}\equiv\text{CH}$), 69.6 (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$), 33.6 (s, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 14.6 (s, $\underline{\text{CH}}_2\text{C}\equiv\text{CH}$).

1-Fenilvinil 3-cloropropanoato (52ia). ^1H RMN (300.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.36



(m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.22 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 5.37 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.4$, 1H, H_E), 4.93 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.4$, 1H, H_Z), 3.70 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.6$, 2H, ClCH_2CH_2), 2.88 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.6$, 2H, ClCH_2CH_2). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 168.5 (s, COO), 152.9 (s, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 134.0 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.1 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.0 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 102.4 (s, $=\text{CH}_2$), 38.9 (s, ClCH_2CH_2), 37.7 (s, ClCH_2CH_2).

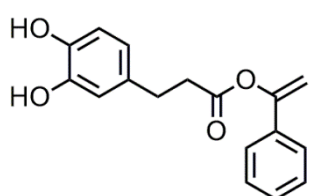
1-Fenilvinil 3,4-dihidroxibenzoato (52ja). ^1H RMN (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ



7.72 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.1$, 1H, $\text{H}_{\text{o'-Ph}}$), 7.69 (dd, $J_{\text{H-H}} = 8.1, 2.1$, 1H, $\text{H}_{\text{o''-Ph}}$), 7.50 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.31 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 6.90 (d, $J_{\text{H-H}} = 8.1$, 1H, $\text{H}_{\text{m''-Ph}}$), 6.63 (br, 2H, OH), 5.57 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.3$, 1H, H_E), 5.12 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.3$, 1H, H_Z). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 165.7 (s, COO), 153.3 (s, $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$), 149.9 (s, $\text{HOC}_{\text{p-Ph}}$), 143.7 (s, $\text{HOC}_{\text{m-Ph}}$), 134.3 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.2 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.7 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.0 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 124.5 (s, $\text{CH}_{\text{o''-Ph}}$).

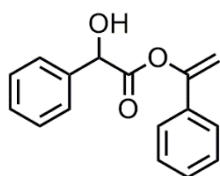
Ph), 121.4 (s, C_q-Ph'), 117.2 (s, CH_o'-Ph), 115.1 (s, CH_m'-Ph), 102.5 (s, =CH₂). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₅H₁₂O₄ + Na: 279.0633. Exp: 279.0635.

1-Fenilvinil 3-(3,4-dihidroxiifenil)propanoato (52ka). ¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃,



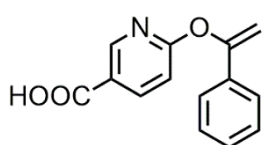
298 K): δ 7.30 (m, 5H, H_{o,m,p}-Ph), 6.76 (d, J_{H-H} = 8.0, 2H, H_o'-Ph), 6.71 (d, J_{H-H} = 2.1, 1H, H_m'-Ph), 6.65 (dd, J_{H-H} = 8.0, 2.1, H_o'-Ph), 5.62 y 5.54 (ambos br, 2H, OH), 5.45 (d, J_{H-H} = 2.3, 1H, H_E), 4.96 (d, J_{H-H} = 2.3, 1H, H_Z), 2.90 (m, 2H, CH₂CH₂COO), 2.83 (m, 2H, CH₂COO). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 171.9 (s, COO), 153.0 (s, C=CH₂), 143.7 (s, HOC_p-Ph), 142.4 (s, HOC_m-Ph), 134.1 (s, C_q-Ph), 133.0 (s, C_q-Ph'), 129.1 (s, CH_p-Ph), 128.6 (s, CH_m-Ph), 125.0 (s, CH_o-Ph), 120.9 (s, CH_o'-Ph), 115.7 y 115.6 (ambos s, CH_o'-Ph, CH_m'-Ph), 102.3 (s, =CH₂), 36.2 (s, CH₂COO), 30.4 (s, CH₂CH₂COO). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₇H₁₆O₄ + Na: 307.0946. Exp: 307.0933.

1-Fenilvinil 2-hidroxi-2-fenilacetato (52la). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



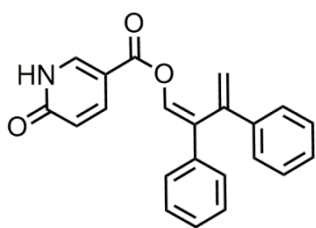
7.56 (m, 2H, H_o-Ph'), 7.46 (m, 3H, H_{m,p}-Ph'), 7.29 (m, 1H, H_p-Ph), 7.23 (m, 2H, H_m-Ph), 7.13 (m, 2H, H_o-Ph), 5.50 (d, J_{H-H} = 2.5, 1H, H_E), 5.46 (s, 1H, CHOH), 5.05 (d, J_{H-H} = 2.5, 1H, H_Z), 3.67 (br, 1H, OH). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 172.0 (s, COO), 152.7 (s, C=CH₂), 137.9 (s, C_q-Ph'), 133.4 (s, C_q-Ph), 129.2 (s, CH_p-Ph'), 129.0 (s, CH_p-Ph), 128.9 (s, CH_m-Ph'), 128.5 (s, CH_m-Ph), 127.0 (s, CH_o-Ph'), 124.7 (s, CH_o-Ph), 102.3 (s, =CH₂), 73.2 (s, CHOH).

Ácido 6-((1-fenilvinil)oxi)nicotínico (52ma). ¹H NMR (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



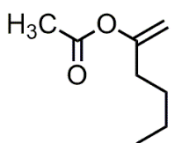
8.60 (d, J_{H-H} = 2.4, 1H, H_{6-py}), 8.06 (dd, J_{H-H} = 8.6, 2.4, 1H, H_{4-py}), 7.35 (m, 2H, H_o-Ph), 7.12 (m, 3H, H_{m,p}-Ph), 6.79 (d, J_{H-H} = 8.6, 1H, H_{3-py}), 5.32 (d, J_{H-H} = 2.1, 1H, H_E), 4.87 (d, J_{H-H} = 2.1, 1H, H_Z), 3.39 (br, 1H, COOH). ¹³C{¹H}-APT NMR (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 166.4 (s, COO), 165.4 (s, C_{2-py}), 155.2 (s, C=CH₂), 150.3 (s, C_{6-py}), 140.6 (s, C_{4-py}), 134.0 (s, C_q-Ph), 128.6 (s, CH_p-Ph), 128.2 and 125.0 (both s, CH_{o,m}-Ph), 121.6 (s, C_{5-py}), 110.1 (s, C_{3-py}), 100.3 (s, =CH₂).

(Z)-2,3-Difenilbuta-1,3-dien-1-il 6-oxo-1,6-dihidropiridin-3-carboxilato (52ma'). ¹H



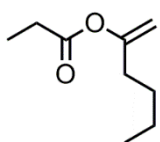
RMN (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.66 (d, $J_{H-H} = 2.3$, 1H, H_{6-py'}), 8.15 (dd, $J_{H-H} = 8.5, 2.3$, 1H, H_{4-py'}), 7.24 (d, $J_{H-H} = 7.4$, 2H, H_{o-Ph'}), 6.99 (m, 3H, H_{m,p-Ph'}), 6.85 (d, $J_{H-H} = 8.5$, 1H, H_{3-py'}), 6.02 (s, 1H, C=CH'), 5.26 (d, $J_{H-H} = 1.0$, 1H, H_E), 5.00 (d, $J_{H-H} = 1.0$, 1H, H_Z). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 164.7 (s, COO'), 164.4 (s, C_{2-py'}), 150.5 (s, C_{6-py'}), 149.0 (s, C=CH₂'), 145.0 (s, C=CH'), 140.9 (s, C_{4-py'}), 139.4 y 133.7 (ambos s, C_{q-Ph'}), 129-127 (s, CH_{o,m,p-Ph'}), 121.7 (s, C_{5-py'}), 120.0 (s, C=CH'), 115.5 (s, =CH₂'), 109.5 (s, C_{3-py'}).

Hex-1-en-2-il acetato (52bd). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 4.68 (d, $J_{H-H} =$



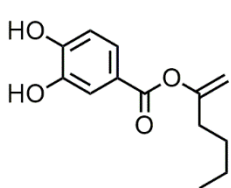
1.5, 1H, H_Z), 4.67 (d, $J_{H-H} = 1.5$, 1H, H_E), 2.17 (t, $J_{H-H} = 7.3$, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂), 2.09 (s, 3H, CH₃COO), 1.42 (p, $J_{H-H} = 7.3$, 2H, CH₃CH₂CH₂), 1.32 (h, $J_{H-H} = 7.3$, 2H, CH₃CH₂), 0.88 (t, $J_{H-H} = 7.3$, 3H, CH₃-hexino). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 169.2 (s, COO), 156.6 (s, C=CH₂), 101.1 (s, =CH₂), 33.1 (s, CH₃CH₂CH₂CH₂), 28.6 (s, CH₃CH₂CH₂), 22.2 (s, CH₃CH₂), 21.1 (s, CH₃COO), 13.9 (s, CH₃).

Hex-1-en-2-il propionato (52cd). ¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 4.70 (d, J_{H-H}



= 1.3, 1H, H_Z), 4.69 (d, $J_{H-H} = 1.3$, 1H, H_E), 2.41 (q, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, CH₃CH₂-propiónico), 2.20 (t, $J_{H-H} = 7.2$, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂), 1.43 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂), 1.32 (m, 2H, CH₃CH₂), 1.17 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 3H, CH₃-propiónico), 0.89 (t, $J_{H-H} = 7.2$, 3H, CH₃-hexino). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 172.8 (s, COO), 156.7 (s, C=CH₂), 101.0 (s, =CH₂), 33.2 (s, CH₃CH₂CH₂CH₂), 28.7 (s, CH₃CH₂CH₂), 27.8 (s, CH₃CH₂-propiónico), 22.2 (s, CH₃CH₂-hexino), 14.0 (s, CH₃-hexino), 9.2 (s, CH₃-propiónico).

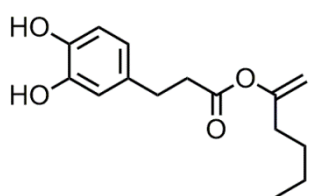
Hex-1-en-2-il 3,4-dihidroxibenzoato (52jd). ¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



7.70 (d, $J_{H-H} = 1.9$, 1H, H_{o-Ph}), 7.59 (dd, $J_{H-H} = 8.3, 1.9$, 1H, H_{o'-Ph}), 6.93 (d, $J_{H-H} = 8.3$, 1H, H_{m'-Ph}), 6.67 (br, 2H, OH), 4.82 (br, 2H, H_E, H_Z), 2.29 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂), 1.48 (m, 2H, CH₃CH₂CH₂), 1.35 (m, 2H, CH₃CH₂), 0.89 (t, $J_{H-H} = 7.2$, 3H, CH₃). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 165.9 (s, COO), 156.8 (s, C=CH₂), 149.7 (s, HOC_{p-Ph}), 143.7 (s, HOC_{m-Ph}), 124.3 (s, CH_{o'-Ph}), 121.8 (s, C_{q-Ph}), 117.1 (s,

CH_{o-Ph}), 115.1 (s, CH_{m'-Ph}), 101.0 (s, =CH₂), 33.3 (s, CH₃CH₂CH₂CH₂), 28.8 (s, CH₃CH₂CH₂), 22.2 (s, CH₃CH₂), 13.9 (s, CH₃).

Hex-1-en-2-il 3-(3,4-dihidroxifenil)propanoato (52kd). ¹H RMN (300.1 MHz, CDCl₃,

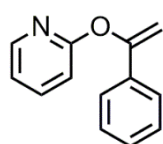


298 K): δ 6.76 (d, $J_{H-H} = 7.9$, 1H, H_{m'-Ph}), 7.72 (d, $J_{H-H} = 1.9$, 1H, H_{o-Ph}), 6.61 (dd, $J_{H-H} = 7.9, 1.9$, 1H, H_{o'-Ph}), 6.08 (br, 2H, OH), 4.70 (d, $J_{H-H} = 1.5$, 1H, H_Z), 4.65 (d, $J_{H-H} = 1.5$, 1H, H_E), 2.86 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, PhCH₂CH₂), 2.67 (t, $J_{H-H} = 7.5$, 2H, PhCH₂CH₂), 2.14 (t, $J_{H-H} = 7.2$, 2H, CH₃CH₂CH₂CH₂), 1.33 (m, 4H, CH₃CH₂CH₂), 0.88 (t, $J_{H-H} = 7.0$, 3H, CH₃). ¹³C{¹H}-APT RMN (75.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 172.3 (s, COO), 156.6 (s, C=CH₂), 143.9 (s, HOC_{p-Ph}), 142.4 (s, HOC_{m-Ph}), 132.9 (s, C_{q-Ph}), 120.6 (s, CH_{o'-Ph}), 115.6 (s, CH_{o-Ph}), 115.5 (s, CH_{m'-Ph}), 101.4 (s, =CH₂), 36.3 (s, PhCH₂CH₂), 33.1 (s, CH₃CH₂CH₂CH₂), 30.4 (s, PhCH₂CH₂), 28.6 (s, CH₃CH₂CH₂), 22.2 (s, CH₃CH₂), 13.9 (s, CH₃).

Condiciones catalíticas estándar para la hidropiridonación de alquinos:

Todos los experimentos se realizaron utilizando un 5 mol % de carga de catalizador. En un tubo de RMN, se disolvieron 0.20 mmol de la 2-piridona correspondiente en 0.5 mL de CDCl₃. Posteriormente, se añadieron 0.07 mmol de mesitileno como estándar interno y 0.20 mmol de alquino. La disolución se canuló sobre otro tubo que contenía 0.01 mmol de catalizador y se congeló en un matraz Dewar que contenía isopropanol a 195 K. El tubo de RMN se calentó a 50 °C justo antes de que se registrara el primer espectro de RMN. La reacción se controló mediante espectroscopía de RMN de ¹H a intervalos de 5 min y la conversión se determinó mediante la integración de las resonancias correspondientes del estándar interno y los productos. Después de 20 h de reacción, la disolución se enfrió y se pasó a través de una columna cromatográfica utilizando un sistema de purificación flash automatizado PuriFlash™ para obtener los productos orgánicos.

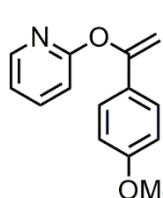
2-(1-Fenilvinil)oxipiridina (59aa). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.19 (ddd,



$J_{H-H} = 6.8, 2.0, 0.9$, 1H, H_{6-py}), 7.65 (ddd, $J_{H-H} = 8.3, 6.8, 2.0$, 1H, H_{4-py}), 7.59 (m, 2H, H_{o-Ph}), 7.31 (m, 4H, H_{m,p-Ph}), 6.95 (m, 2H, H_{3,5-py}), 5.42 (d, $J_{H-H} = 2.0$, 1H, =CH_{2-E}), 4.97 (d, $J_{H-H} = 2.0$, 1H, =CH_{2-Z}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 163.3 (s, C_{2-py}), 156.3 (s, C=CH₂), 148.2 (s, C_{6-py}),

139.5 (s, C_{4-py}), 135.0 (s, C_{q-Ph}), 128.8 (s, CH_{p-Ph}), 128.5 (s, CH_{m-Ph}), 125.7 (s, CH_{o-Ph}), 118.5 (s, C_{5-py}), 111.7 (s, C_{3-py}), 99.3 (s, =CH₂). ¹H-¹⁵N HMQC RMN (40.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 275.8 (N_{py}). GC-MS: 197 [M]. Los datos de RMN coinciden con los del compuesto publicado.^[197]

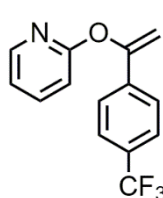
2-{1-(4-Metoxifenil)vinil}oxipiridina (59ab). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



8.20 (dd, $J_{H-H} = 5.6, 2.0$, 1H, H_{6-py}), 7.64 (ddd, $J_{H-H} = 8.2, 7.3, 2.0$, 1H, H_{4-py}), 7.52 (m, 2H, H_{o-Ph}), 6.94 (m, 2H, H_{3-py}, H_{5-py}), 6.83 (m, 2H, H_{m-Ph}), 5.29 (d, $J_{H-H} = 2.0$, 1H, =CH_{2-E}), 4.85 (d, $J_{H-H} = 2.0$, 1H, =CH_{2-Z}), 3.78 (s, 3H, OMe). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ

163.3 (s, C_{2-py}), 160.1 (s, MeO-C_q), 156.1 (s, C=C₂), 148.1 (s, C_{6-py}), 139.5 (s, C_{4-py}), 127.6 (s, C_{q-Ph}), 127.1 (s, CH_{o-Ph}), 118.4 (s, C_{5-py}), 113.9 (s, CH_{m-Ph}), 111.6 (s, C_{3-py}), 97.5 (s, =CH₂), 55.4 (s, OMe). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₄H₁₃NO₂ + Na: 250.0844. Exp: 250.0848. En el proceso de purificación por cromatografía se han observado pequeñas cantidades del producto de hidrólisis de **59ab**, *p*-metoxiacetofenona, junto con los productos de partida **58a** y **41b**.

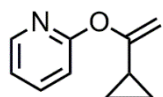
2-[1-{4-(Trifluorometil)fenil}vinil]oxipiridina (59ac). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃,



298 K): δ 8.17 (m, 1H, H_{6-py}), 7.68 (m, 3H, H_{o-Ph}, H_{4-py}), 7.57 (d, $J_{H-H} = 8.1, 2H, H_{m-Ph}$), 6.98 (m, 2H, H_{3,5-py}), 5.51 (d, $J_{H-H} = 2.2, 1H, =CH_{2-E}$), 5.08 (d, $J_{H-H} = 2.2, 1H, =CH_{2-Z}$). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 162.9 (s, C_{2-py}), 155.1 (s, C=C₂), 148.1 (s, C_{6-py}),

139.7 (s, C_{4-py}), 138.7 (s, C_{q-Ph}), 130.6 (q, $J_{C-F} = 32.4, F_3C-C_{q}$), 126.5 (s, CH_{o-Ph}), 125.9 (q, $J_{C-F} = 3.7, CH_{m-Ph}$), 118.9 (s, CH_{5-py}), 111.8 (s, CH_{3-py}), 101.3 (s, =CH₂). ¹⁹F RMN (282.3 MHz, CDCl₃, 298 K): δ -62.7 (s, CF₃). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₄H₁₀F₃NO + H: 266.0792. Exp: 266.0784.

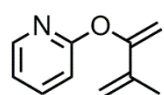
2-(1-Ciclopropilvinil)oxipiridina (59ae). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 8.25



(ddd, $J_{H-H} = 5.0, 2.1, 0.8, 1H, H_{6-py}$), 7.65 (ddd, $J_{H-H} = 8.2, 7.2, 2.1, 1H, H_{4-py}$), 6.97 (ddd, $J_{H-H} = 7.2, 5.0, 1.0, 1H, H_{5-py}$), 6.88 (dd, $J_{H-H} = 8.2, 1.0, 1H, H_{3-py}$), 4.64 (d, $J_{H-H} = 1.6, 1H, =CH_{2-E}$), 4.43 (d, $J_{H-H} = 1.6, 1H, =CH_{2-Z}$), 1.66 (tt, $J_{H-H} = 8.1, 5.3, 1H, CH_{cyp}$), 0.72 (m, 4H, CH_{2-cyp}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 163.2 (s, C_{2-py}), 160.6 (s, C=C₂), 148.1 (s, C_{6-py}), 139.4 (s, C_{4-py}),

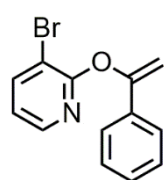
118.7 (s, C_{5-py}), 112.5 (s, C_{3-py}), 94.7 (s, =CH₂), 14.2 (s, CH_{cyp}), 5.7 (s, CH_{2-cyp}). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₀H₁₁NO + H: 162.0919. Exp: 162.0911.

2-(3-Metilbuta-1,3-dien-2-il)oxipiridina (59an). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298



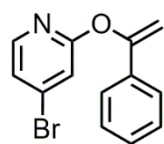
K): δ 8.24 (ddd, $J_{H-H} = 5.0, 2.1, 0.8$, 1H, H_{6-py}), 7.66 (ddd, $J_{H-H} = 8.3, 7.2, 2.1$, 1H, H_{4-py}), 6.96 (ddd, $J_{H-H} = 7.2, 5.0, 1.0$, 1H, H_{5-py}), 6.89 (dd, $J_{H-H} = 8.3, 1.0$, 1H, H_{3-py}), 5.31 y 5.04 (ambos d, $J_{H-H} = 0.9$, 2H, H₃CC=CH₂), 5.10 (d, $J_{H-H} = 1.8$, 1H, =CH_{2-E}), 4.86 (d, $J_{H-H} = 1.8$, 1H, =CH_{2-Z}), 2.02 (s, 3H, CH₃). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 163.7 (s, C_{2-py}), 157.0 (s, C=CH₂), 148.0 (s, C_{6-py}), 139.4 (s, C_{4-py}), 137.3 (s, H₃CC=CH₂), 118.2 (s, C_{5-py}), 114.8 (s, H₃CC=CH₂), 111.2 (s, C_{3-py}), 100.9 (s, =CH₂), 19.8 (s, CH₃). GC-MS: 161 [M].

3-Bromo-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (59ba). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



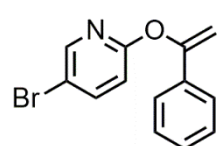
8.05 (dd, $J_{H-H} = 4.8, 1.7$, 1H, H_{6-py}), 7.90 (dd, $J_{H-H} = 7.7, 1.7$, 1H, H_{4-py}), 7.57 (m, 2H, H_{o-Ph}), 7.31 (m, 3H, H_{m,p-Ph}), 6.85 (dd, $J_{H-H} = 7.7, 4.8$, 1H, H_{5-py}), 5.47 (d, $J_{H-H} = 2.2$, 1H, =CH_{2-E}), 5.03 (d, $J_{H-H} = 2.2$, 1H, =CH_{2-Z}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 159.3 (s, C_{2-py}), 156.0 (s, C=CH₂), 146.4 (s, C_{6-py}), 142.7 (s, C_{4-py}), 134.8 (s, C_{q-Ph}), 128.9 (s, CH_{p-Ph}), 128.6 (s, CH_{m-Ph}), 125.6 (s, CH_{o-Ph}), 119.8 (s, C_{5-py}), 108.0 (s, C_{3-py}), 100.0 (s, =CH₂). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₃H₁₀BrNO + Na: 297.9843. Exp: 297.9825.

4-Bromo-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (59ca). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



7.99 (d, $J_{H-H} = 5.4$, 1H, H_{6-py}), 7.55 (m, 2H, H_{o-Ph}), 7.32 (m, 3H, H_{m,p-Ph}), 7.16 (d, $J_{H-H} = 1.5$, 1H, H_{3-py}), 7.10 (dd, $J_{H-H} = 5.4, 1.5$, 1H, H_{5-py}), 5.46 (d, $J_{H-H} = 2.1$, 1H, =CH_{2-E}), 5.01 (d, $J_{H-H} = 2.1$, 1H, =CH_{2-Z}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 163.9 (s, C_{2-py}), 155.9 (s, C=CH₂), 148.6 (s, C_{6-py}), 134.8 (s, C_{q-Ph}), 134.6 (s, C_{4-py}), 129.0 (s, CH_{p-Ph}), 128.6 (s, CH_{m-Ph}), 125.6 (s, CH_{o-Ph}), 122.0 (s, C_{5-py}), 114.7 (s, C_{3-py}), 100.4 (s, =CH₂). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₃H₉BrNO (M-H): 273.9867. Exp: 273.9866.

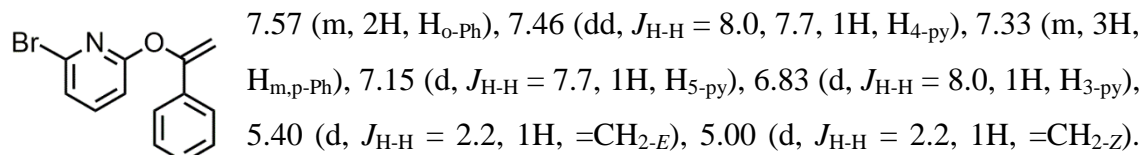
5-Bromo-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (59da). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



8.21 (d, $J_{H-H} = 2.5$, 1H, H_{6-py}), 7.73 (dd, $J_{H-H} = 8.7, 2.5$, 1H, H_{4-py}), 7.54 (m, 2H, H_{o-Ph}), 7.32 (m, 3H, H_{m,p-Ph}), 6.88 (d, $J_{H-H} = 8.7$, 1H, H_{3-py}), 5.43 (d, $J_{H-H} = 2.1$, 1H, =CH_{2-E}), 4.99 (d, $J_{H-H} = 2.1$, 1H, =CH_{2-Z}). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 162.1 (s, C_{2-py}), 156.1 (s, C=CH₂),

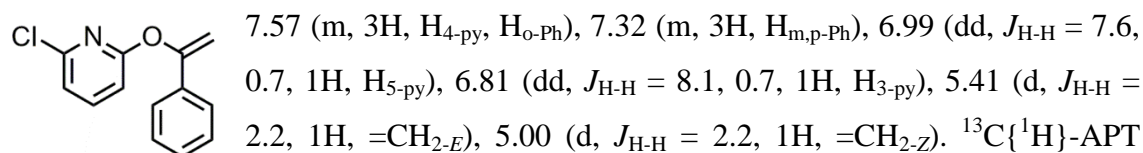
148.8 (s, C_{6-py}), 142.0 (s, C_{4-py}), 134.6 (s, C_{q-Ph}), 129.0 (s, CH_{p-Ph}), 128.6 (s, CH_{m-Ph}), 125.6 (s, CH_{o-Ph}), 113.6 (s, C_{5-py}), 113.1 (s, CH_{3-py}), 100.0 (s, =CH₂). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₃H₁₀BrNO + H: 276.0024. Exp: 276.0018.

2-Bromo-6-(1-fenilvinil)oxipiridina (59ea). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



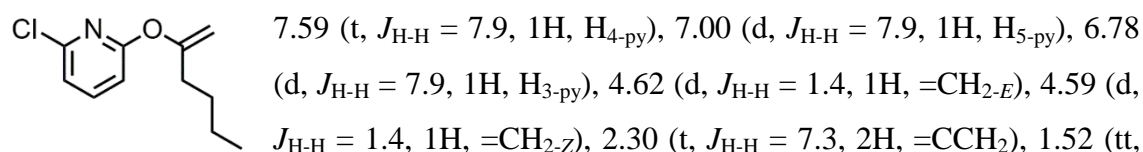
¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 162.7 (s, C_{2-py}), 156.1 (s, C=CH₂), 141.2 (s, C_{4-py}), 139.6 (s, C_{6-py}), 134.6 (s, C_{q-Ph}), 129.1 (s, CH_{p-Ph}), 128.6 (s, CH_{m-Ph}), 125.8 (s, CH_{o-Ph}), 122.5 (s, C_{5-py}), 109.6 (s, C_{3-py}), 99.8 (s, =CH₂). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₃H₁₀BrNO + H: 276.0024. Exp: 276.0021.

2-Cloro-6-(1-fenilvinil)oxipiridina (59fa). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



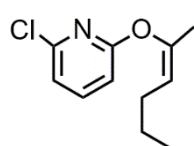
RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 162.7 (s, C_{2-py}), 155.9 (s, C=CH₂), 149.4 (s, C_{6-py}), 141.5 (s, C_{4-py}), 134.6 (s, C_{q-Ph}), 129.1 (s, CH_{p-Ph}), 128.6 (s, CH_{m-Ph}), 126.7 (s, CH_{o-Ph}), 118.6 (s, C_{5-py}), 109.3 (s, C_{3-py}), 100.0 (s, =CH₂). ¹H-¹⁵N HMQC RMN (40.5 MHz, CDCl₃, 298 K): δ 273.8 (N_{py}). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₃H₁₀ClNO + Na: 254.0349. Exp: 254.0354.

2-Cloro-6-(hex-1-en-2-il)oxipiridina (59fd). ¹H RMN (400.1 MHz, CDCl₃, 298 K): δ



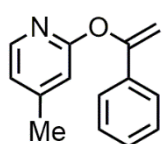
$J_{H-H} = 8.5, 7.3$, 2H, CH₂CH₂CH₃), 1.39 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 0.91 (t, $J_{H-H} = 7.3$, 3H, CH₃). ¹³C{¹H}-APT RMN (100.6 MHz, CDCl₃, 243 K): 165.2 (s, C_{2-py}), 159.6 (s, C=CH₂), 144.2 (s, C_{6-py}), 141.3 (s, C_{4-py}), 118.4 (s, C_{5-py}), 110.1 (s, C_{3-py}), 97.6 (s, C=CH₂), 33.0 (s, =CCH₂), 28.9 (s, CH₂CH₂CH₃), 22.3 (s, CH₂CH₂CH₃), 14.0 (s, CH₃). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para C₁₁H₁₄ClNO + Na: 234.0656. Exp: 234.0667.

(Z)-2-Cloro-6-(hex-2-en-2-il)oxipiridina (59fd'). ^1H RMN (400.1 MHz, CDCl_3 , 298



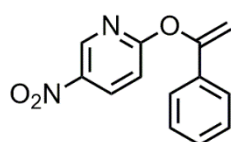
K): δ 7.56 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H, $\text{H}_{4\text{-py}}$), 6.95 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H, $\text{H}_{5\text{-py}}$), 6.70 (d, $J_{\text{H-H}} = 7.9$, 1H, $\text{H}_{3\text{-py}}$), 5.06 (t, $J_{\text{H-H}} = 6.8$, 1H, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 1.96 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.93 (s, 3H, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 1.34 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (t, $J_{\text{H-H}} = 7.3$, 3H, CH_2CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 243 K): 162.3 (s, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 149.3 (s, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 146.2 (s, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 141.2 (s, $\text{C}_{4\text{-py}}$), 117.4 (s, $\text{C}_{5\text{-py}}$), 117.3 (s, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 108.3 (s, $\text{C}_{3\text{-py}}$), 27.5 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 22.6 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.2 (s, $\text{CH}=\text{CCH}_3$), 14.0 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClNO} + \text{Na}$: 234.0656. Exp: 234.0667.

4-Metil-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (59ha). ^1H RMN (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ



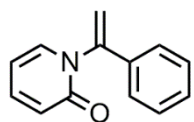
8.04 (m, 1H, $\text{H}_{6\text{-py}}$), 7.59 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.31 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 6.78 (m, 2H, $\text{H}_{3\text{-py}}$, $\text{H}_{5\text{-py}}$), 5.41 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-E}}$), 4.94 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.0$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-Z}}$), 2.33 (s, 3H, CH_3). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 163.4 (s, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 156.3 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 150.9 (s, $\text{C}_{4\text{-py}}$), 147.5 (s, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 135.0 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 128.6 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.3 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.5 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 119.8 (s, $\text{C}_{5\text{-py}}$), 111.8 (s, $\text{C}_{3\text{-py}}$), 98.9 (s, $=\text{CH}_2$), 21.0 (s, CH_3). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO} + \text{H}$: 212.1075. Exp: 212.1078.

5-Nitro-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (59ia). ^1H RMN (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ



9.02 (dd, $J_{\text{H-H}} = 2.8$, 0.6, 1H, $\text{H}_{6\text{-py}}$), 8.44 (dd, $J_{\text{H-H}} = 9.1$, 2.8, 1H, $\text{H}_{4\text{-py}}$), 7.51 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 7.33 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 7.06 (dd, $J_{\text{H-H}} = 9.1$, 0.6, 1H, $\text{H}_{3\text{-py}}$), 5.56 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.3$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-E}}$), 5.13 (d, $J_{\text{H-H}} = 2.3$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-Z}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 166.6 (s, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 155.4 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 145.4 (s, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 140.3 (s, $\text{C}_{5\text{-py}}$), 135.0 (s, $\text{C}_{4\text{-py}}$), 134.0 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.3 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.8 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.4 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 111.1 (s, $\text{C}_{3\text{-py}}$), 101.8 (s, $=\text{CH}_2$). HRMS (ESI⁺): m/z Calc para $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}$: 243.0769. Exp: 243.0765.

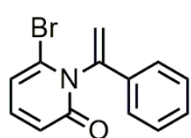
1-(1-Fenilvinil)piridin-2-ona (60aa). ^1H RMN (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 7.42



(ddd, $J_{\text{H-H}} = 8.9$, 6.7, 2.0, 1H, $\text{H}_{4\text{-py}}$), 7.32 (m, 5H, H_{Ph}), 7.28 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, 2.0, 0.9, 1H, $\text{H}_{6\text{-py}}$), 6.62 (dt, $J_{\text{H-H}} = 8.9$, 0.9, 1H, $\text{H}_{3\text{-py}}$), 6.24 (td, $J_{\text{H-H}} = 6.7$, 1.3, 1H, $\text{H}_{5\text{-py}}$), 5.93 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.2$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-E}}$), 5.41 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.2$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-Z}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 162.2 (s, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 147.6 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 140.2 (s, $\text{C}_{4\text{-py}}$), 138.4 (s, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 135.0 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.2 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.9 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 125.4 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 122.1 (s, $\text{C}_{3\text{-py}}$), 113.5 (s, $=\text{CH}_2$), 105.9 (s, $\text{C}_{5\text{-py}}$).

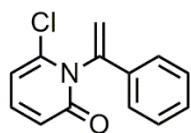
^1H - ^{15}N HMQC RMN (40.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 184.6 (N_{py}). HRMS (ESI $^+$): m/z Calc para $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO} + \text{Na}$: 220.0739. Exp: 220.0733.

6-Bromo-1-(1-fenilvinil)piridin-2-ona (60ea). ^1H RMN (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K):



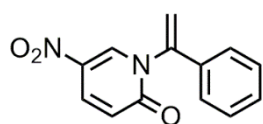
δ 7.36 (m, 5H, H_{Ph}), 7.28 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 9.2, 7.1, 2.0$, 1H, $\text{H}_{4\text{-py}}$), 6.63 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 9.2, 2.0, 1.1$, 1H, $\text{H}_{3\text{-py}}$), 6.58 (ddd, $J_{\text{H-H}} = 7.1, 2.0, 1.1$, 1H, $\text{H}_{5\text{-py}}$), 6.18 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-E}}$), 5.43 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-Z}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 162.8 (s, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 145.5 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 140.0 (s, $\text{C}_{4\text{-py}}$), 134.3 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.2 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 128.9 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 127.1 (s, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 125.3 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 119.9 (s, $\text{C}_{3\text{-py}}$), 116.0 (s, $=\text{CH}_2$), 110.8 (s, $\text{C}_{5\text{-py}}$). HRMS (ESI $^+$): m/z Calc para $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{BrNO} + \text{H}$: 276.0024. Exp: 276.0020.

6-Cloro-1-(1-fenilvinil)piridin-2-ona (60fa). ^1H RMN (400.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ



δ 7.34 (m, 6H, H_{Ph} , $\text{H}_{4\text{-py}}$), 6.60 (dd, $J_{\text{H-H}} = 9.2, 1.2$, 1H, $\text{H}_{3\text{-py}}$), 6.37 (dd, $J_{\text{H-H}} = 7.3, 1.2$, 1H, $\text{H}_{5\text{-py}}$), 6.17 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-E}}$), 5.42 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.4$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-Z}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 163.0 (s, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 143.4 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 139.6 (s, $\text{C}_{4\text{-py}}$), 137.7 (s, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 134.5 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 129.2 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 129.0 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 125.3 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 119.6 (s, $\text{C}_{3\text{-py}}$), 116.1 (s, $=\text{CH}_2$), 106.5 (s, $\text{C}_{5\text{-py}}$). ^1H - ^{15}N HMQC RMN (40.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 188.1 (N_{py}). HRMS (ESI $^+$): m/z Calc para $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClNO} + \text{Na}$: 254.0349. Exp: 254.0339.

5-Nitro-1-(1-fenilvinil)piridin-2-ona (60ia). ^1H RMN (500.1 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ

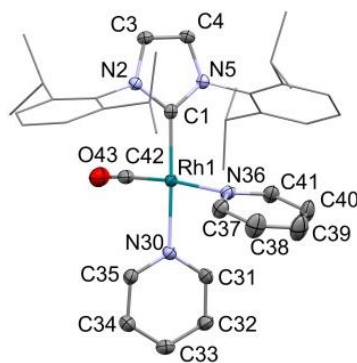


δ 8.62 (d, $J_{\text{H-H}} = 3.1$, 1H, $\text{H}_{6\text{-py}}$), 8.19 (dd, $J_{\text{H-H}} = 10.2, 3.1$, 1H, $\text{H}_{4\text{-py}}$), 7.39 (m, 3H, $\text{H}_{\text{m,p-Ph}}$), 7.30 (m, 2H, $\text{H}_{\text{o-Ph}}$), 6.62 (d, $J_{\text{H-H}} = 10.2$, 1H, $\text{H}_{3\text{-py}}$), 6.01 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-E}}$), 5.51 (d, $J_{\text{H-H}} = 1.8$, 1H, $=\text{CH}_{2\text{-Z}}$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (125.8 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 160.8 (s, $\text{C}_{2\text{-py}}$), 146.7 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 140.1 (s, $\text{C}_{6\text{-py}}$), 133.9 (s, $\text{C}_{4\text{-py}}$), 133.8 (s, $\text{C}_{\text{q-Ph}}$), 131.0 (s, $\text{C}_{5\text{-py}}$), 130.0 (s, $\text{CH}_{\text{p-Ph}}$), 129.2 (s, $\text{CH}_{\text{m-Ph}}$), 125.4 (s, $\text{CH}_{\text{o-Ph}}$), 120.7 (s, $\text{C}_{3\text{-py}}$), 114.8 (s, $=\text{CH}_2$). ^1H - ^{15}N HMQC RMN (40.5 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ 185.1 (N_{py}). HRMS (ESI $^+$): m/z Calc para $2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3) + \text{H}$: 485.1461. Exp: 485.1443.

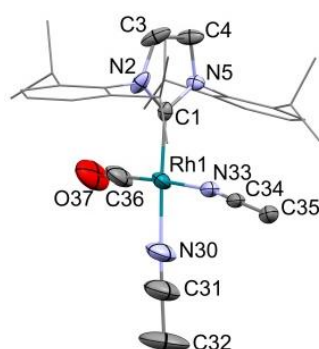
III.3. Análisis de difracción de rayos X

Determinación de la estructura cristalina. Se obtuvieron monocristales adecuados para el estudio de difracción de rayos X mediante difusión lenta de éter dietílico en disoluciones saturadas de CH_2Cl_2 (**4**, **5**, **7** y **8**), por difusión lenta de hexano sobre disoluciones saturadas de tolueno (**9**, **10**, **11**, **12**, **22**, **23**, **26**, **34**, **36**, **44**, **56** y **57**) o, alternativamente, por evaporación lenta de una disolución saturada de hexano (**27a**, **28** y **30**). Los datos de difracción de rayos X se recopilaron a 100(2) K en un difractómetro Bruker APEX SMART CCD (**4**, **5**, **7-11**, **22**, **23**, **26**, **34**, **36**, **44**, **56** y **57**) o en un difractómetro Bruker APEX-DUO SMART CCD a 120(2) K (**12**, **27a**, **28** y **30**), en todos los casos con radiación Mo-K α monocromática con grafito ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) usando rotaciones $<1^\circ \omega$. Las intensidades fueron integradas y corregidas por efectos de absorción con los programas SAINT-PLUS^[205] y SADABS,^[206] ambos incluidos en los paquetes APEX2 o APEX3. Las estructuras se resolvieron mediante el método Patterson con SHELXS-97^[207] y se refinaron mediante mínimos cuadrados de matriz completa en F2 con SHELXL-2014^[208] bajo WinGX.^[209]

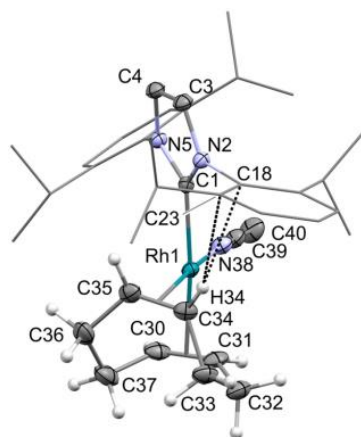
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 4. $\text{C}_{38}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{N}_4\text{OPRh}$, $822.67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, ortorrómbico, $P2_12_12_1$, $a = 11.8846(7) \text{ \AA}$, $b = 15.2171(9) \text{ \AA}$, $c = 21.0976(13) \text{ \AA}$, $V = 3815.5(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.432 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.554 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1696$, $0.190 \times 0.180 \times 0.120 \text{ mm}^3$, prisma amarillo, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} 1.931/28.750^\circ$, rango de índices $-15 \leq h \leq 16$, $-19 \leq k \leq 20$, $-28 \leq l \leq 27$, reflexiones recogidas/independientes 48011/9333 [$R(\text{int}) = 0.0402$], $T_{\text{min}}/T_{\text{max}} 0.9064/0.8058$, datos/restricciones/parámetros 9333/0/ 468, $\text{Goof}(F^2) = 1.016$, $R_1 = 0.0260 [I > 2 \cdot \sigma(I)]$, $wR^2 = 0.0567$ (para todos los datos), parámetro de estructura absoluta $-0.025(8)$, mayores residuos $0.681/-0.346 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2079423.



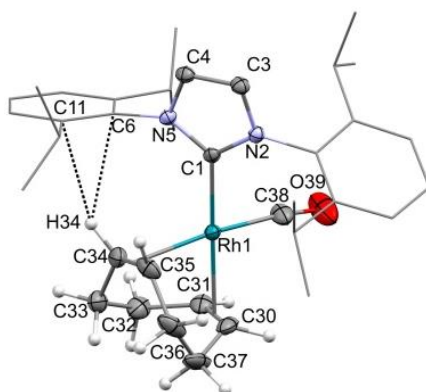
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 5. $C_{35}H_{49}Cl_2F_6N_4O_{1.50}PRh$, 868.56 $g \cdot mol^{-1}$, monoclinico, $P2_1/c$, $a = 12.7138(9) \text{ \AA}$, $b = 13.4129(10) \text{ \AA}$, $c = 23.8836(17) \text{ \AA}$, $\beta = 90.2720(10)^\circ$, $V = 4072.8(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{calc} = 1.416 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.651 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1788$, $0.370 \times 0.150 \times 0.090 \text{ mm}^3$, prisma amarillo, $\theta_{min}/\theta_{max} 1.602/26.372^\circ$, rango de índices $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-29 \leq l \leq 29$, reflexiones recogidas/independientes 42583/8307 [$R(int) = 0.0344$], $T_{max}/T_{min} 0.8839/0.7946$, datos/restricciones/parámetros 8307/28/577, $GooF(F^2) = 1.031$, $R_1 = 0.0469 [I > 2 \cdot \sigma(I)]$, $wR^2 = 0.1176$ (para todos los datos), mayores residuos $1.049/-0.969 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2079448.



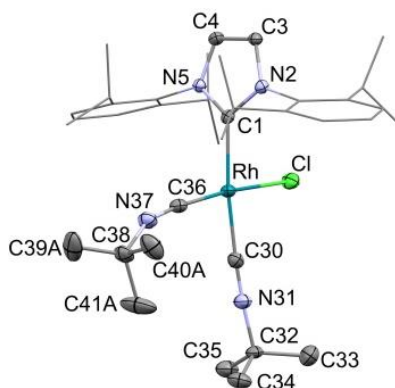
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 7. $C_{37}H_{51}F_6N_3PRh$, 785.68 $g \cdot mol^{-1}$, monoclinico, $P2_1/n$, $a = 16.0083(8) \text{ \AA}$, $b = 12.2949(6) \text{ \AA}$, $c = 20.2009(10) \text{ \AA}$, $\beta = 111.7170(10)^\circ$, $V = 3693.7(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{calc} = 1.413 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.566 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1632$, $0.300 \times 0.200 \times 0.160 \text{ mm}^3$, prisma amarillo, $\theta_{min}/\theta_{max} 1.980/28.691^\circ$, rango de índices $-21 \leq h \leq 21$, $-16 \leq k \leq 16$, $-26 \leq l \leq 26$, reflexiones recogidas/independientes 69650/9067 [$R(int) = 0.0296$], $T_{max}/T_{min} 0.8749/0.7931$, datos/restricciones/parámetros 9067/0/442, $GooF(F^2) = 1.035$, $R_1 = 0.0265 [I > 2 \cdot \sigma(I)]$, $wR^2 = 0.0663$ (para todos los datos), mayores residuos $0.601/-0.477 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2079426.



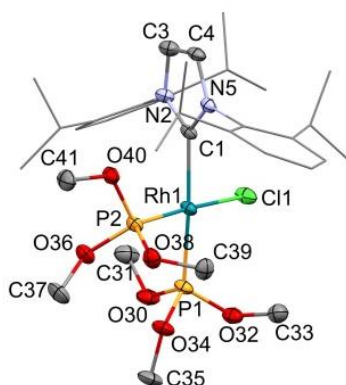
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 8. $C_{36}H_{48}F_6N_2OPRh$, $772.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1/n$, $a = 16.2096(10) \text{ \AA}$, $b = 11.6899(7) \text{ \AA}$, $c = 20.2146(13) \text{ \AA}$, $\beta = 111.6700(10)^\circ$, $V = 3559.7(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.442 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.587 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1600$, $0.300 \times 0.240 \times 0.100 \text{ mm}^3$, prisma amarillo, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} 2.021/28.621^\circ$, rango de índices $-21 \leq h \leq 21$, $-14 \leq k \leq 15$, $-27 \leq l \leq 27$, reflexiones recogidas/independientes 30432/8392 [$R(\text{int}) = 0.0374$], $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} 0.8813/0.7687$, datos/restricciones/parámetros 8392/0/432, $\text{GooF}(F^2) = 1.032$, $R_1 = 0.0357 [I > 2 \cdot \sigma(I)]$, $wR^2 = 0.0915$ (para todos los datos), mayores residuos $1.149/-0.612 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2079424.



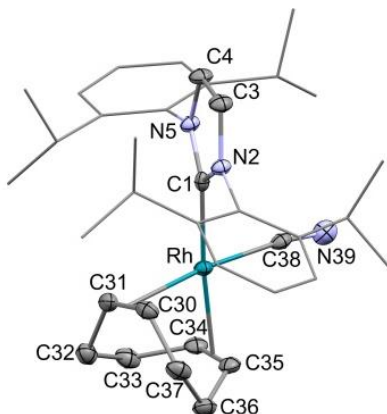
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 9. $C_{37}H_{54}ClN_4Rh$, $693.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1/n$, $a = 12.2685(9) \text{ \AA}$, $b = 16.1969(11) \text{ \AA}$, $c = 18.9743(13) \text{ \AA}$, $\beta = 103.0180(10)^\circ$, $V = 3673.5(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.253 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.567 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1464$, $0.330 \times 0.220 \times 0.170 \text{ mm}^3$, prisma amarillo, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} 2.118/28.702^\circ$, rango de índices $-16 \leq h \leq 16$, $-21 \leq k \leq 20$, $-25 \leq l \leq 24$, reflexiones recogidas/independientes 56203/9035 [$R(\text{int}) = 0.0409$], $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} 0.8644/0.7618$, datos/restricciones/parámetros 9035/30/433, $\text{GooF}(F^2) = 1.072$, $R_1 = 0.0289 [I > 2 \cdot \sigma(I)]$, $wR^2 = 0.0664$ (para todos los datos), mayores residuos $0.560/-0.492 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2079427.



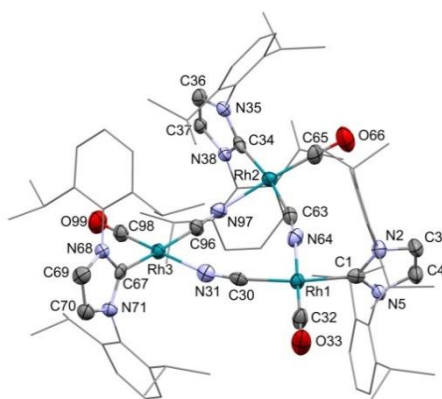
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 10. $C_{66}H_{108}Cl_2N_4O_{12}P_4Rh_2$, 1550.16 $g \cdot mol^{-1}$, monoclinico, $P2_1/c$, $a = 18.4448(19) \text{ \AA}$, $b = 20.611(2) \text{ \AA}$, $c = 20.722(2) \text{ \AA}$, $\beta = 106.3440(10)^\circ$, $V = 7559.6(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{calc} = 1.362 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.649 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 3248$, $0.220 \times 0.175 \times 0.140 \text{ mm}^3$, prisma amarillo, $\theta_{min}/\theta_{max} 1.150/28.665^\circ$, rango de índices $-24 \leq h \leq 24$, $-27 \leq k \leq 27$, $-27 \leq l \leq 27$, reflexiones recogidas/independientes 120578/18435 [R(int) = 0.0563], $T_{max}/T_{min} 0.8813/0.7314$, datos/restricciones/parámetros 18435/0/839, $GooF(F^2) = 1.072$, $R_1 = 0.0330 [I > 2 \cdot \sigma(I)]$, $wR^2 = 0.0829$ (para todos los datos), mayores residuos $0.890/-0.990 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2079425.



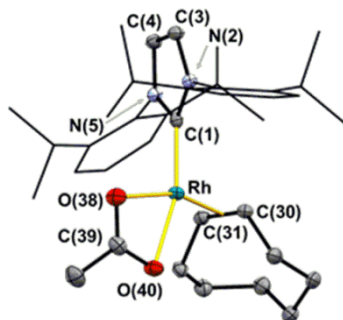
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 11. $C_{36}H_{48}N_3Rh$, 625.68 $g \cdot mol^{-1}$, monoclinico, $P2_1/n$, $a = 10.815(3) \text{ \AA}$, $b = 18.845(5) \text{ \AA}$, $c = 15.801(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.878(3)^\circ$, $V = 3218.7(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{calc} = 1.291 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.558 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1320$, $0.270 \times 0.180 \times 0.070 \text{ mm}^3$, prisma amarillo, $\theta_{min}/\theta_{max} 1.682/28.310^\circ$, rango de índices $-14 \leq h \leq 14$, $-25 \leq k \leq 24$, $-21 \leq l \leq 20$, reflexiones recogidas/independientes 44439/7792 [R(int) = 0.0550], $T_{max}/T_{min} 0.9143/0.7867$, datos/restricciones/parámetros 7792/0/369, $GooF(F^2) = 1.049$, $R_1 = 0.0331 [I > 2 \cdot \sigma(I)]$, $wR^2 = 0.0703$ (para todos los datos), mayores residuos $0.614/-0.690 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2079429.



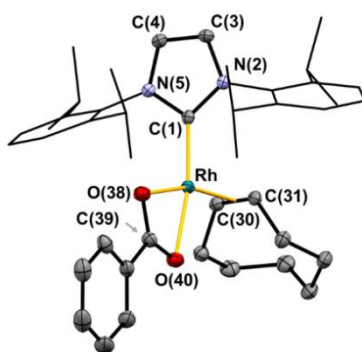
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 12. $C_{96}H_{136}N_9O_3Rh_3$, 1722.72 $g \cdot mol^{-1}$, triclínico, $P-1$, $a = 15.246(4) \text{ \AA}$, $b = 16.376(4) \text{ \AA}$, $c = 19.993(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.751(3)^\circ$, $\beta = 101.342(3)^\circ$, $\gamma = 98.562(4)^\circ$, $V = 4572.9(19) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{calc} = 1.251 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.586 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1804$, $0.150 \times 0.120 \times 0.030 \text{ mm}^3$, prisma amarillo, $\theta_{min}/\theta_{max} 1.099/25.028^\circ$, rango de índices $-18 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 19$, $-23 \leq l \leq 23$, reflexiones recogidas/independientes 36188/16140 [$R(int) = 0.1008$], $T_{max}/T_{min} 0.9583/0.7674$, datos/restricciones/parámetros 16140/0/943, $GooF(F^2) = 0.961$, $R_1 = 0.0530 [I > 2 \cdot \sigma(I)]$, $wR^2 = 0.1473$ (para todos los datos), mayores residuos $1.638/-1.192 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2079428.



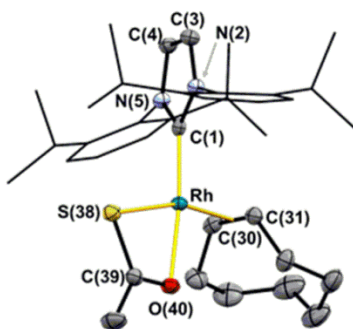
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 22. $C_{37}H_{53}N_2O_2Rh$, 660.72 $g \text{ mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1$, $a = 9.7412(4) \text{ \AA}$, $b = 16.3135(7) \text{ \AA}$, $c = 10.7745(5) \text{ \AA}$, $\beta = 99.0330(10)^\circ$, $V = 1690.97(13) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{calc} = 1.298 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.538 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 700$, prisma amarillo, $0.365 \times 0.230 \times 0.190 \text{ mm}^3$, $\theta_{min}/\theta_{max} 1.914/28.610^\circ$, rango de índices $-12 \leq h \leq 12$, $-21 \leq k \leq 21$, $-14 \leq l \leq 14$, reflexiones recogidas/independientes 37450/8057 [$R(int) = 0.0226$], corrección de absorción semiempírica, $T_{max}/T_{min} 0.9006/0.8307$, datos/restricciones/parámetros 8057/1/388, $GOF(F^2) = 1.028$, $R_1 = 0.0181 [I > 2 \sigma(I)]$, $wR_2 = 0.0446$ (para todos los datos), parámetro de estructura absoluta $0.012(5)$, mayores residuos $0.750/-0.429 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 1986674.



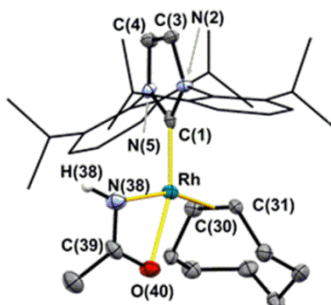
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 23. $C_{42}H_{55}N_2O_2Rh$, $722.79 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1/n$, $a = 12.3058(8) \text{ \AA}$, $b = 20.5357(13) \text{ \AA}$, $c = 15.0566(9) \text{ \AA}$, $\beta = 91.4960(10)^\circ$, $V = 3803.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.262 \text{ g cm}^3$, $\mu = 0.485 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1528$, prisma naranja, $0.230 \times 0.200 \times 0.150 \text{ mm}^3$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} 1.930/28.328^\circ$, rango de índices $-16 \leq h \leq 16$, $-27 \leq k \leq 27$, $-20 \leq l \leq 20$, reflexiones recogidas/independientes 88561/9324 [$R(\text{int}) = 0.0415$], corrección de absorción semiempírica, $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} 0.9010/0.8246$, datos/restricciones/parámetros 9324/0/432, $\text{GOF}(F^2) = 1.033$, $R_1 = 0.0260 [I > 2 \sigma(I)]$, $wR_2 = 0.0649$ (para todos los datos), mayores residuos $0.567/-0.377 \text{ e \AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 1986669.



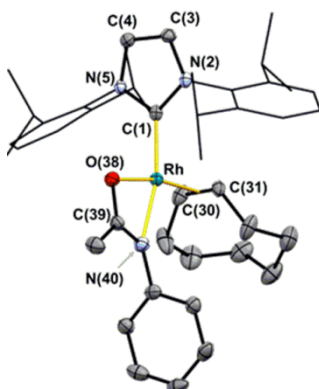
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 26. $C_{37}H_{53}N_2ORhS \cdot (C_6H_{14})_{0.5}$, $719.87 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1/c$, $a = 10.4646(7) \text{ \AA}$, $b = 19.4622(13) \text{ \AA}$, $c = 19.2387(12) \text{ \AA}$, $\beta = 103.3010(10)^\circ$, $V = 3813.1(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.254 \text{ g cm}^3$, $\mu = 0.534 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1532$, prisma naranja, $0.200 \times 0.140 \times 0.120 \text{ mm}^3$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} 2.000$ to 26.365° , rango de índices $-13 \leq h \leq 13$, $-24 \leq k \leq 24$, $-24 \leq l \leq 24$, reflexiones recogidas/independientes 37524/7784 [$R(\text{int}) = 0.0417$], corrección de absorción semiempírica, $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} 0.9158/0.8018$, datos/restricciones/parámetros 7784/0/416, $\text{GOF}(F^2) = 1.044$, $R_1 = 0.0330 [I > 2 \sigma(I)]$, $wR_2 = 0.0785$ (para todos los datos), mayores residuos $0.731/-0.562 \text{ e \AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 1986671.



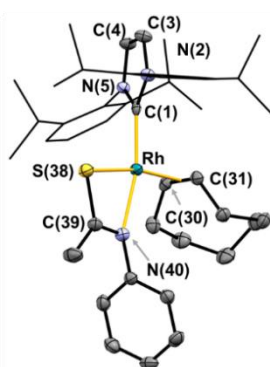
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 27a. $C_{37}H_{54}N_3ORh$, $659.74 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1$, $a = 9.7638(15) \text{ \AA}$, $b = 16.282(3) \text{ \AA}$, $c = 10.7500(17) \text{ \AA}$, $\beta = 98.691(2)^\circ$, $V = 1689.3(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{\text{calc}} = 1.297 \text{ g cm}^3$, $\mu = 0.538 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 700$, prisma amarillo $0.220 \times 0.120 \times 0.040 \text{ mm}^3$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 1.916/26.407^\circ$, rango de índices $-12 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 20$, $-13 \leq l \leq 13$, reflexiones recogidas/independientes 16344/5524 [$R(\text{int}) = 0.0501$], corrección de absorción semiempírica, $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} = 0.9376/0.8142$, datos/restricciones/parámetros 5524/1/392, $\text{GOF}(F^2) = 1.030$, $R_1 = 0.0338$ [$I > 2 \sigma(I)$], $wR_2 = 0.0631$ (para todos los datos), parámetro de estructura absoluta $0.03(2)$, mayores residuos $0.511/-0.589 \text{ e \AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 1986670.



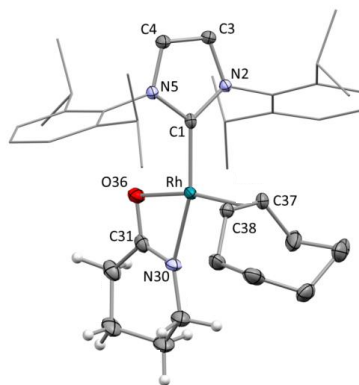
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 28. $C_{43}H_{58}N_3ORh$, $735.83 \text{ g mol}^{-1}$, ortorrómbico, $P2_12_12_1$, $a = 11.4003(10) \text{ \AA}$, $b = 12.5967(11) \text{ \AA}$, $c = 27.588(3) \text{ \AA}$, $V = 3961.9(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.234 \text{ g cm}^3$, $\mu = 0.466 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1560$, prisma naranja $0.370 \times 0.240 \times 0.080 \text{ mm}^3$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 1.476/28.343^\circ$, rango de índices $-15 \leq h \leq 15$, $-16 \leq k \leq 16$, $-36 \leq l \leq 36$, reflexiones recogidas/independientes 78405/9868 [$R(\text{int}) = 0.0530$], corrección de absorción semiempírica, $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} = 0.8997/0.7503$, datos/restricciones/parámetros 9868/15/461, $\text{GOF}(F^2) = 1.180$, $R_1 = 0.0317$ [$I > 2 \sigma(I)$], $wR_2 = 0.0779$ (para todos los datos), parámetro de estructura absoluta $0.000(8)$, mayores residuos $1.155/-0.942 \text{ e \AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 1986673.



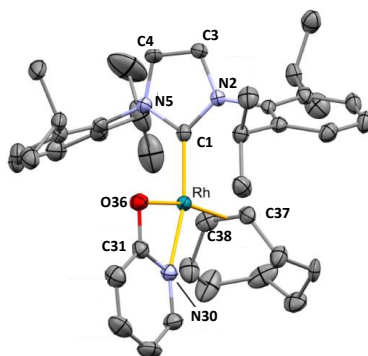
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 30. $C_{43}H_{58}N_3RhS$, $751.89 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1/c$, $a = 10.8317(11) \text{ \AA}$, $b = 17.1935(18) \text{ \AA}$, $c = 21.583(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.643(2)^\circ$, $V = 3962.8(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.260 \text{ g cm}^3$, $\mu = 0.516 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1592$, prisma naranja $0.340 \times 0.120 \times 0.080 \text{ mm}^3$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 1.523/25.681^\circ$, rango de índices $-12 \leq h \leq 13$, $-20 \leq k \leq 19$, $-26 \leq l \leq 26$, reflexiones recogidas/independientes 33196/7515 [$R(\text{int}) = 0.0579$], corrección de absorción semiempírica, $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} = 0.9187/0.8014$, datos/restricciones/parámetros 7515/0/442, $\text{GOF}(F^2) = 1.026$, $R_1 = 0.0355$ [$I > 2 \sigma(I)$], $wR_2 = 0.0855$ (para todos los datos), mayores residuos $0.718/-0.349 \text{ e \AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 1986672.



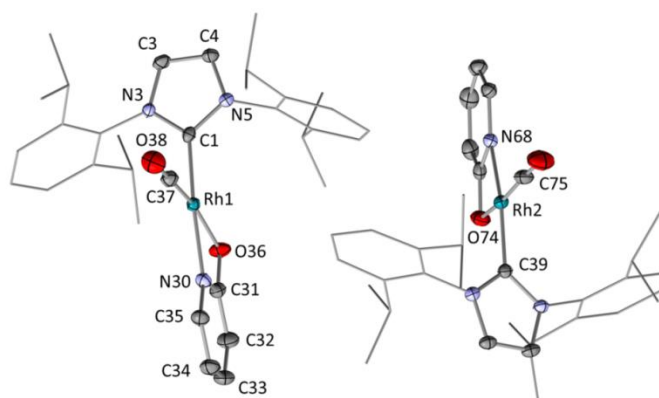
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 34. $C_{40}H_{58}N_3ORh$, $699.80 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1/n$, $a = 10.1740(9) \text{ \AA}$, $b = 31.683(3) \text{ \AA}$, $c = 11.4151(10) \text{ \AA}$, $\beta = 91.7630(10)^\circ$, $V = 3677.9(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.264 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$, $\mu = 0.498 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1488$, prisma amarillo, $0.350 \times 0.240 \times 0.090 \text{ mm}$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 2.103/28.419^\circ$, rango de índices $-13 \leq h \leq 13$, $-41 \leq k \leq 42$, $-15 \leq l \leq 15$, reflexiones recogidas/independientes 44100/9068 [$R(\text{int}) = 0.0580$], $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} = 0.9020/0.8245$, datos/restricciones/parámetros 9068/27/433, $\text{GooF}(F^2) = 1.041$, $R_1 = 0.0399$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.0765$ (para todos los datos), mayores residuos $0.616 \text{ y } -0.760 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.



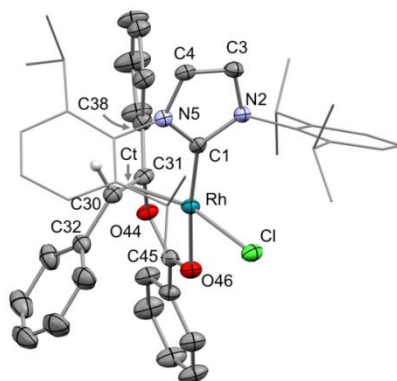
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 36. $C_{40}H_{54}N_3ORh$, $695.77 \text{ g mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1/c$, $a = 11.2672(10) \text{ \AA}$, $b = 10.7013(10) \text{ \AA}$, $c = 29.775(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.3070(10)^\circ$, $V = 3590.0(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.287 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 0.510 \text{ mm}^{-1}$; $F(000) = 1472$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 1.807/25.680^\circ$, rango de índices $-13 \leq h \leq 13$, $-13 \leq k \leq 13$, $-36 \leq l \leq 36$, reflexiones obtenidas/independientes 36521/6806 [$R(\text{int}) = 0.0410$], datos/restricciones/parámetros 6806/13/452, $\text{GooF}(F^2) = 1.041$, $R_1 = 0.0282$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.0635$ (para todos los datos), mayores residuos $0.350/-0.422 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2015873.



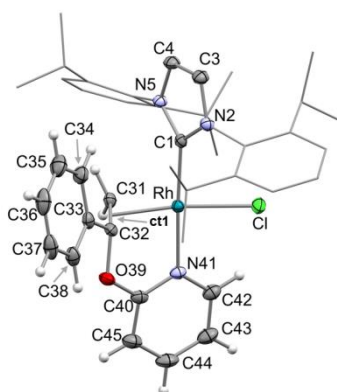
Refinamiento de la estructura y datos del cristal 44. $C_{33}H_{40}N_3O_2Rh$, $613.59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, monoclinico, $P2_1$, $a = 14.1942(13) \text{ \AA}$, $b = 13.7474(13) \text{ \AA}$, $c = 16.0763(15) \text{ \AA}$, $\beta = 98.1110(10)^\circ$, $V = 3105.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.312 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$, $\mu = 0.582 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1280$, prisma amarillo, $0.330 \times 0.210 \times 0.180 \text{ mm}$, $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}} = 1.279/29.722^\circ$, rango de índices $-19 \leq h \leq 18$, $-18 \leq k \leq 18$, $-21 \leq l \leq 19$, reflexiones recogidas/independientes 45991/16094 [$R(\text{int}) = 0.0267$], $T_{\text{max}}/T_{\text{min}} = 0.8622/0.7644$, datos/restricciones/parámetros 16094/1/719, $\text{GooF}(F^2) = 1.030$, $R_1 = 0.0270$ [$I > 2\sigma(I)$], $wR_2 = 0.0661$ (para todos los datos), parámetro de estructura absoluta $-0.029(8)$, mayores residuos $1.782/-0.555 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.



Refinamiento de la estructura y datos del cristal 56. $C_{48}H_{52}ClN_2O_2Rh \cdot 1.25C_6H_{14}$, 934.99 $g \cdot mol^{-1}$, monoclinico, $P2_1/n$, $a = 16.219(2) \text{ \AA}$, $b = 16.162(2) \text{ \AA}$, $c = 17.734(2) \text{ \AA}$, $\beta = 92.406(2)^\circ$, $V = 4644.4(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{calc} = 1.337 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.470 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1978$, prisma naranja, 0.400 x 0.270 x 0.150 mm, $\theta_{min}/\theta_{max} = 1.667/27.103^\circ$, rango de índices $-20 \leq h \leq 20$, $-20 \leq k \leq 19$, $-22 \leq l \leq 22$, reflexiones recogida/independientes 38664/10217 [$R(int) = 0.0561$], $T_{max}/T_{min} = 0.7457/0.5706$, datos/restricciones/parámetros 10217/0/495, $GooF(F^2) = 1.018$, $R_1 = 0.0367 [I > 2\sigma(I)]$, $wR_2 = 0.0956$ (para todos los datos), mayores residuos 0.686/-0.704 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$.



Refinamiento de la estructura y datos del cristal 57. $C_{40}H_{47}ClN_3ORh$, 724.16 $g \cdot mol^{-1}$, monoclinico, $P2_1/c$, $a = 11.0286(7) \text{ \AA}$, $b = 12.2157(8) \text{ \AA}$, $c = 27.3762(17) \text{ \AA}$, $\beta = 98.4020(10)^\circ$, $V = 3648.6(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{calc} = 1.318 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.575 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1512$, 0.400 x 0.170 x 0.125 mm^3 , $\theta_{min}/\theta_{max} = 2.219/28.284^\circ$, rango de índices $-14 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 16$, $-36 \leq l \leq 36$, reflexiones recogidas/independientes 58074/8781 [$R(int) = 0.0333$], datos/restricciones/parámetros 8781/0/423, $GooF(F^2) = 1.131$, $R_1 = 0.0315 [I > 2\sigma(I)]$, $wR_2 = 0.0659$ (para todos los datos), mayores residuos 0.435/-0.791 $e \cdot \text{\AA}^{-3}$. Número de depósito CCDC: 2114691.



III.4. Cálculos DFT

La estructura molecular de los compuestos calculados teóricamente se ha llevado a cabo utilizando métodos mecano-cuánticos basados en la teoría funcional de la densidad (DFT). Todos los cálculos teóricos de DFT se realizaron utilizando el paquete de programas Gaussian.^[210] Se ha empleado la función de correlación de intercambio B97D3^[211] para el cálculo de energías, gradientes y frecuencias en combinación con el def2-SVP,^[212] que considera potenciales efectivos para Rh. También se realizaron cálculos de puntos simples para refinar los valores de energías, utilizando la teoría de nivel M06L/def-TZVP,^[213] incluyendo también el enfoque SMD^[214] para simular el efecto de la solvatación de CHCl₃. Todos los cálculos se realizaron utilizando la rejilla “ultrafina”. Las energías relativas son energías libres de Gibbs referidas a un estado estándar 1 M, usando la aproximación de Goddard et al.^[215] a 25 °C. Para confirmar la naturaleza de los puntos estacionarios se emplearon análisis de frecuencia analítica. Se llevó a cabo un camino de reacción intrínseco o cálculos de escaneo de coordenadas, que conectan ambos mínimos para estados de transición planos o poco claros. Las representaciones gráficas se realizaron utilizando el software CYLVIEW.^[216]

Referencias

-
- [1] Anastas, P. T.; Warner, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: Oxford, 1998, 160.
- [2] Transformar Nuestro Mundo: La Agenda 2030 para el Desarrollo Sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- [3] (a) Trost, B. M. *Science* **1991**, *254*, 1471–1477. (b) Anastas, P. T.; Kirchoff, M. M.; Williamson, T. *Appl. Catal. A*, **2001**, *221*, 3–13. (c) Calvo-Flores, F. G. *An. Quím.* **2009**, *105*, 42–49.
- [4] Noyori, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.
- [5] Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765.
- [6] Negisgi, E.-i. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738–6764.
- [7] Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- [8] Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–91.
- [9] Schuster, G. B. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1986**, *22*, 311–361.
- [10] (a) Harrison, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 4112–4119. (b) Tomoika, H. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 315–312. (c) Schrock, R. R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145–147. (d) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Oliván, M. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 795–840.
- [11] (a) Feller, D.; Borden, W. T.; Davidson, E. R. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *71*, 22–26. (b) Pauling, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 688–689. (c) Irikura, K. I.; Goddard, W. A., III; Beauchamp, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 48–51.
- [12] (a) Hoffmann, R.; Zeiss, G. D.; Van Dine, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485–1499. (b) Baird, N. C.; Taylor, K. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1333–1338.
- [13] (a) Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309. (b) Hahn, F. E.; Jahnke, M. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122–3172. (c) Arduengo III, A. J.; Iconaru, L. I. *Dalton Trans.* **2009**, 6903–6914. (d) Hopkinson, M. N.; Richter, C.; Schedler, M.; Glorius, F. *Nature* **2014**, *510*, 485–496.
- [14] Öfele, K. *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
- [15] Wanzlick H.-W.; Schönherr, H.-J. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1968**, *80*, 154–154.
- [16] Smith, C. A.; Narouz, M. R.; Lummis, P. A.; Singh, I.; Nazemi, A.; Li C.-H.; Crudden, C. M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4986–5056.

- [17] Ott, I. Metal N-heterocyclic carbene complexes in medicinal chemistry, in *Advances in Inorganic Chemistry*, Sadler P. J., van Eldik R. (Eds.), Academic Press, **2020**, 75, 121–148.
- [18] Visbal, R.; Gimeno, M. C. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3551–3574.
- [19] Hindi, K. M.; Panzer, M. J.; Tessier, C. A.; Cannon, C. L.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3859–3884.
- [20] (a) Marion, N.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1776–1782. (b) Peris, E. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 118, 9988–10031. (c) Zhao, Q.; Meng, G.; Nolan, S. P.; Szostak, M. *Chem. Rev.* **2020**, 120, 1981–2048.
- [21] (a) Marion, N.; Díez-González, S.; Nolan, S. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2988–3000. (b) Flanigan, D. M.; Romanov-Michailidis, F.; White, N. A.; Rovis, T. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 9307–9387.
- [22] (a) Fortman G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5151–5169. (b) Valente, C.; Çalimsiz, S.; Hoi, K. H.; Mallik, D.; Sayah M.; Organ, M. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3314–3332.
- [23] (a) Marion N.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1776–1782. (b) de Frémont, P.; Marion N.; Nolan, S. P. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 551–560. (c) Engel, S.; Fritz E.-C.; Ravoo, B. J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 2057–2075. (d) Bayrakdar, T. A. C. A.; Scattolin, T.; Ma, X.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 7044–7100.
- [24] (a) Colacino, E.; Martinez, J.; Lamaty, F. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 726–764. (b) Samojłowicz, C.; Bieniek, M.; Grela, K. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3708–3742. (c) Hamad, F. B.; Sun, T.; Xiao, S.; Verpoort, F. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2274–2292. (d) Hey, D. A.; Reich, R. M.; Baratta, W.; Kühn, F. E. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 374, 114–132.
- [25] (a) Fantasia, S.; Petersen, J. L.; Jacobsen, H.; Cavallo, L.; Nolan, S. P. *Organometallics* **2007**, 26, 5880–5889. (b) Bellemin-Laponnaz, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020, 10–20.
- [26] (a) Gil, W.; Trzeciak, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 473–483. (b) Lee, J.; Hahm, H.; Kwak, J.; Kim, M. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, 361, 1479–1499.
- [27] Iglesias, M.; Oro, L. A. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 2772–2808.
- [28] Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313–348.
- [29] Clavier, H.; Nolan, S. P. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 841–861.

- [30] Fischer, E. O.; Maasbol, A. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 580–581.
- [31] Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.
- [32] Arduengo III, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [33] (a) Öfele, K.; Herrmann, W. A.; Mihalios, D.; Elison, M.; Herdtweck, E.; Scherer, W.; Mink, J. *J. Organometal. Chem.* **1993**, *459*, 177–184. (b) Herrmann, W. A.; Öfele, K.; Elison, M.; Kühn, F. E.; Roesky, P. W. *J. Organometal. Chem.* **1994**, *480*, C7–C9.
- [34] Öfele, K.; Kreiter, C. G. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 529–540.
- [35] Garrison, J. C.; Youngs, W. J. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.
- [36] Tudose, A.; Demonceau, A.; Delaude, L. *J. Organometal. Chem.* **2006**, *691*, 5356–5365.
- [37] (a) Chernick, E. T.; Tykwinski, R. R. *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 742–749 (b) Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1783–1826. (c) Lehmann, J.; Wright, M. H.; Sieber, S. A. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4666–4678. (d) Alabugin, I. V.; Gonzalez-Rodriguez, E.; Kawade, R. K.; Stepanov, A. A.; Vasilevsky, S. F. *Molecules* **2019**, *24*, 1036–1072.
- [38] (a) Alonso, F.; Beletskaya, I. P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3079–3160. (b) Negishi, E.-i.; Wang, G.; Rao, H.; Xu, Z. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3151–3182. (c) Patil, N. T.; Kavthe, R. D.; Shinde, V. S. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8079–81046 (d) Kennemur, J. L.; Maji, R.; Scharf, M. J.; List, B. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 14649–14681.
- [39] (a) Corma, A.; Leyva-Pérez, A.; Sabater, M. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657–1712. (b) Reddy, A. S.; Kumari, A. L. S.; Swamy, K. C. K. *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2766–2773. (c) Leung, C. H.; Baron, M.; Biffis, A. *Catalyst* **2020**, *10*, 1210–1245.
- [40] (a) Wolf, J.; Werner, H. *Organometallics* **1987**, *6*, 1164–1169. (b) Camacho, D. H.; Saito, S.; Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1085–1088. (c) Chen, T.; Zhao, C.-Q.; Han, L.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3139–3155.
- [41] (a) Chung, L. W.; Wu, Y.-D.; Trost, B. M.; Ball, Z. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11578–11582. (b) Ding, S.; Song, L. J.; Chung, L. W.; Zhang, X.; Sun, J.; Wu, Y.-D. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13835–13842. (c) Sundararaju, B.; Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14050–14054. (d) Song, L.-J.;

- Wang, T.; Zhang, X.; Chung, L. W.; Wu, D. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1361–1368. (e) Fürstner, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11–24.
- [42] (a) McGrath, N. A.; Brichacek, M.; Njardarson, J. T. *J. Chem. Educ.* **2010**, *87*, 1348–1349. (b) Hintermann, L. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *31*, 123–155. (c) Abbiati, G.; Beccalli, E. M.; Rossi, E. *Top. Organomet. Chem.* **2011**, *43*, 231–290.
- [43] (a) Ishihara, K.; Ishibashi, H.; Yamamoto, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3647–3655. (b) Haydl, A. M.; Breit, B. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 541–545. (c) Slutskyy, Y.; Jamison, C. R.; Zhao, P.; Lee, J.; Rhee, Y. H.; Overman, L. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7192–7195. (d) Tsuji, N.; Kennemur, J. L.; Buyck, T.; Lee, S.; Prévost, S.; Kaib, P. S. J.; Bykov, D.; Fares, C.; List, B. *Science* **2018**, *359*, 1501–1505. (e) Lee, S.; Rhee, Y. H. *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 9353–9357. (f) Zhou, J.; Song, S.; Jiang, F.; Fu, C.; Ma, S. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 9948–9958. (g) Schmidt, J. P.; Breit, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23485–23490.
- [44] (a) Trost, B. M.; Brieden, W.; Baringhaus, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1335–1336. (b) Kadota, I.; Shibuya, A.; Gyoung, Y. S.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10262–10263. (c) Patil, N. T.; Nawaz Khan, F.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8497–8499. (d) Patil, N. T.; Kadota, I.; Shibuya, A.; Gyoung, Y. S.; Yamamoto, Y. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 800–804.
- [45] Koschker, P.; Breit, B. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1524–1536.
- [46] Nanda, S. K.; Mallik, R. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15571–15604.
- [47] Veenboer, R. M. P.; Dupuy, S.; Nolan, S. P. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1330–1334.
- [48] Kondo, M.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 32–34.
- [49] (a) Nicolaou, K. C.; Dai, W.-M.; Tsay, S.-C.; Estevez, V. A.; Wrasidlo, W. *Science* **1992**, *256*, 1172–1178. (b) Goldberg, I. H. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 191–198. (c) Rudi, A.; Schleyer M.; Kashman, Y. *J. Nat. Prod.* **2000**, *63*, 1434–1436. (d) Schaus, S. E.; Cavalieri, D.; Myers, A. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2001**, *98*, 11075–11080. (e) Kim, H.; Lee, H.; Lee, D.; Kim, S.; Kim, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2269–2274.
- [50] (a) Saito, S.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901–2915. (b) Wessig, P.; Müller, G. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2051–2063.

- [51] Campbell, K.; Kuehl, C. J.; Ferguson, M. J.; Stang, P. J.; Tykwinski, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7266–7267.
- [52] (a) Kong, J.-R.; Ngai, M.-Y.; Krische, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 718–719. (b) Barday, M.; Ho, K. Y. T.; Halsall, C. T.; Aïssa, C. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1756–1759. (c) Kumar, R.; Tamai, E.; Ohnishi, A.; Nishimura, A.; Hoshimoto, Y.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *Synthesis* **2016**, *48*, 2789–2794. (d) Zhou, X.; Huang, C.; Zeng, Y.; Xiong, J.; Xiao, Y.; Zhang, J. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1084–1087.
- [53] (a) Negishi, E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979–2018. (b) Chinchilla, R.; Najera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922. (c) Trost, B. M.; Masters, J. T. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2212–2238. (d) Zhou, Y.; Zhang, Y.; Wang, J. *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6638–6650.
- [54] Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281.
- [55] (a) Xu, H.-D.; Zhang, R.-W.; Li, X.; Huang, S.; Tang, W.; Hu, W.-H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 840–843. (b) Pell, C. J.; Ozerov, O. V. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3470–3480. (b) Xu, H.-D.; Zhang, R.-W.; Li, X.; Huang, S.; Tang, W.; Hu, W.-H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 840–843.
- [56] Singer, H.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 849–853.
- [57] Kovalev, I. P.; Yevdakov, K. V.; Strelenko, Y. A.; Vinogradov, M. G.; Nikishin, G. I. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 139–146.
- [58] Boese, W. T.; Goldman, A. S. *Organometallics* **1991**, *10*, 782–786.
- [59] Plater, R. H.; Schafer, L. L. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10609–10611.
- [60] Zatolochnaya, O. V.; Gordeev, E. G.; Jahier, C.; Ananikov, V. P.; Gevorgyan, V. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9578–9588.
- [61] Liang, Q.; Sheng, K.; Salmon, A.; Zhou, V. Y.; Song, D. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 810–818.
- [62] Rivada-Wheelaghan, O.; Chakraborty, S.; Shimon, L. J. W.; Ben-David, Y.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6942–6945.
- [63] Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Crucianelli, M.; Polo, V.; Sancho, R.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8171–8183.
- [64] Azpíroz, R.; Rubio-Pérez, L.; Di Giuseppe, A.; Passarelli, V.; Lahoz, F. J.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4244–4253.

- [65] Di Giuseppe, A.; De Luca, R.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Crucianelli, M.; Oro, L. A. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5554–5557.
- [66] Rubio-Pérez, L.; Azpíroz, R.; Di Giuseppe, A.; Polo, V.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15304–15314.
- [67] (a) Herrmann, W. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *383*, 21–44. (b) Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1077–1089. (c) Xu, Q. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 83–108. (d) Bohnenberger, J.; Schmitt, M.; Feuerstein, W.; Krummenacher, I.; Butschke, B.; Czajka, J.; Malinowski, P. J.; Breher, F.; Krossing, I. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3592–3603.
- [68] (a) Buchgraber, P.; Toupet, L.; Guerchais, V. *Organometallics* **2003**, *22*, 5144–5147. (b) van Rensburg, H.; Tooze, R. P.; Foster, D. F.; Slawin, A. M. Z. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2468–2470. (c) Ruiz, J.; García, G.; Mosquera, M. E. G.; Perandones, B. F.; Gonzalo, M. P.; Vivanco, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8584–8585. (d) Cabeza, J.; García-Alvarez, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5389–5405. (e) Dash, C.; Das, A.; Yousufuddin, M.; Dias, H. V. R. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1584–1590. (f) Wang, Z.; Jiang, L.; Mohamed, D. K. B.; Zhao, J.; Hor, T. S. A. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293–294*, 292–326. (g) Simpson, P. V.; Falasca, M.; Massi, M. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 12429–12438.
- [69] (a) Dragutan, V.; Dragutan, I.; Delaude, L.; Demonceau, A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 765–794. (b) Li, H.; Castro, L. C. M.; Zheng, J.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8045–8049. (c) Saha, B.; Rahaman, S. M. W.; Daw, P.; Sengupta, G.; Bera, J. K. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6543–6551. (d) Lopes, R.; Royo, B. *Isr. J. Chem.* **2017**, *57*, 1151–1159. (e) Franco, F.; Pinto, M. F.; Royo, B.; Lloret-Fillol, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4603–5606. (f) Buhaibeh, R.; Duhayon, C.; Valyaev, D. A.; Sortais, J.-B.; Canac, Y. *Organometallics* **2021**, *40*, 231–241.
- [70] (a) Canac, Y.; Lepetit, C. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 667–675. (b) Huynh, H. V. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492.
- [71] (a) Chen, A. C.; Ren, L.; Decken, A.; Crudden, C. M. *Organometallics* **2000**, *19*, 3459–3461. (b) Bortenschlager, M.; Schütz, J.; von Preysing, D.; Nuyken, O.; Herrmann, W. A.; Weberskirch, R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 6233–6237. (c) Praetorius, J. M.; Kotyk, M. W.; Webb, J. D.; Wang, R.; Crudden, C. M. *Organometallics* **2007**, *26*, 1057–1061. (d) Gil, W.; Boczoń, K.; Trzeciak, A. M.;

- Ziółkowski, J. J.; Garcia-Verdugo, E.; Luis, S. V.; Sans, V. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2009**, *309*, 131–136. (e) Jeletic, M. S.; Jan, M. T.; Ghiviriga, I.; Abboud, K. A.; Veige, A. S. *Dalton Trans.* **2009**, 2764–2776. (f) Almeida, A. R.; Peixoto, A. F.; Calvete, M. J. F.; Gois, P. M. P.; Pereira, M. M. *Curr. Org. Chem.* **2011**, *8*, 764–775. (g) Aucamp, D.; Witteller, T.; Dielmann, F.; Siangwata, S. S.; Liles, D. C.; Smith, G. S.; Bezuidenhout, D. I. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1227–1236. (h) Alsalahi, W.; Trzceiak, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *430*, 213732.
- [72] (a) Burling, S.; Field, L. D.; Li, H. L.; Messerle, B. A.; Turner, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3179–3184. (b) Viciano, M.; Mas-Marzá, E.; Sanau, M.; Peris, E. *Organometallics* **2006**, *25*, 3063–3069. (c) Rosenberg, M. L.; Krivokapic, A.; Tilset, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 547–550. (d) Bexrud, J.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3160–3163. (e) Mancano, G.; Page, M. J.; Bhadbhade, M.; Messerle, B. A. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 10159–10170. (f) Diachenko, V.; Page, M. J.; Gatus, M. R. D.; Bhadbhade, M.; Messerle, B. A. *Organometallics* **2015**, *34*, 4543–4552. (g) Rubio-Pérez, L.; Iglesias, M.; Munarriz, J.; Polo, V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Chem. Eur. J.* **2015**, *53*, 17701–17707. (h) Sarbajna, P.; Pandey, A.; Rahaman, S. M. W.; Singh, K.; Tyagi, A.; Dixneuf, P. H.; Bera, J. K. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 1397–1401. (i) Wong, C. M.; Peterson, M. B.; Pernik, I.; McBurney, R. T.; Messerle, B. A. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14682–14687. (j) Strydom, I.; Guisado-Barrios, G.; Fernández, I.; Liles, D. C.; Peris, E.; Bezuidenhout, D. I. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 1393–1401. (k) Palacios, L.; Meheut, Y.; Galiana-Cameo, M.; Artigas, M. J.; Di Giuseppe, A.; Lahoz, F. J.; Polo, V.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Organometallics* **2017**, *36*, 2198–2207.
- [73] (a) Ho, C.-Y.; Jamison, T. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 782–785. (b) Kim, M.; Shin, T.; Lee, A.; Kim, H. *Organometallics* **2018**, *37*, 3253–3258. (c) Bidal, Y. D.; Urbina-Blanco, C. A.; Poater, A.; Cordes, D. B.; Slawin, A. M. Z.; Cavallo, L.; Cazin, C. S. J. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11326–11337. (d) Duczynski, J.; Sobolev, A. N.; Moggach, S. A.; Dorta, R.; Stewart, S. G. *Organometallics* **2020**, *39*, 105–115.
- [74] (a) Singleton, E.; Oosthuizen, H. E. *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 209–310. (b) Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1077–1089.

- [75] (a) Fehlhammer, W. P.; Fritz, M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243–1280. (b) Ohba, M.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313–328. (c) Berenguer, J. R.; Fernández, J.; Lalinde, E.; Sánchez, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 835–845.
- [76] (a) Wang, C.-Y.; Liu, Y.-H.; Peng, S.-M.; Liu, S.-T. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4012–4020. (b) Gil, W.; Trzeciak, A. M.; Ziolkowski, J. J. *Organometallics* **2008**, *27*, 4131–4138.
- [77] (a) Fehlhammer, W. P.; Fritz, M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243–1280. (b) Ohba, M.; Okawa, H. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *198*, 313–328. (c) Berenguer, J. R.; Fernández, J.; Lalinde, E.; Sánchez, S. *Organometallics* **2013**, *32*, 835–845.
- [78] (a) Kalb, W. C.; Demidowicz, Z.; Speckman, D. M.; Knobler, C.; Teller, R. G.; Hawthorne, F. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4027–4036. (b) Klausmeyer, K. K.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1694–1696. (c) Kuhlman, M. L.; Rauchfuss, T. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10084–1092. (d) Rodriguez, A.; Sakiyama, H.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Gálvez, N.; Lloret, F.; Colacio, E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8399–8406.
- [79] (a) Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Lahoz, F. J.; Polo, V.; Oro, L. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3938–3942. (b) Azpíroz, R.; Di Giuseppe, A.; Passarelli, V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Castarlenas, R. *Organometallics* **2018**, *37*, 1695–1707. (c) Azpíroz, R.; Di Giuseppe, A.; Urriolabeitia, A.; Passarelli, V.; Polo, V.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A.; Castarlenas, R. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 9372–9386.
- [80] (a) Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Chem. Eur.* **2014**, *20*, 8391–8403. (b) Palacios, L.; Di Giuseppe, A.; Artigas, M. J.; Polo, V.; Lahoz, F. J.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8548–8561. (c) Galiana-Cameo, M.; Urriolabeitia, A.; Barrenas, E.; Passarelli, V.; Pérez-Torrente, J. J.; Di Giuseppe, A.; Polo, V.; Castarlenas, R. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 7553–7567.
- [81] (a) Palacios, L.; Di Giuseppe, A.; Opalinska, A.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Lahoz, F. J.; Oro, L. A. *Organometallics* **2013**, *32*, 2768–2744. (b) Palacios, L.; Di Giuseppe, A.; Castarlenas, R.; Lahoz, F. J.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 5777–5789.
- [82] (a) Yu, X.-Y.; Patrick, B. O.; James, B. R. *Organometallics* **2006**, *25*, 2359–2363. (b) Yu, X.-Y.; Patrick, B. O.; James, B. R. *Organometallics* **2006**, *25*, 4870–4877.

- (c) Yu, X.-Y.; Sun, H.; Patrick, B. O.; James, B. R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1752–1758.
- [83] (a) Praetorius, J. M.; Wang, R.; Crudden, C. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1746–1751. (b) Zenkina, O. V.; Keske, E. C.; Wang, R.; Crudden, C. M. *Organometallics* **2011**, *30*, 6423–6432. (c) Zenkina, O. V.; Keske, E. C.; Kochhar, G. S.; Wang, R.; Crudden, C. M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 2282–2293. (d) Keske, E. C.; Zenkina, O. V.; Asadi, A.; Sun, H.; Praetorius, J. M.; Allen, D. P.; Covelli, D.; Patrick, B. O.; Wang, R.; Kennepohl, P.; James, B. R.; Crudden, C. M. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7414–7236.
- [84] (a) Nevelling, A.; Julius, G. R.; Cronje, S.; Esterhuysen, C.; Raubenheimer, H. G. *Dalton Trans.* **2005**, 181–192. (b) Bittermann, A.; Herdtweck, E.; Härter, P.; Herrmann, W. A. *Organometallics* **2009**, *28*, 6963–6968. (c) Buhl, H.; Ganter, C. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *809*, 74–78.
- [85] (a) Mann, B. E. *Organometallics* **2012**, *31*, 5728–5735. (b) Heinemann, S. H.; Hoshi, T.; Westerhausen, M.; Schiller, A. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3644–3660.
- [86] (a) Tsoureas, N.; Danopoulos, A. A.; Tulloch, A. A. D.; Light, M. E. *Organometallics* **2003**, *22*, 4750–4758. (b) Langer, J.; Walther, D.; Görls, H. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4874–4881. (c) Fawcett, J.; Harding, D. A. J.; Hope, E. G.; Singh, K.; Solan, G. A. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 10781–10789. (d) Fuertes, S.; Checa, A. J.; Sicilia, V. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9885–9895.
- [87] Ver este ejemplo para paladio: Ho, C.-C.; Chatterjee, S.; Wu, T.-L.; Chan, K.-T.; Chang, Y.-W.; Hsiao, T.-H.; Lee, H. M. *Organometallics* **2009**, *28*, 2837–2847.
- [88] Brandl, M.; Weiss, S.; Jabs, A.; Sühnel, J.; Hilgenfeld, R. *J. Mol. Biol.* **2001**, *307*, 357–377.
- [89] Ver este ejemplo para comparar el desplazamiento químico metal-carbeno en el espectro de ^{13}C para derivados Rh-NHC-CO neutros y catiónicos: Kolychev, E. L.; Kronig, S.; Brandhorst, K.; Freytag, M.; Jones, P. G.; Tamm, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12448–12459.
- [90] La falta de reactividad de complejos Rh-NHC-cod frente a CO(g) ha sido previamente descrita: (a) Cattoën, X.; Gornitzka, H.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1342–1343. (b) Magriz, A.; Gómez-Bujedo, S.; Álvarez, E.; Fernández, R.; Lasaletta, J. M. *Organometallics* **2010**, *29*, 5941–5945.

- [91] Existe un ejemplo de un compuesto Rh-CO-cod con un ligando carbeno de tipo Fisher, pero ha sido preparado por transmetalación desde un derivado de cromo: Barluenga, J.; Vicente, R.; López, L. A.; Rubio, E.; Tomás, M.; Álvarez-Rúa, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 470–471.
- [92] (a) Chin, C. S.; Lee, B.; Kim, S. *Organometallics* **1993**, *12*, 1462–1466. (b) Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P. *Organometallics* **2005**, *24*, 4241–4250.
- [93] (a) McGrandle, S.; Saunders, G. C. *J. Fluor. Chem.* **2005**, *126*, 451–455. (b) Xu, S.; Manna, K.; Ellern, A.; Sadow, A. D. *Organometallics* **2014**, *33*, 6840–6860.
- [94] (a) Paziresh, S.; Sicilia, V.; Ara, I.; Martín, A.; Fuertes, S. *Organometallics* **2019**, *38*, 3804–3815. (b) Saito, D.; Ogawa, T.; Yoshida, M.; Takayama, J.; Hiura, S.; Murayama, A.; Kobayashi, A.; Kato, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18723–18730.
- [95] Angoy, M.; Jiménez, M. V.; García-Orduña, P.; Oro, L. A.; Vispe, E.; Pérez-Torrente, J. J. *Organometallics* **2019**, *38*, 1991–2006.
- [96] Torres, O.; Fernández, M.; Díaz-Jiménez, A.; Pla-Quintana, A.; Roglans, A.; Solà, M. *Organometallics* **2019**, *38*, 2853–2862.
- [97] (a) Trost, B. M.; Rudd, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11516–11517. (b) Tanaka, K.; Saitoh, S.; Hara, H.; Shibata, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 4817–4820. (c) Minami, Y.; Noguchi, Y.; Yamada, M.; Tsuruoka, C.; Furuya, Y.; Hiyama, T. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1288–1291.
- [98] (a) Kondo, M.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 32–34. (b) Kakiuchi, F.; Takano, S.; Kochi, T. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6127–6137.
- [99] Morimoto, Y.; Hamada, M.; Takano, S.; Mochizuki, K.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3803–3808.
- [100] (a) Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227–250. (b) Dzhardimalieva, G. I.; Pomogailo, A. D. *Russ. Coord. Chem.* **2008**, *77*, 259–301.
- [101] (a) Kerridge, D. H. *Chem. Soc. Rev.* **1988**, *17*, 181–227. (b) Drover, M. W.; Love, J. A.; Schafer, L. L. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2913–2940.
- [102] (a) Baker, J.; Kilner, M. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219–300. (b) Edelmann, F. T. *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183–352.
- [103] (a) Fandos, R.; Hernández, C.; Otero, A.; Rodríguez, A.; Ruiz, M. J. *Organometallics* **1999**, *18*, 2718–2723. (b) Vittal, J. J.; Ng, M. T. *Acc. Chem. Res.*

- 2006**, *139*, 869–877. (c) Champion, M. J. D.; Solanki, R.; Delaude, L.; White, A. J. P.; Wilton-Ely, J. D. E. T. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12386–12394. (d) Mutoh, Y.; Sakigawara, M.; Niiyama, I.; Saito, S.; Ishii, Y. *Organometallics* **2014**, *33*, 5414–5422.
- [104] (a) Xu, G.-L.; DeRosa, M. C.; Crutchley, R. J.; Ren, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3728–3729. (b) Arora, H.; Mukherjee, R. *New J. Chem.* **2010**, *34*, 2357–2365. (c) Beobide, G.; Castillo, O.; Cepeda, J.; Luque, A.; Pérez-Yáñez, S.; Román, P.; Thomas-Gipson, J. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2716–2736. (d) Sanada, K.; Ube, H.; Shionoya, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2945–2948.
- [105] (a) Taylor-Pashow, K. M. L.; Della Rocca, J.; Xie, Z.; Tran, S.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14261–14263. (b) Gabano, E.; Ravera, M.; Zanellato, I.; Tinello, S.; Gallina, A.; Rangone, B.; Gandin, V.; Marzano, C.; Bottone, M. G.; Osella, D. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 14174–14185. (c) Ohata, J.; Ball, Z. T. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 14855–14860.
- [106] (a) Ahlford, K.; Ekström, J.; Zaitsev, A. B.; Ryberg, P.; Eriksson, L.; Adolfsson, H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11197–11209. (b) Ackermann, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1315–1345. (c) Ryken, S. A.; Schafer, L. L. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2576–2586. (d) Huang, Y.-S.; Huang, G.-T.; Liu, Y.-L.; Yu, J.-S. K.; Tsai, Y.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15427–15431. (e) Whitehurst, W. G.; Blackwell, J. H.; Hermann, G. N.; Gaunt, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 9054–9059.
- [107] (a) Hansen, J.; Davies, H. M. L. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 545–555. (b) Tanaka, S.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *265*, 38–51. (c) Beach, S. A.; Doerrer, L. H. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1063–1072.
- [108] (a) Hsu, C.-W.; Yu, J.-S. K.; Yen, C.-H.; Lee, G.-H.; Wang, Y.; Tsai, Y.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9933–9936. (b) Carrasco, M.; Curado, N.; Maya, C.; Peloso, R.; Rodríguez, A.; Ruiz, E.; Alvarez, S.; Carmona, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3227–3231.
- [109] (a) Sevov, C. S.; Zhou, J.; Hartwig, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11960–11963. (b) Zabransky, M.; Cisařova, I.; Štěpnička, P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 2557–2572. (c) Clarkson, J. M.; Schafer, L. L. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5553–5566.

- [110] (a) Gorelsky, S. I.; Lapointe, D.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10848–10849. (b) Boutadla, Y.; Davies, D. L.; Macgregor, S. A.; Poblador-Bahamonde, A. I. *Dalton Trans.* **2009**, 5820–5831.
- [111] (a) Akita, M.; Yasuda, H.; Nakamura, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 480–487. (b) Yoshida, M.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1997**, *16*, 4508–4510. (c) Oshovsky, G. V.; Hessen, B.; Reek, J. N. H.; De Bruin, B. *Organometallics* **2011**, *30*, 6067–6070.
- [112] (a) Bianchini, C.; Peruzzini, M.; Zanobini, F.; Frediani, P.; Albinati, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5453–5454. (b) Trost, B. M.; Sorum, M. T.; Chan, C.; Harms, A. E.; Rühler, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698–708. (c) Yi, C. S.; Liu, N. *Organometallics* **1998**, *17*, 3158–3160. (d) Ohmura, T.; Yorozuya, S.-I.; Yamamoto, Y.; Miyaura, N. *Organometallics* **2000**, *19*, 365–366. (e) Baratta, W.; Herrmann, W. A.; Rigo, P.; Schwarz, J. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593–594*, 489–493. (f) Rubina, M.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11107–11108. (g) Yang, C.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 591–593. (h) Gosh, R.; Zhang, X.; Achord, P.; Emge, T. J.; Krogh-Jespersen, K.; Goldman, A. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 853–866. (i) Katagiri, T.; Tsurugi, H.; Satoh, T.; Miura, M. *Chem. Commun.* **2008**, 3405–3407. (j) Ciclosi, M.; Estevan, F.; Lahuerta, P.; Passarelli, V.; Pérez-Prieto, J.; Sanau, M. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 234–236. (k) Peng, H. M.; Zhao, J.; Li, X. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1371–1377. (l) Sun, S.; Kroll, J.; Luo, Y.; Zhang, L. *Synlett* **2012**, *23*, 54–56. (m) Chen, T.; Guo, C.; Goto, M.; Han, L.-B. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7498–7500. (n) Kleinhans, G.; Guisado-Barrios, G.; Liles, D. C.; Bertrand, G.; Bezuidenhout, D. I. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3504–3507. (o) Lauer, M. G.; Headford, B. R.; Gobble, O. M.; Weyhaupt, M. B.; Gerlach, D. L.; Zeller, M.; Shaughnessy, K. H. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5834–5842. (p) Endo, N.; Kanaura, M.; Schramm, M. P.; Iwasawa, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 2514–2521. (q) Salvio, R.; Juliá-Hernández, F.; Pisciottoni, L.; Mendoza-Meroño, R.; García-Granda, S.; Bassetti, M. *Organometallics* **2017**, *36*, 3830–3840. (r) Žak, P.; Bořt, M.; Lorkowski, J.; Kubicki, M.; Pietraszuk, C. *ChemCatChem* **2017**, *9*, 3627–3631. (s) Storey, C. M.; Gyton, M. R.; Andrew, R. E.; Chaplin, A. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12003–12006. (t) Ostrowska, S.; Szymaszec, N.; Pietraszuk, C. *J. Organomet.*

- Chem.* **2018**, *856*, 63–69. (u) Storey, C. M.; Gyton, M. R.; Andrew, R. E.; Chaplin, A. B. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 14715–14723.
- [113] (a) Duchateau, R.; van Wee, C. T.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 2291–2302. (b) Haskel, A.; Straub, T.; Dash, A. K.; Eisen, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3014–3024. (c) Nishiura, M.; Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; Yamaki, T.; Miyamoto, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1184–1185. (d) Ge, S.; Meetsma, A.; Hessen, B. *Organometallics* **2009**, *28*, 719–726. (e) Batrice, R. J.; McKinven, J.; Arnold, P. L.; Eisen, M. S. *Organometallics* **2015**, *34*, 4039–4050.
- [114] a) Midya, G. C.; Paladhi, S.; Dhara, K.; Dash, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6698–6700. (b) Ventre, S.; Derat, E.; Amatore, M.; Aubert, C.; Petit, M. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2584–2590. (c) Liang, Q.; Osten, K. M.; Song, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6317–6320. (d) Xue, F.; Song, X.; Lin, T. T.; Munkerup, K.; Albawardi, S. F.; Huang, K.-W.; Hor, T. S. A.; Zhao, J. *ACS Omega* **2018**, *3*, 5071–5077. (e) Gorgas, N.; Stöger, B.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7973–7982. (f) Zhuang, X.; Chen, J.-Y.; Yang, Z.; Jia, M.; Wu, C.; Liao, R.-Z.; Tung, C.-H.; Wang, W. *Organometallics* **2019**, *38*, 3752–3759; (g) Grenier-Petel, J.-C.; Collins, S. K. *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3213–3218. (h) Ueda, Y.; Tsurugi, H.; Mashima, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 1552–1556. (i) Chen, J.-F.; Li, C. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3881–3889.
- [115] Dash, A. K.; Eisen, M. S. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 737–740.
- [116] (a) Midya, G. C.; Parasar, B.; Maiti, S.; Dash, J. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 5032–5037. (b) Hasenbeck, M.; Müller, T.; Gellrich, U. *Catal. Sci. Tech.* **2019**, *9*, 2438–2444. (c) Ahmed, J.; Swain, A. K.; Das, A.; Govindarajan, R.; Bhuniaand, M.; Mandal, S. K. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13860–13863.
- [117] Leroyer, L.; Maraval, M.; Chauvin, R. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1310–1343.
- [118] Claus, V.; Schukin, M.; Harrer, S.; Rudolph, M.; Rominger, F.; Asiri, A. M.; Xie, J.; Hashmi, S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12966–12970.
- [119] (a) Gevorgyan, V.; Radhakrishnan, U.; Takeda, A.; Rubina, M.; Rubin, M.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2835–2841. (b) Lerum, R. V.; Ruso, C. M.; Marquez, J. E.; Chisholm, J. D. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3485–3491. (c) Chen, T.; Zhao, C.-Q.; Han, L.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3139–3155. (d) Storey, C. M.; Kalpokas, A.; Gyton, M. R.; Krämer, T.; Chaplin, A. B. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2051–2057.

- [120] Gao, Y.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *350*, 101–106.
- [121] (a) Ikariya, T.; Murata, K.; Noyori, R. *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393–406. (b) Grotjahn, D. B. *Dalton Trans.* **2008**, 6497–6508. (c) Khusnutdinova, J. R.; Milstein D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273. (d) Kim, D.-S.; Park, W.-J.; Jun, C.-H. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8977–9015. (e) Higashi, T.; Kusumoto, S.; Nozaki, K. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 10393–10402.
- [122] Johnson, D. G.; Lynam, J. M.; Slattery, J. M.; Welby, C. E. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 10432–10441.
- [123] (a) Breit, B.; Gellrich, U.; Li, T.; Lynam, J. M.; Milner, L. M.; Pridmore, N. E.; Slattery, J. M.; Whitwood, A. C. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 11277–11285. (b) Leeb, N. M.; Drover, M. W.; Love, J. A.; Schafer, L. L.; Slattery, J. M. *Organometallics* **2018**, *37*, 4630–4638. (c) Zafar, M.; Ramalakshmi, R.; Pathak, K.; Ahmad, A.; Roisnel, T.; Ghosh, S. *Chem. Eur.* **2019**, *25*, 13537–13546.
- [124] (a) Mont, J.; Brunel, P.; Kefalidis, C. E.; Espinosa-Jalapa, N. A.; Maron, L.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2179–2187. (b) El-Sepelgy, O.; Brzozowska, A.; Azofra, L. M.; Jang, Y. K.; Cavallo, L.; Rueping, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14863–14867.
- [125] De Aguirre, A.; Díez-González, S.; Maseras, F.; Martín, M.; Sola, E. *Organometallics* **2018**, *37*, 2645–2651.
- [126] (a) Crawford, L.; Cole-Hamilton, D. J.; Drent, E.; Bühl, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13923–13926. (b) Virant M.; Mihelač, M.; Gazvoda, M.; Cotman, A. E.; Frantar, A.; Pinter, B.; Košmrlj. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2157–2161. (c) Zhu, L.; Liu, L.-J.; Jiang, Y.-Y.; Liu, P.; Fan, X.; Zhang, Q.; Zhao, Y.; Bi, S. *J. Org. Chem.* **2020**, *11*, 7136–7151.
- [127] Azpíroz, R.; Rubio-Pérez, L.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2587–2592.
- [128] Palacios, L.; Artigas, M. J.; Polo, V.; Lahoz, F. J.; Castarlenas, R.; Pérez-Torrente, J. J.; Oro, L. A. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 2910–2919.
- [129] Thongpaen, J.; Manguin, R.; Dorcet, V.; Vives, T.; Duhayon, C.; Maudit, M.; Baslé, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15244–15248.
- [130] (a) Wang, N.; Li, B.; Song, H.; Xu, S.; Wang, B. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 358–364. (b) Munjanja, L.; Yuan, H.; Brennessel, W. W.; Jones, W. D. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *847*, 28–32.

- [131] (a) Boyd, D. C.; Szalapski, R.; Mann, K. R. *Organometallics* **1989**, *8*, 790–795. (b) Li, Z.; David, A.; Alban, B. A.; Pellois, J.-P.; Turro, C.; Dunbar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17058–17070.
- [132] (a) Spannenber, A.; Oberthür, M.; Noss, H.; Tillack, A.; Arndt, P.; Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2079–2082. (b) Zamorano, A.; Rendón, N.; Valpuesta, J. E. V.; Álvarez, E.; Carmona, E. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6573–6581.
- [133] (a) Deeming, A. J.; Hardcastle, K. I.; Meah, M. N.; Bates, P. A.; Dawes, H. M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 227–233. (b) Seino, H.; Yoshikawa, T.; Hidai, M.; Mizobe, Y. *Dalton Trans.* **2004**, 3593–3600. (c) Wang, H.; Guo, X.-Q.; Zhong, R.; Lin, Y.; Zhang, P.-C.; Hou, X.-F. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3362–3368.
- [134] Amouri, H.; Gruselle, M. *Chirality in transition metal chemistry*; Woollins, D.; Crabtree, B.; Atwood, D.; Meyer, G., Eds; John Wiley & Sons Ltd, UK, 2008.
- [135] (a) Bear, J. L.; Lifsey, R. S.; Chau, L. K.; Ahsan, M. Q.; Korp, J. D.; Chavan, M.; Kadish, K. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 93–100. (b) J. Wolf, J.; Poli, R.; Xie, J.-H.; Nichols, J.; Xi, B.; Zavalij, P.; Doyle, M. P. *Organometallics* **2008**, *27*, 5836–5845.
- [136] Weck, C.; Nauha, E.; Gruber, T. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 7248–7253.
- [137] Penfold, B. R. *Acta Cryst.* **1953**, *6*, 591–600.
- [138] Feuerstein, M.; Chahen, L.; Doucet, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 112–120.
- [139] (a) Timpa, S. D.; Zhou, J.; Bhuvanesh, N.; Ozerov, O. V. *Organometallics* **2014**, *33*, 6210–6217. (b) Jurt, P.; Salnikov, O. G.; Gianetti, G. L.; Chukanov, N. V.; Baker, M. G.; Le Corre, G.; Borger, J. E.; Verel, R.; Gauthier, S.; Fuhr, O.; Kovtunov, K. V.; Fedorov, A.; Fenske, D.; Koptuyug, V.; Grützmacher, H. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 7937–7945.
- [140] (a) Flood, T. C.; Lim, J. K.; Deming, M. A. *Organometallics* **2000**, *19*, 2310–2317. (b) Royer, A. M.; Rauchfuss, T. B.; Gray, D. L. *Organometallics* **2010**, *29*, 6763–6768. (c) Clarkson, J. M.; Schafer, L. L. *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 5553–5566.
- [141] (a) Royer, A. M.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 395–397.

- [142] Gellrich, U.; Meißner, A.; Steffani, A.; Kähny, M.; Drexler, H.-J.; Heller, D.; Plattner, D. A.; Breit, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1097–1104.
- [143] (a) Neuenschwander, M. En *The Chemistry of Double-bonded Functional Groups*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons Ltd.: New York, 1989; 1131–1268. (b) Preethalaya, P.; Krishnan, S.; Thulasi, S.; Chand, S. S.; Joseph, J.; Nair, V.; Jaroschik, F.; Radhakrishnan, K. V. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3930–3989.
- [144] Craig, D. P. En *Non Benzenoid Aromatic Compounds*; Ginsburg, D., Ed.; Interscience: New York, 1959; 1–42.
- [145] (a) Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385–1419. (b) Cyranski, M.; Krygowski, T. M. *J. Chem. Inf. Model.* **1996**, *36*, 1142–1145.
- [146] Tatemura, R.; Yasutake, M.; Kinoshita, H.; Miura, K. *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 172–183.
- [147] (a) Wang, J. C.; Krische, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5855–5857. (b) Ohshima, T.; Kagechika, K.; Adachi, M.; Sodeoka, M.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7108–7116. (c) Revial, G.; Jabin, I.; Pfau, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4975–4983. (d) Maulide, N.; Vanherck, J. C.; Marko, I. E. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3962–3967. (e) Hu, Q. Y.; Zhou, G.; Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13708–13713. (f) Goering, B. K.; Li, J.; Ganem, B. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8905–8908.
- [148] (a) Thiele, J. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 666–673. (b) Thiele, J.; Balhorn, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1906**, *348*, 1–15.
- [149] (a) Day, J. H. *Chem. Rev.* **1953**, *53*, 167–189. (b) Bergmann, E. D. *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 41–84. (c) Yates, P. *Advances in Alicyclic Chemistry*; Academic Press: New York, 1968; Vol. 2, 59–184. (d) Zeller, K. P. *Methoden der Organischen Chemie* **1985**, *5/2c*, 504–684.
- [150] Lee, G. C. M.; Tobias, B.; Holmes, J. M.; Harcourt, D. A.; Garst, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9330–9336.
- [151] Silverberg, L. J.; Wu, G.; Rheingold, A. L.; Heck, R. F. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 411–420.
- [152] Radhakrishnan, U.; Gevorgyan, V.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1971–1974.
- [153] Dyker, G.; Siemsen, P.; Sostmann, S.; Wiegand, A.; Dix, I.; Jones, P. G. *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 261–265.

- [154] Kotoru, M.; Matsumura, H.; Gao, G.; Takahashi, T. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3467–3470.
- [155] Johnson, E. S.; Balaich, G. J.; Fanwick, P. E.; Rothwell, I. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11086–11087.
- [156] Shibata, Y.; Tanaka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10917–10921.
- [157] Wang, Z.; Roffey, A.; Losantos, R.; Lennartson, A.; Jevric, M.; Petersen, A. U.; Quant, M.; Dreos, A.; Wen, X.; Sampedro, D. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 187–193.
- [158] Horlacher, O. P.; Hartkoorn, R. C.; Cole, S. T.; Altmann, K.-H. *ACS Med. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 264–268.
- [159] Kuo, S.-Y.; Hsieh, T.-J.; Wang, Y.-D.; Lo, W.-L.; Hsui, Y.-R.; Chen, C.-Y. *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, *56*, 97–101.
- [160] (a) Ghosh, P.; Mitra, P. S. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 993–1004. (b) Monthéard, J. P.; Camps, M.; Seytre, G.; Guillet, J.; Dubois, J. C. *Angew. Makromol. Chem.* **1978**, *72*, 45–55. (c) Matsuzawa, S.; Yamaura, K.; Yamada, S.; Shinke, Y.; Nakano, Y.; Koike, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1988**, *35*, 391–396. (d) Kuhn, M.; Jeschke, J.; Schulze, S.; Hietschold, M.; Lang, H.; Schwarz, T. *Catal. Commun.* **2014**, *57*, 78–82.
- [161] (a) Burk, M. J.; Kalberg, C. S.; Pizzano, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4345–4353. (b) Reetz, M. T.; Gooßen, L. J.; Meiswinkel, A.; Paetzold, J.; Jensen, J. F. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3099–3101. (c) Tang, W.; Zhang, X. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029–3070. (d) Panella, L.; Feringa, B. L.; de Vries, J. G.; Minnaard, A. J. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4177–4180. (e) Liu, Y.; Wang, Z.; Ding, K. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 7581–7585. (f) Kleman, P.; González-Liste, P. J.; García-Garrido, S. E.; Cadierno, V.; Pizzano, A. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16209–16212. (g) Konrad, T. M.; Schmitz, P.; Leitner, W.; Franciò, G. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13299–13303. (h) Kleman, P.; Gonzalez-Liste, P. J.; García-Garrido, S. E.; Cadierno, V.; Pizzano, A. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4398–4408. (i) Alegre, S.; Alberico, E.; Pamies, O.; Diéguez, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **2014**, *25*, 258–262.
- [162] (a) Trost, B. M.; Toste, F. D.; Pinkerton, A. B. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067–2096. (b) Urabe, H.; Suzuki, D.; Sasaki, M.; Sato, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4036–4037. (c) Hara, H.; Hirano, M.; Tanaka, K. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2537–2540.

- [163] Isambert, N.; Cruz, M.; Arévalo, M. J.; Gómez, E.; Lavilla, R. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4199–4202.
- [164] Jeschke, J.; Gäbler, C.; Lang, H. *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 476–484.
- [165] Roscher, G. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 38, 107–123.
- [166] Trost, B. M.; Xu, J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9372–9375.
- [167] Poladura, B.; Martínez-Castañeda, A.; Rodríguez-Solla, H.; Llavona, R.; Concellón, C.; del Amo, V. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2810–2813.
- [168] Bienewald, F.; Leibold, E.; Tužina, P.; Roscher, G. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley, 2019, 1–16.
- [169] (a) Goosen, L. J.; Rodríguez, N.; Goosen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3100–3120. (b) González-Liste, P. J.; Francos, J.; García-Garrido, S. E.; Cadierno, V. *Arkivoc* **2018**, 17–39.
- [170] Ruppin, C.; Dixneuf, P. H. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6323–6324.
- [171] Chen, J.-F.; Li, C. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6719–6724.
- [172] Chary, B. C.; Kim, S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7928–7931.
- [173] Bianchini, C.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Zanobini, F.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Organometallics* **1990**, *9*, 1155–1160.
- [174] Smith, D. L.; Goundry, W. R. F.; Lam, H. W. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1505–1507.
- [175] Goossen, L. J.; Paetzold, J.; Koley, D. *Chem. Com.* **2003**, *6*, 706–707.
- [176] Ver para un ejemplo de ciclación 6-endo-dig: Jiménez-Tenorio, M.; Puerta, M. C.; Valerga, P.; Moreno-Dorado, F. J.; Guerra, F. M.; Massanet, G. M. *Chem. Commun.* **2001**, 2324–2325.
- [177] (a) Imagawa, I.; Fujikawa, Y.; Tsuchihiro, A.; Kinoshita, A.; Yoshinaga, T.; Takao, H.; Nishizawa, M. *Synlett* **2006**, *17*, 639–641. (b) Kindervater, M. B.; Binder, J. F.; Baird, S. R.; Vogels, C. M.; Geier, S.; Mavdonald, C. L. B.; Westcott, S. A. *J. Organomet. Chem.* **2019**, *880*, 378–385.
- [178] Sigman, M. S.; Fatland, A. W.; Eaton, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5130–5131.
- [179] (a) Yamaguchi, I.; Osakada, K.; Yamamoto, T. *Macromolecules* **1994**, *27*, 1112–1116. (b) Wang, Z.; Poli, R.; Detrembleur, C.; Debuigne, A. *Macromolecules* **2019**, *52*, 8976–8988.

- [180] Lumbroso, A.; Abermil, N.; Breit, B. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 789–793.
- [181] Mistry, N.; Fletcher, S. P. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6307–6312.
- [182] (a) Hagemeyer, H. J. Jr.; Hull, D. C. *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 2920–2924. (b) Menashe, N.; Shvo, Y. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7434–7439. (c) Liang, S.; Hammond, G. B.; Xu, B. *Chem. Commun.* **2015**, *91*, 903–906. (d) Iona, R., Bassetti, M. *ChemistrySelect* **2020**, *5*, 6666–6669.
- [183] (a) Pommier, Y. *Nat. Rev. Cancer* **2006**, *6*, 789–802. (b) Jessen, H. J.; Gademann, K. *Nat. Rev. Cancer* **2010**, *27*, 1168–1185. (c) Zhang, Y.; Pike, A. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2021**, *38*, 127489.
- [184] (a) Torres, M.; Gil, S.; Parra, M. *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 1757–1779. (b) Sośnicki, J. G.; Idzik, T. J. *Synthesis* **2019**, *51*, 3369–3396.
- [185] Ver ejemplos: (a) Imase, H.; Noguchi, K.; Hirano, M.; Tanaka, K. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3563–3566. (b) Hyster, T. K.; Rovis, T. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1606–1610. (c) Alvarez, S.; Medina, S.; Domínguez, G.; Pérez-Castells, J. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9995–10001. (d) Tan, J.-F.; Bormann, C. T.; Severin, K.; Cramer, N. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3790–3796.
- [186] (a) Hirano, K.; Miura, M. *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 22–32. (b) Bisbas, A.; Mayti, S.; Pan, S.; Samanta, R. *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 2092–2109.
- [187] (a) Altman, R. A.; Buchwald, S. L. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 643–646. (b) Fan, Y.-Q.; Bio, M. M.; Hansen, K. B.; Potter, M. S.; Clausen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15525–15527. (c) Kuriyama, M.; Hanazawa, N.; Abe, Y.; Katagiri, K.; Ono, S.; Yamamoto, K.; Onomura, O. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 8295–8300.
- [188] (a) Huang, D.; Xu, G.; Peng, S.; Sun, J. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3197–3200. (b) Xu, G.; Chen, P.; Liu, P.; Tang, S.; Zhang, X.; Sun, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1980–1984. (c) Yang, J.; Wang, G.; Zhou, H.; Li, Z.; Ma, B.; Song, M.; Sun, R.; Huo, C. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 394–398.
- [189] (a) Li, C.; Kähny, M.; Breit, B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13780–13784. (b) Wu, Y.-C.; Jhong, Y.; Lin, H.-J.; Swain, S. P.; Tsai, H.-H. G.; Hou, D.-R. *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 4966–4982. (c) Li, H.; Khan, I.; Li, M.; Wang, Z.; Wu, X.; Ding, K.; Zhang, Y. *J. Org. Lett.* **2021**, *23*, 3567–3572.
- [190] (a) Zhang, X.; Yang, Z.-P.; Huang, L.; You, S.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1873–1876. (b) Khan, S.; Shah, B. H.; Khan, I.; Li, M.; Zhang, Y. *J. Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13168–13171.

- [191] Breugst, M.; Mayr, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15380-15389.
- [192] (a) Itami, K.; Yamazaki, D.; Yoshida, J.-I. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2161-2164. (b) Yeung, C. S.; Hsieh, T. H. H.; Dong, V. M. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 544-551. (c) Romero, N. A.; Klepser, B. M.; Anderson, C. E. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 874-877. (d) Cheng, L.-J.; Brown, A. P. N.; Cordier, C. J. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4299-4305.
- [193] (a) Mariano, P. S.; Krochmal, E.; Beamer, R.; Huesmann, P. L.; Dunaway-Mariano, D. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2609-2616. (b) Lam, P. Y. S.; Vincent, G.; Bonne, D.; Clark, C. G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4927-4931. (c) Bolshan, Y.; Batey, R. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2109-2112.
- [194] (a) Chew, X.; Lin, Y.; Lim, Y. H. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16765-16768. (b) Sun, C.; Qi, X.; Min, X.-L.; Bai, X.-D.; Liu, P.; He, Y. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 10119-10126.
- [195] (a) Tasker, S. Z.; Brandsen, B. M.; Ryu, K. A.; Snapper, G. S.; Staples, R. J.; DeKock, R. L.; Anderson, C. E. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6224-6227. (b) Xu, G.; Shao, Y.; Tang, S.; Chen, Q.; Sun, J. *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9303-9307.
- [196] (a) Ogata, M.; Matsumoto, H.; Kida, S.; Shimizu, S.; Tawara, K.; Kawamura, Y. *J. Med. Chem.* **1987**, *30*, 1497-1502. (b) Greve, E.; Linderman, S. V.; Scartelli, C.; Lin, L.; Flaumenhaft, R.; Dockendorff, C. *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 6665-6681. (c) Shivers, G. N.; Pigge, F. C. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 13134-13142.
- [197] Yang, J.; Dudley, G. B. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3438-3442.
- [198] Lingayya, R.; Vellakkaran, M.; Nagaiah, K.; Tadikamalla, P. R.; Nanubolu, J. B. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1672-1675.
- [199] Singh, P.; Cairns, A. G.; Adolfsson, D. E.; Ådén, J.; Sauer, U. H.; Almqvist, F. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6946-6950.
- [200] (a) Paquette, L. A. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2107-2108. (b) Acheson, R. M.; Parker, P. A. *J. Chem. Soc. (C)* **1967**, 1542-1543. (c) Weinstein, B.; Brattesani, D. N. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 4107-4108. (d) Mola, L.; Font, J.; Bosch, L.; Caner, J.; Costa, A. M.; Etxebarria-Jardí, G.; Pineda, O.; de Vicente, D.; Vilarrasa, J. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5832-5842.
- [201] Algunos ejemplos de adición de enlaces C–O o C–N a alquinos: Evano, G.; Gaumont, A.-C.; Alayrac, C.; Wrona, I. E.; Giguere, J. R.; Delacroix, O.; Bayle, A.; Jouvin, K.; Theunissen, C.; Gatignol, J.; Silvanus, A. C. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 1529-1616.

- [202] (a) Shen, R.; Chen, T.; Zhao, Y.; Qiu, R.; Zhou, Y.; Yin, S.; Wang, X.; Goto, M.; Han, L.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17037-17044. (b) Zhang, H.; Bao, X. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 84636-84642. (c) Mifleur, A.; Mérel, D. S.; Mortreux, A.; Susse, I.; Capet, F.; Trivelli, X.; Sauthier, M.; Macgregor, S. A. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 6915-6923. (d) Minami, Y.; Noguchi, Y.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 14013-14016.
- [203] Un ejemplo de eliminación reductora C-O obstaculizada en especies Rh-alquénil: Marder, T. D.; Chan, D. M.-T.; Fultz, W. C.; Milstein, D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 996-998.
- [204] (a) Chen, H.; Harman, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5672-5683. (b) Zhang, M.; Huang, G. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9356-9365.
- [205] SAINT+: *Area-Detector Integration Software*, version 6.01; Bruker AXS: Madison, WI, **2001**.
- [206] Sheldrick, G. M. *SADABS program*; University of Gottingen: Gottingen, Germany, **1999**.
- [207] Sheldrick, G. M. *SHELXS 97*, University of Gottingen: Gottingen, Germany, **1997**.
- [208] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [209] Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 849-854.
- [210] Gaussian 09, Revision D.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.;

- Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [211] (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8554–8560. (b) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [212] Weigend, F. R.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [213] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 194101.
- [214] Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- [215] Bryantsev, V. S.; Diallo, M. S.; Goddard, W. A. III, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9709–9719.
- [216] Legault, C. Y. CYLview, 2.0, Université de Sherbrooke, **2020** (<http://www.cylview.org>).

Anexos

V.1. Espectro de RMN de ^1H de **36** a temperatura variable

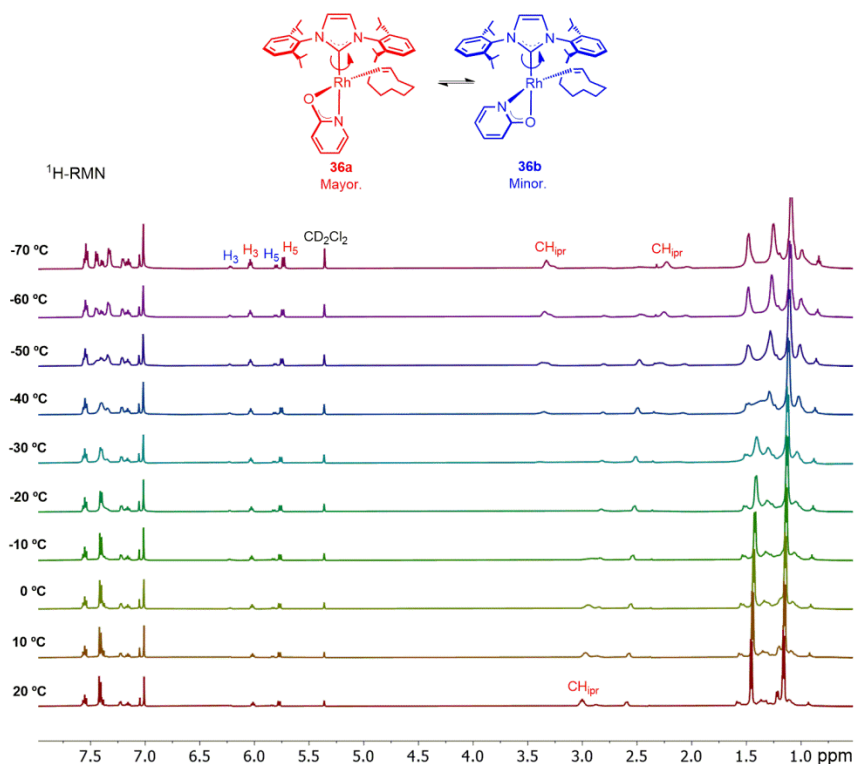


Figura A1. Espectro de RMN de ^1H de **36** en CD_2Cl_2 a temperatura variable. Se ha detectado una mezcla en equilibrio de los isómeros **36a** y **36b**, así como la rotación del IPr alrededor del eje Rh-C.

V.2. Espectros de RMN de complejos organometálicos

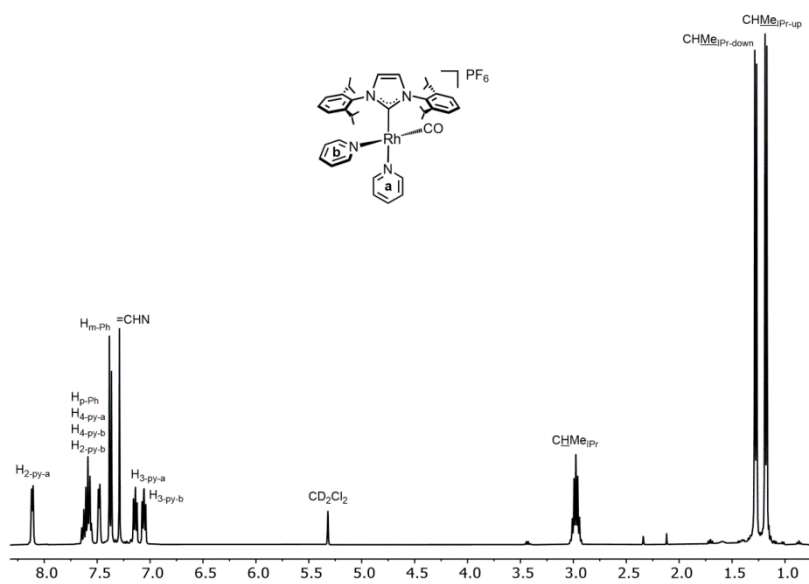
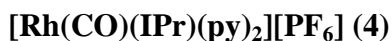


Figura A2. Espectro de RMN de ^1H de **4** en CD_2Cl_2 a 298 K.

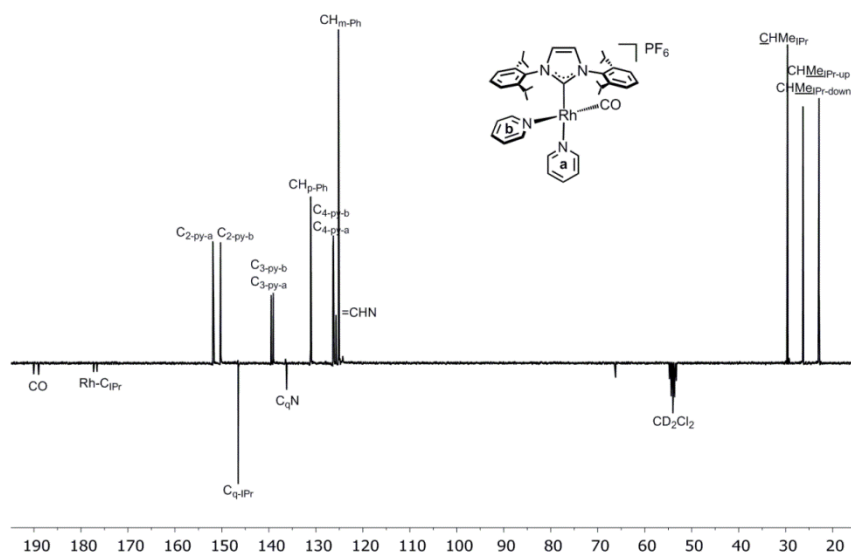


Figura A3. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **4** en CD_2Cl_2 a 298 K.

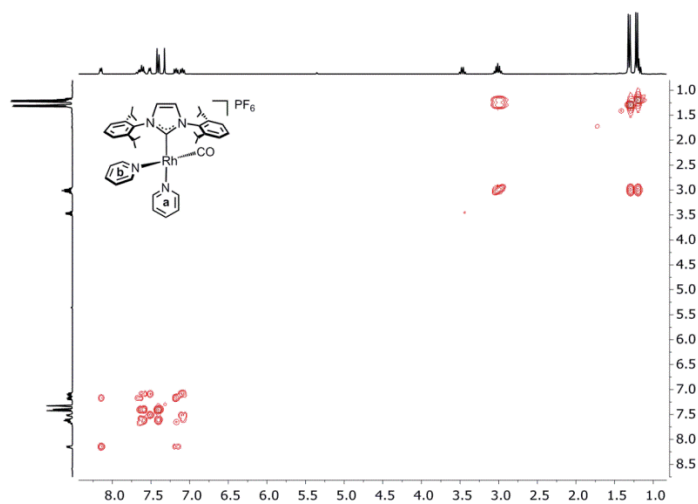


Figura A4. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **4** en CD_2Cl_2 a 298 K.

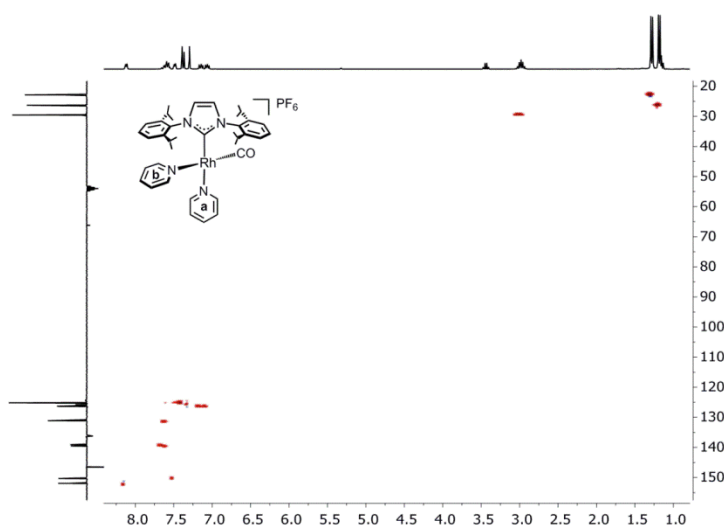


Figura A5. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **4** en CD_2Cl_2 a 298 K.

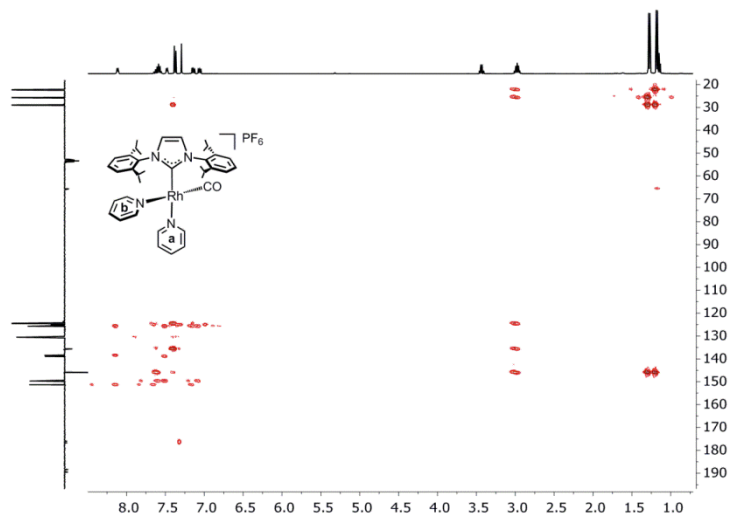


Figura A6. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **4** en CD_2Cl_2 a 298 K.

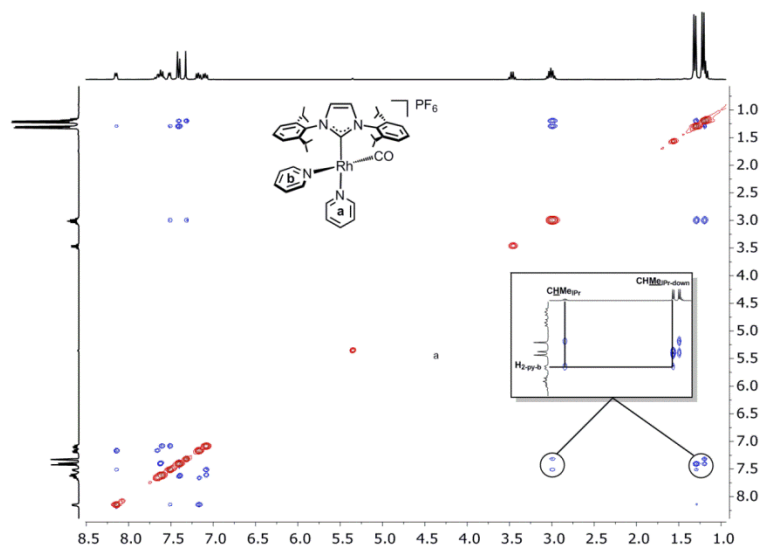


Figura A7. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **4** en CD_2Cl_2 a 298 K.

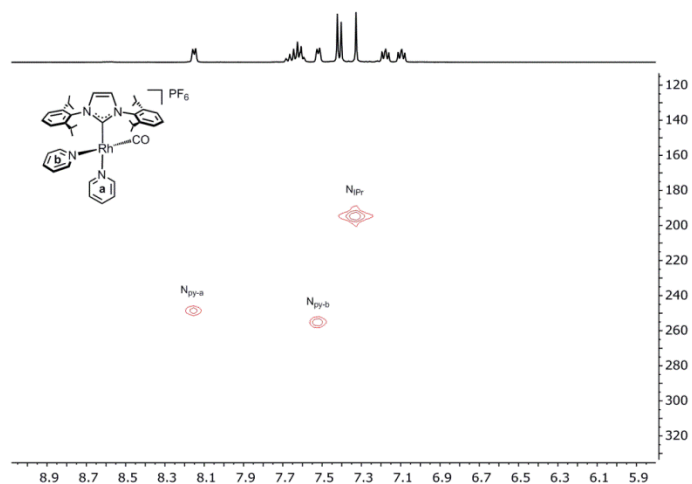


Figura A8. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HMQC de **4** en CD_2Cl_2 a 298 K.

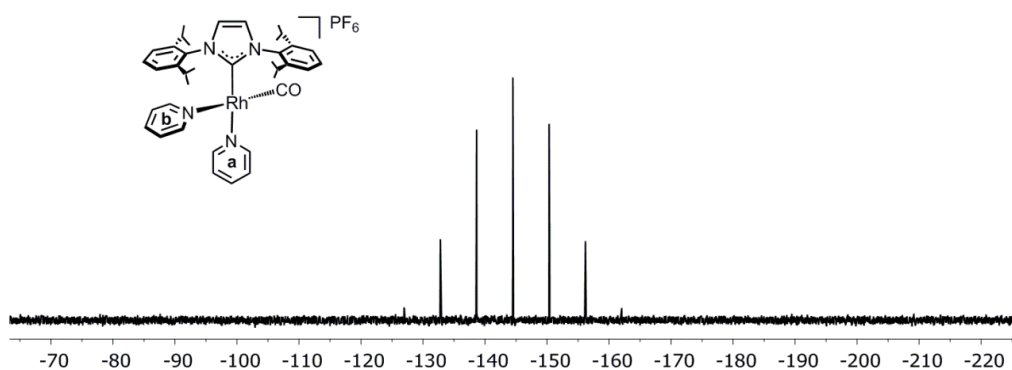


Figura A9. Espectro de RMN de ^{31}P de **4** en CD_2Cl_2 a 298 K.

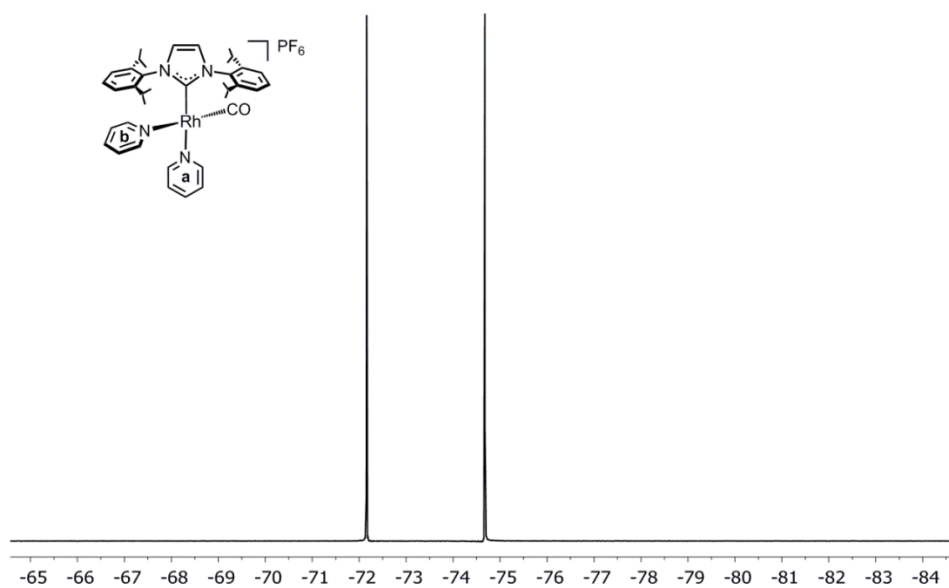


Figura A10. Espectro de RMN de ^{19}F de **4** en CD_2Cl_2 a 298 K.

$[\text{Rh}(\text{CO})(\text{IPr})(\text{NCCH}_3)_2][\text{PF}_6]$ (5**)**

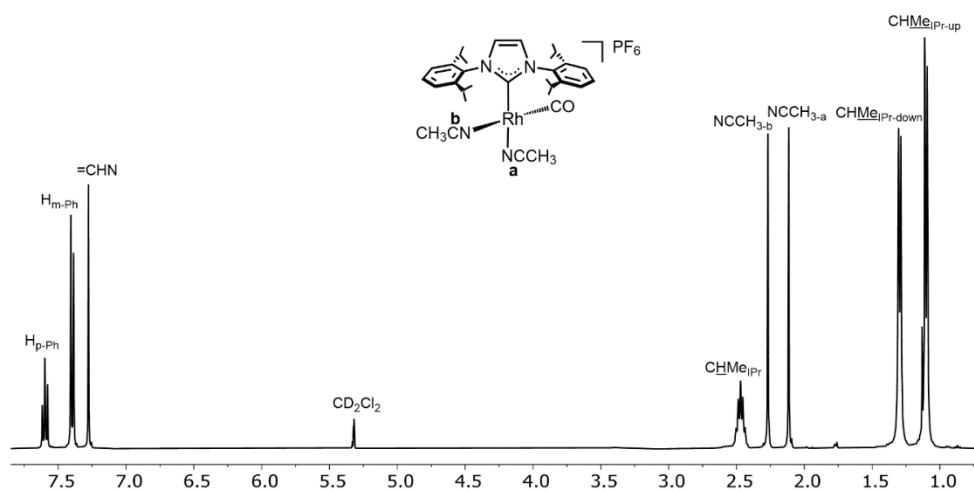


Figura A11. Espectro de RMN de ^1H de **5** en CD_2Cl_2 a 213 K.

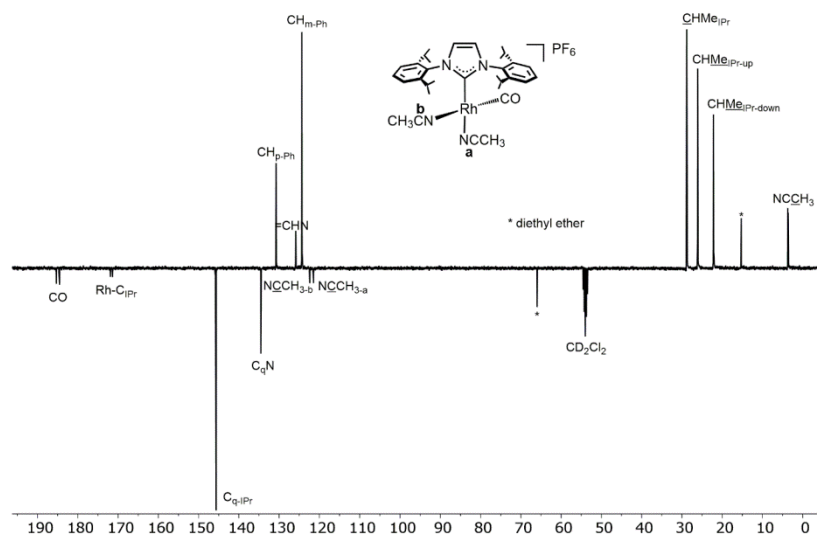


Figura A12. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **5** en CD_2Cl_2 a 213 K.

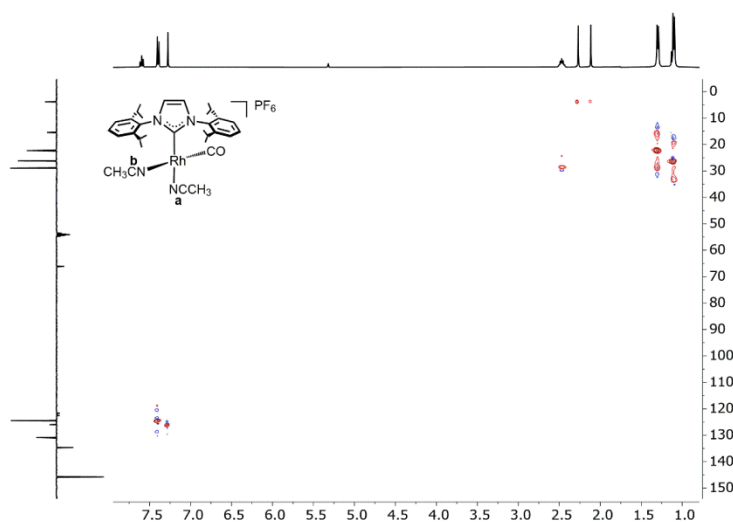


Figura A13. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **5** en CD_2Cl_2 a 213 K.

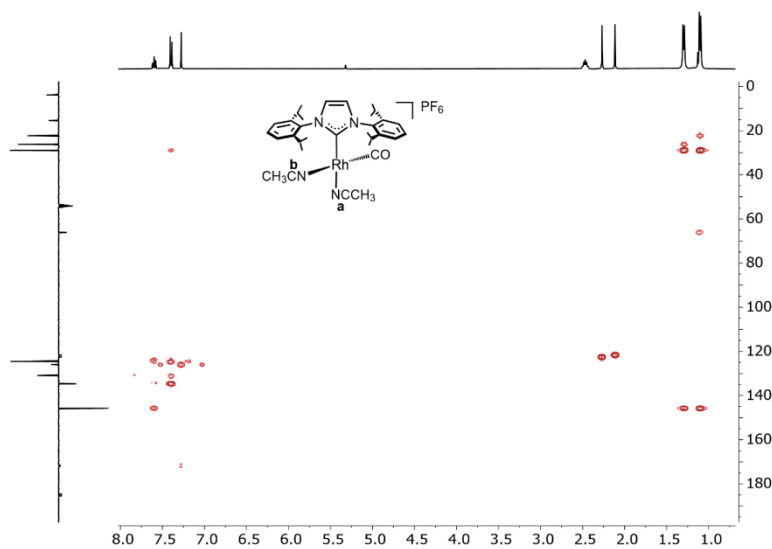


Figura A14. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **5** en CD_2Cl_2 a 213 K.

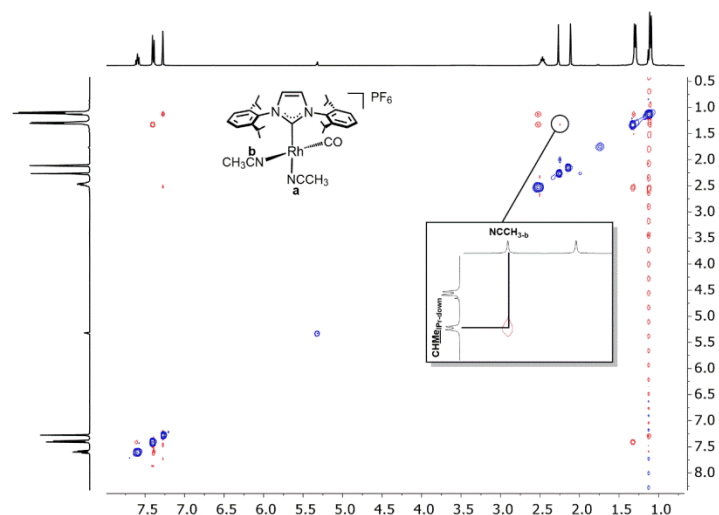


Figura A15. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **5** en CD_2Cl_2 a 213 K.

[Rh(CO)₂(IPr)(NCCH₃)]⁺[PF₆]⁻ (6**)**

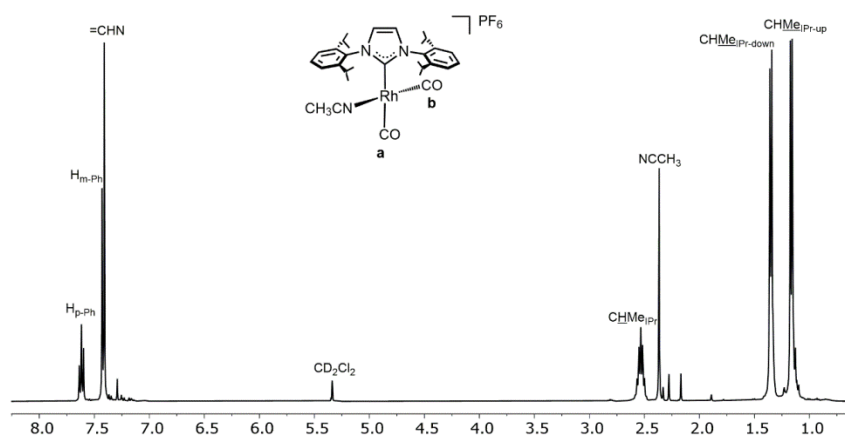


Figura A16. Espectro de RMN de ^1H de **6** en CD_2Cl_2 a 233 K.

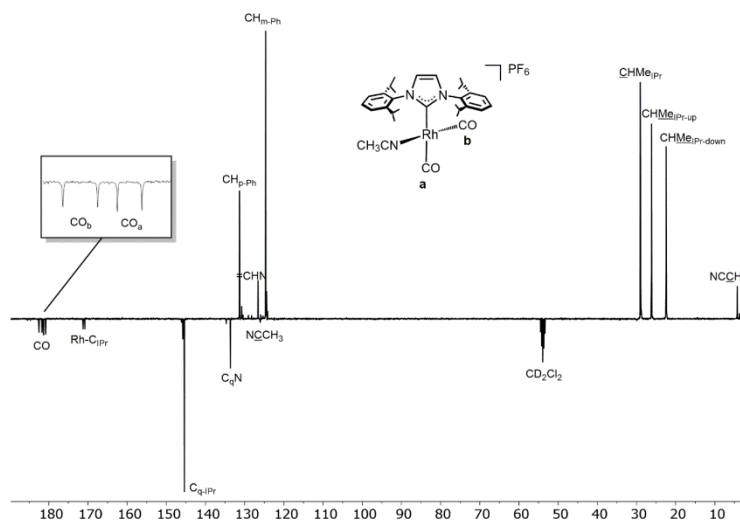


Figura A17. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **6** en CD_2Cl_2 a 233 K.

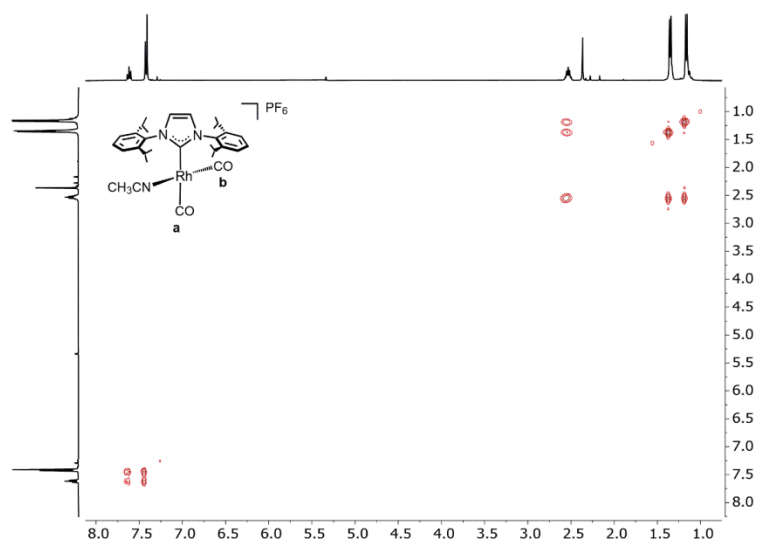


Figura A18. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **6** en CD_2Cl_2 a 233 K.

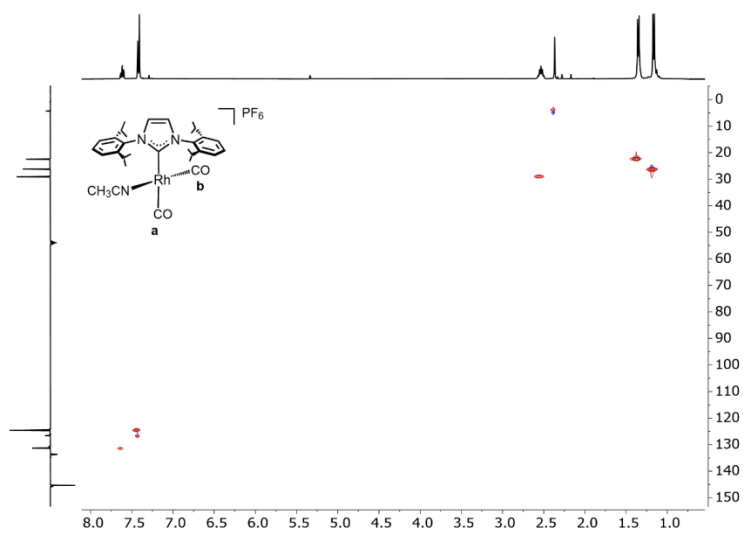


Figura A19. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **6** en CD_2Cl_2 a 233 K.

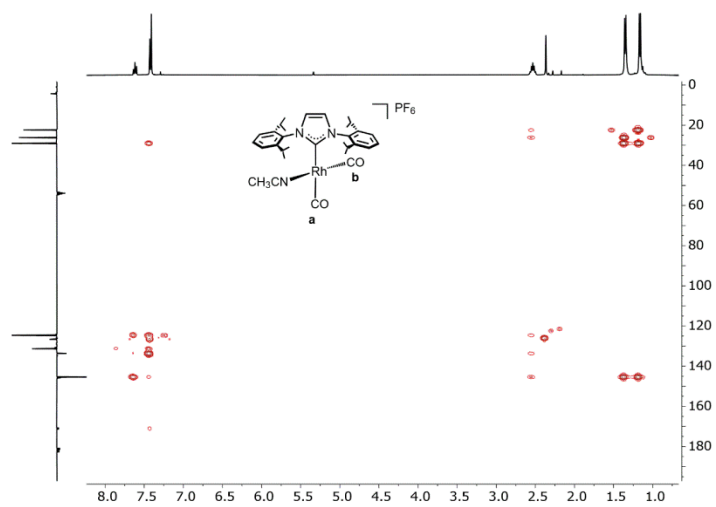


Figura A20. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **6** en CD_2Cl_2 a 233 K.

[Rh(η^4 -cod)(IPr)(NCCH₃)]PF₆ (7**)**

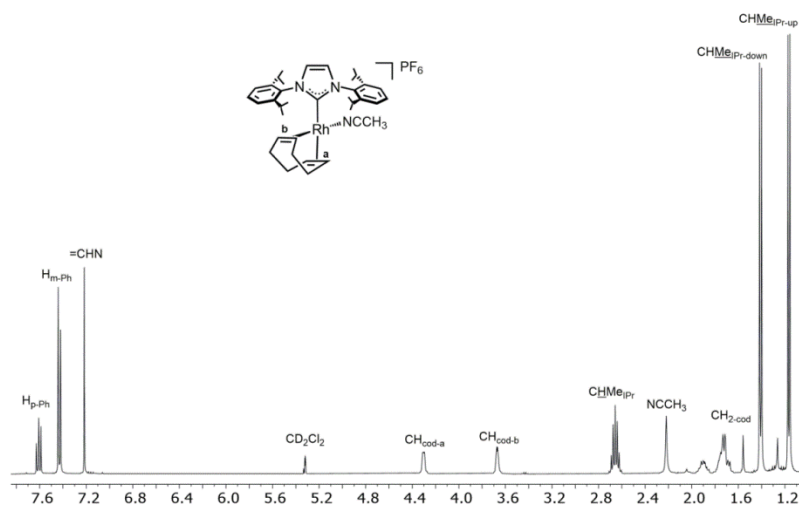


Figura A21. Espectro de RMN de ¹H de **7** en CD₂Cl₂ a 298 K.

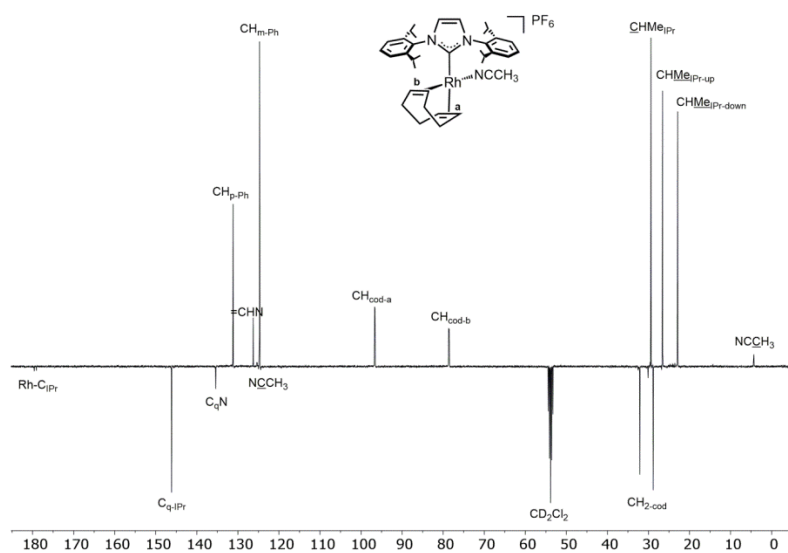


Figura A22. Espectro de RMN de ¹³C{¹H}-APT de **7** en CD₂Cl₂ a 298 K.

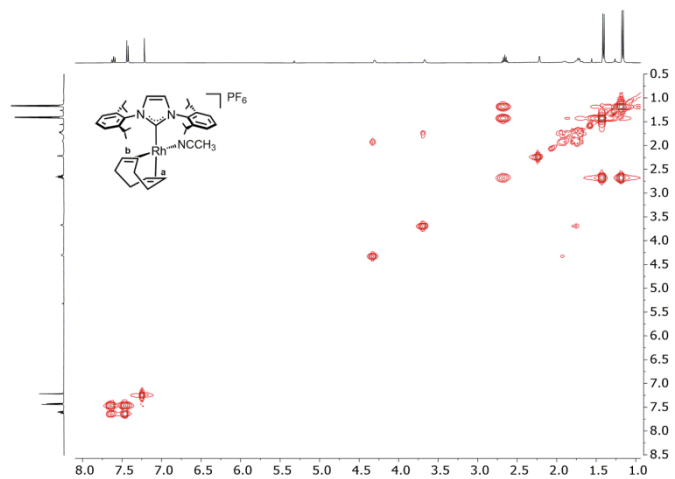


Figura A23. Espectro de RMN de ¹H-¹H COSY de **7** en CD₂Cl₂ a 298 K.

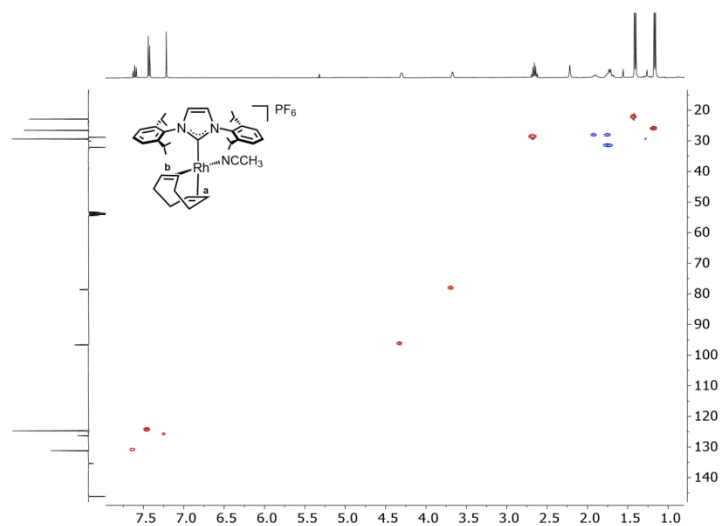


Figura A24. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **7** en CD_2Cl_2 a 298 K.

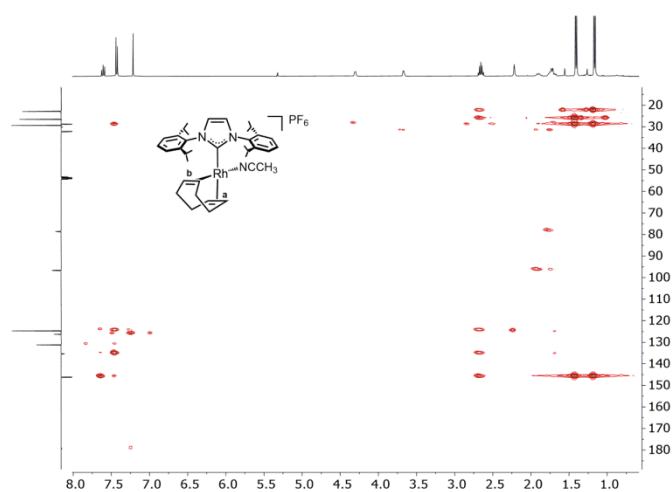


Figura A25. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **7** en CD_2Cl_2 a 298 K.

$[\text{Rh}(\text{CO})(\eta^4\text{-cod})(\text{IPr})][\text{PF}_6]$ (8**)**

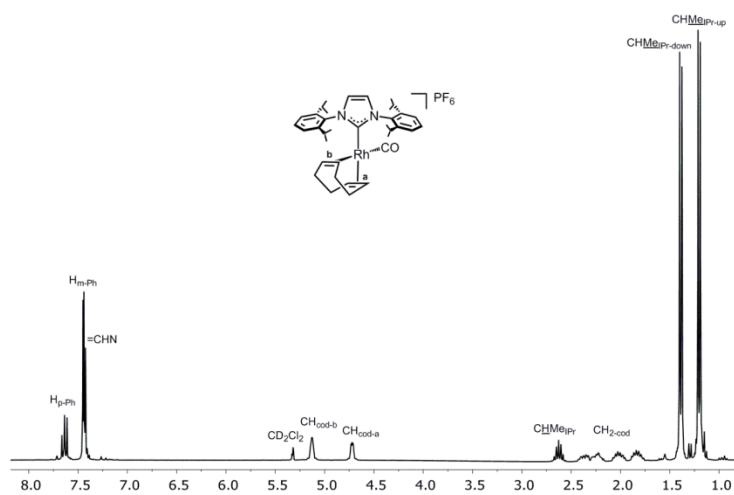


Figura A26. Espectro de RMN de ^1H de **8** en CD_2Cl_2 a 298 K.

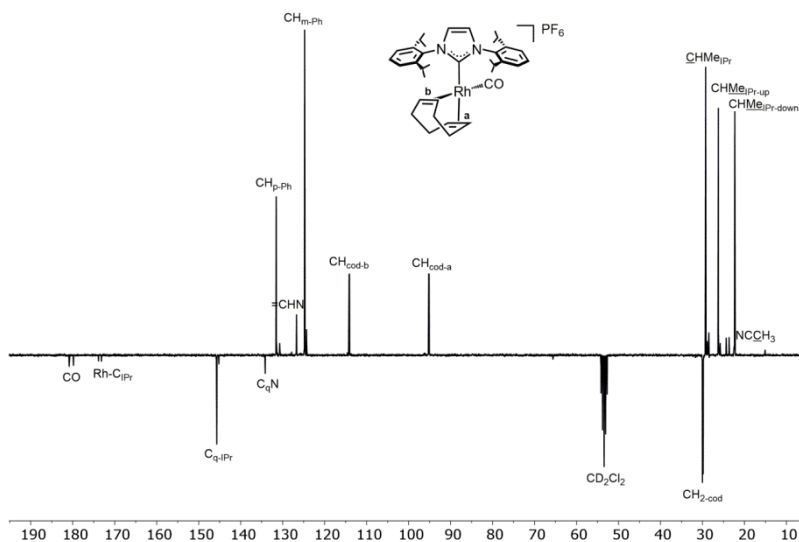


Figura A27. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **8** en CD_2Cl_2 a 298 K.

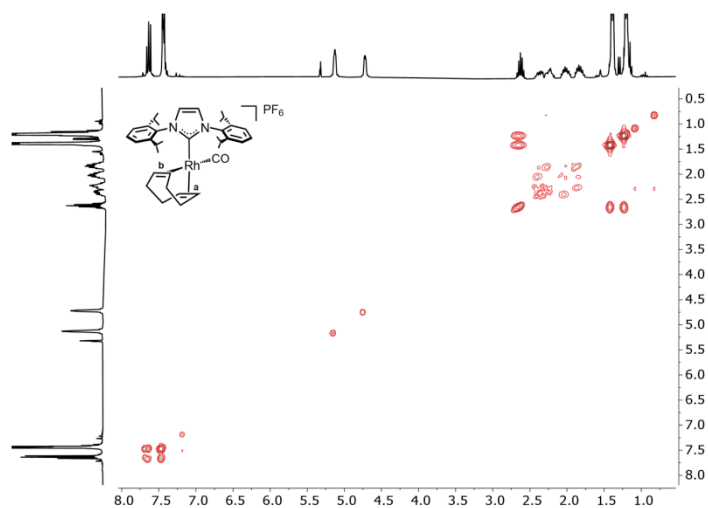


Figura A28. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **8** en CD_2Cl_2 a 298 K.

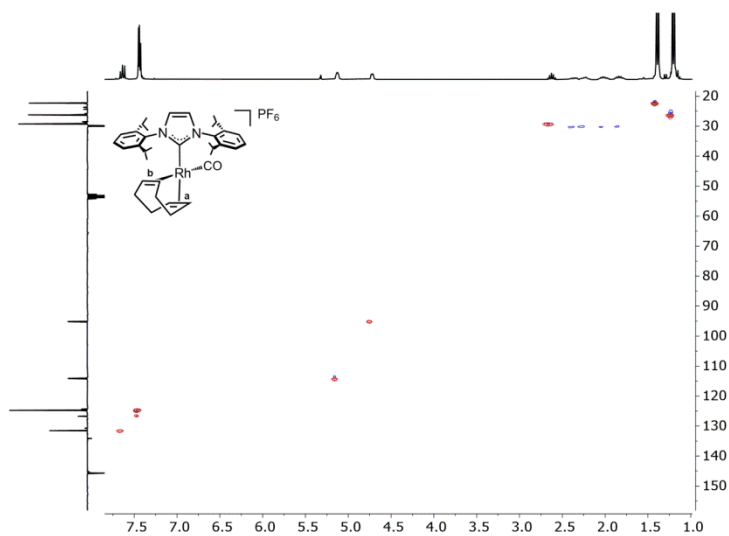


Figura A29. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **8** en CD_2Cl_2 a 298 K.

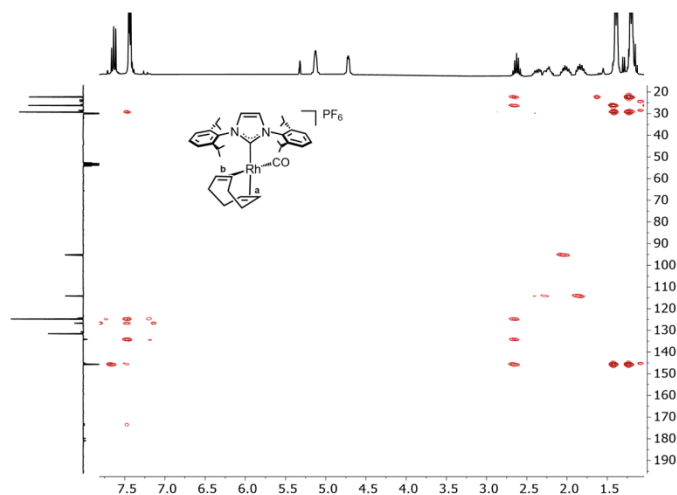


Figura A30. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **8** en CD_2Cl_2 a 298 K.

$\text{RhCl}\{\text{CN}^t\text{Bu}\}_2(\text{IPr})$ (9**)**

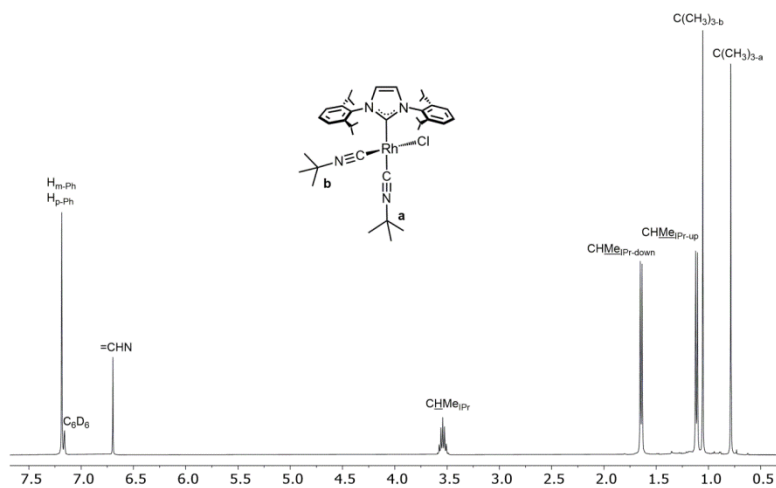


Figura A31. Espectro de RMN de ^1H de **9** en C_6D_6 a 298 K.

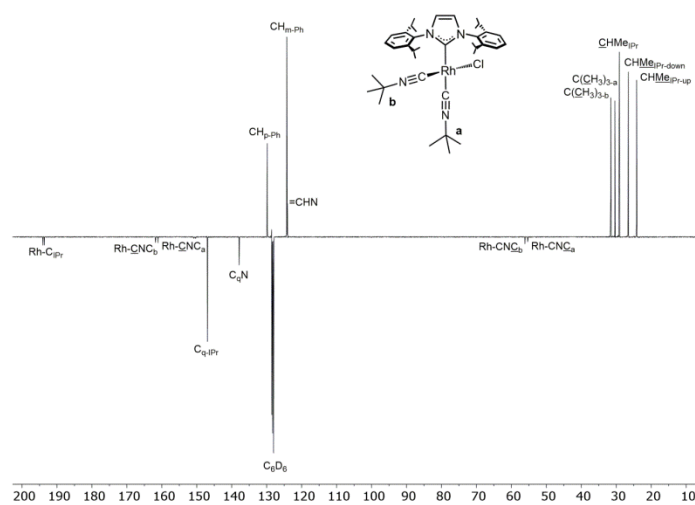


Figura A32. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **9** en C_6D_6 a 298 K.

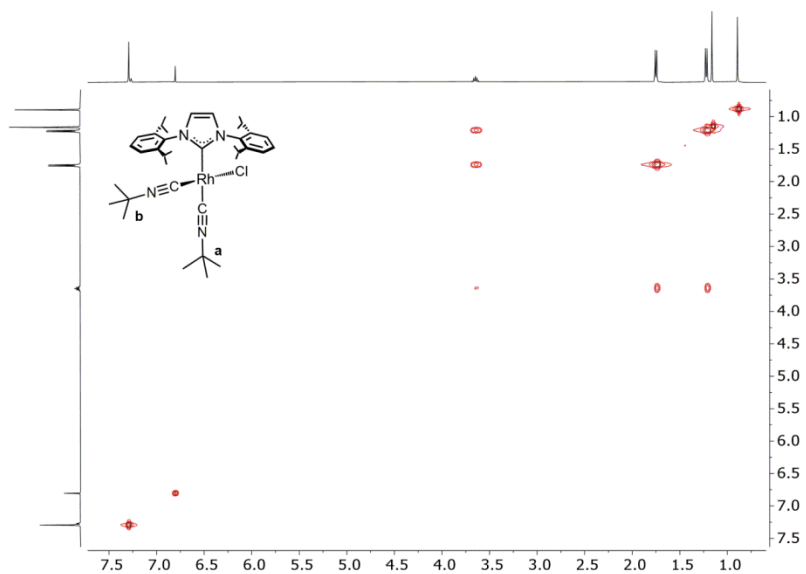


Figura A33. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **9** en C_6D_6 a 298 K.

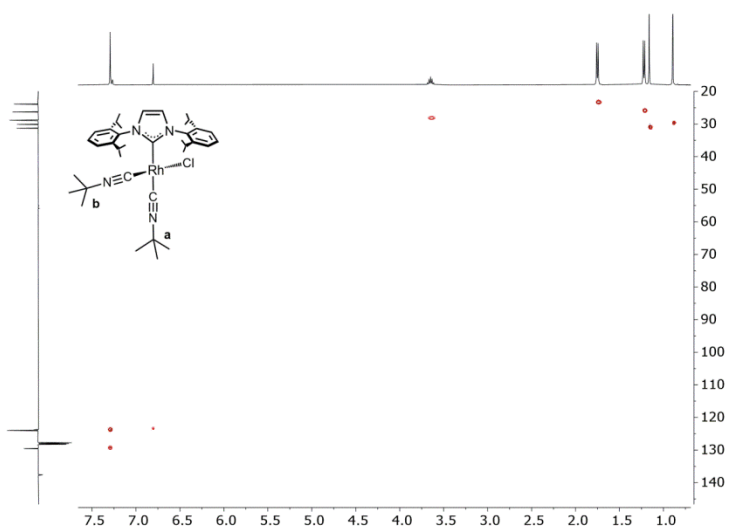


Figura A34. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **9** en C_6D_6 a 298 K.

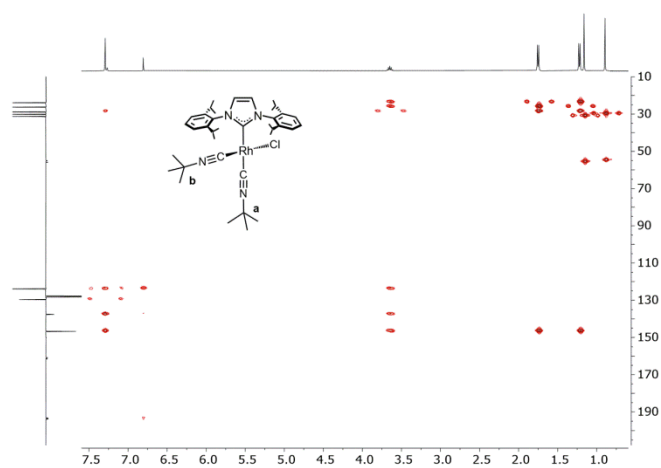


Figura A35. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **9** en C_6D_6 a 298 K.

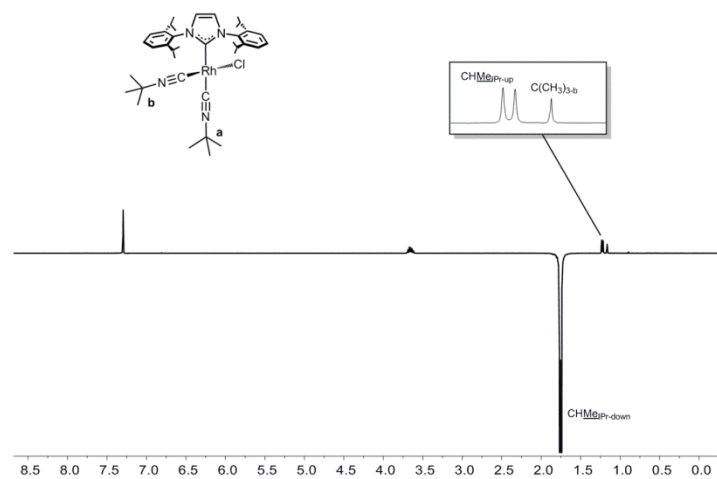


Figura A36. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 1D-NOESY de **9** en C_6D_6 a 298 K.

RhCl(IPr){P(OCH₃)₃}₂ (10**)**

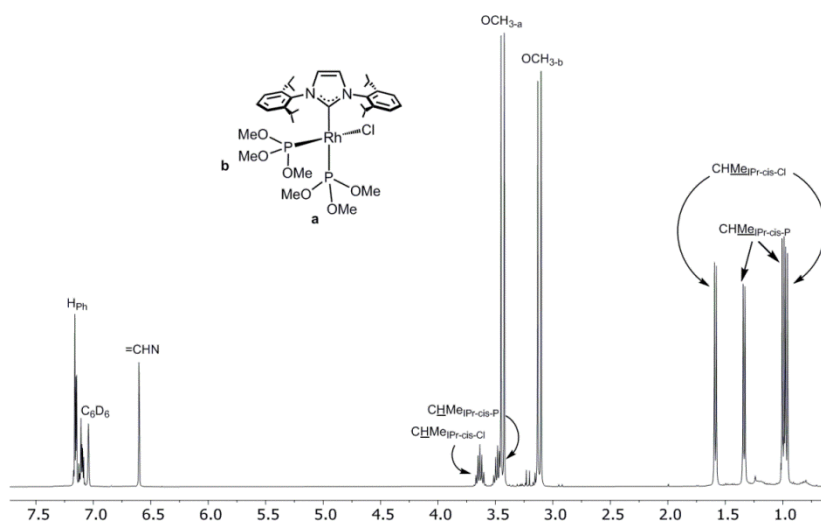


Figura A37. Espectro de RMN de ^1H de **10** en C_6D_6 a 298 K.

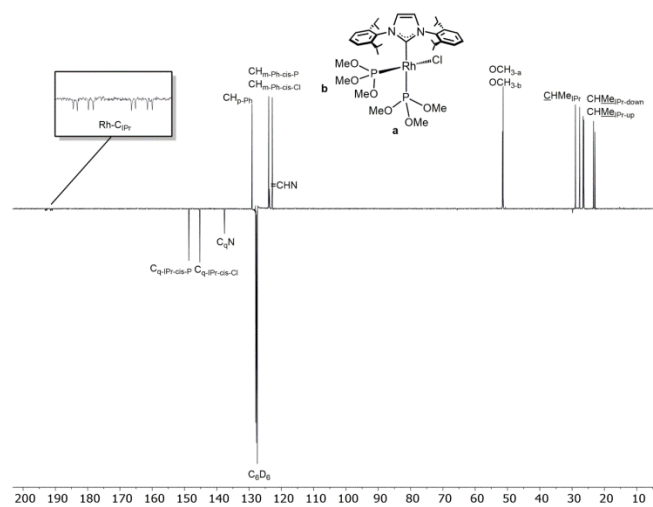


Figura A38. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **10** en C_6D_6 a 298 K.

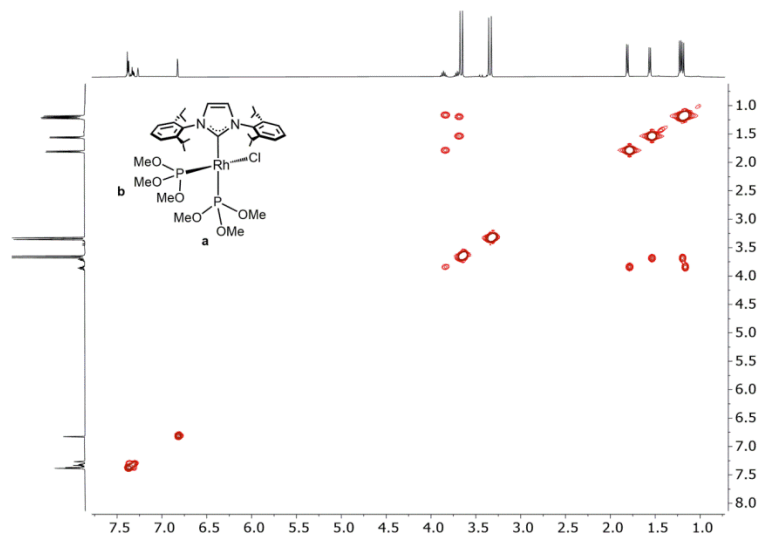


Figura A39. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **10** en C_6D_6 a 298 K.

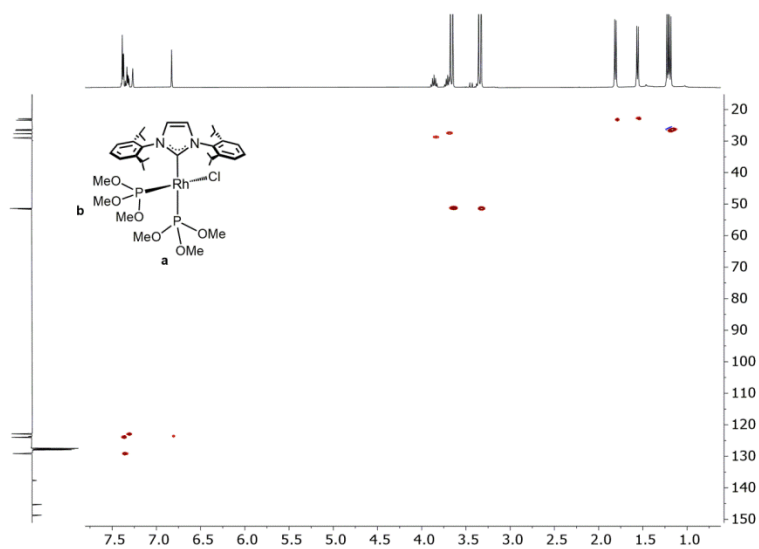


Figura A40. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **10** en C_6D_6 a 298 K.

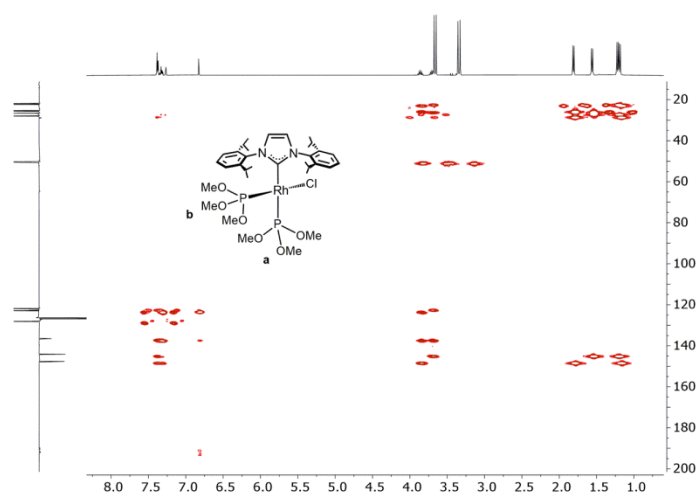


Figura A41. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **10** en C_6D_6 a 298 K.

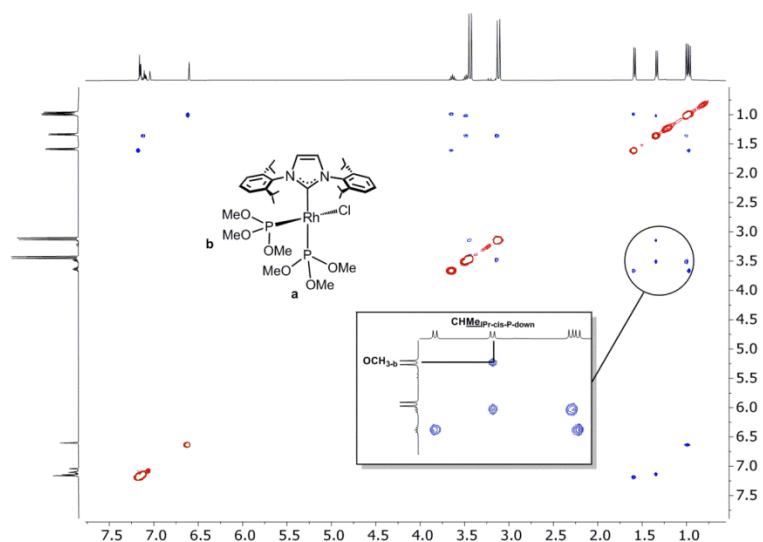


Figura A42. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **10** en C_6D_6 a 298 K.

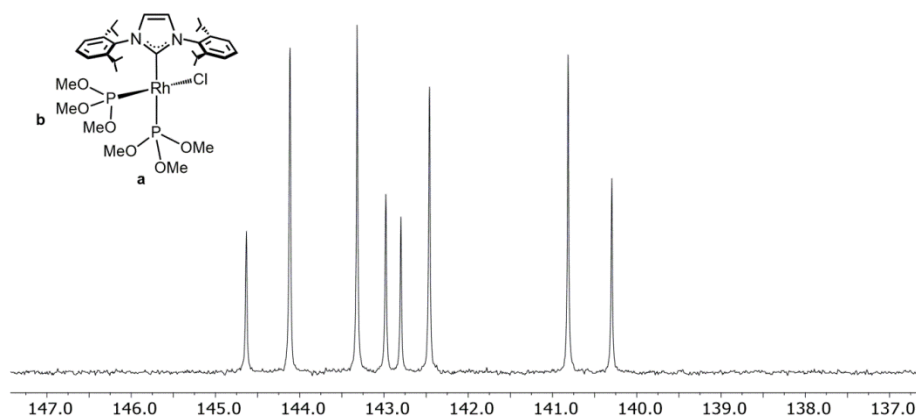


Figura A43. Espectro de RMN de ^{31}P de **10** en C_6D_6 a 298 K.

$\text{Rh}(\text{CN})(\eta^4\text{-cod})(\text{IPr})$ (**11**)

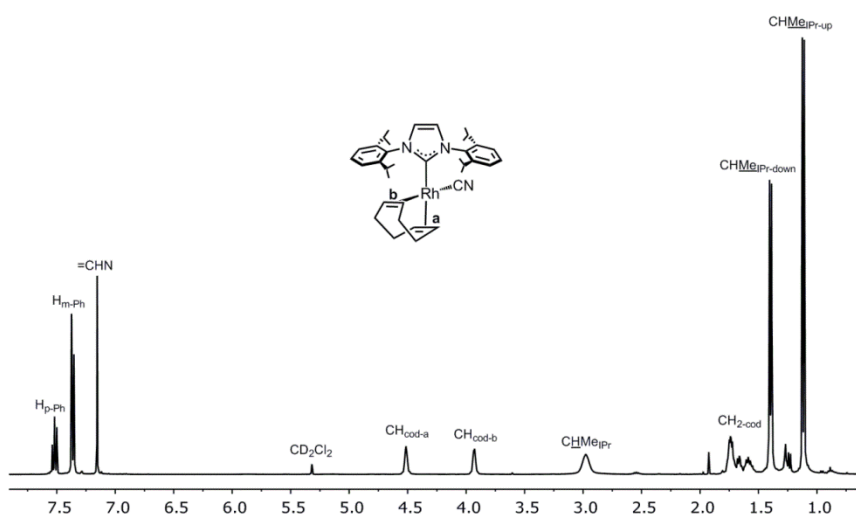


Figura A44. Espectro de RMN de ^1H de **11** en CD_2Cl_2 a 298 K.

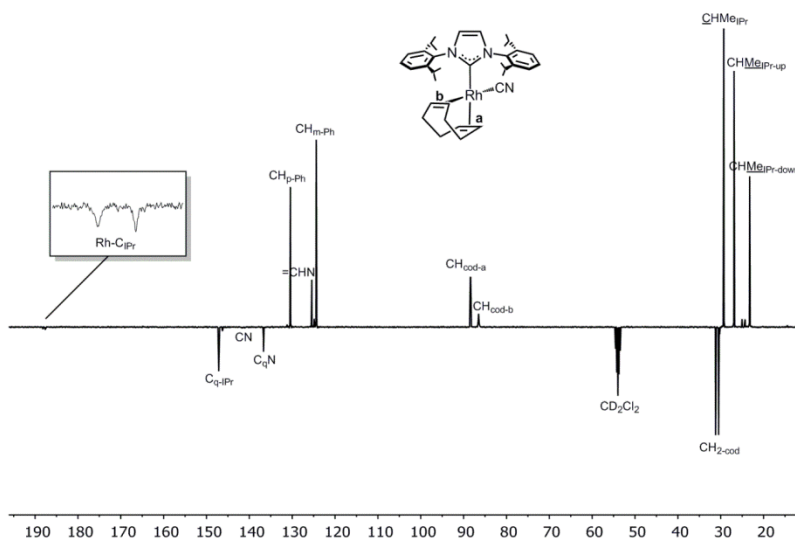


Figura A45. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **11** en CD_2Cl_2 a 298 K.

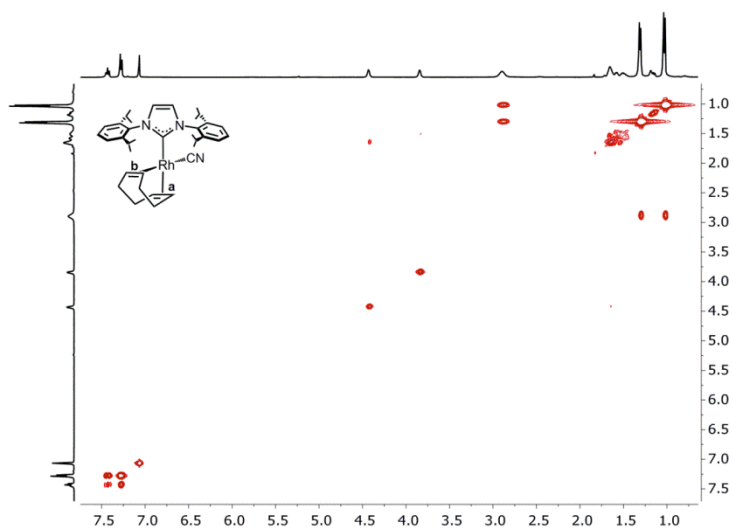


Figura A46. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **11** en CD_2Cl_2 a 298 K.

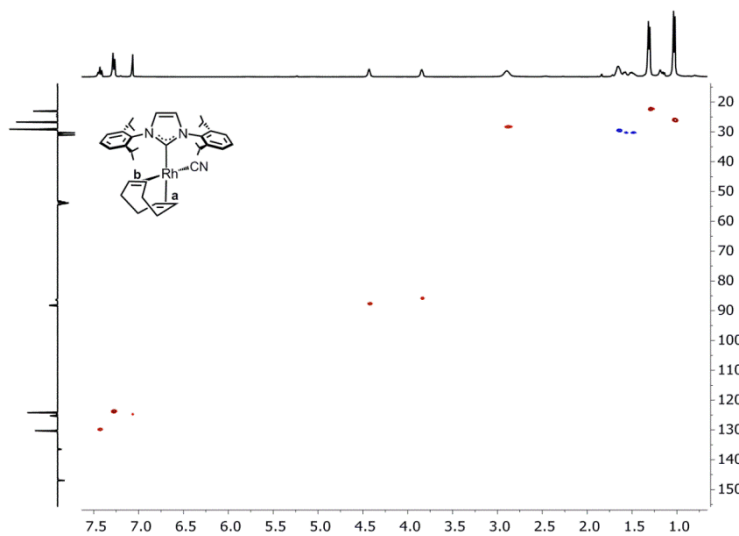


Figura A47. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **11** en CD_2Cl_2 a 298 K.

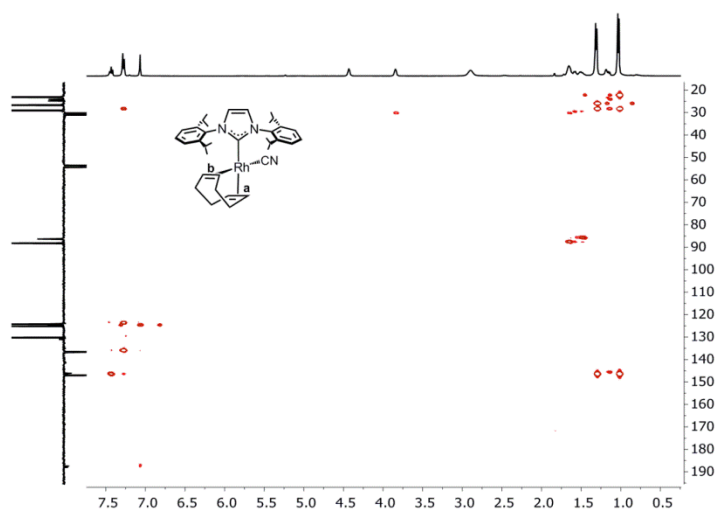


Figura A48. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **11** en CD_2Cl_2 a 298 K.

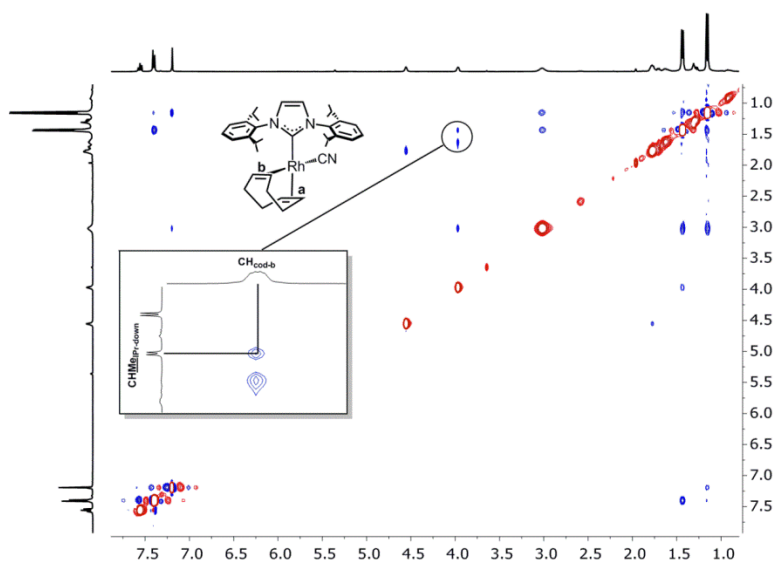


Figura A49. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **11** en CD_2Cl_2 a 298 K.

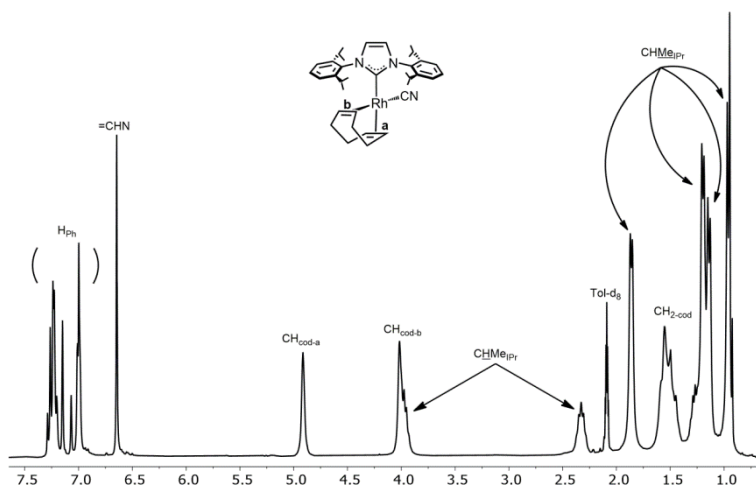


Figura A50. Espectro de RMN de ^1H de **11** en tolueno- d_8 a 213 K.

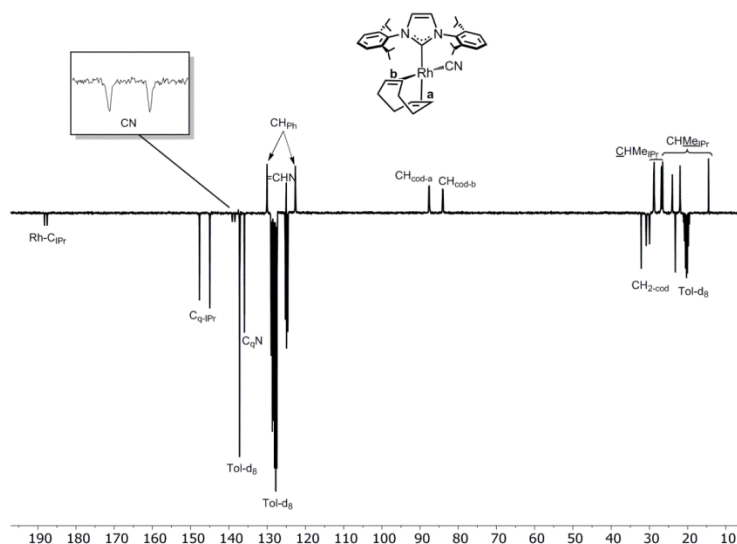


Figura A51. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **11** en tolueno- d_8 a 213 K.

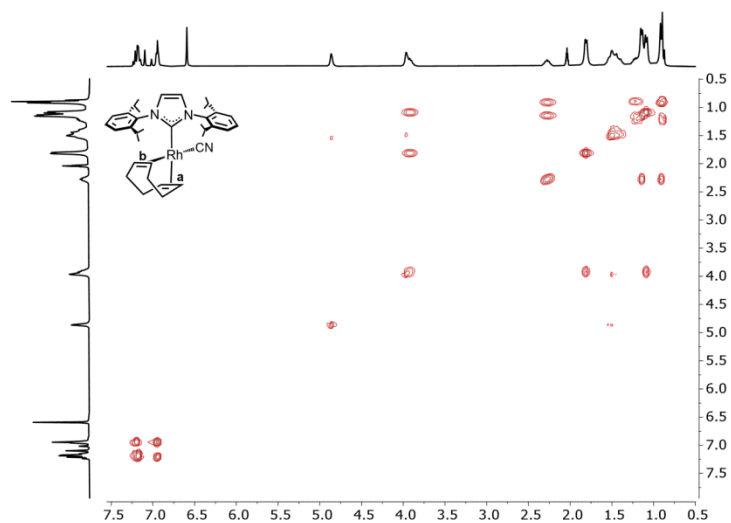


Figure A52. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **11** en tolueno- d_8 a 213 K.

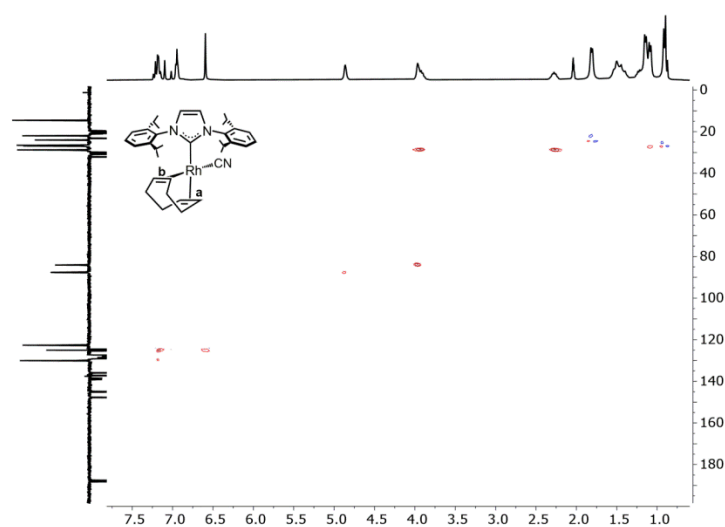


Figura A53. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **11** en tolueno- d_8 a 213 K.

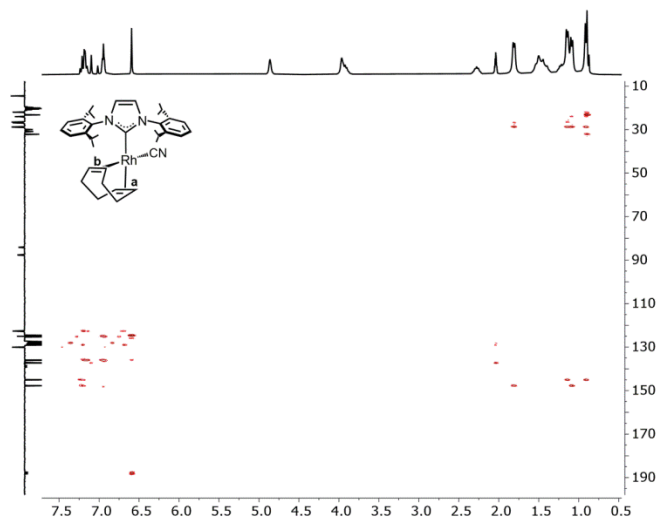


Figura A54. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **11** en tolueno- d_8 a 213 K.

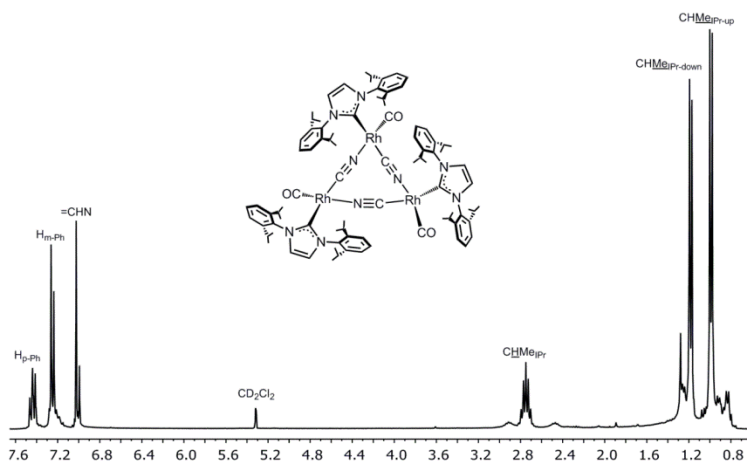


Figura A55. Espectro de RMN de ^1H de **12** en CD_2Cl_2 a 298 K.

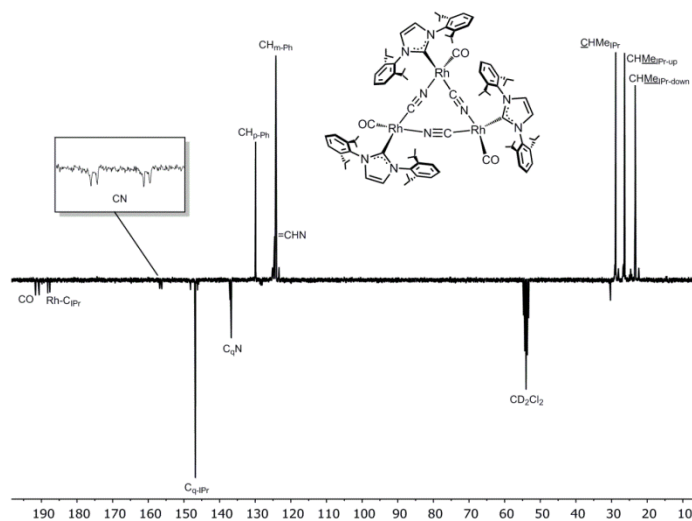


Figura A56. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **12** en CD_2Cl_2 a 298 K.

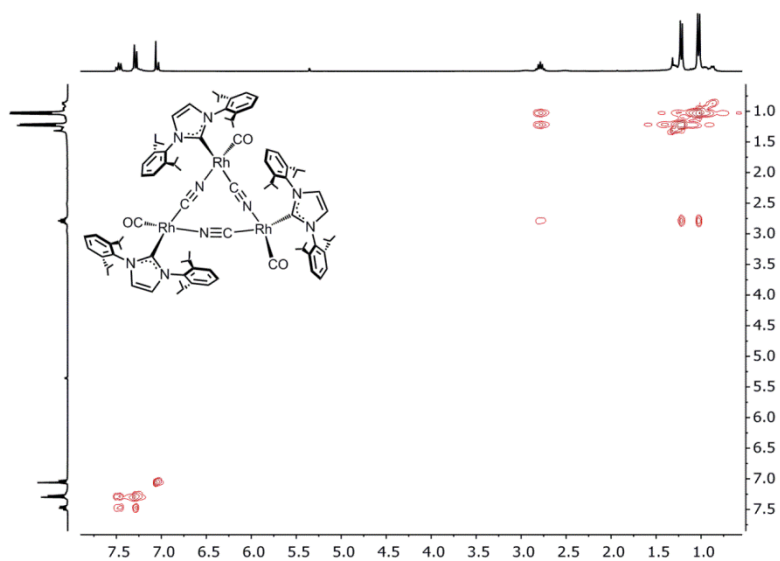


Figura A57. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **12** en CD_2Cl_2 a 298 K.

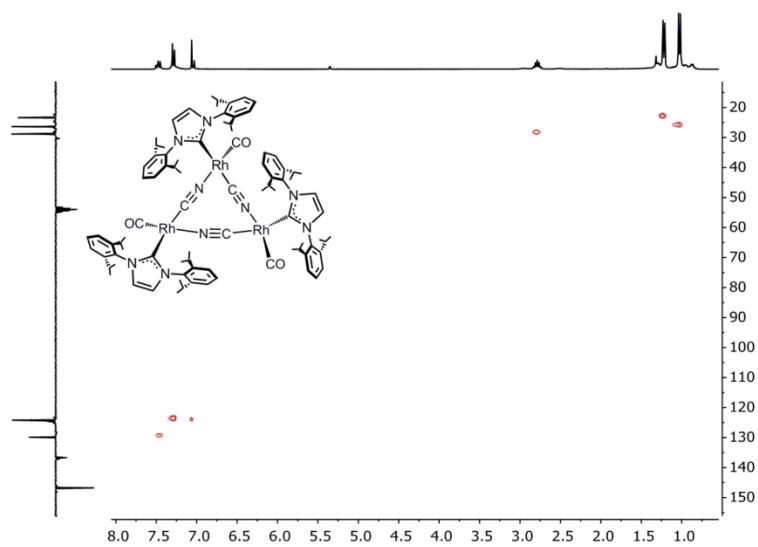


Figura A58. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **12** en CD_2Cl_2 a 298 K.

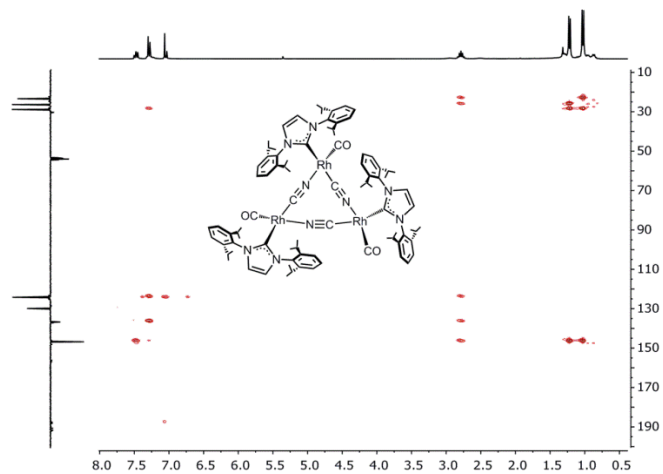


Figura A59. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **12** en CD_2Cl_2 a 298 K.

Rh{ κ^2 -O,O'-(O₂CCH₃)}(η^2 -coe)(IPr) (22)

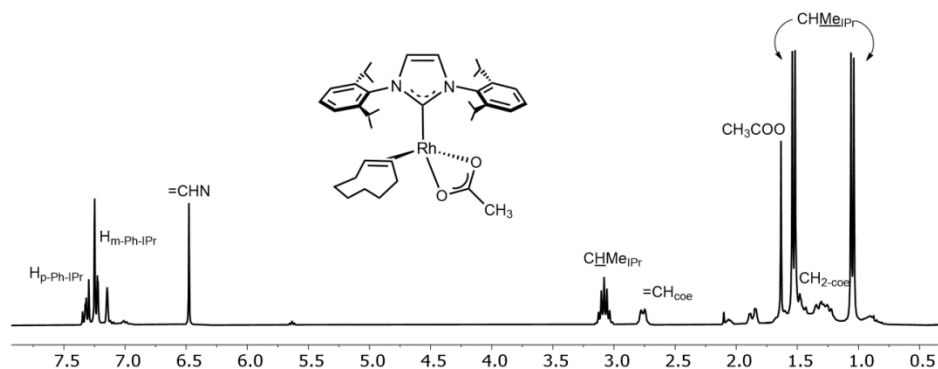


Figura A60. Espectro de RMN de ^1H de **22** en C_6D_6 a 298 K.

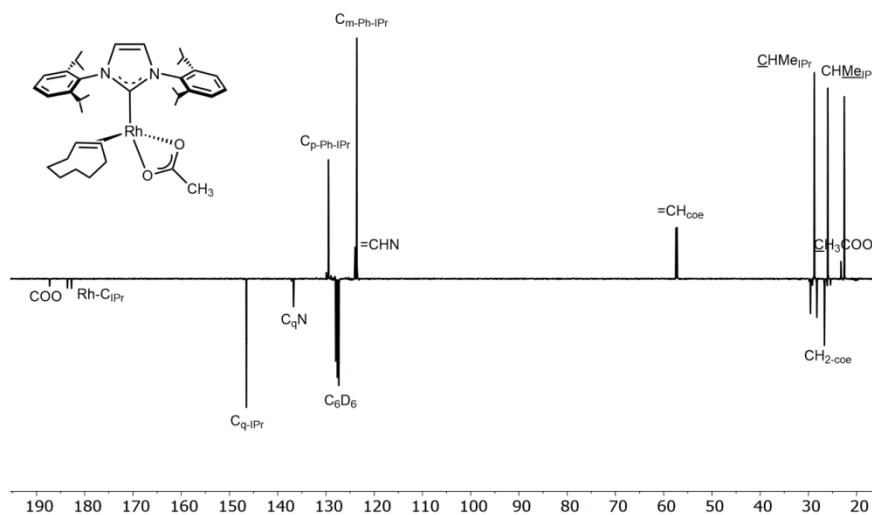


Figura A61. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **22** en C_6D_6 a 298 K.

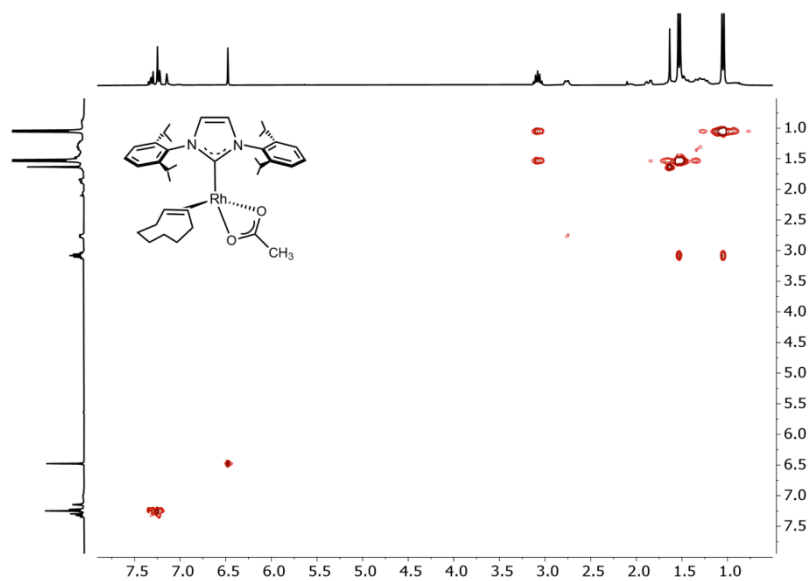


Figura A62. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **22** en C_6D_6 a 298 K.

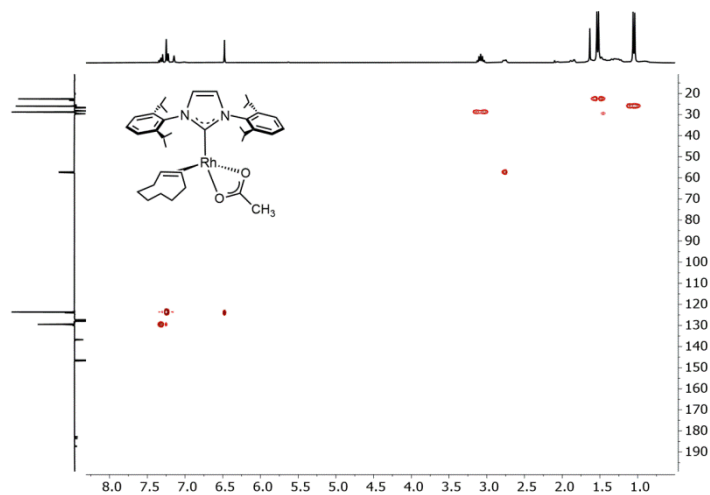


Figura A63. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **22** en C_6D_6 a 298 K.

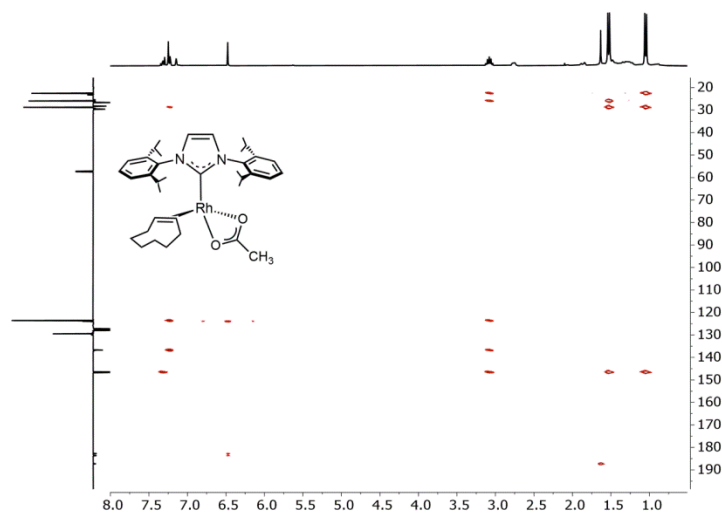


Figura A64. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **22** en C_6D_6 a 298 K.

$\text{Rh}\{\kappa^2\text{-}O,O'\text{-(O}_2\text{CPh)}\}(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ (23**)**

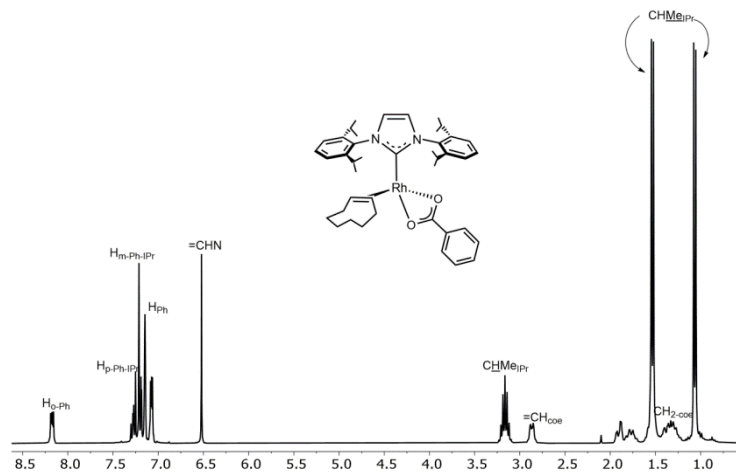


Figura A65. Espectro de RMN de ^1H de **23** en C_6D_6 a 298 K.

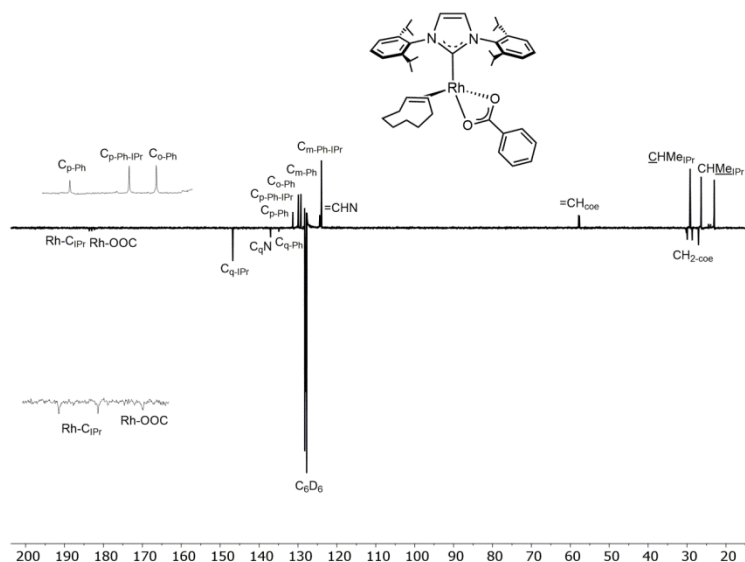


Figura A66. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **23** en C_6D_6 a 298 K.

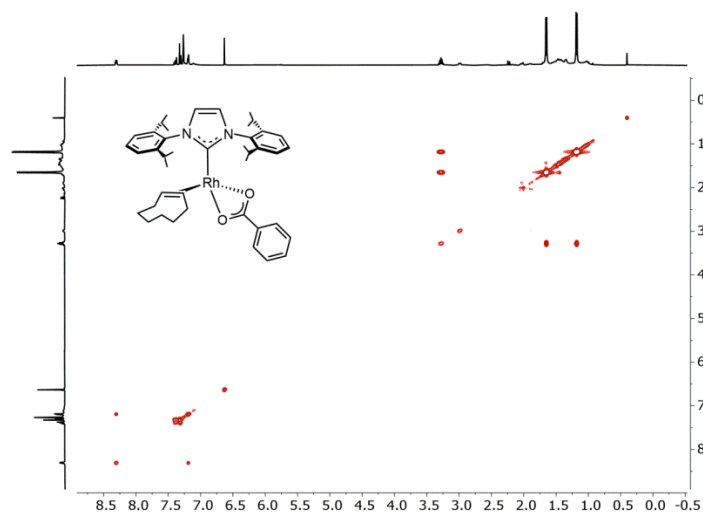


Figura A67. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **23** en C_6D_6 a 298 K.

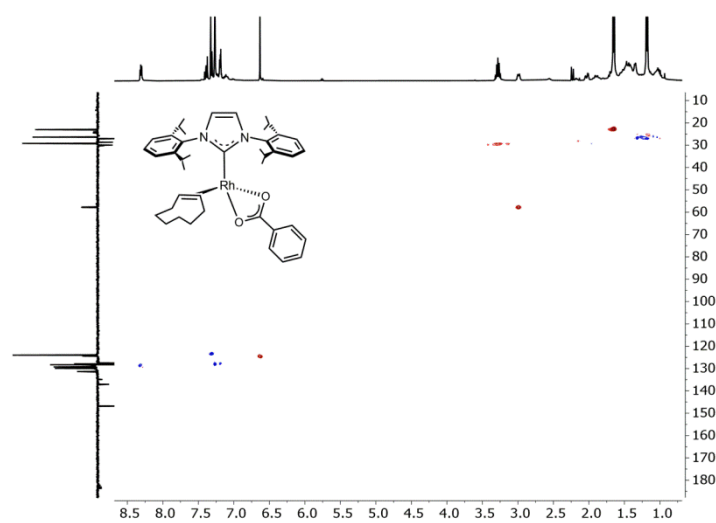


Figura A68. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **23** en C_6D_6 a 298 K.

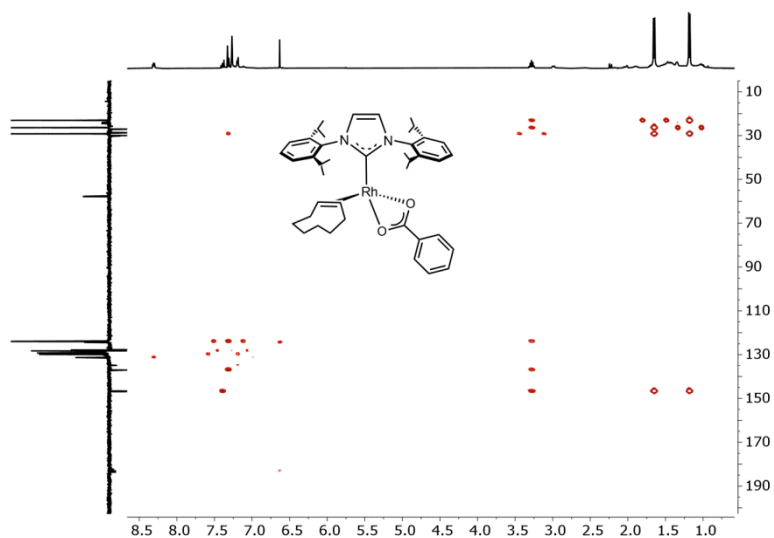


Figura A69. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **23** en C_6D_6 a 298 K.

Rh $\{\kappa^2$ -*O,O'*-{ $\text{O}_2\text{CC}^t\text{Bu}\}$ \}(η^2 -coe)(IPr) (24**)**

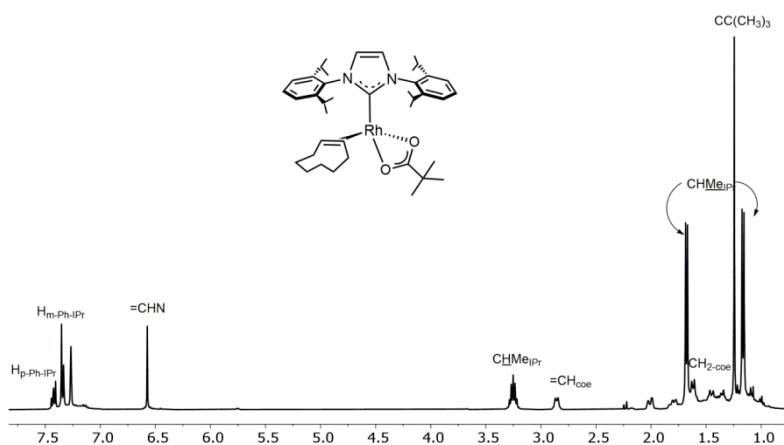


Figura A70. Espectro de RMN de ^1H de **24** en C_6D_6 a 298 K.

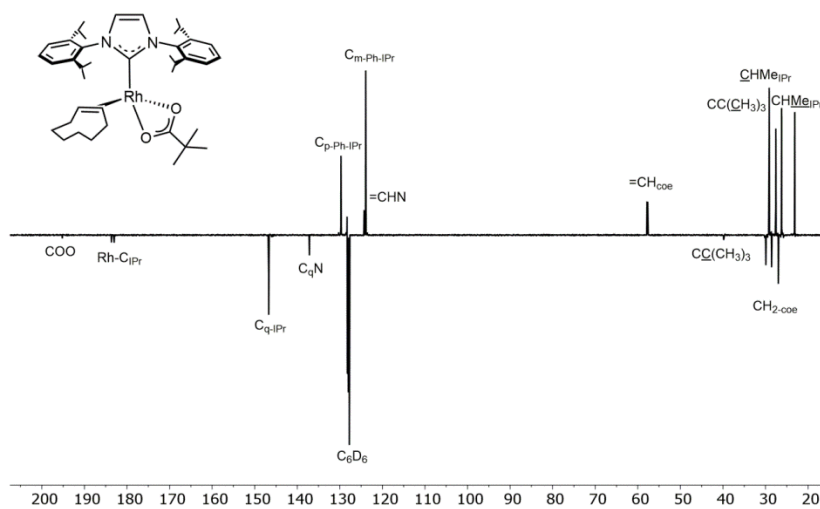


Figura A71. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **24** en C_6D_6 a 298 K.

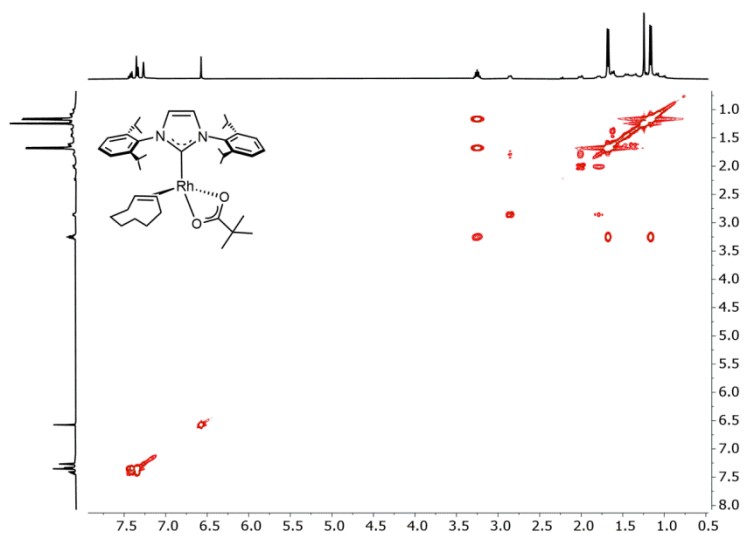


Figura A72. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **24** en C_6D_6 a 298 K.

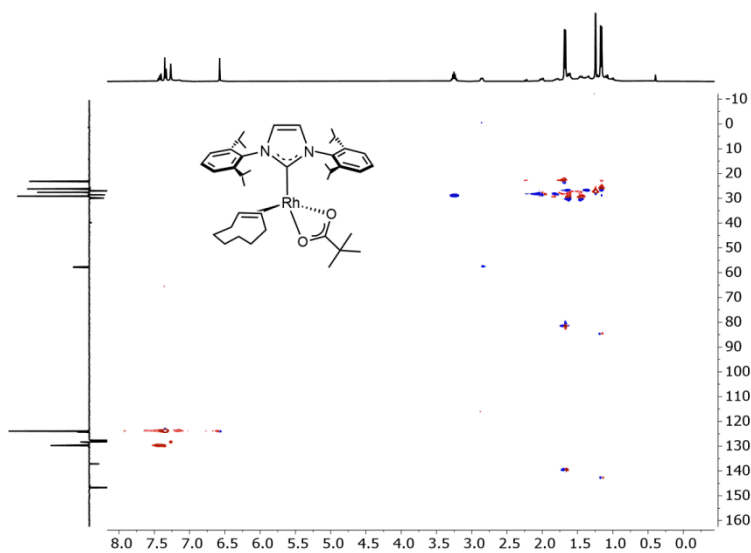


Figura A73. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **24** en C_6D_6 a 298 K.

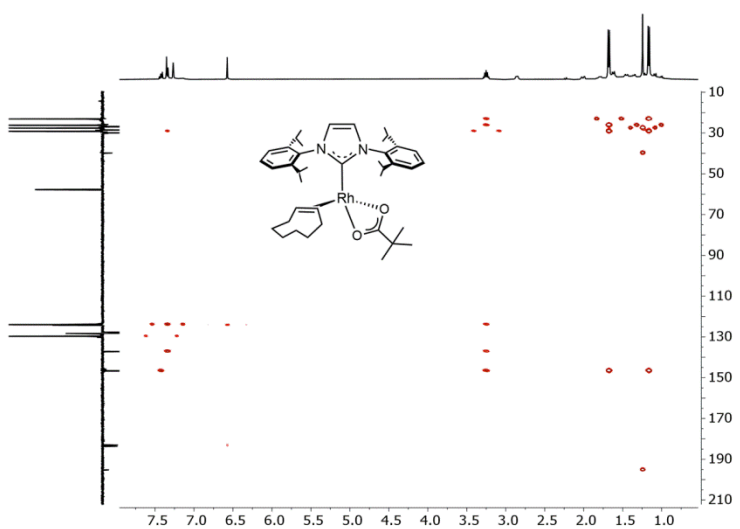


Figura A74. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **24** en C_6D_6 a 298 K.

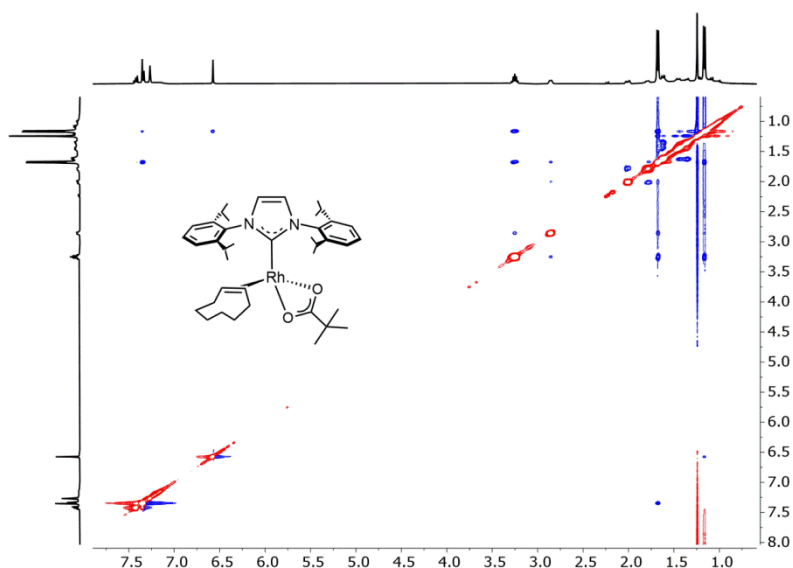


Figura A75. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **24** en C_6D_6 a 298 K.

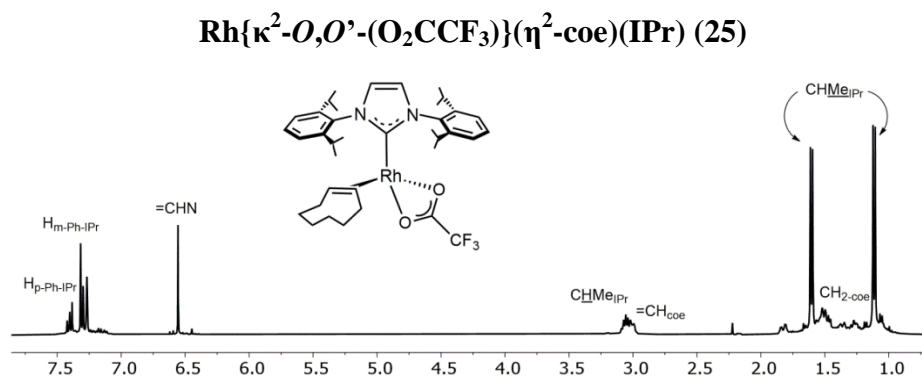


Figura A76. Espectro de RMN de ^1H de **25** en C_6D_6 a 298 K.

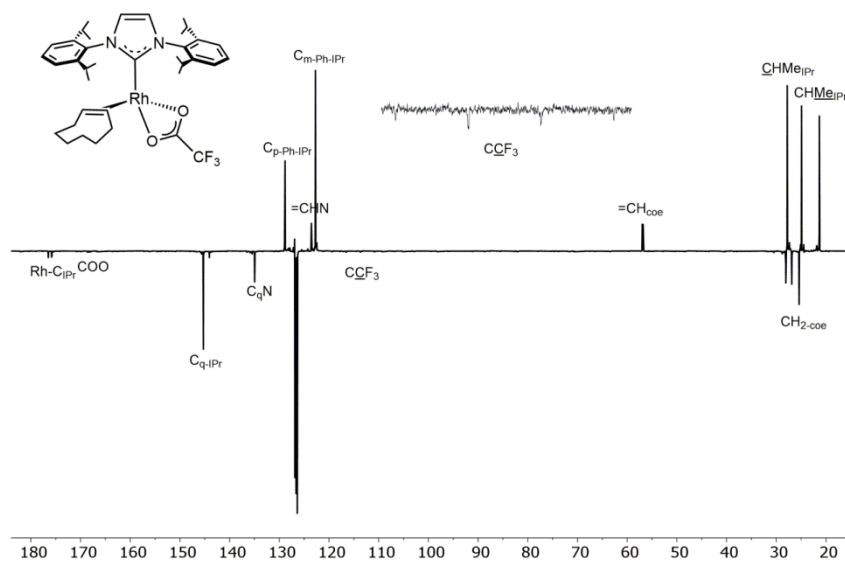


Figura A77. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **25** en C_6D_6 a 298 K.

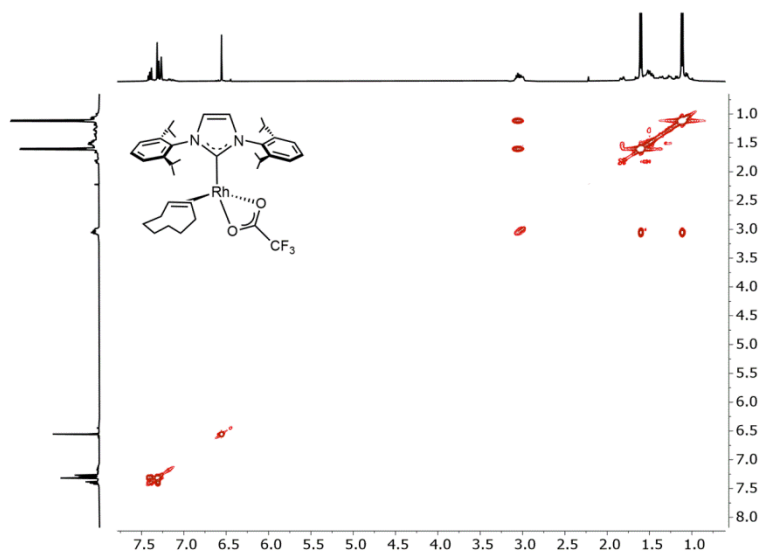


Figura A78. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **25** en C_6D_6 a 298 K.

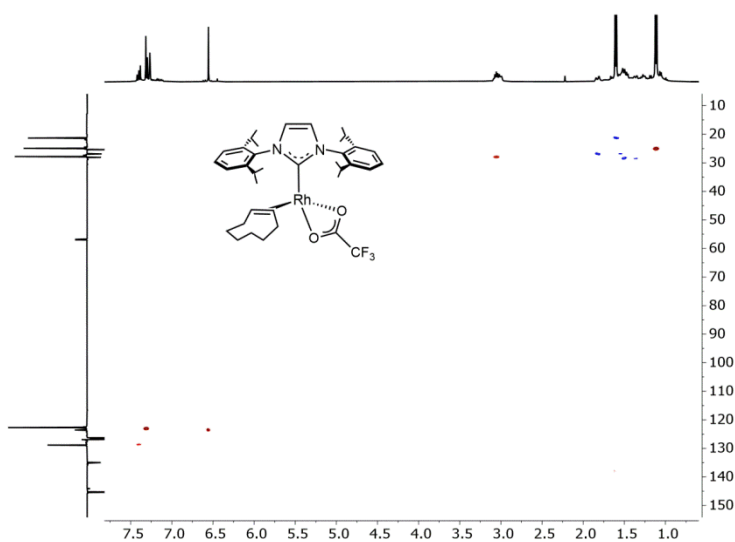


Figura A79. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **25** en C_6D_6 a 298 K.

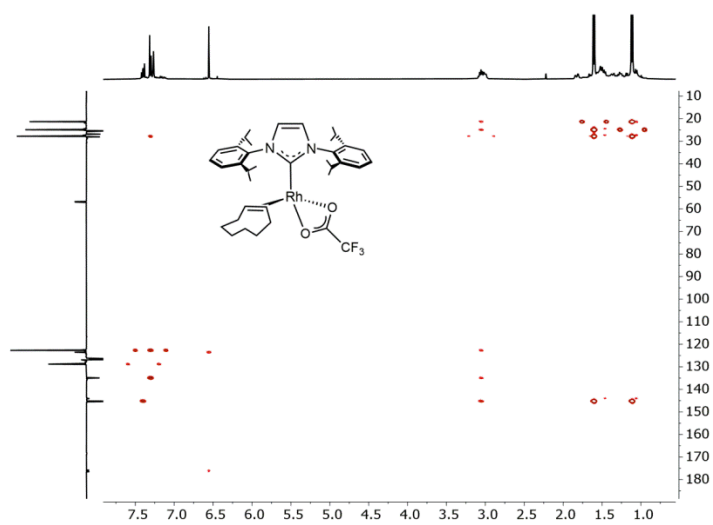


Figura A80. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **25** en C_6D_6 a 298 K.

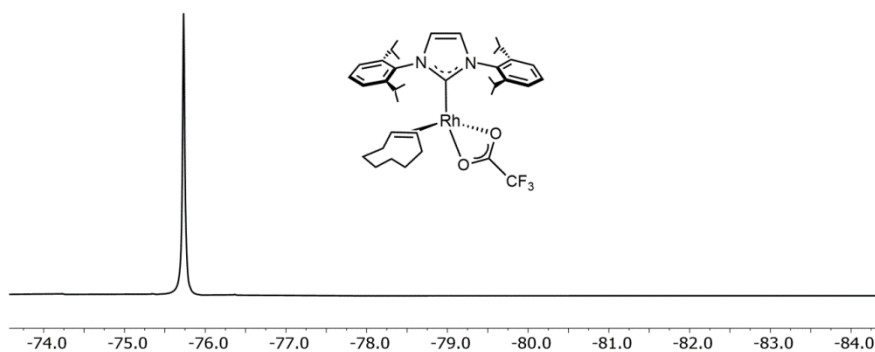


Figura A81. Espectro de RMN de ^{19}F de **25** en C_6D_6 a 298 K.

Rh[κ^2 -*S,O*-{SC(O)CH₃}](η^2 -coe)(IPr) (26**)**

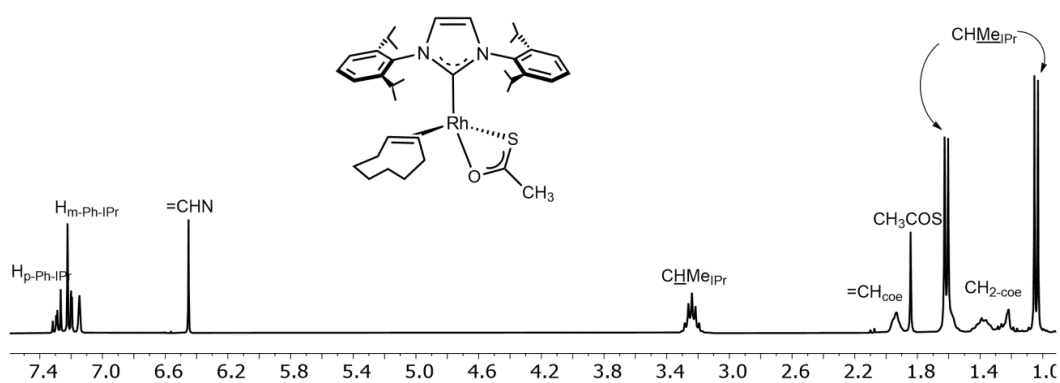


Figura A82. Espectro de RMN de ^1H de **26** en C_6D_6 a 298 K.

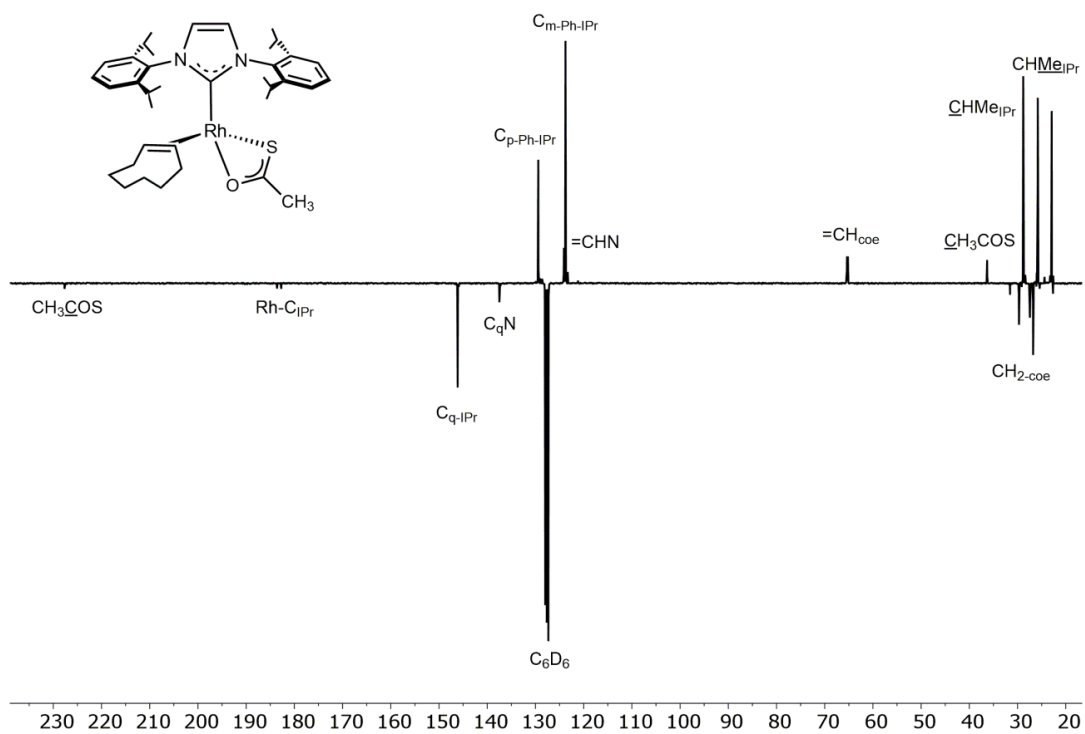


Figura A83. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **26** en C_6D_6 a 298 K.

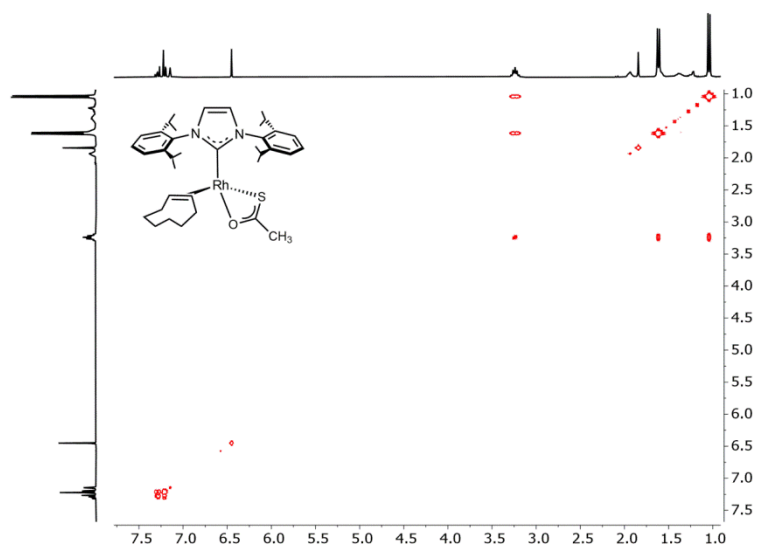


Figura A84. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **26** en C_6D_6 a 298 K.

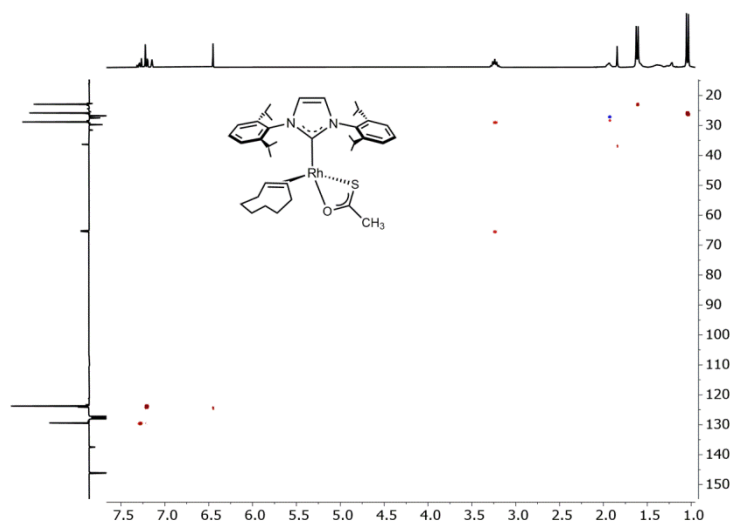


Figura A85. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **26** en C_6D_6 a 298 K.

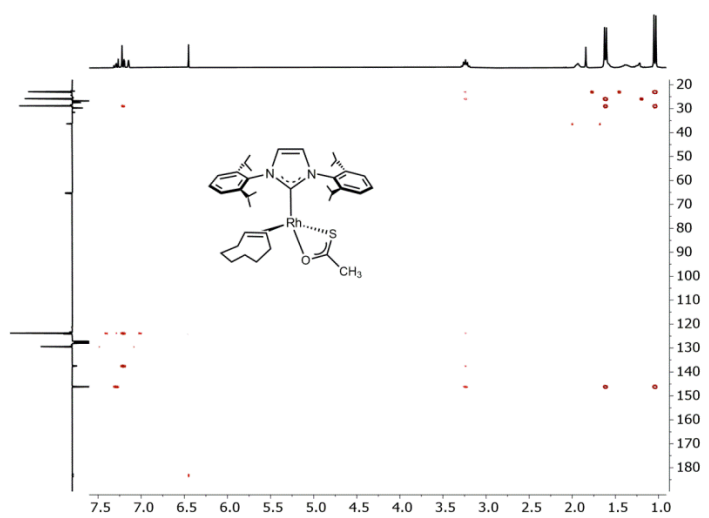


Figura A86. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **26** en C_6D_6 a 298 K.

Rh[κ^2 -*N,O*-{HNC(O)CH₃}](η^2 -coe)(IPr) (27a,b)

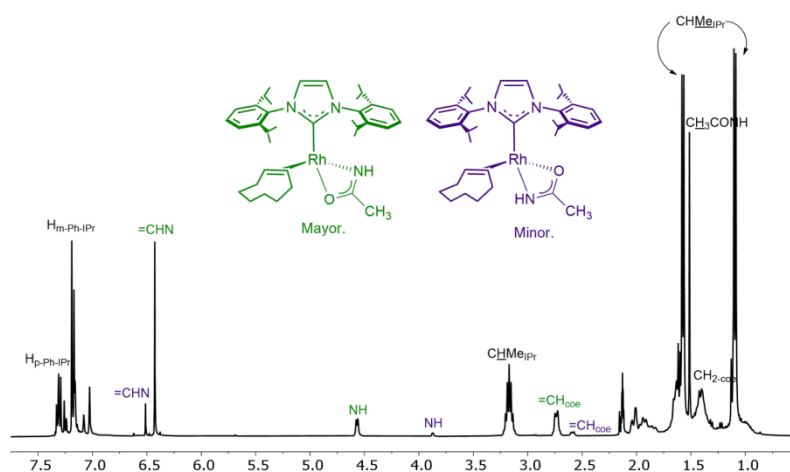


Figura A87. Espectro de RMN de ¹H de **27** en tolueno-*d*₈ a 243 K.

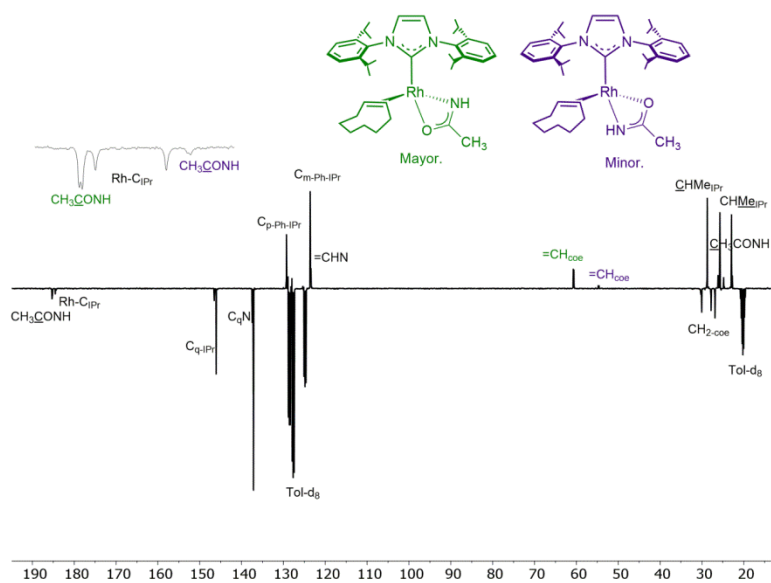


Figura A88. Espectro de RMN de ¹³C{¹H}-APT de **27** en tolueno-*d*₈ a 243 K.

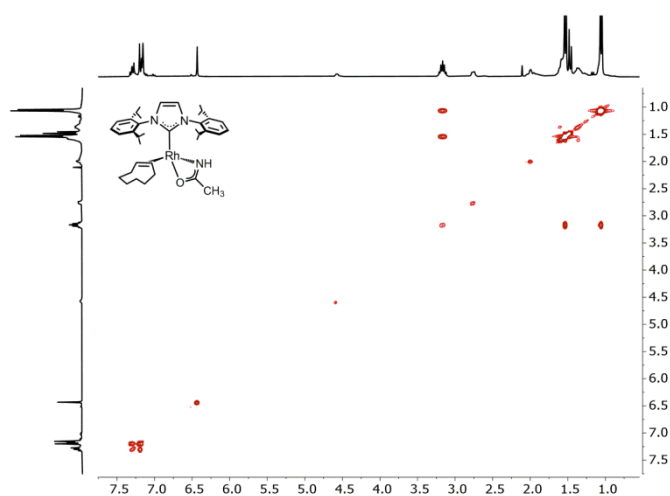


Figura A89. Espectro de RMN de ¹H-¹H COSY de **27** en tolueno-*d*₈ a 243 K.

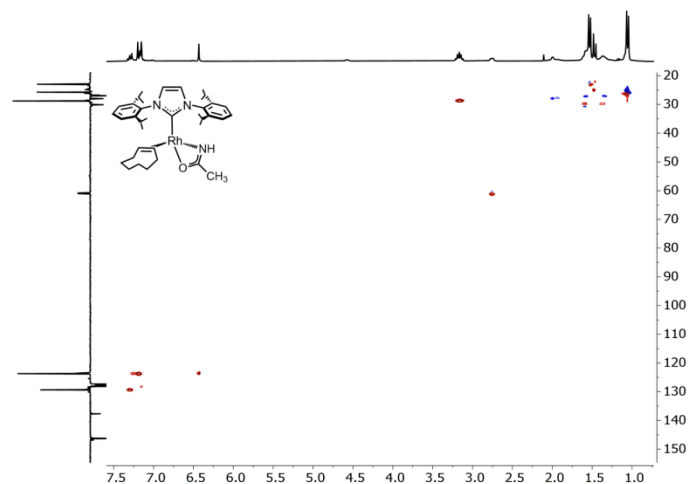


Figura A90. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **27** en tolueno- d_8 a 243 K.

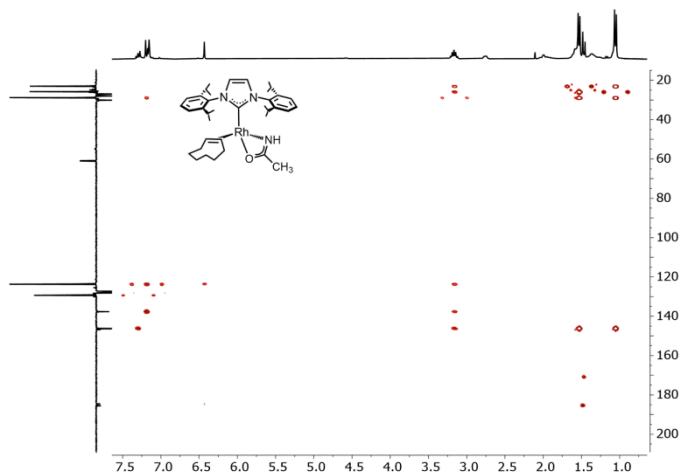


Figura A91. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **27** en tolueno- d_8 a 243 K.

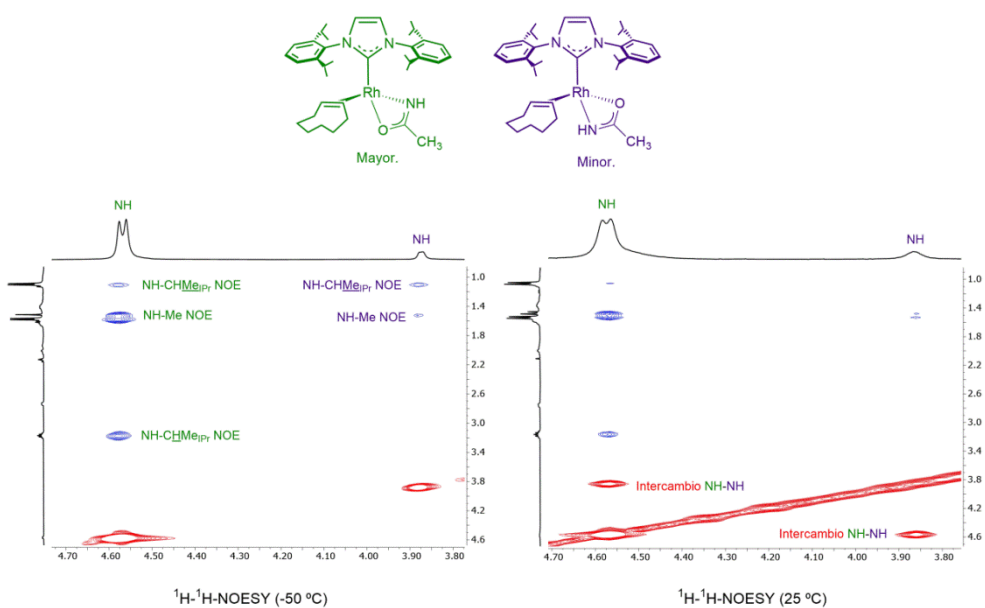


Figura A92. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **27** en tolueno- d_8 a $-50\text{ }^\circ\text{C}$ y $25\text{ }^\circ\text{C}$.

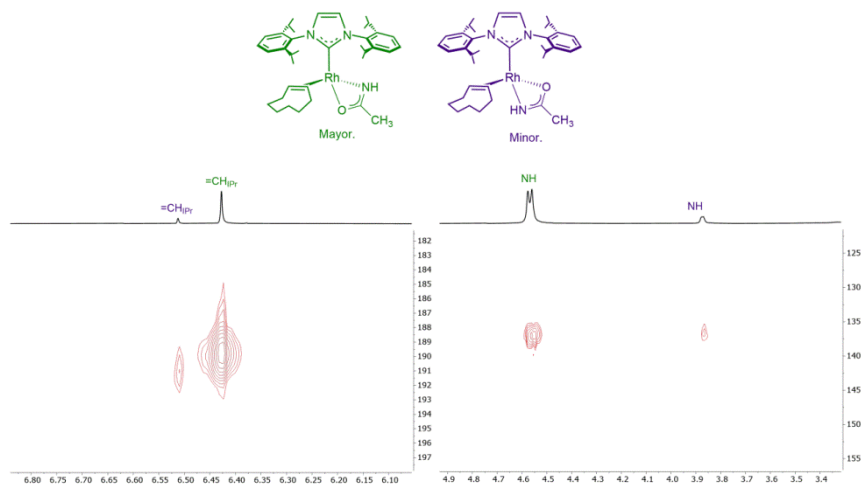


Figura A93. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HSQC de **27** en tolueno- d_8 a 243 K.

Rh[κ^2 -*N,O*-{N(Ph)C(O)CH₃}](η^2 -coe)(IPr) (28**)**

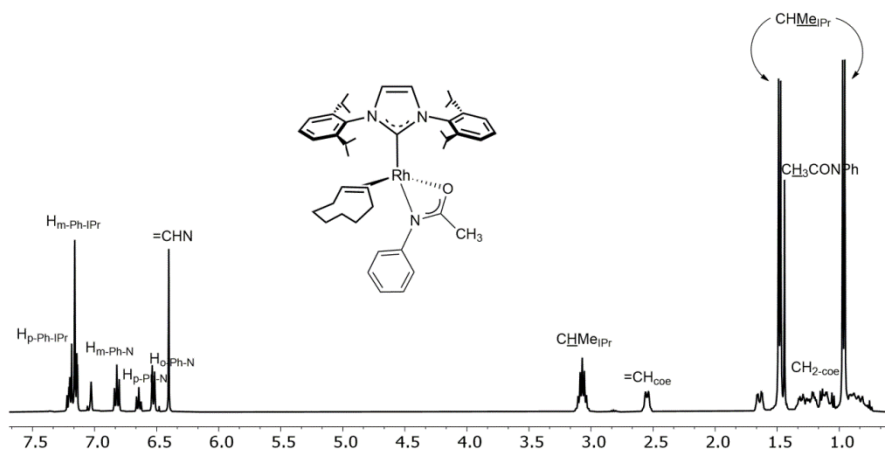


Figura A94. Espectro de RMN de ^1H de **28** en C_6D_6 a 298 K.

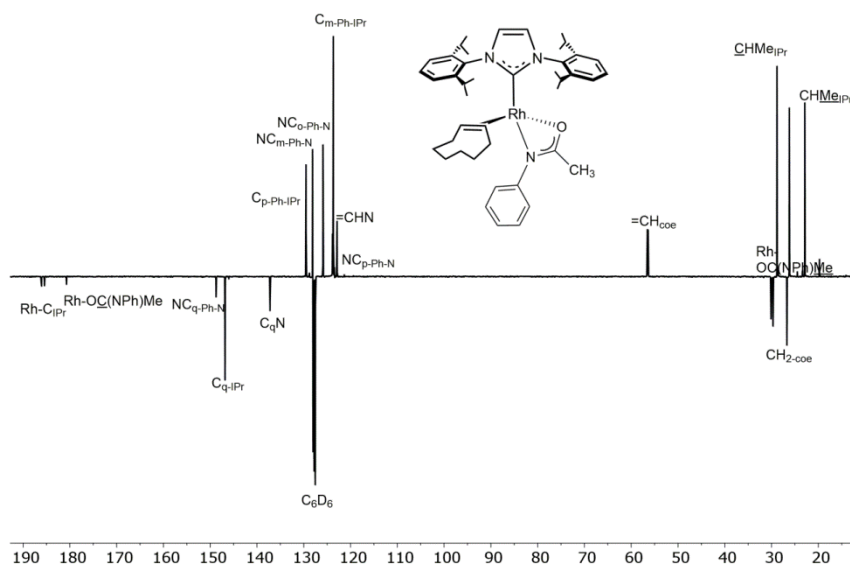


Figura A95. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **28** en C_6D_6 a 298 K.

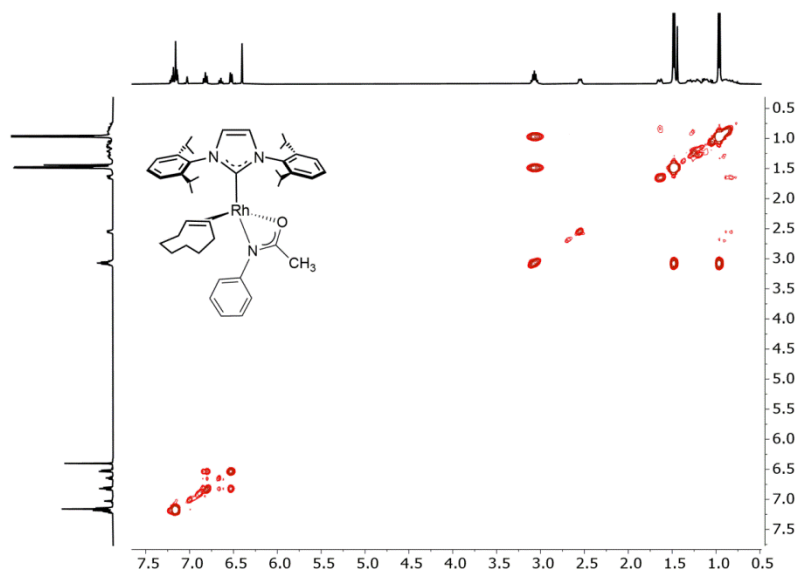


Figura A96. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **28** en C_6D_6 a 298 K.

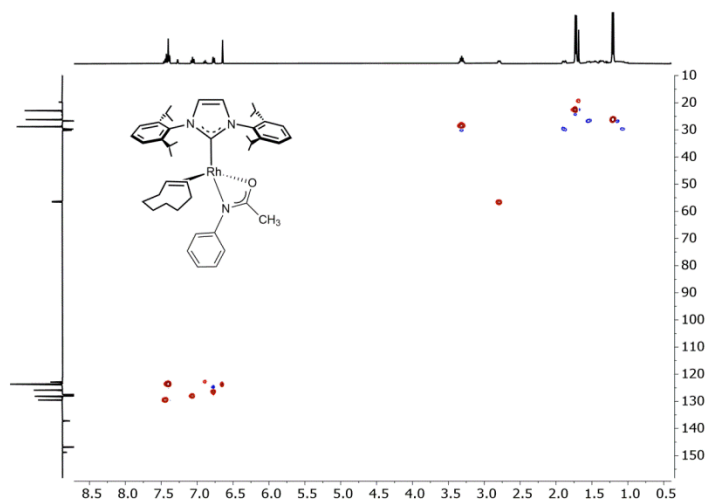


Figura A97. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **28** en C_6D_6 a 298 K.

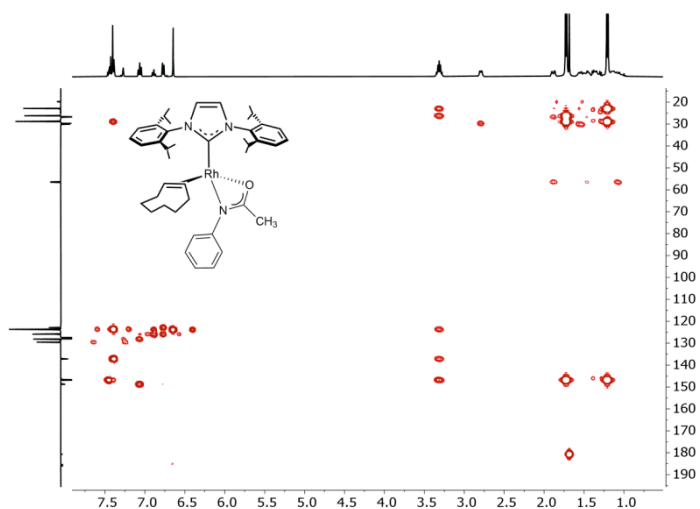


Figura A98. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **28** en C_6D_6 a 298 K.

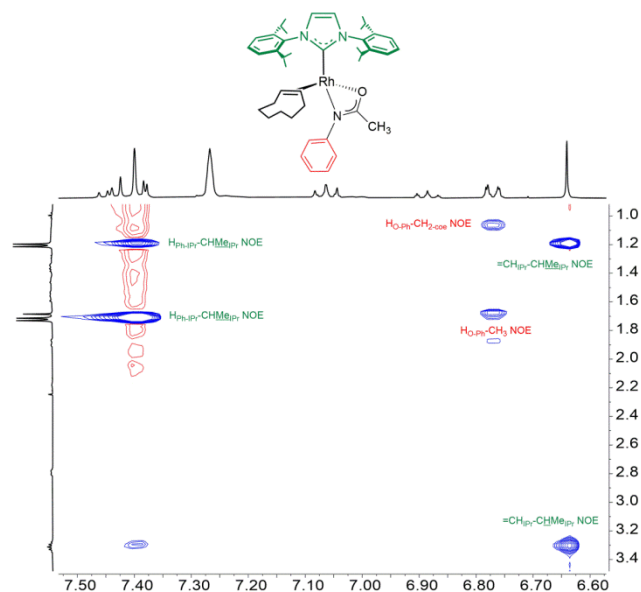


Figura A99. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **28** en C_6D_6 a 298 K.

$\text{Rh}[\kappa^2\text{-}N,S\text{-}\{\text{HNC}(\text{S})\text{CH}_3\}](\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ (29**)**

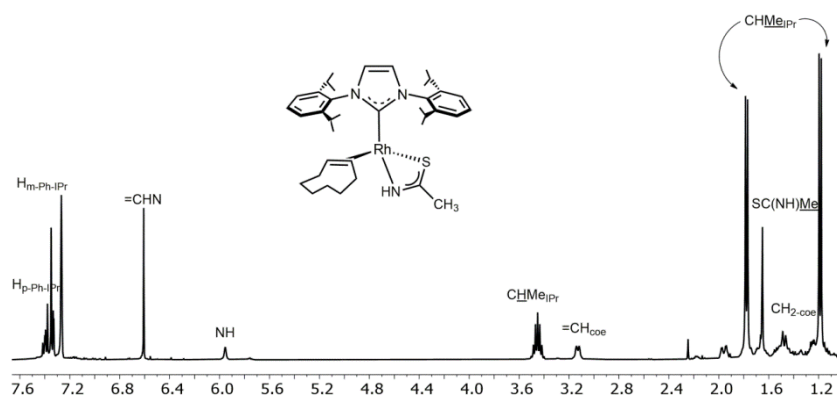


Figura A100. Espectro de RMN de ^1H de **29** en C_6D_6 a 298 K.

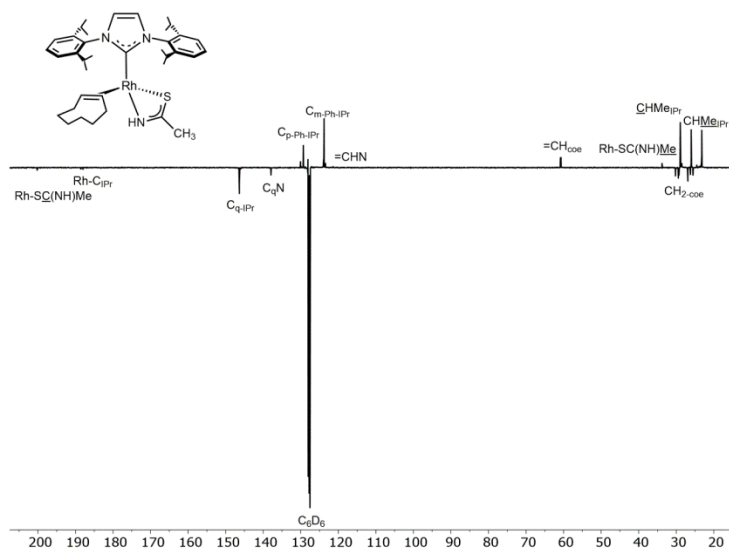


Figura A101. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **29** en C_6D_6 a 298 K.

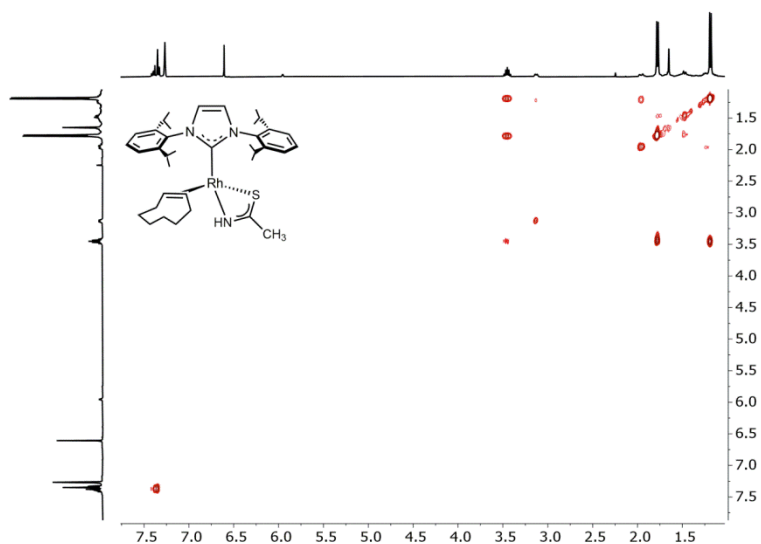


Figura A102. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **29** en C_6D_6 a 298 K.

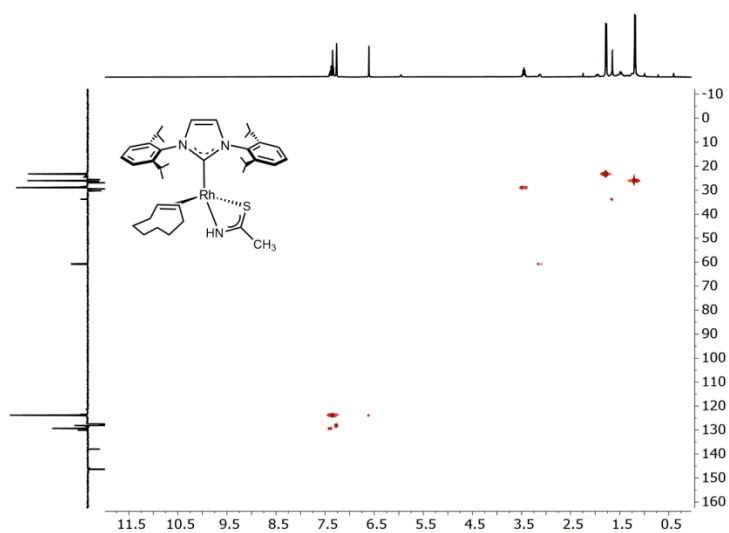


Figura A103. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **29** en C_6D_6 a 298 K.

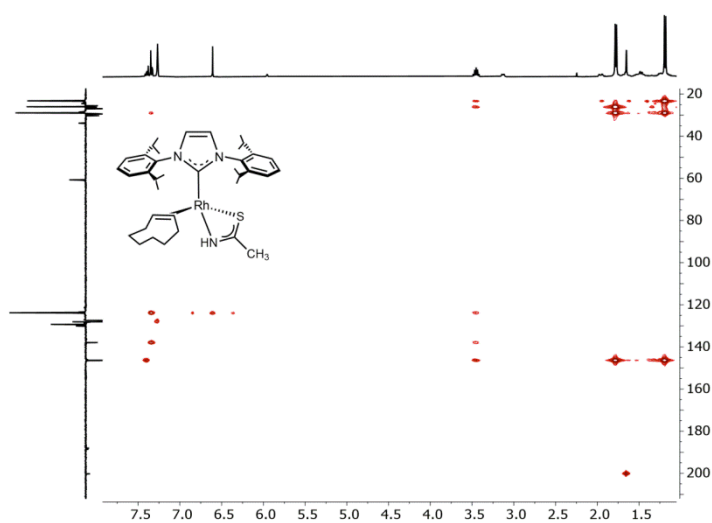


Figura A104. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **29** en C_6D_6 a 298 K.

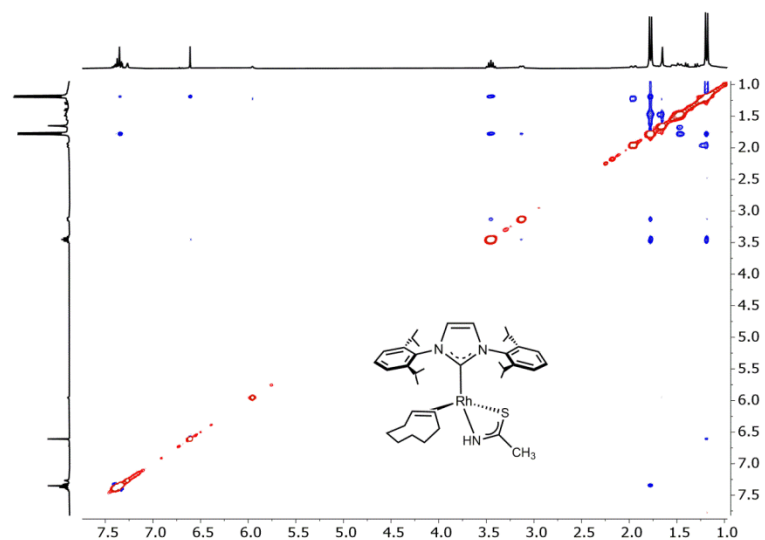


Figura A105. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **29** en C_6D_6 a 298 K.

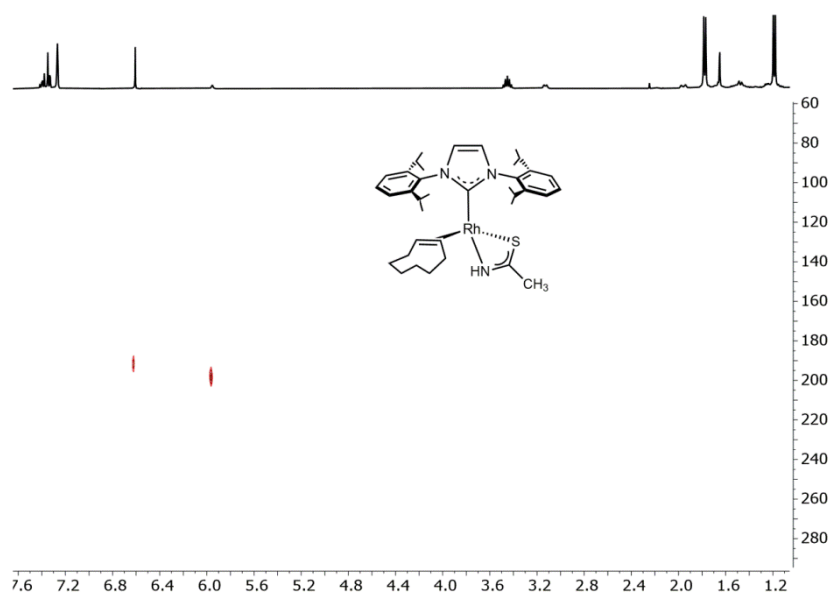


Figura A106. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HSQC de **29** en tolueno- d_8 a 243 K.

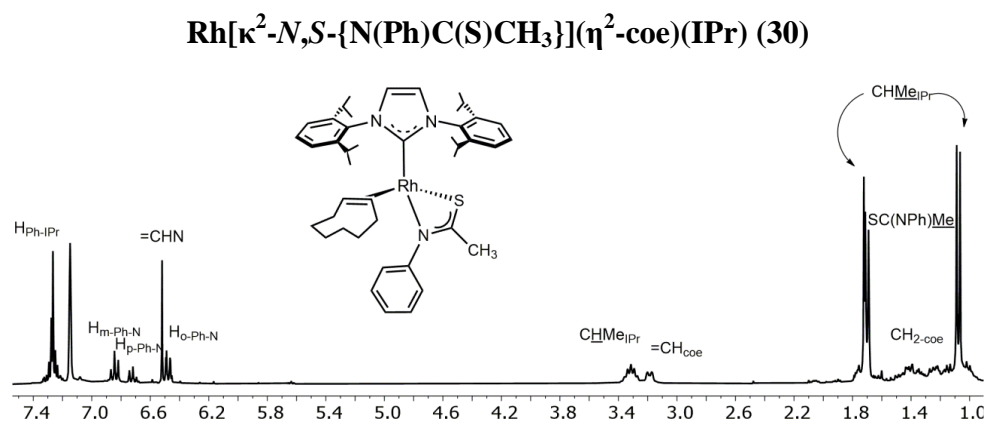


Figura A107. Espectro de RMN de ^1H de **29** en C_6D_6 a 298 K.

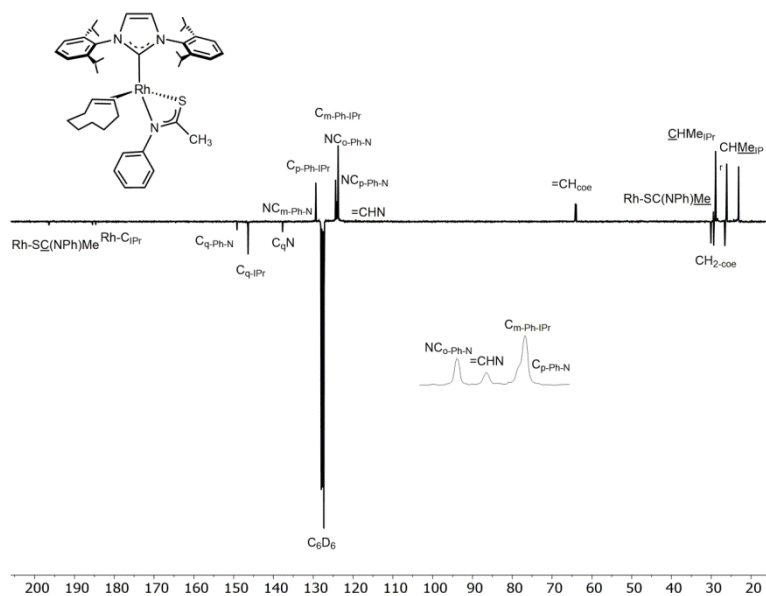


Figura A108. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **30** en C_6D_6 a 298 K.

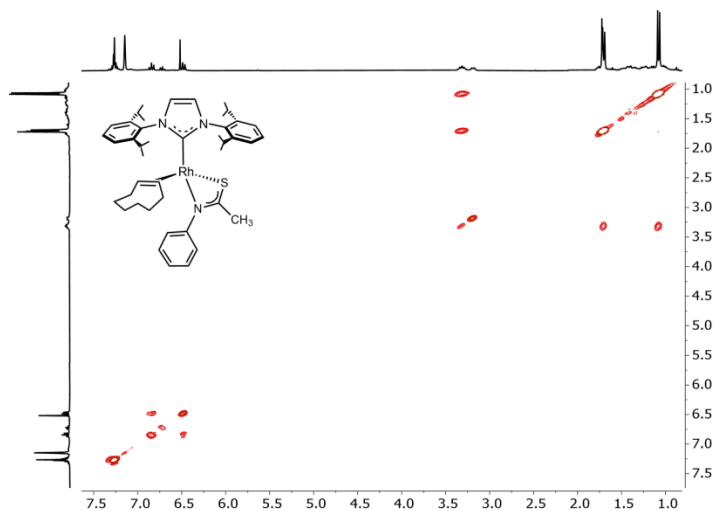


Figura A109. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **30** en C_6D_6 a 298 K.

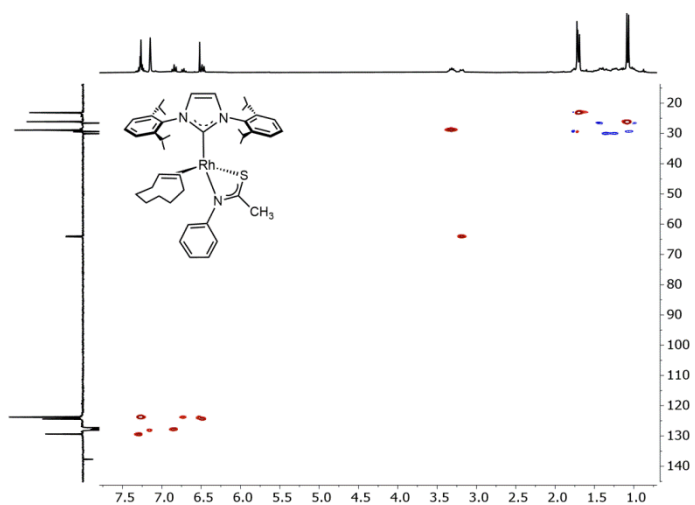


Figura A110. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **30** en C_6D_6 a 298 K.

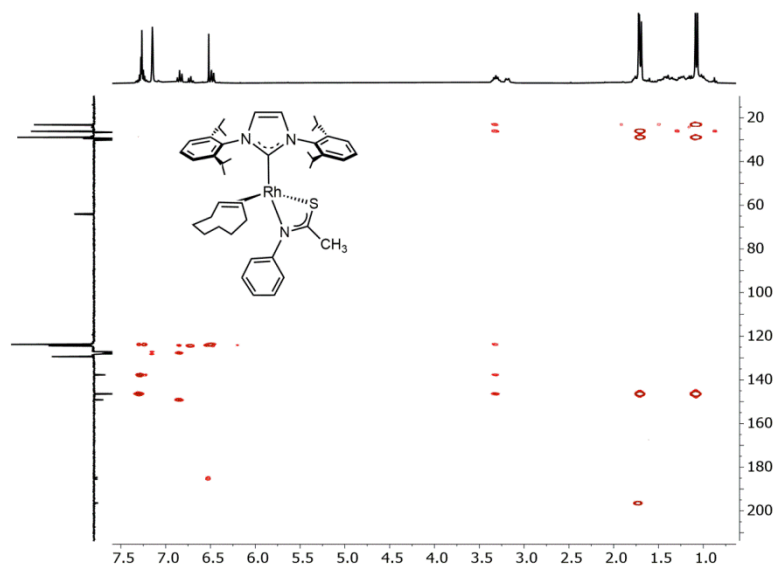


Figura A111. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **30** en C_6D_6 a 298 K.

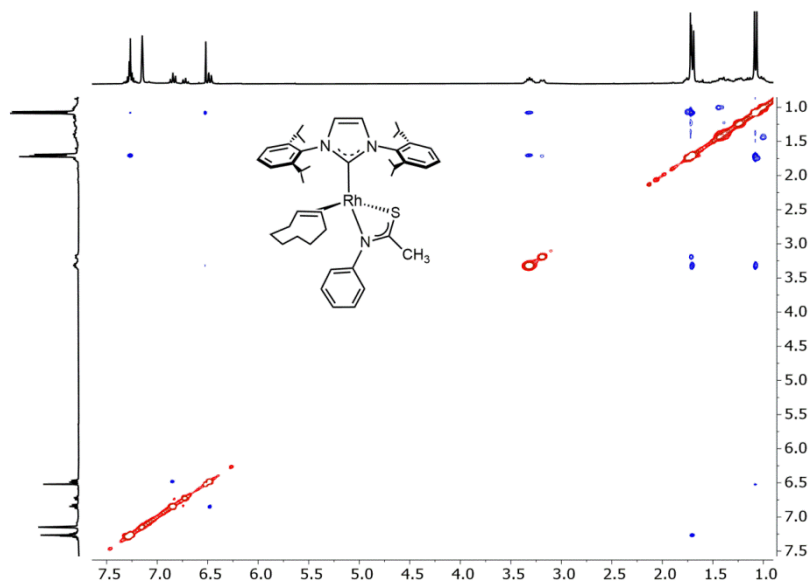


Figura A112. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **30** en C_6D_6 a 298 K.

Rh[κ^2 -*N,N*-{*N*(Ph)*C*(CH₃)*N*Ph}](η^2 -*coe*)(*IPr*) (**31**)

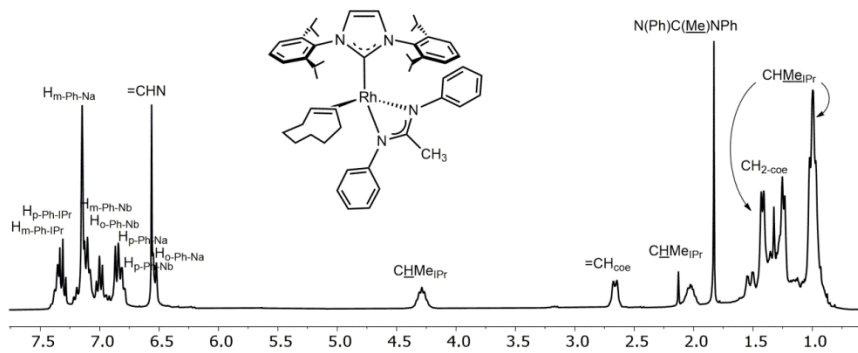


Figura A113. Espectro de RMN de ^1H de **31** en C_6D_6 a 298 K.

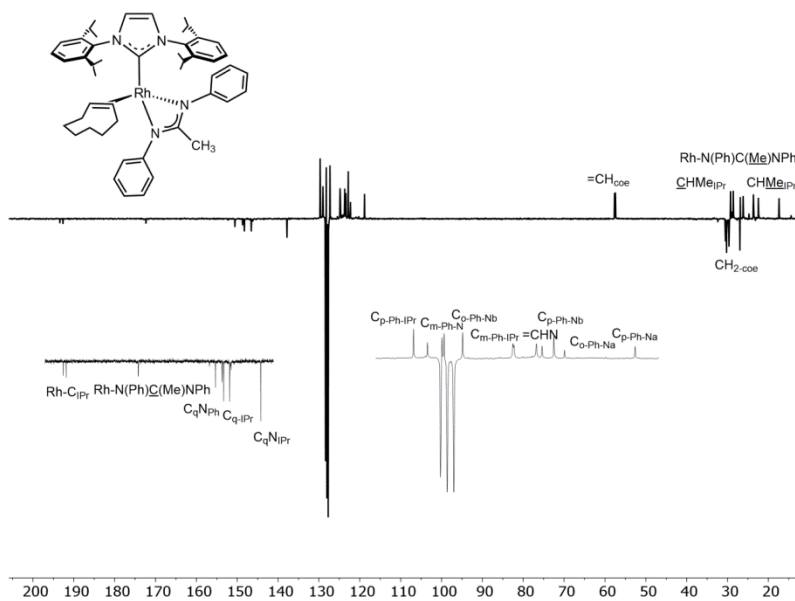


Figura A114. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **31** en C_6D_6 a 298 K.

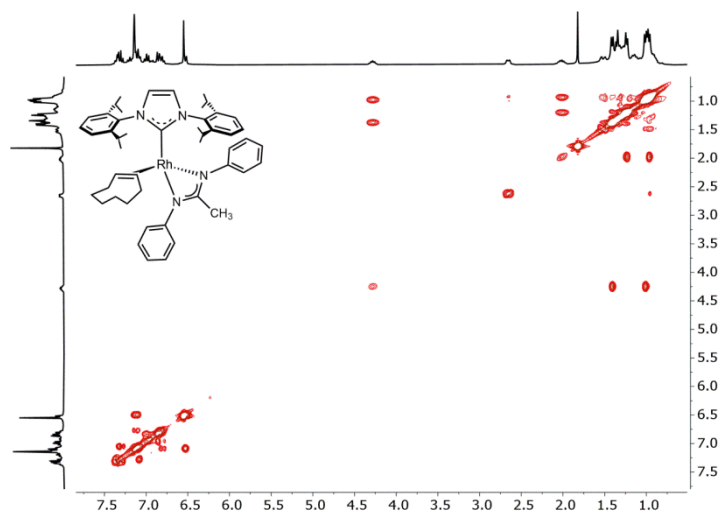


Figura A115. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **31** en C_6D_6 a 298 K.

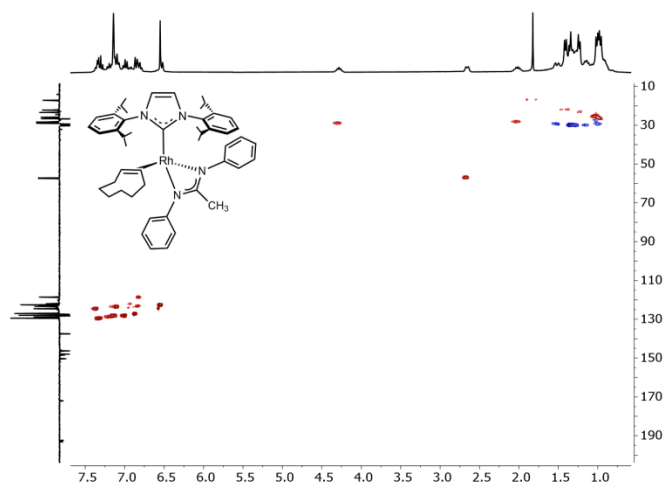


Figura A116. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **31** en C_6D_6 a 298 K.

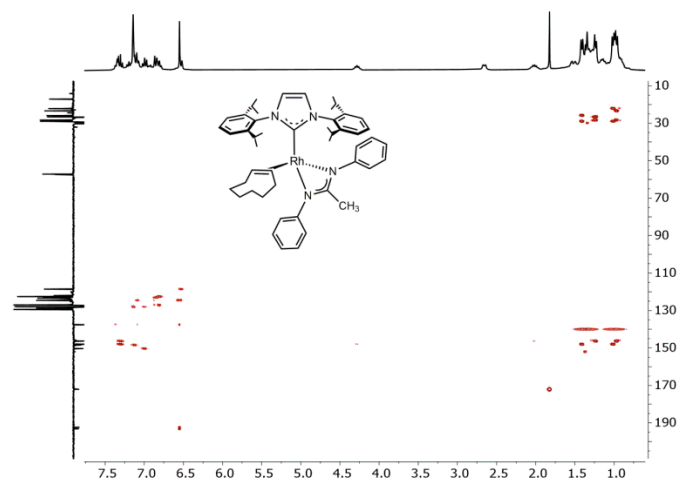


Figura A117. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **31** en C_6D_6 a 298 K.

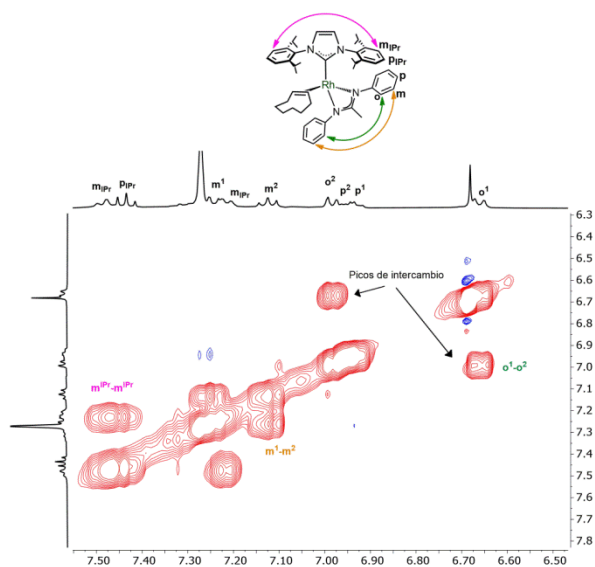


Figura A118. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **31** en C_6D_6 a 298 K.

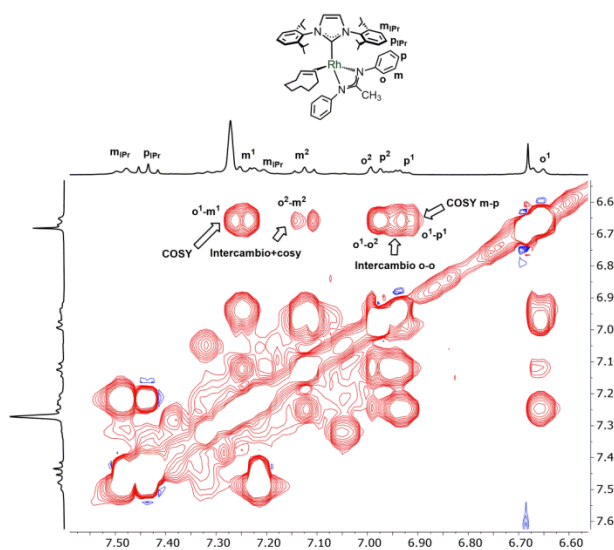


Figura A119. Espectro de RMN de ^1H - ^1H TOCSY de **31** en C_6D_6 a 298 K.

Rh[κ²-N,O-{N(CH₃)C(O)CH₃}](η²-coe)(IPr) (32a,b)

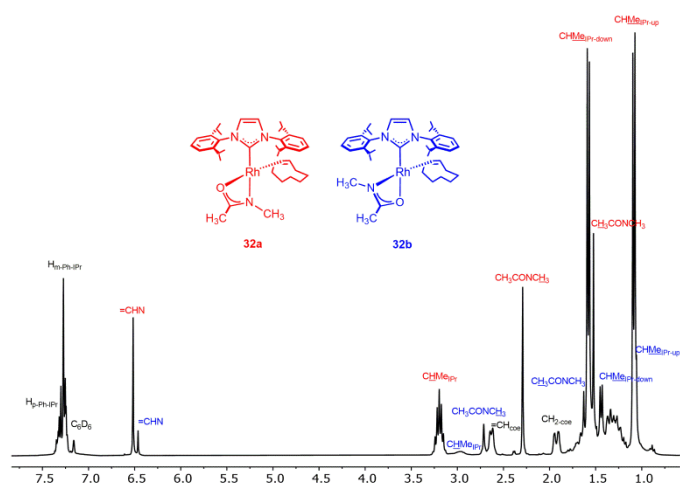


Figura A120. Espectro de RMN de ¹H de **32** en C₆D₆ a 298 K.

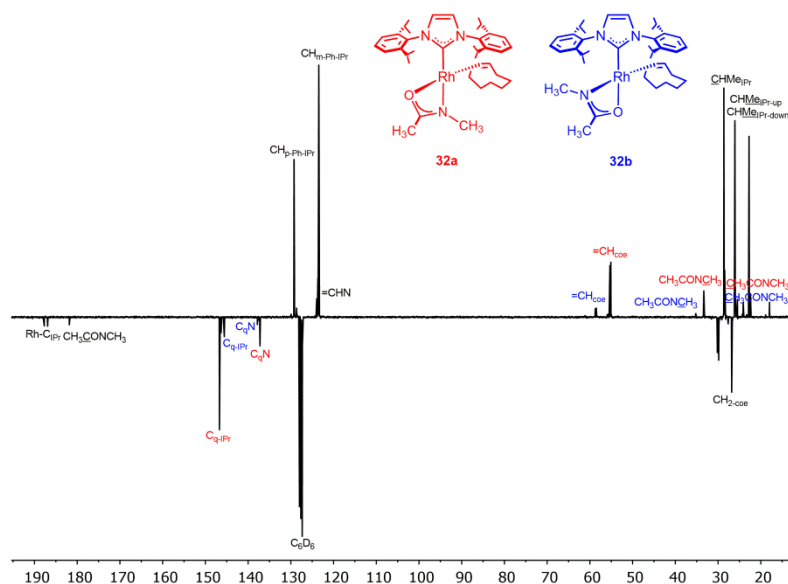


Figura A121. Espectro de RMN de ¹³C{¹H}-APT de **32** en C₆D₆ a 298 K.

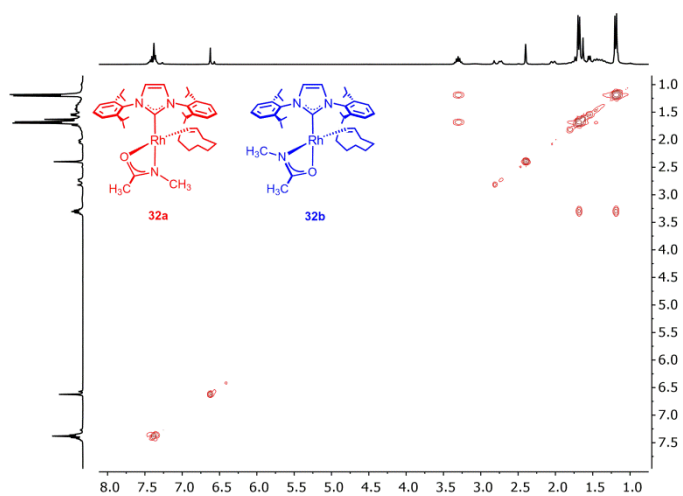


Figura A122. Espectro de RMN de ¹H-¹H COSY de **32** en C₆D₆ a 298 K.

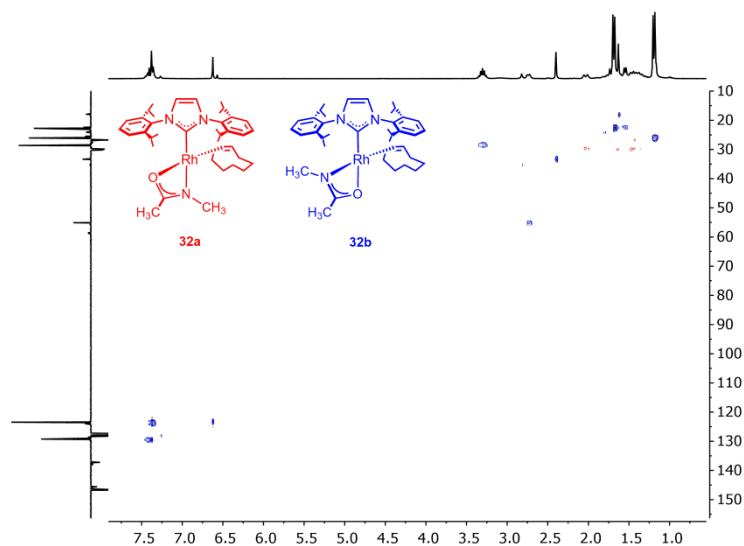


Figura A123. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **32** en C_6D_6 a 298 K.

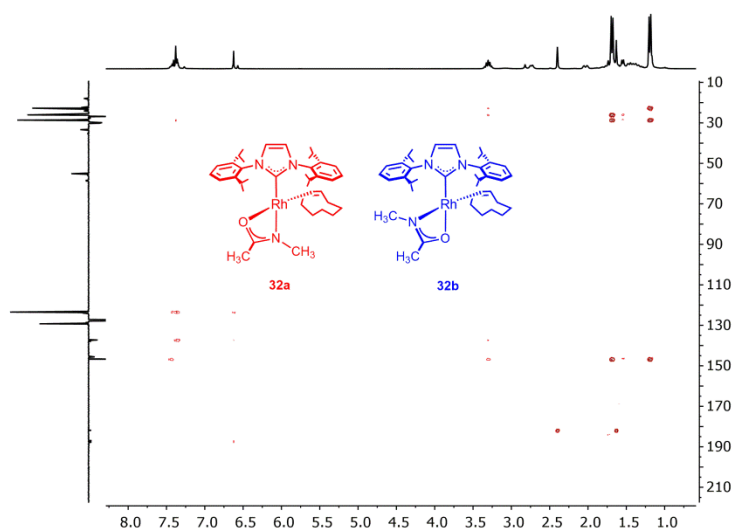


Figura A124. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **32** en C_6D_6 a 298 K.

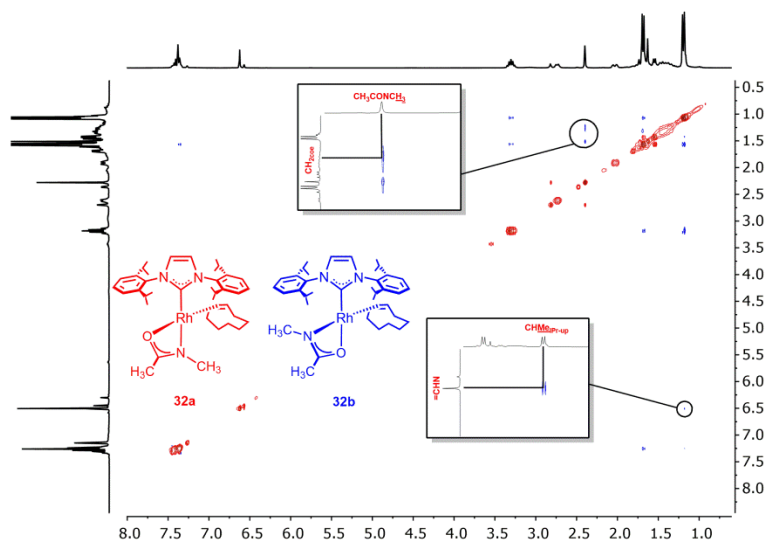


Figura A125. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **32** en C_6D_6 a 298 K.

Rh[κ^2 -*N,O*-{N(Ph)C(O)Ph}](η^2 -coe)(IPr) (33**)**

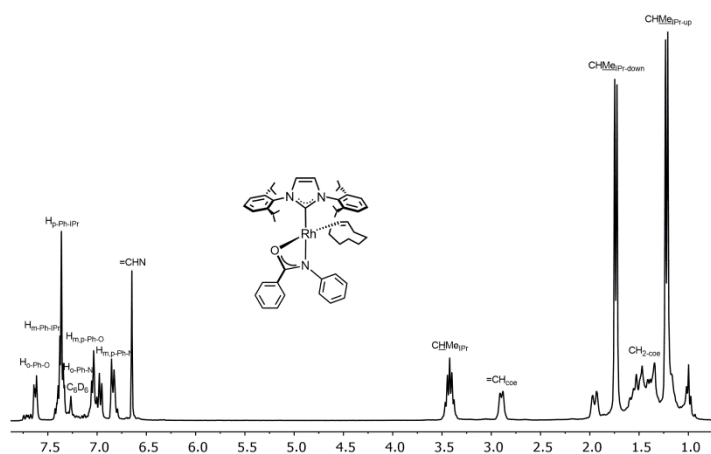


Figura A126. Espectro de RMN de ^1H de **33** en C_6D_6 a 298 K.

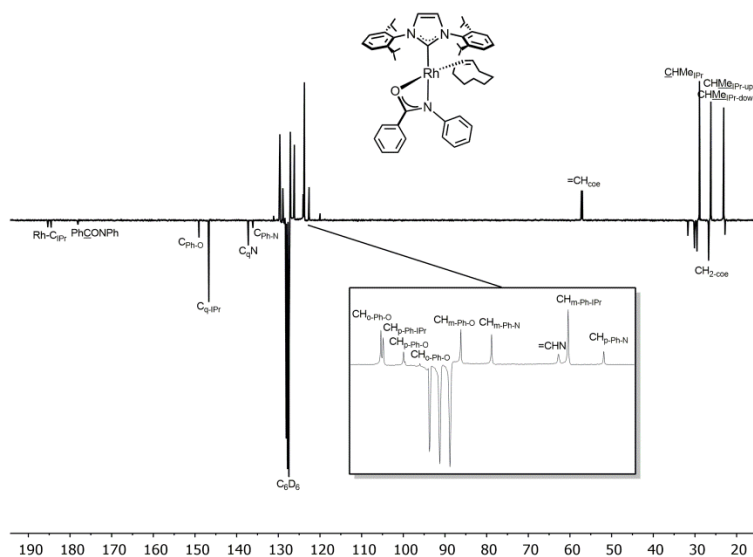


Figura A127. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **33** en C_6D_6 a 298 K.

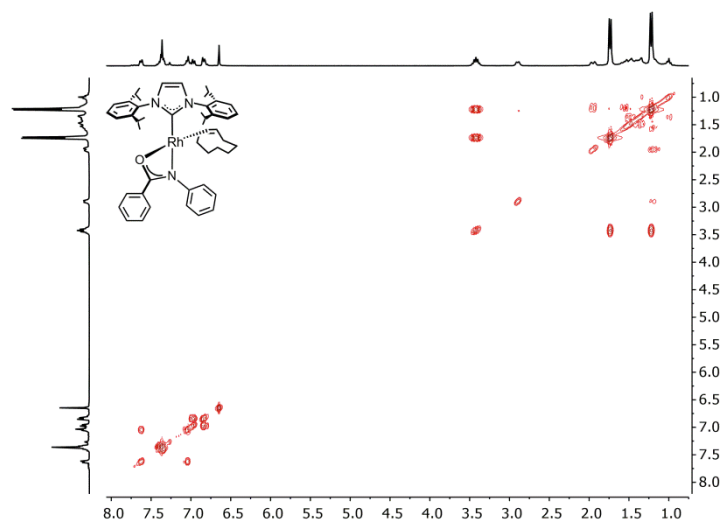


Figura A128. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **33** en C_6D_6 a 298 K.

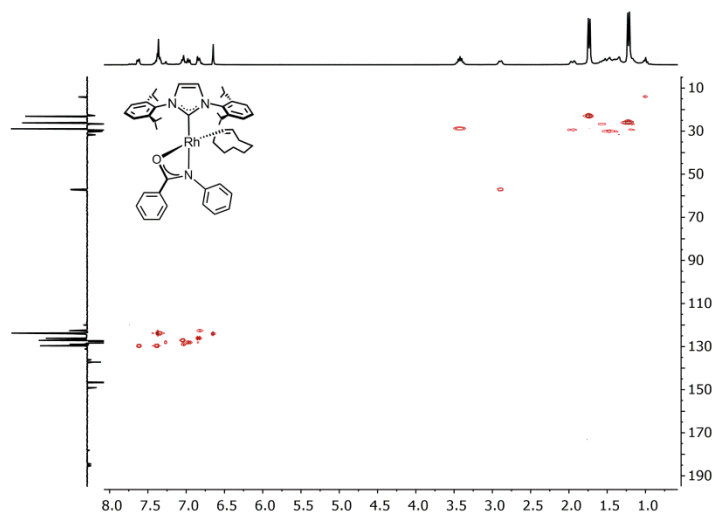


Figura A129. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **33** en C_6D_6 a 298 K.

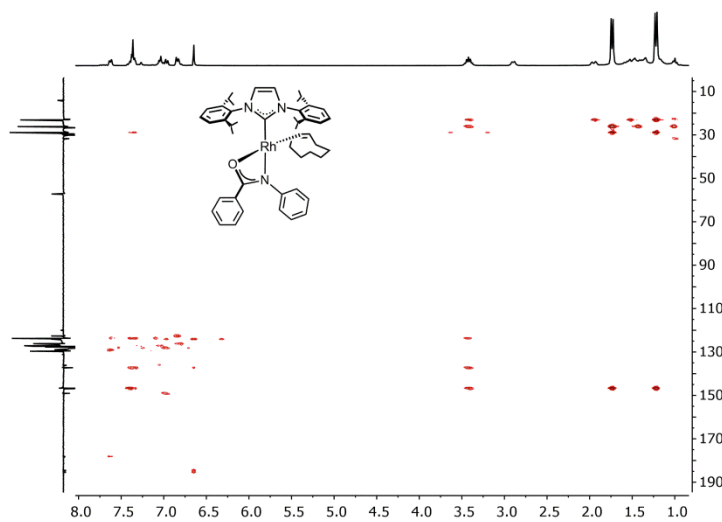


Figura A130. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **33** en C_6D_6 a 298 K.

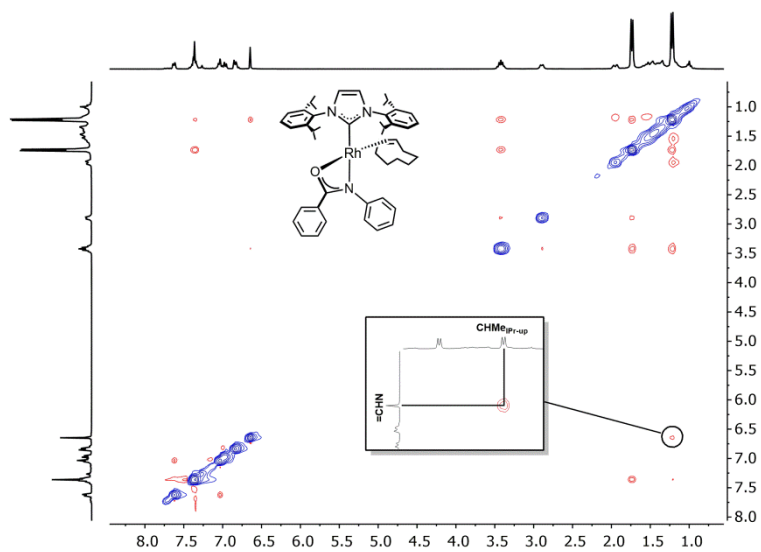


Figura A131. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **33** en C_6D_6 a 298 K.

Rh[κ^2 -*N,O*-{C₅H₈NO}](η^2 -coe)(IPr) (34**)**

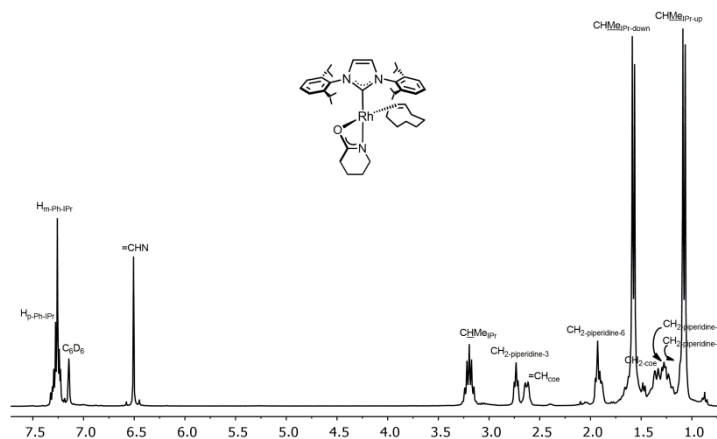


Figura A132. Espectro de RMN de ¹H de **34** en C₆D₆ a 298 K.

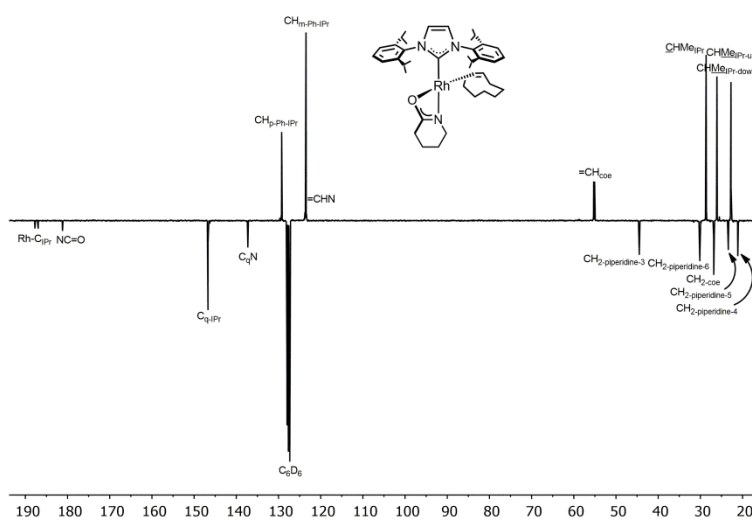


Figura A133. Espectro de RMN de ¹³C{¹H}-APT de **34** en C₆D₆ a 298 K.

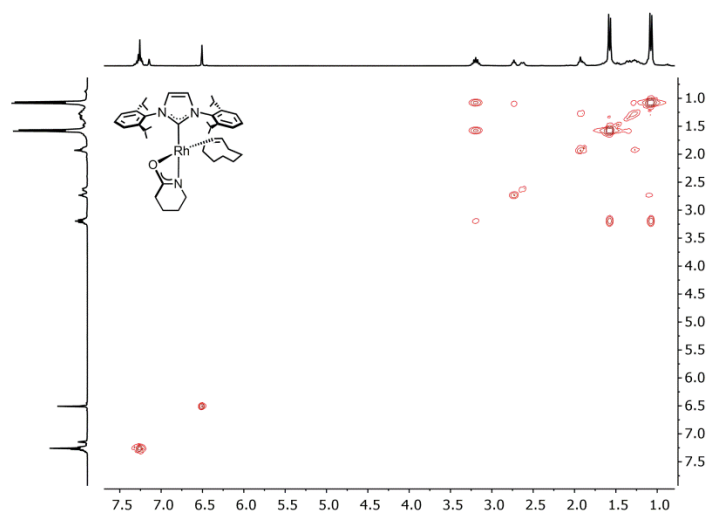


Figura A134. Espectro de RMN de ¹H-¹H COSY de **34** en C₆D₆ a 298 K.

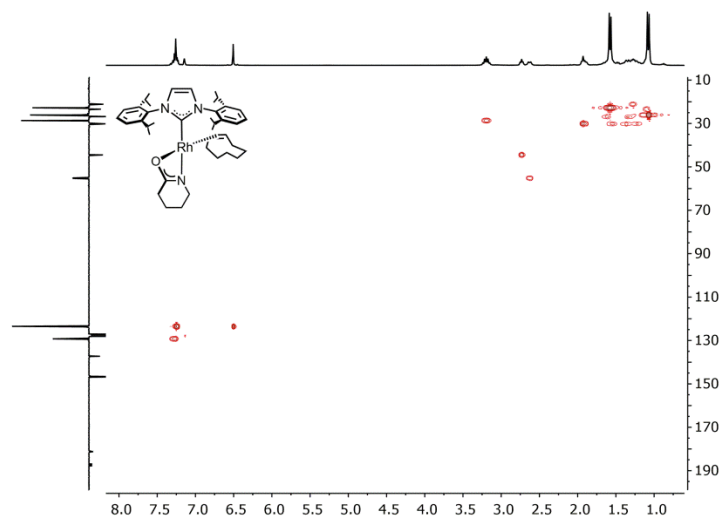


Figura A135. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **34** en C_6D_6 a 298 K.

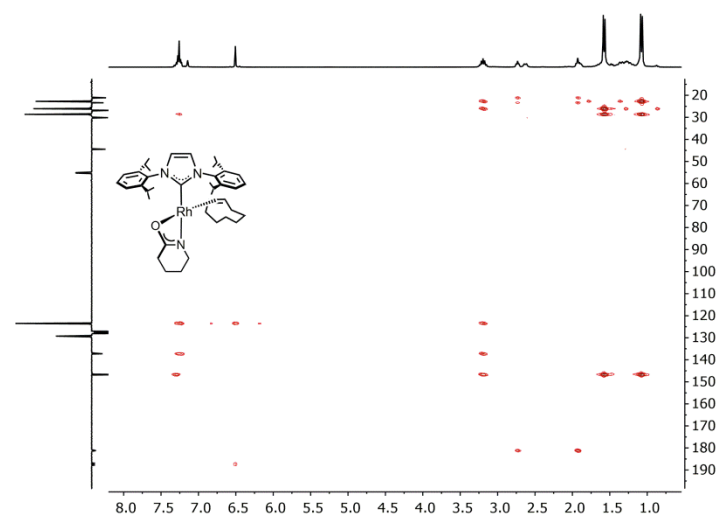


Figura A136. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **34** en C_6D_6 a 298 K.

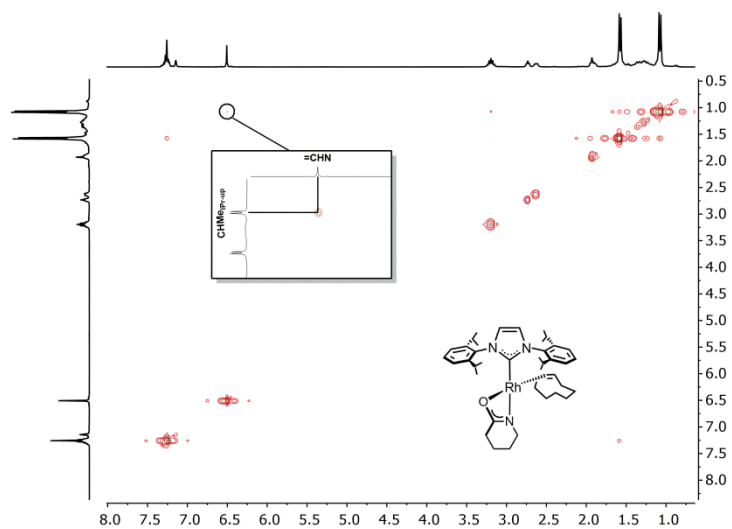


Figura A137. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **34** en C_6D_6 a 298 K.

$\text{Rh}[\kappa^2\text{-}N,O\text{-}\{\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2\}](\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ (**35a,b**)

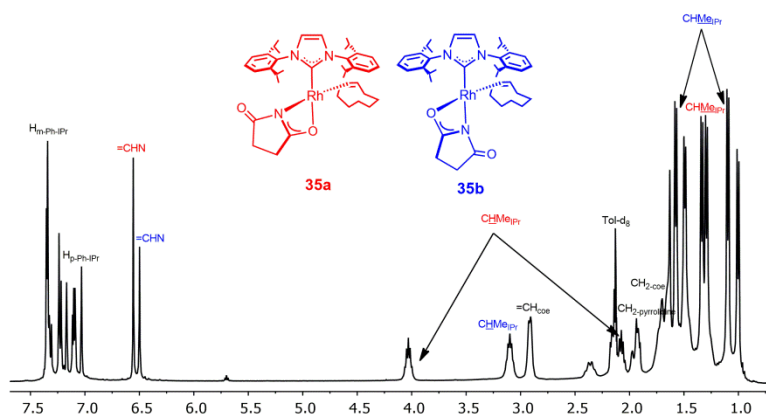


Figura A138. Espectro de RMN de ^1H de **35** en tolueno- d_8 a 243 K.

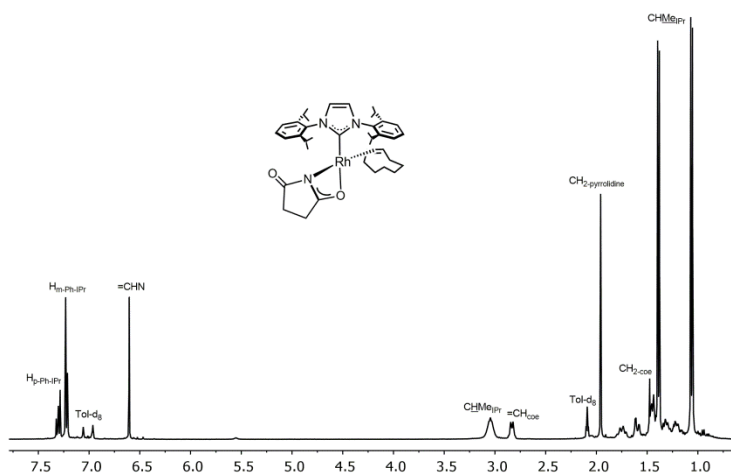


Figura A139. Espectro de RMN de ^1H de **35** en tolueno- d_8 a 383 K.

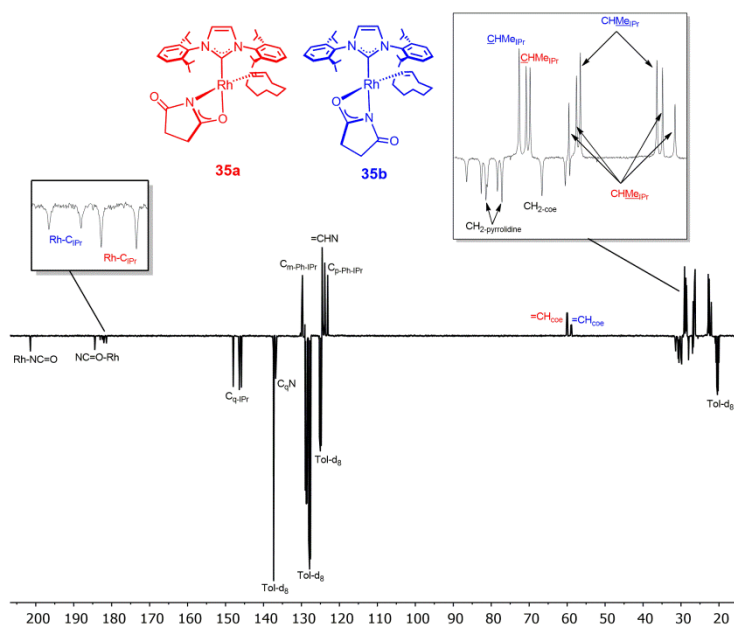


Figura A140. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **35** en tolueno- d_8 a 243 K.

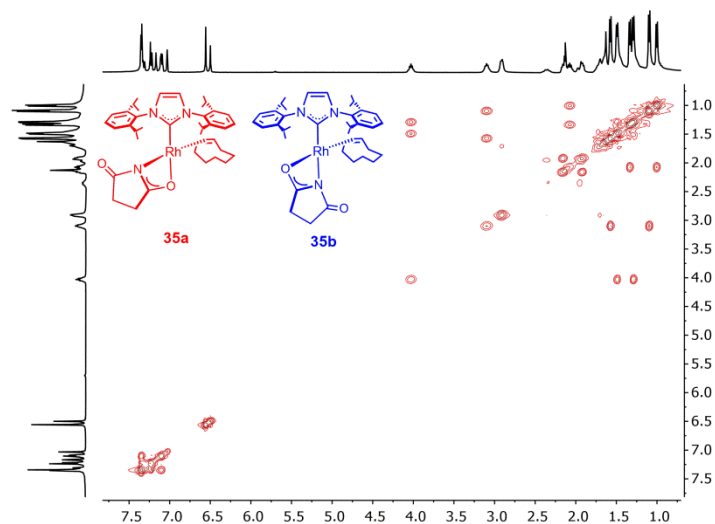


Figura A141. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **35** en tolueno- d_8 a 243 K.

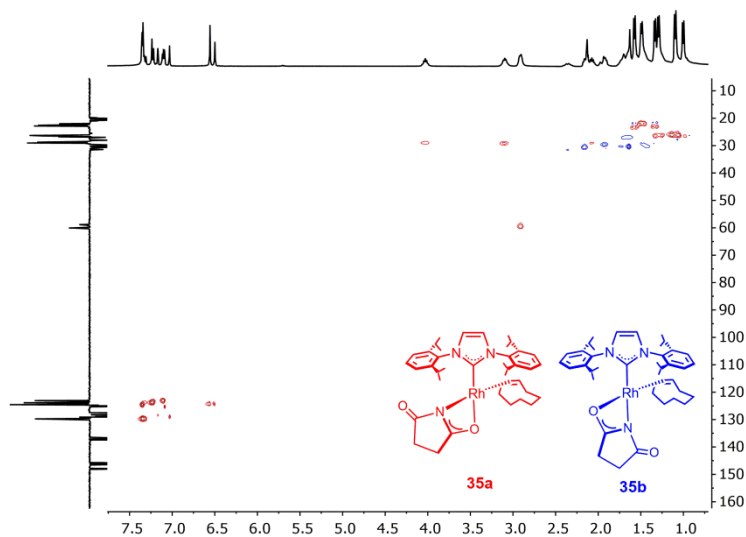


Figura A142. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **35** en tolueno- d_8 a 243 K.

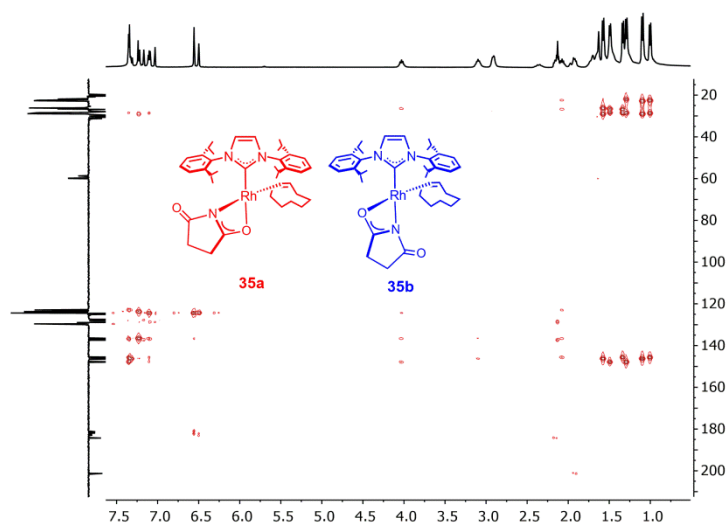


Figura A143. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **35** en tolueno- d_8 a 243 K.

Rh{ κ^2 -*O,N*-(Opy)}(η^2 -coe)(IPr) (36a,b)

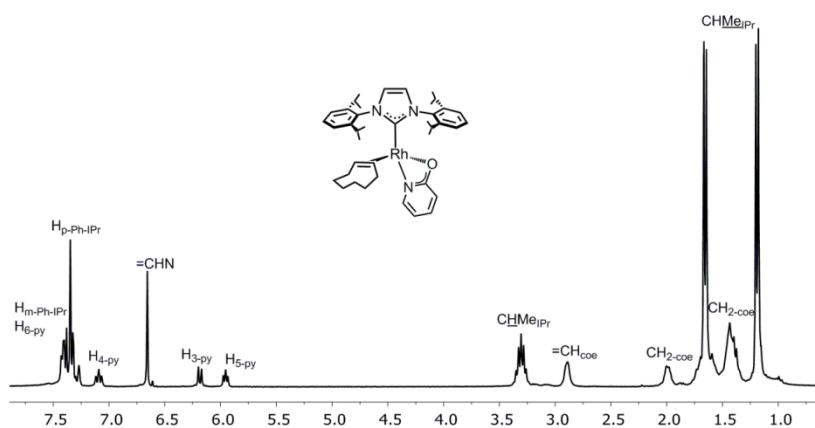


Figura A144. Espectro de RMN de ^1H de **36** en C_6D_6 a 298 K.

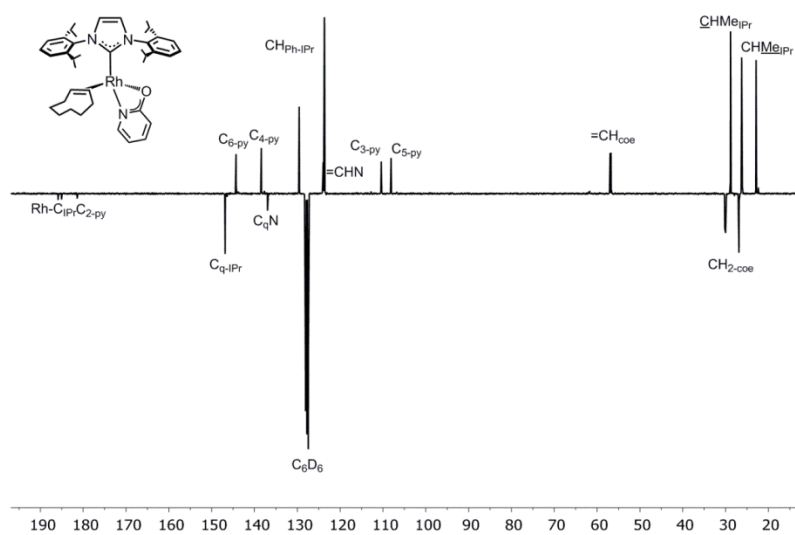


Figura A145. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **36** en C_6D_6 a 298 K.

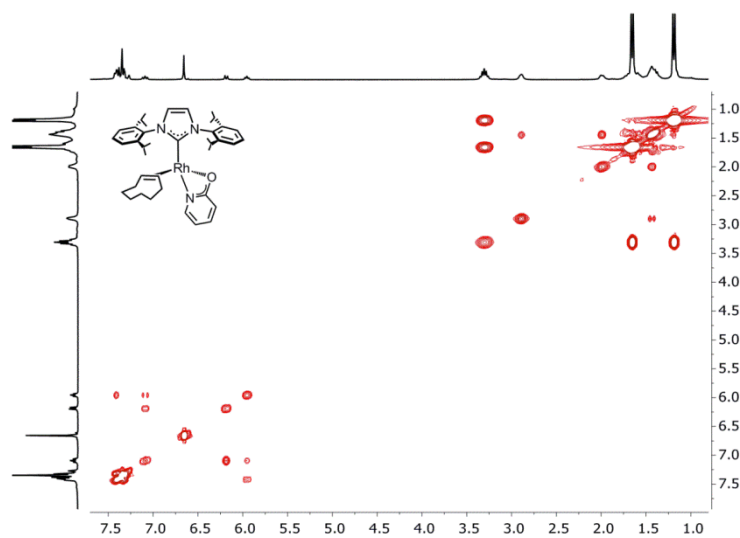


Figura A146. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **36** en C_6D_6 a 298 K.

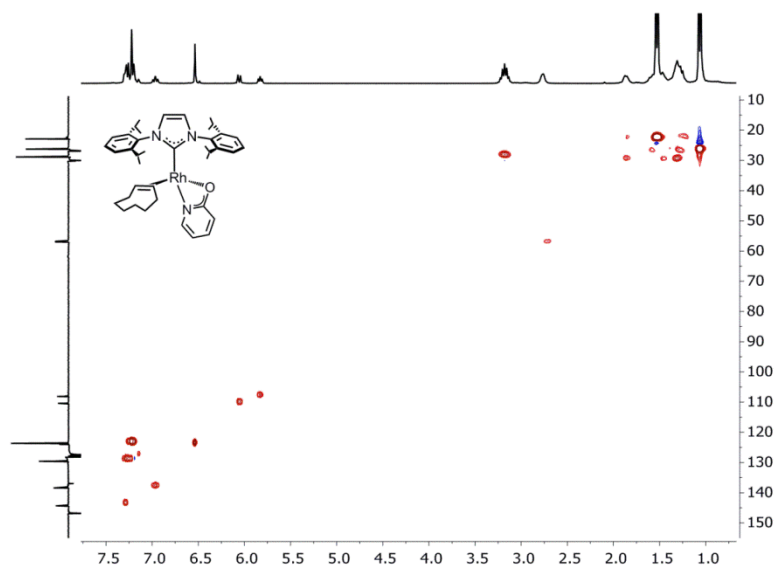


Figura A147. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **36** en C_6D_6 a 298 K.

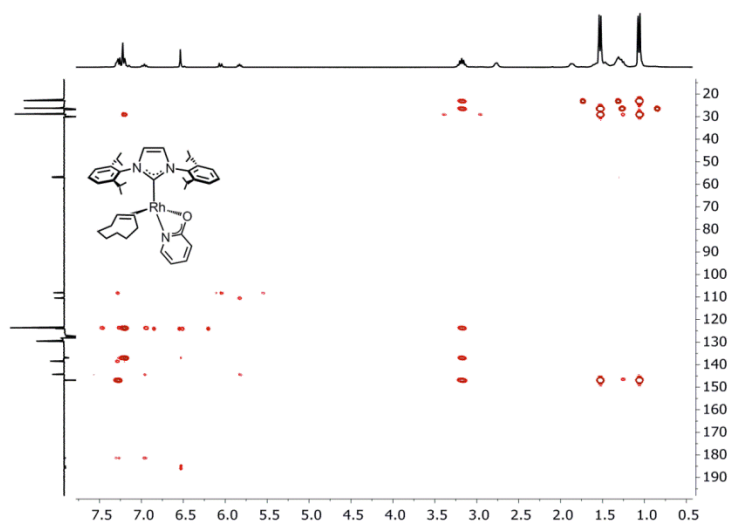


Figura A148. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **36** en C_6D_6 a 298 K.

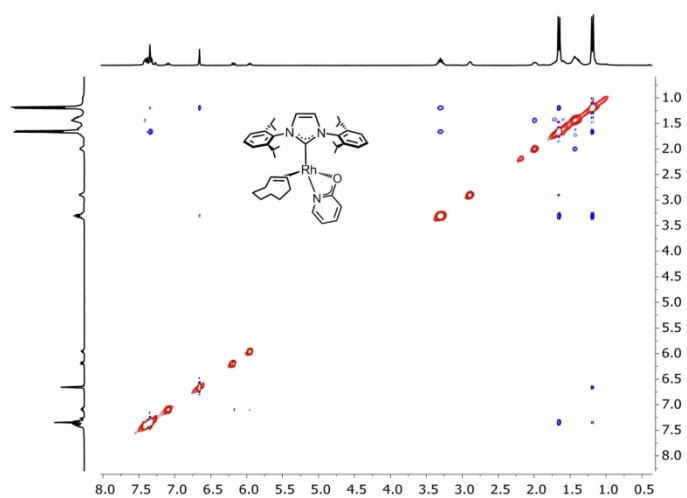


Figura A149. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **36** en C_6D_6 a 298 K.

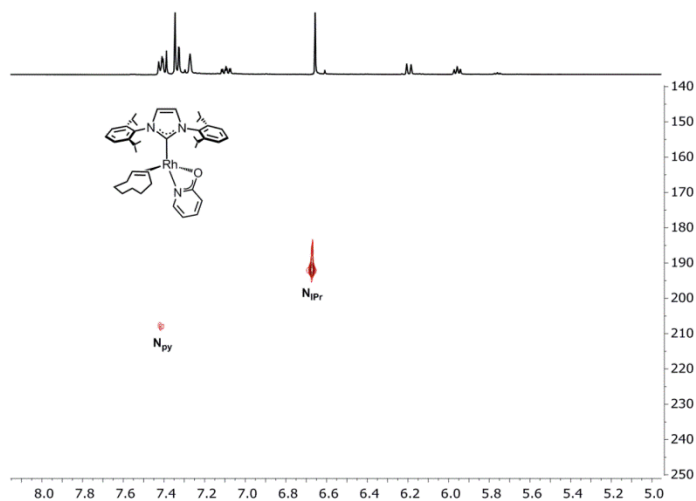


Figura A150. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HSQC de **36** en C_6D_6 a 298 K.

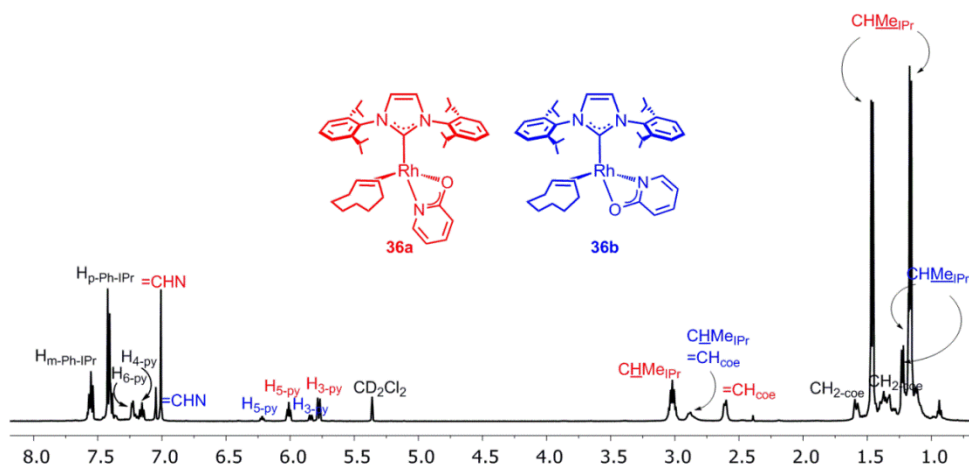


Figura A151. Espectro de RMN de ^1H de **36** en CD_2Cl_2 a 298 K.

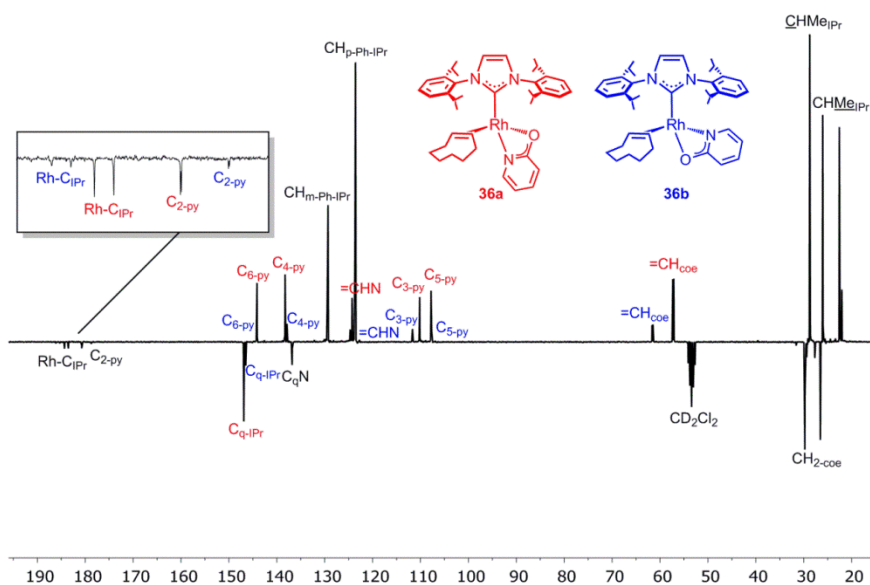


Figura A152. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **36** en CD_2Cl_2 a 298 K.

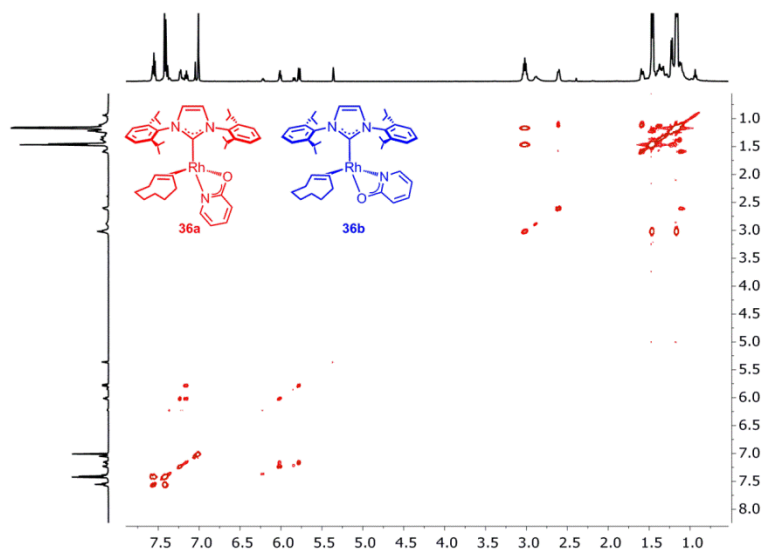


Figura A153. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **36** en CD_2Cl_2 a 298 K.

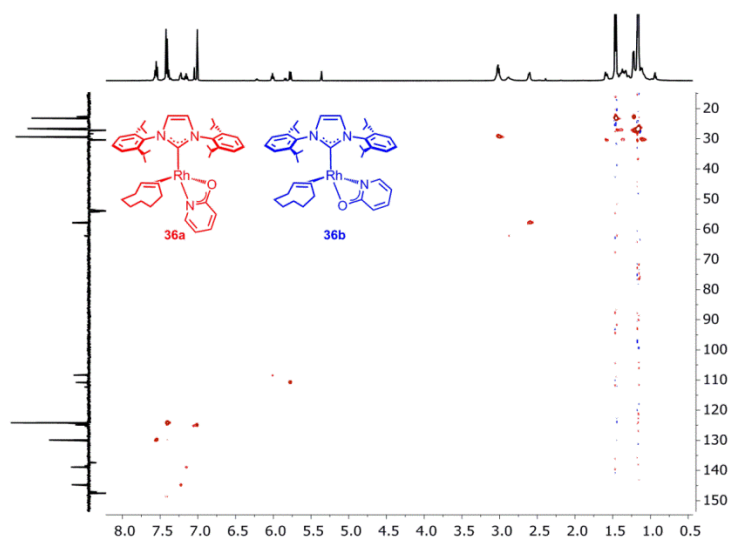


Figura A154. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **36** en CD_2Cl_2 a 298 K.

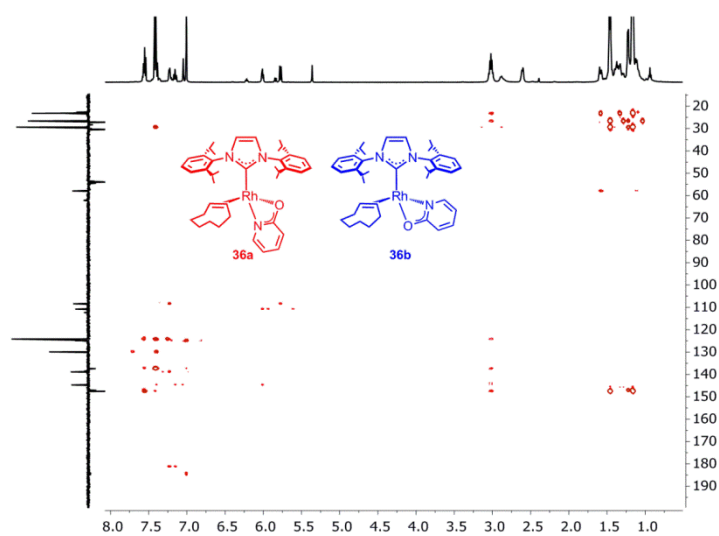


Figura A155. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **36** en CD_2Cl_2 a 298 K.

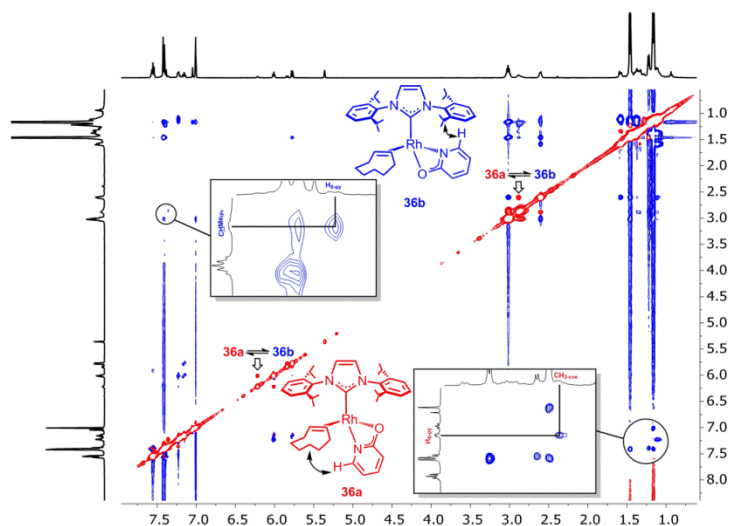


Figura A156. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **36** en CD_2Cl_2 a 298 K.

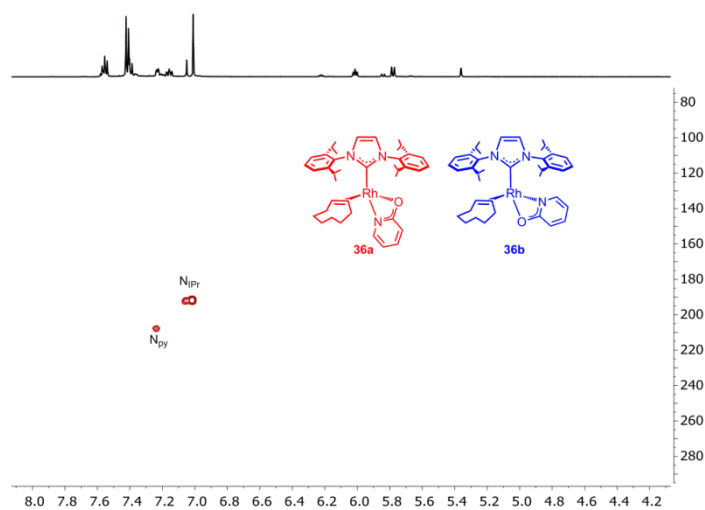


Figura A157. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HSQC de largo alcance de **36** en CD_2Cl_2 a 298 K.

$\text{Rh}\{\kappa^2\text{-}N,N\text{-(NHpy)}\}\{\eta^2\text{-coe}\}\text{(IPr)}$ (37**)**

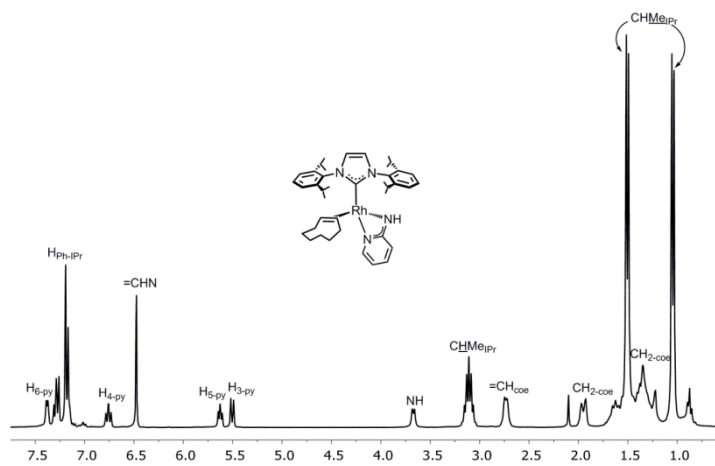


Figura A158. Espectro de RMN de ^1H de **37** en C_6D_6 a 298 K.

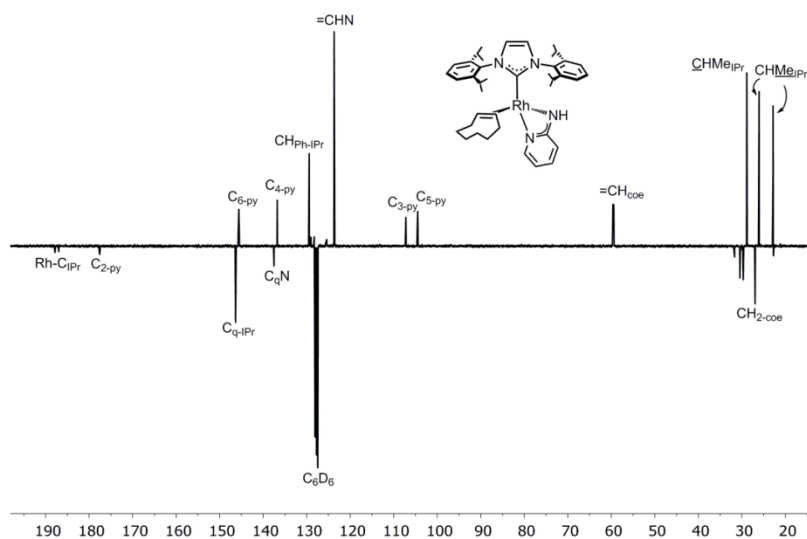


Figura A159. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **37** en C_6D_6 a 298 K.

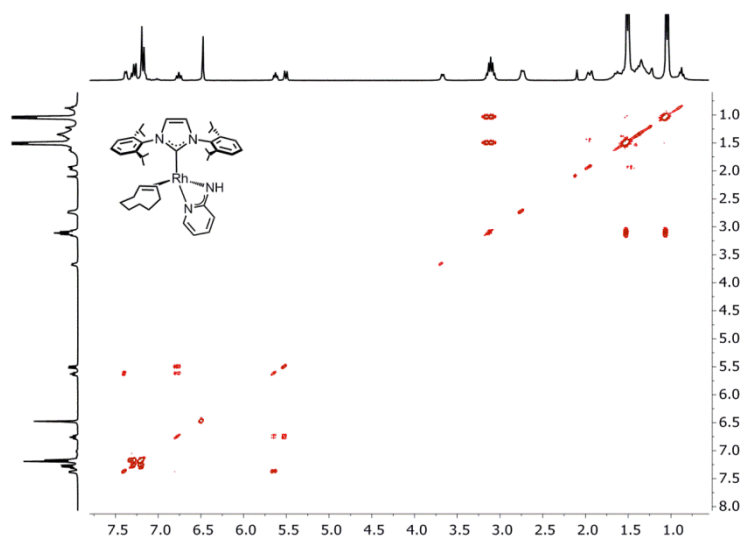


Figura A160. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **37** en C_6D_6 a 298 K.

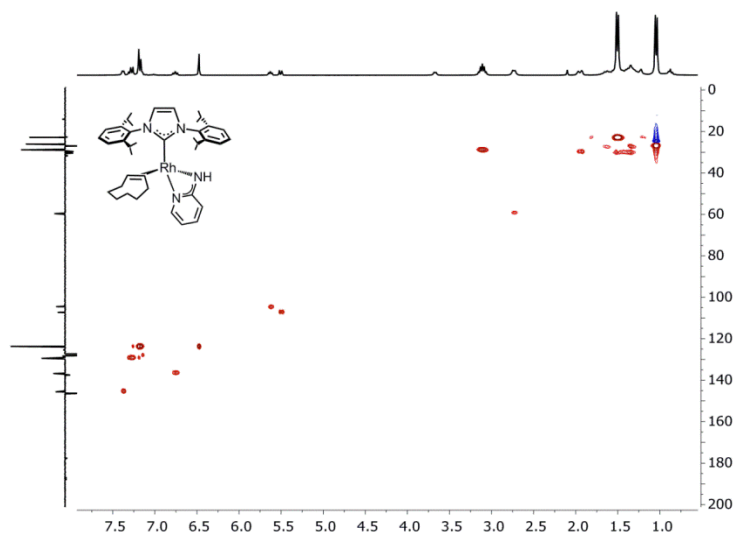


Figura A161. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **37** en C_6D_6 a 298 K.

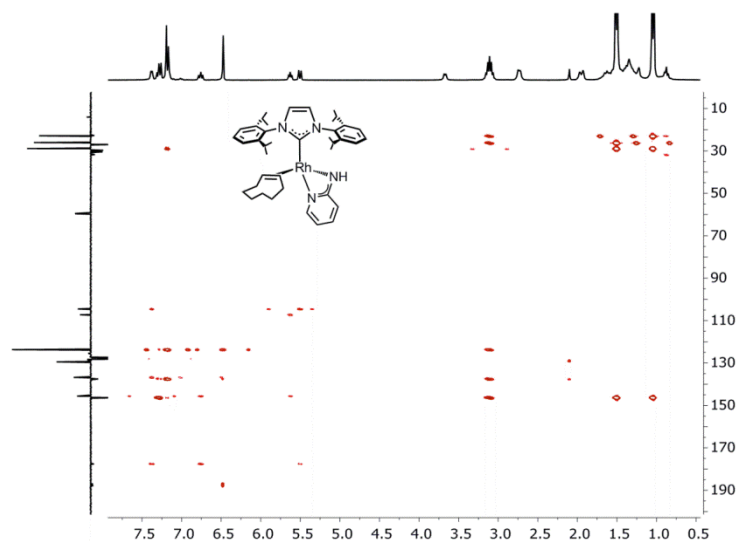


Figura A162. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **37** en C_6D_6 a 298 K.

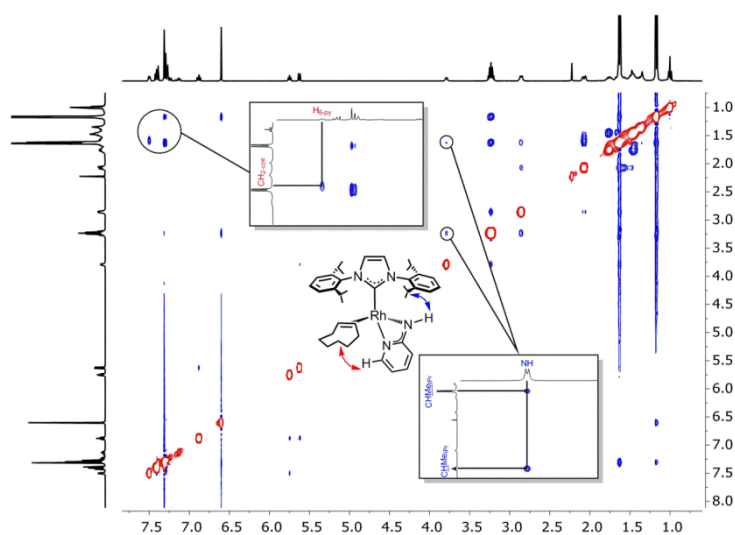


Figura A163. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **37** en C_6D_6 a 298 K.



Figura A164. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HSQC de largo alcance de **37** en C_6D_6 a 298 K.

Rh[κ^2 -*N,N*-{*N*(Me)py}](η^2 -coe)(IPr) (38**)**

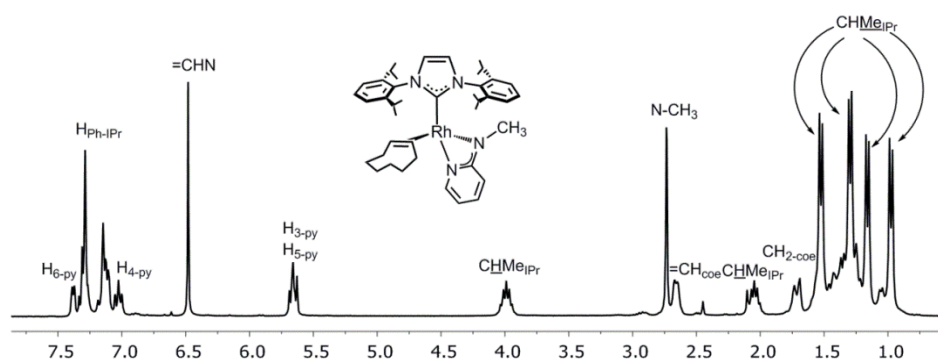


Figura A165. Espectro de RMN de ^1H de **38** en C_6D_6 a 298 K.

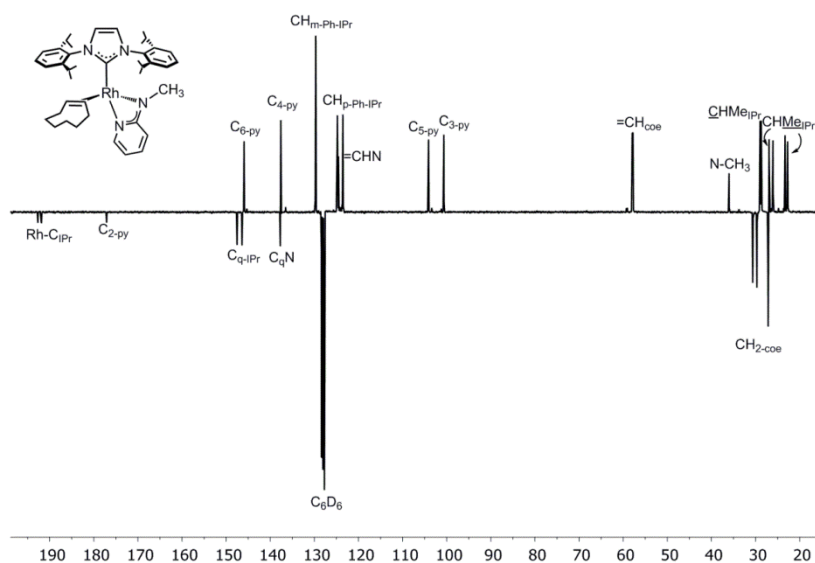


Figura A166. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **38** en C_6D_6 a 298 K.

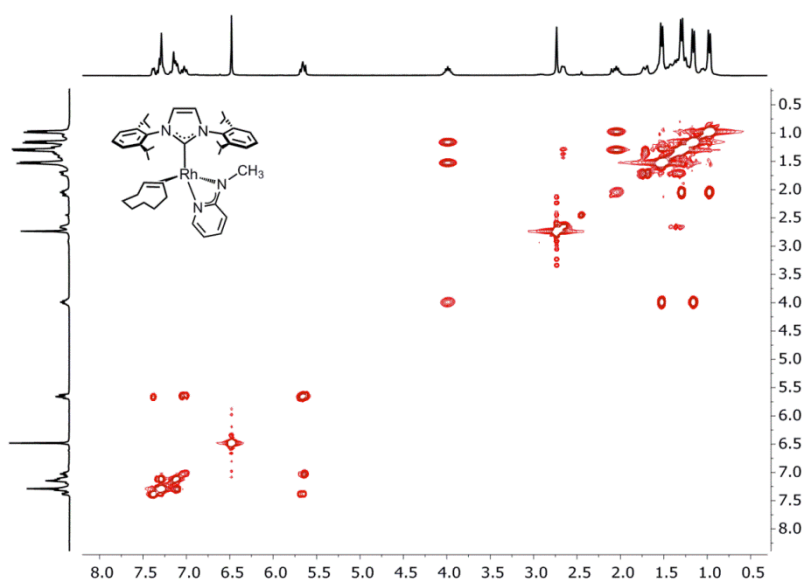


Figura A167. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **38** en C_6D_6 a 298 K.

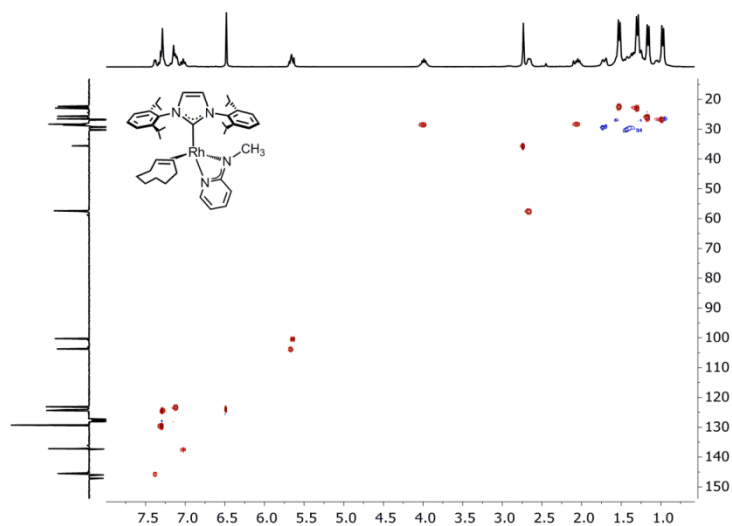


Figura A168. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **38** en C_6D_6 a 298 K.

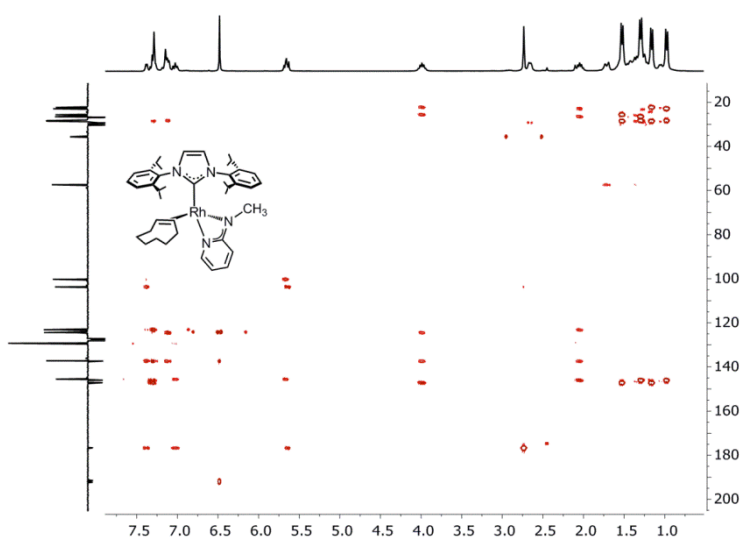


Figura A169. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **38** en C_6D_6 a 298 K.

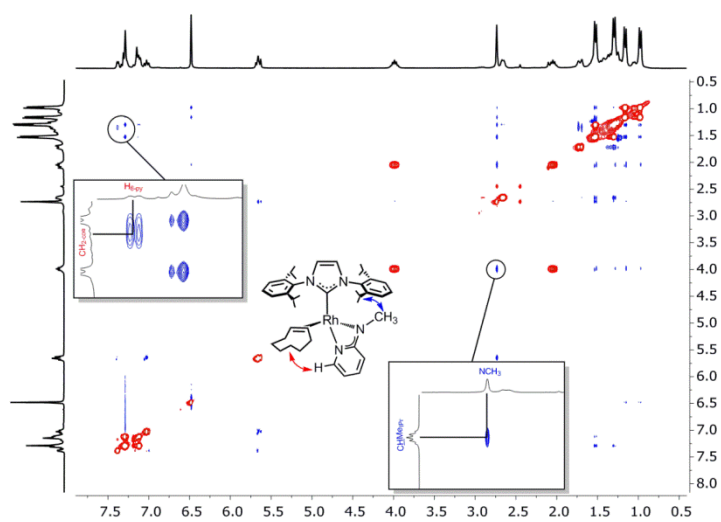


Figura A170. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **38** en C_6D_6 a 298 K.

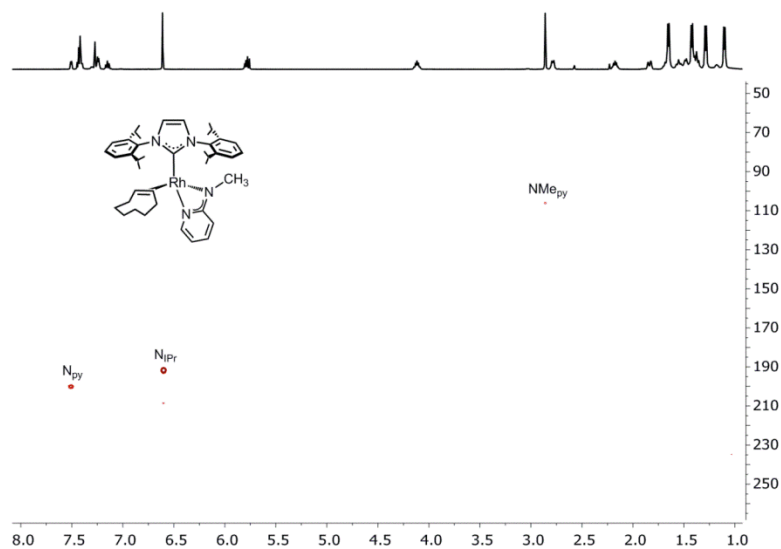


Figura A171. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HSQC de largo alcance de **38** en C_6D_6 a 298 K.

$\text{Rh}\{\kappa^2\text{-S},\text{N}(\text{Spy})\}(\eta^2\text{-coe})(\text{IPr})$ (39**)**

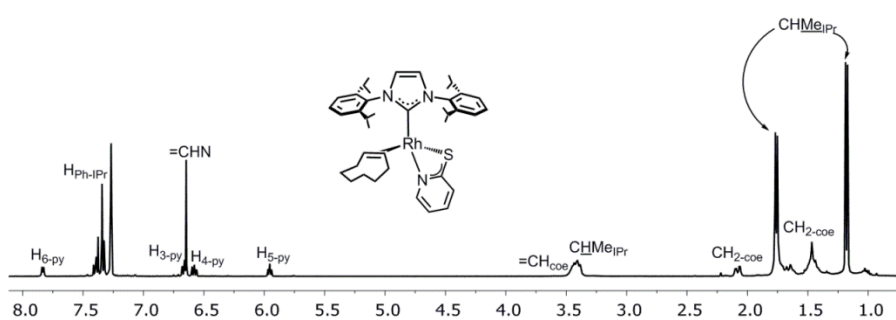


Figura A172. Espectro de RMN de ^1H de **39** en C_6D_6 a 298 K.

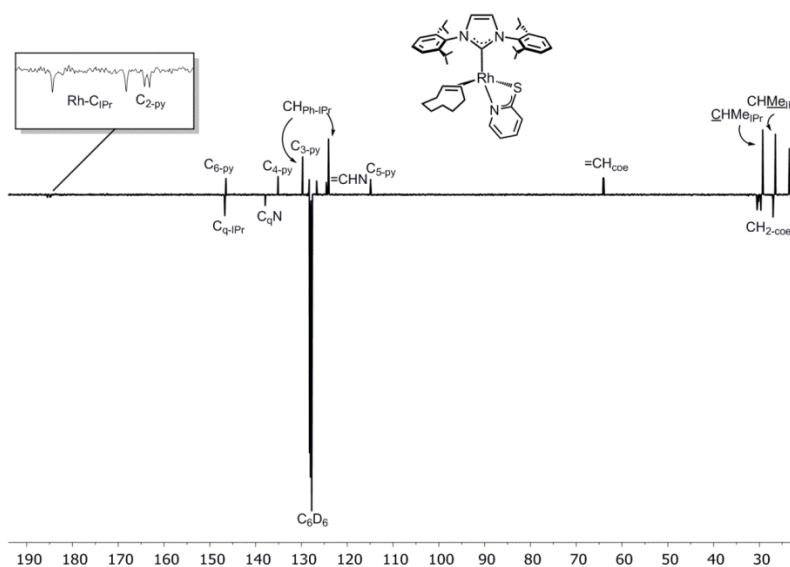


Figura A173. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **39** en C_6D_6 a 298 K.

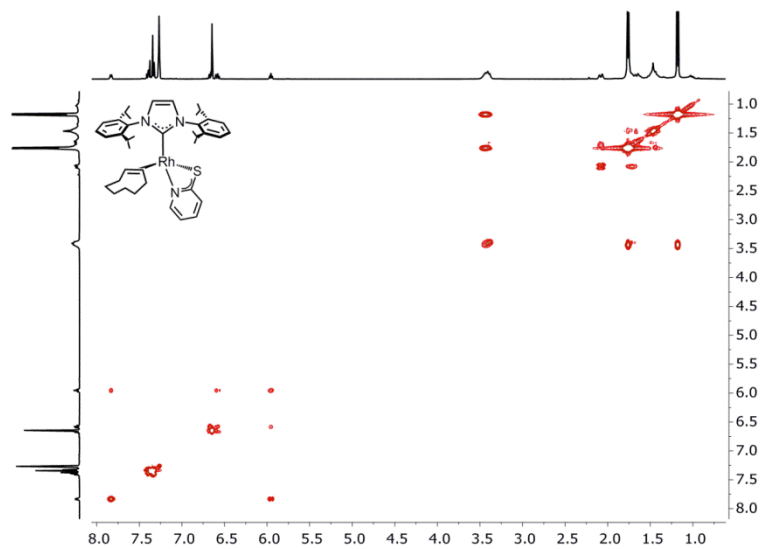


Figura A174. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **39** en C_6D_6 a 298 K.

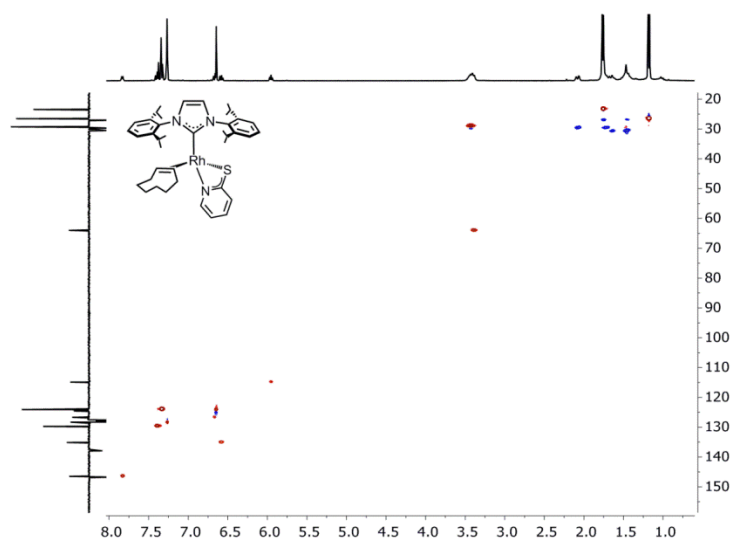


Figura A175. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **39** en C_6D_6 a 298 K.

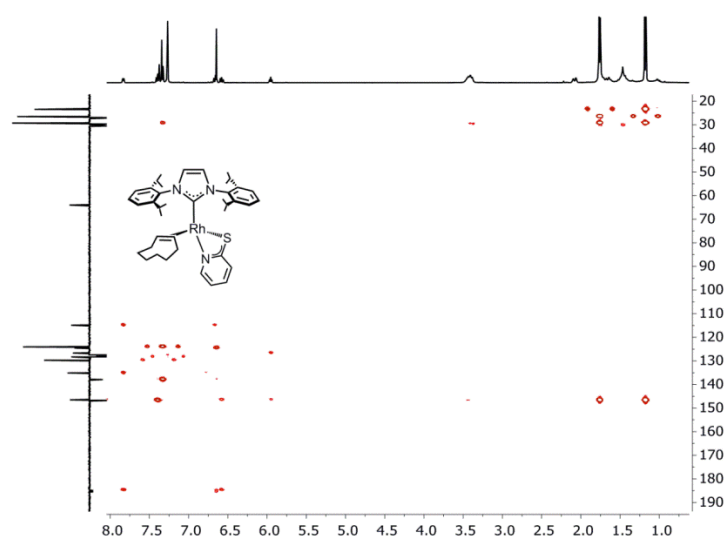


Figura A176. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **39** en C_6D_6 a 298 K.

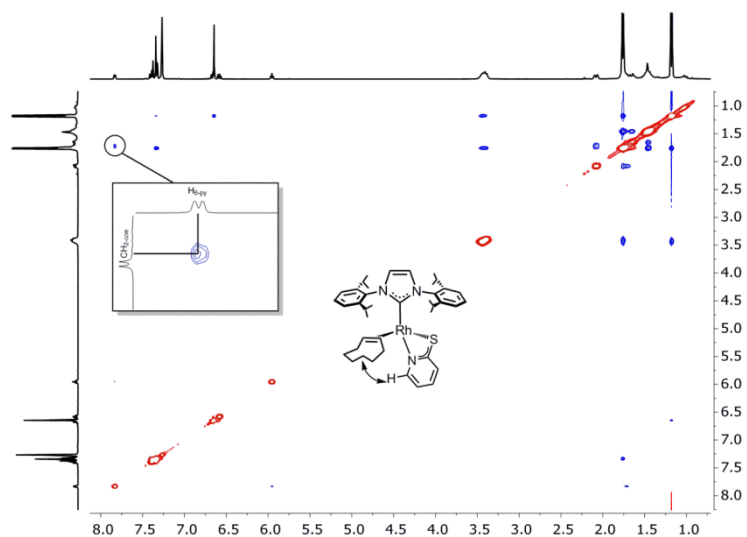


Figura A177. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **39** en C_6D_6 a 298 K.

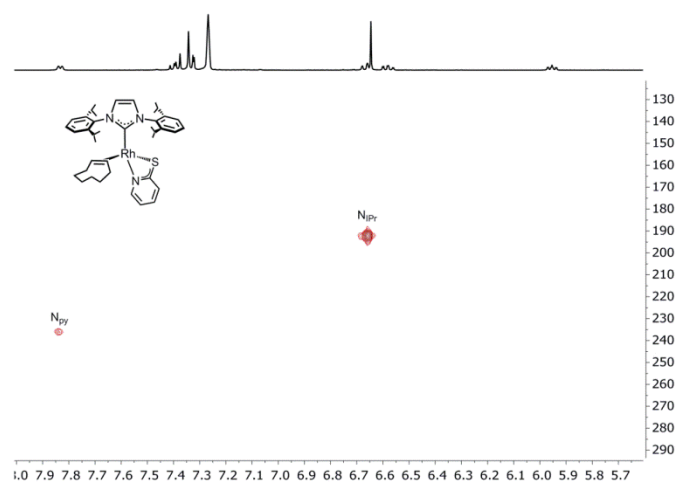


Figura A178. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HSQC de largo alcance de **39** en C_6D_6 a 298 K.

Rh $\{\kappa^2$ -*S,N*-(Spy)} $\{\eta^2$ -HC \equiv CPh)(IPr) (**42**)

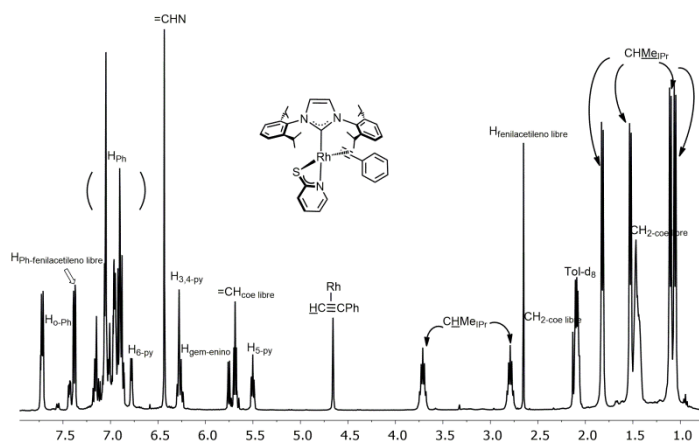


Figura A179. Espectro de RMN de ^1H de **42** en tolueno- d_8 a 233 K.

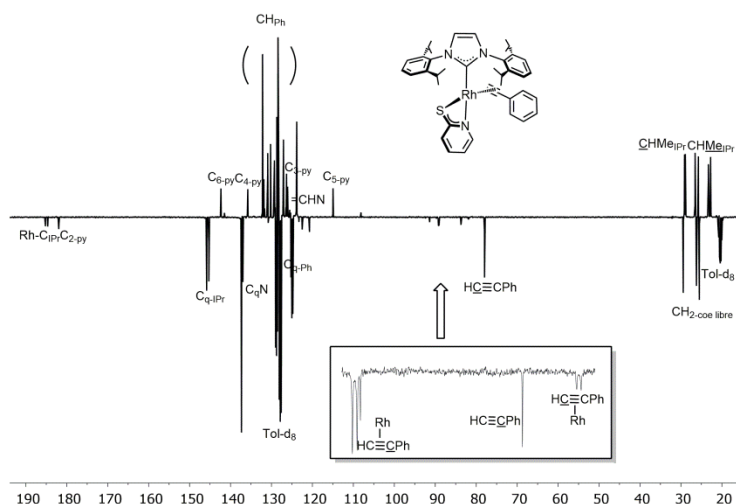


Figura A180. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **42** en tolueno- d_8 a 233 K.

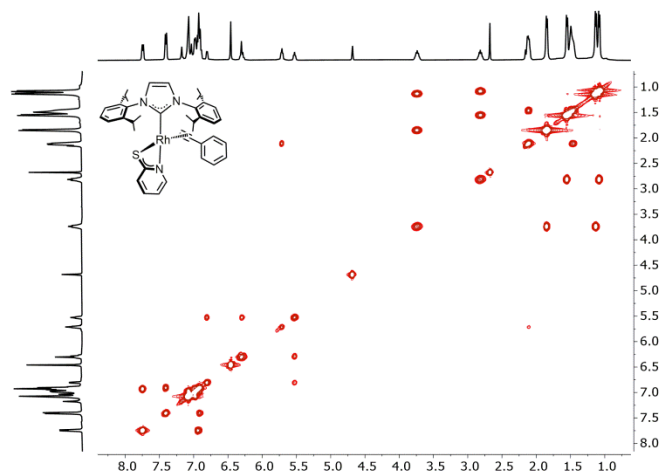


Figura A181. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **42** en tolueno- d_8 a 233 K.

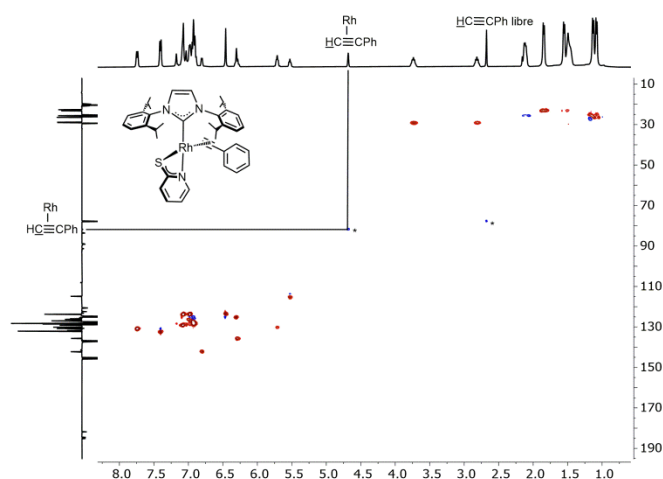


Figura A182. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **42** en tolueno- d_8 a 233 K. * A pesar de que esta correlación suele aparecer en color rojo (CH), las resonancias de los alquinos terminales normalmente aparecen hacia abajo (APT) y en color azul en el espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC (como CH_2).

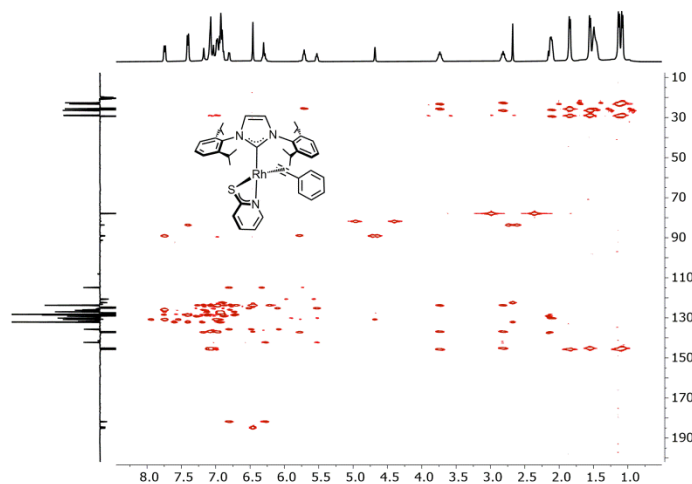


Figura A183. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **42** en tolueno- d_8 a 233 K.

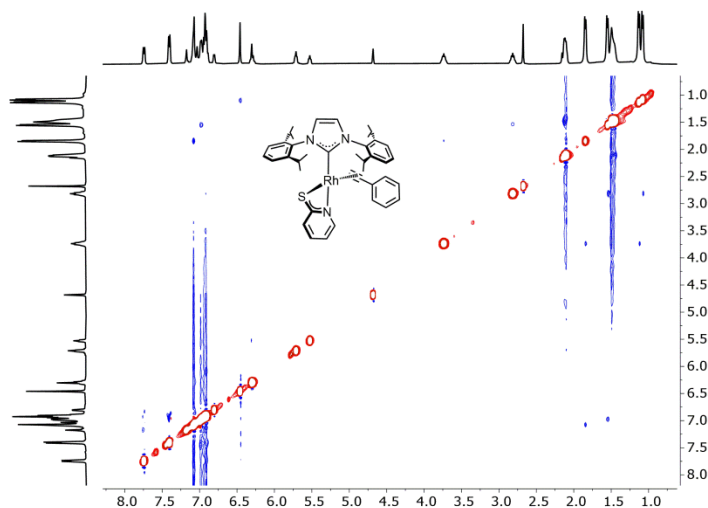


Figura A184. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **42** en tolueno- d_8 a 233 K.

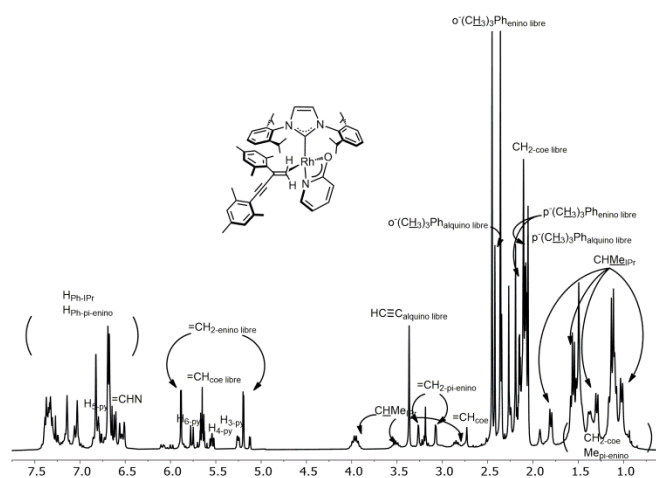
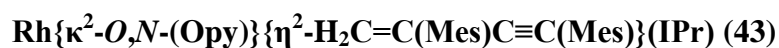


Figura A185. Espectro de RMN de ^1H de **43** en tolueno- d_8 a 243 K.

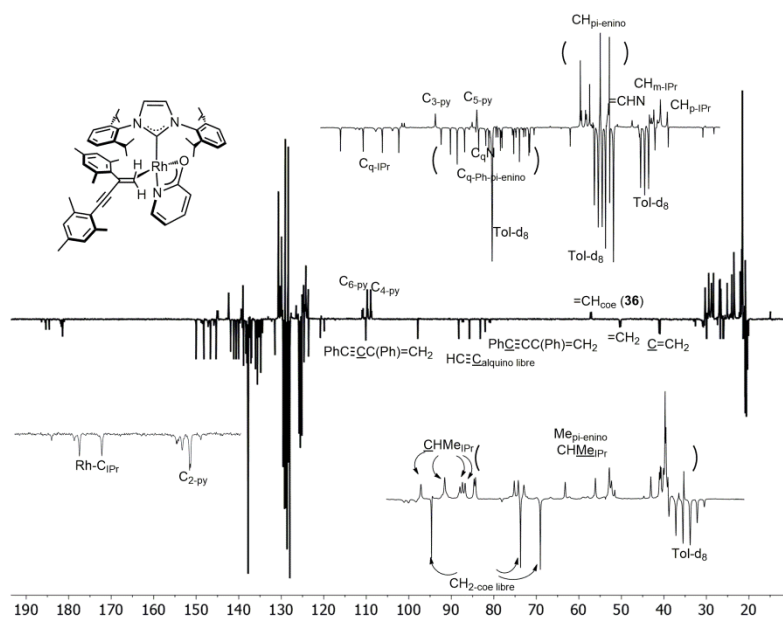


Figura A186. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **43** en tolueno- d_8 a 243 K.

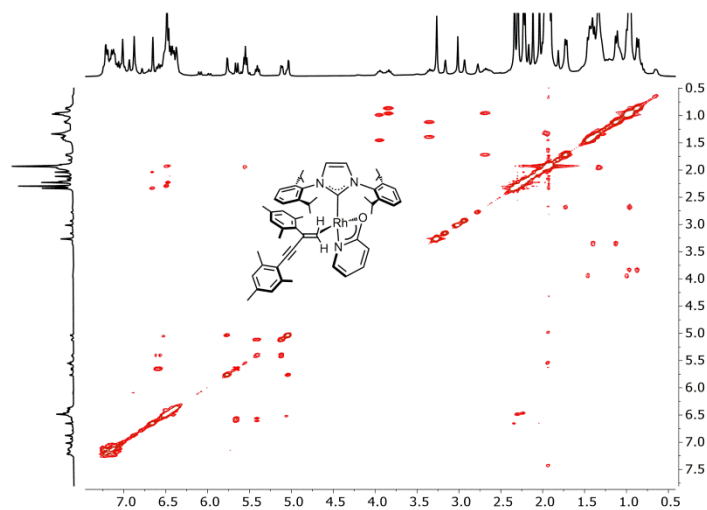


Figura A187. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **43** en tolueno- d_8 a 243 K.

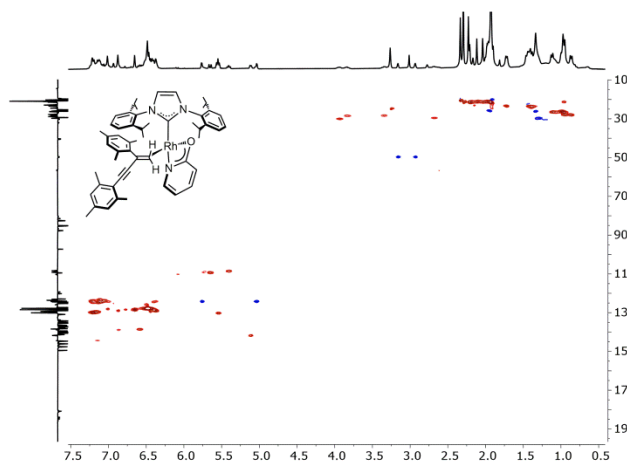


Figure A188. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **43** en tolueno- d_8 a 243 K.

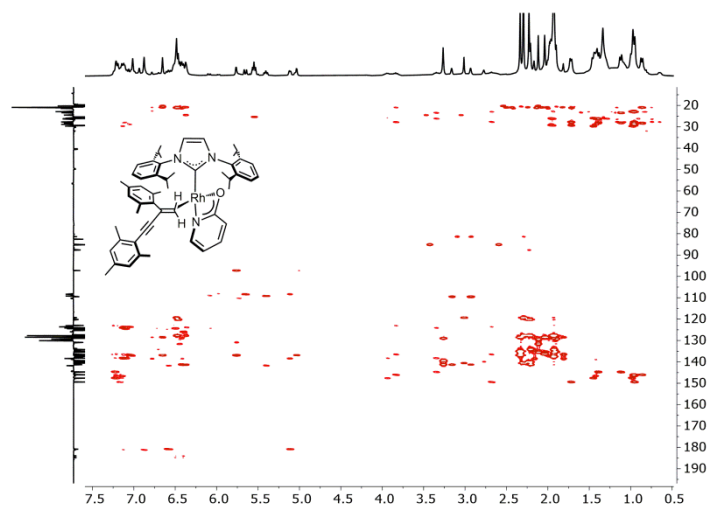


Figura A189. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **43** en tolueno- d_8 a 243 K.

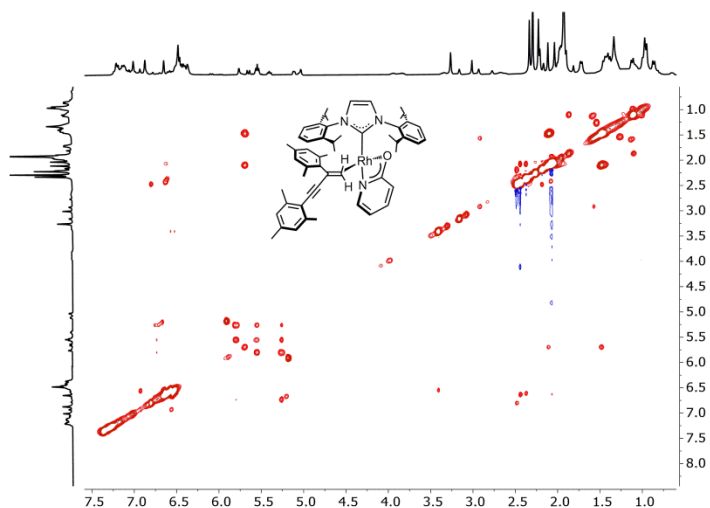


Figura A190. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **43** en tolueno- d_8 a 243 K.

$\text{Rh}\{\kappa^2\text{-}O,N\text{-}(\text{Opy})\}(\text{CO})(\text{IPr})$ (44**)**

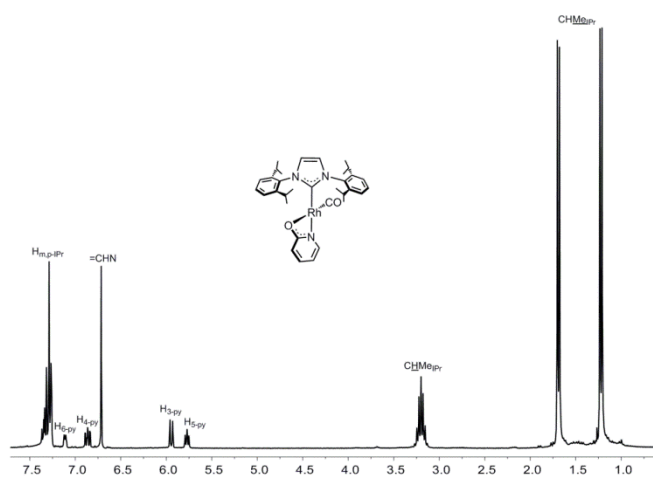


Figura A191. Espectro de RMN de ^1H de **44** en C_6D_6 a 298 K.

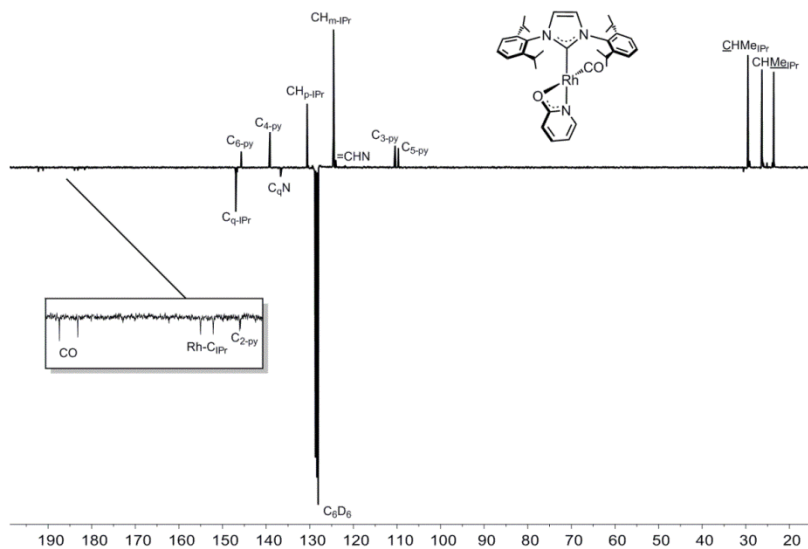


Figura A192. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **44** en C_6D_6 a 298 K.

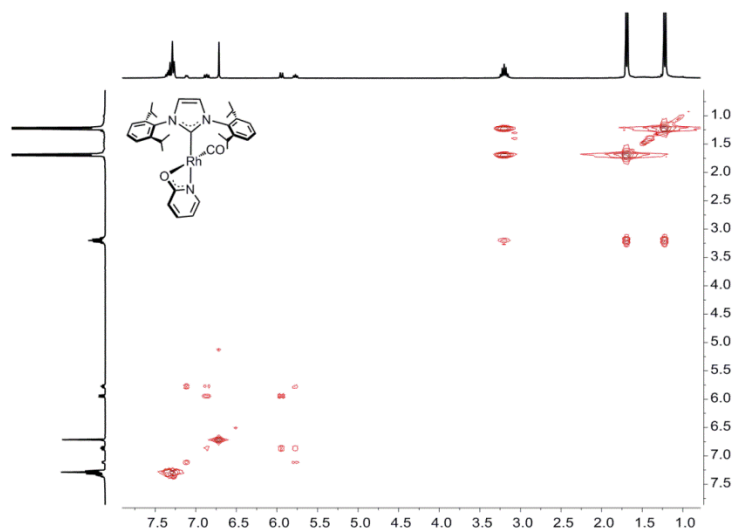


Figura A193. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **44** en C_6D_6 a 298 K.

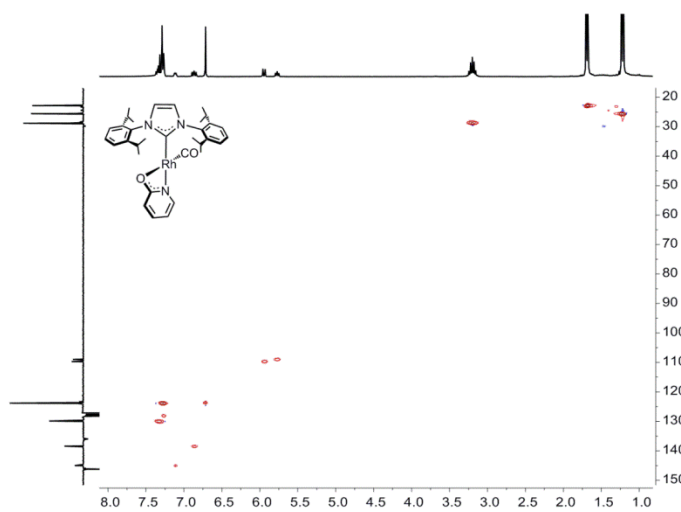


Figura A194. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **44** en C_6D_6 a 298 K.

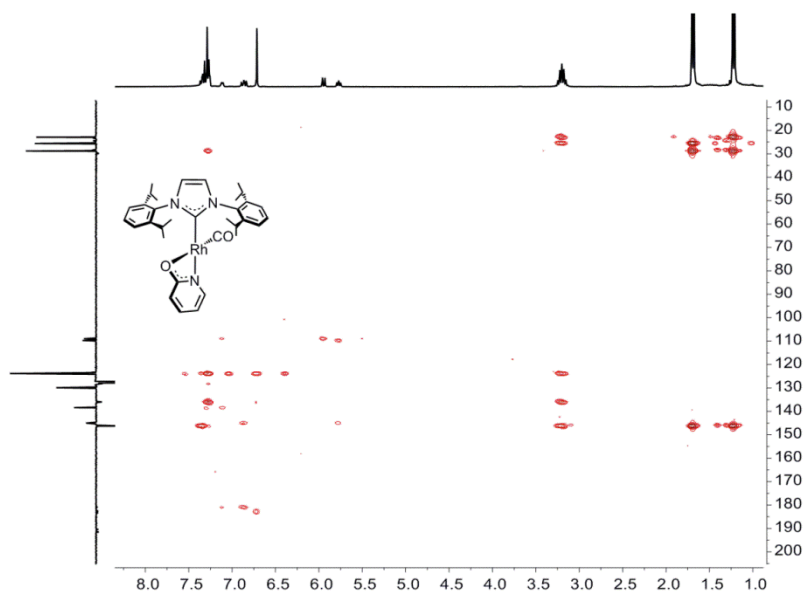


Figura A195. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **44** en C_6D_6 a 298 K.

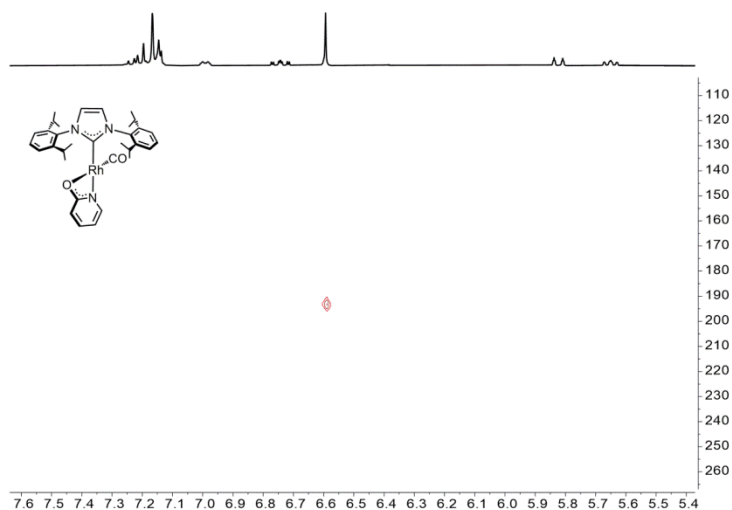


Figura A196. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HMQC de **44** en C_6D_6 a 298 K.

$\text{Rh}\{\kappa^2\text{-O,N-(Opy)}\}\{\text{IPr}\}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_3\}$ (45**)**

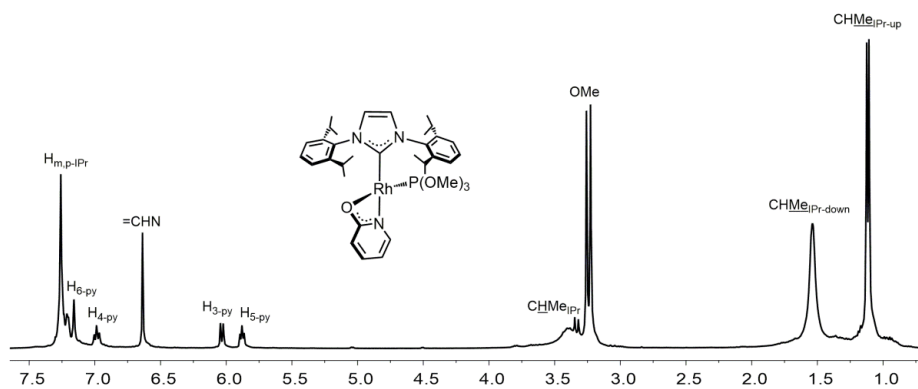


Figura A197. Espectro de RMN de ^1H de **45** en C_6D_6 a 298 K.

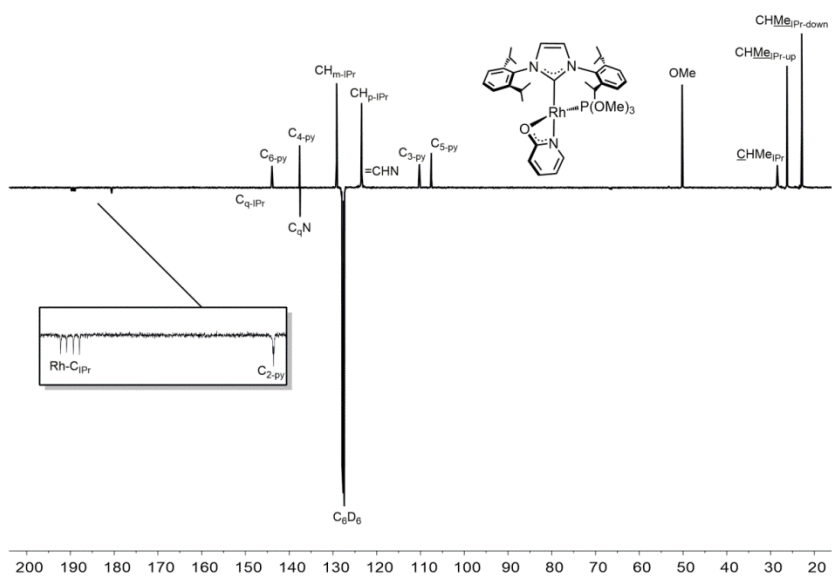


Figura A198. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **45** en C_6D_6 a 298 K.

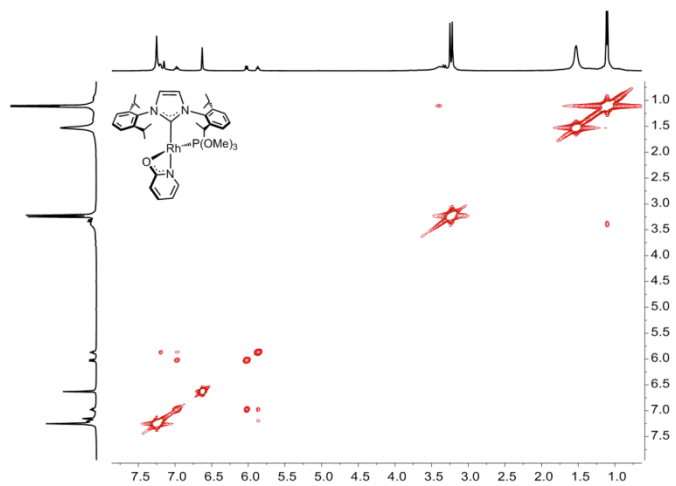


Figura A199. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **45** en C_6D_6 a 298 K.

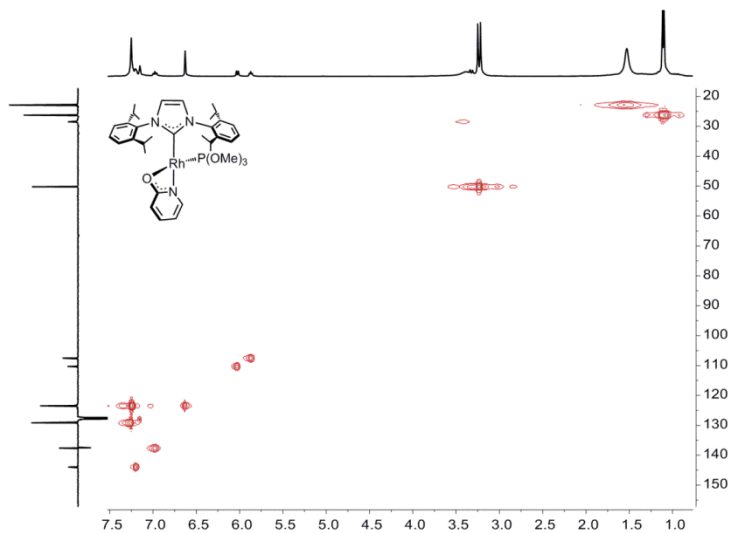


Figura A200. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **45** en C_6D_6 a 298 K.

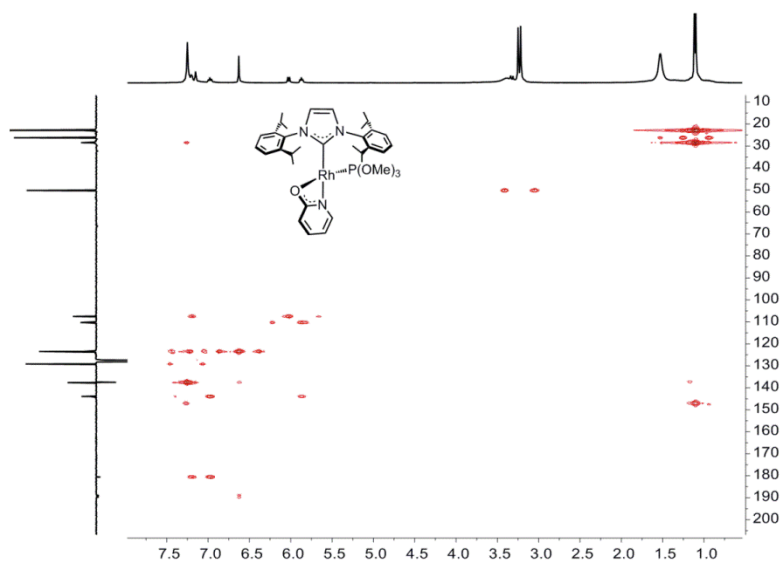


Figura A201. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **45** en C_6D_6 a 298 K.

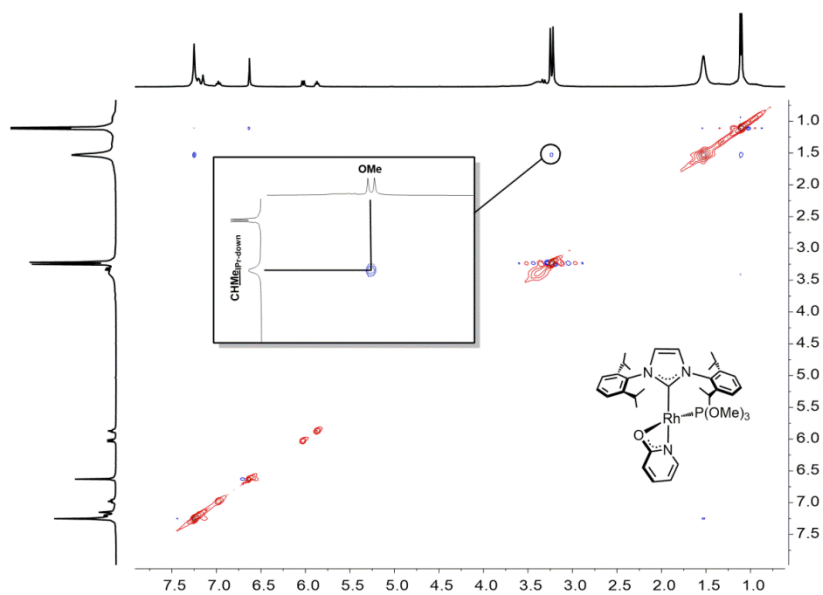


Figura A202. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **45** en C_6D_6 a 298 K.

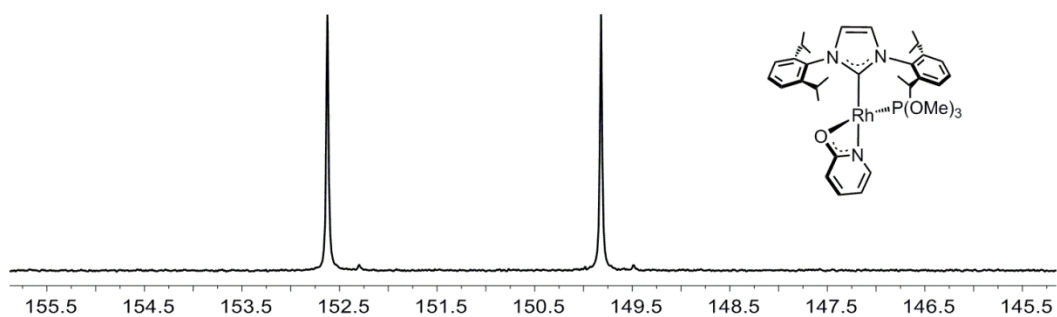


Figura A203. Espectro de RMN de ^{31}P de **45** en C_6D_6 a 298 K.

Rh{ κ^1 -N-(Opy)}(CO)(IPr){P(OCH₃)₃} (46)

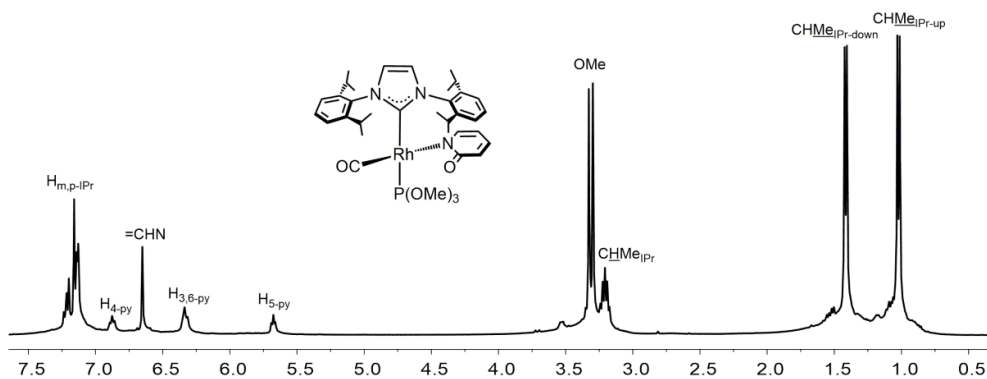


Figura A204. Espectro de RMN de ¹H de **46** en C₆D₆ a 298 K.

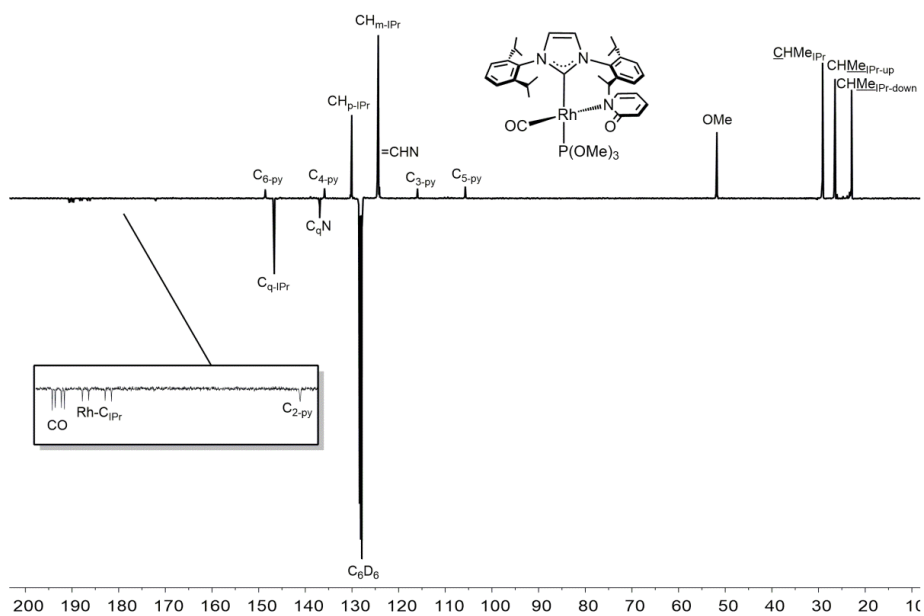


Figura A205. Espectro de RMN de ¹³C{¹H}-APT de **46** en C₆D₆ a 298 K.

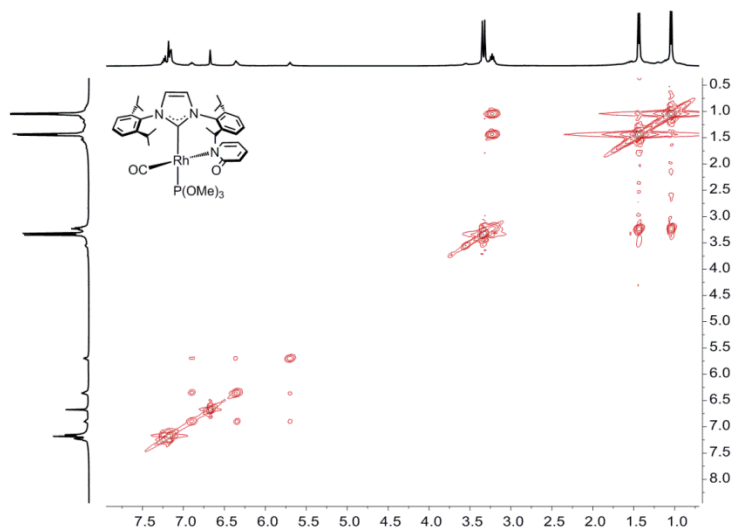


Figura A206. Espectro de RMN de ¹H-¹H COSY de **46** en C₆D₆ a 298 K.

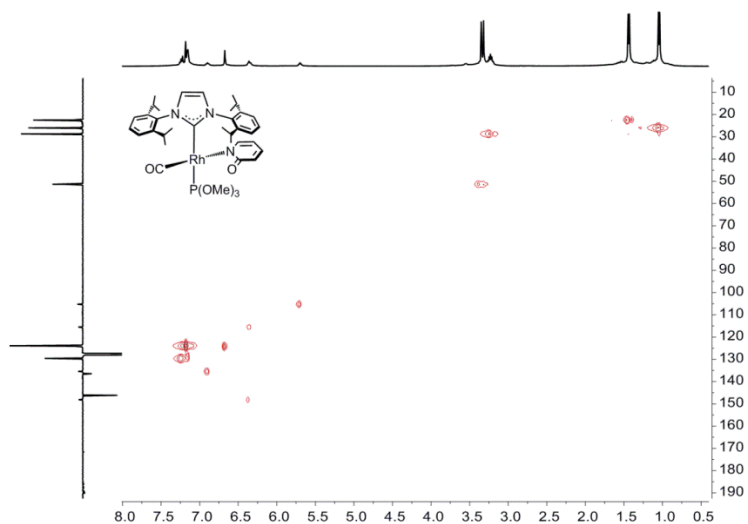


Figura A207. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **46** en C_6D_6 a 298 K.

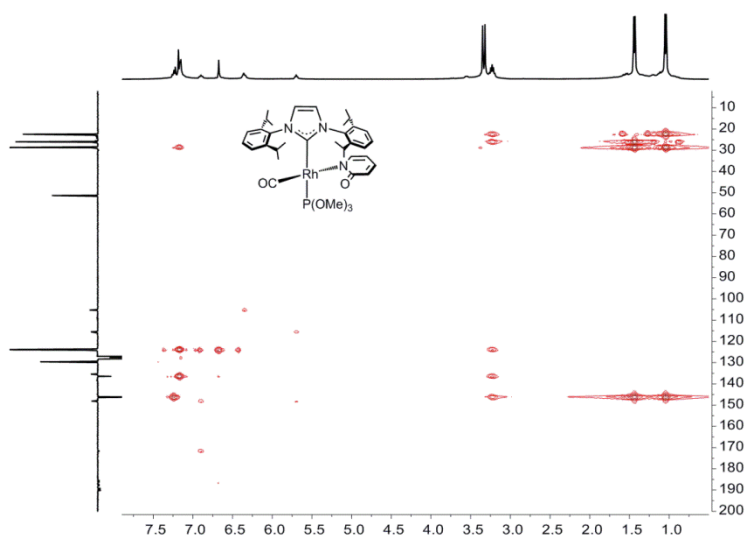


Figura A208. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **46** en C_6D_6 a 298 K.

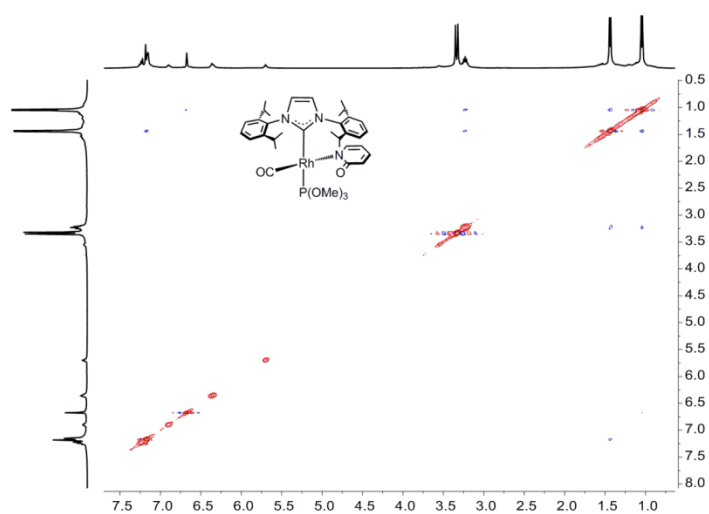


Figura A209. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **46** en C_6D_6 a 298 K.

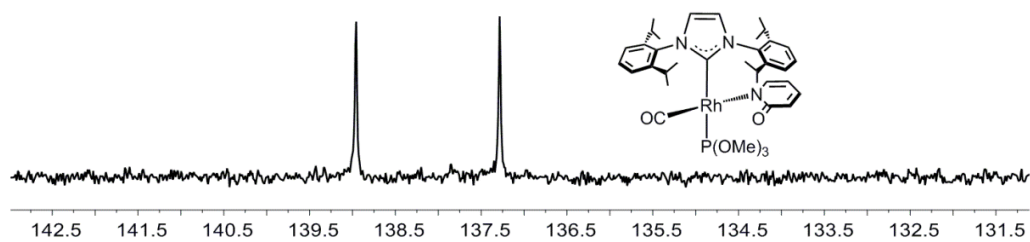


Figura A210. Espectro de RMN de ^{31}P de **46** en C_6D_6 a 298 K.

RhCl(IPr)[$\kappa\text{O},\eta^2$ -{O=C(Ph)O-C(Ph)=CH₂}] (55**)**

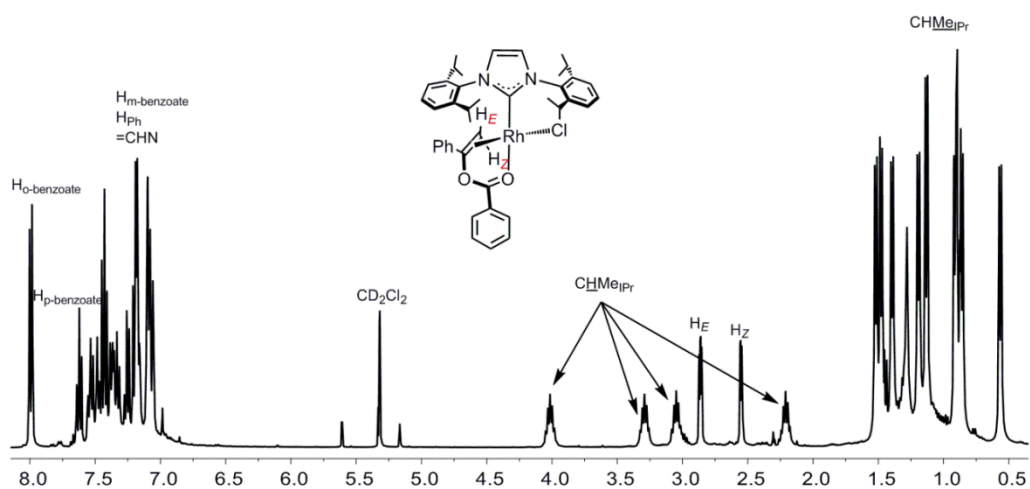


Figura A211. Espectro de RMN de ^1H de **55** en CD_2Cl_2 a 298 K.

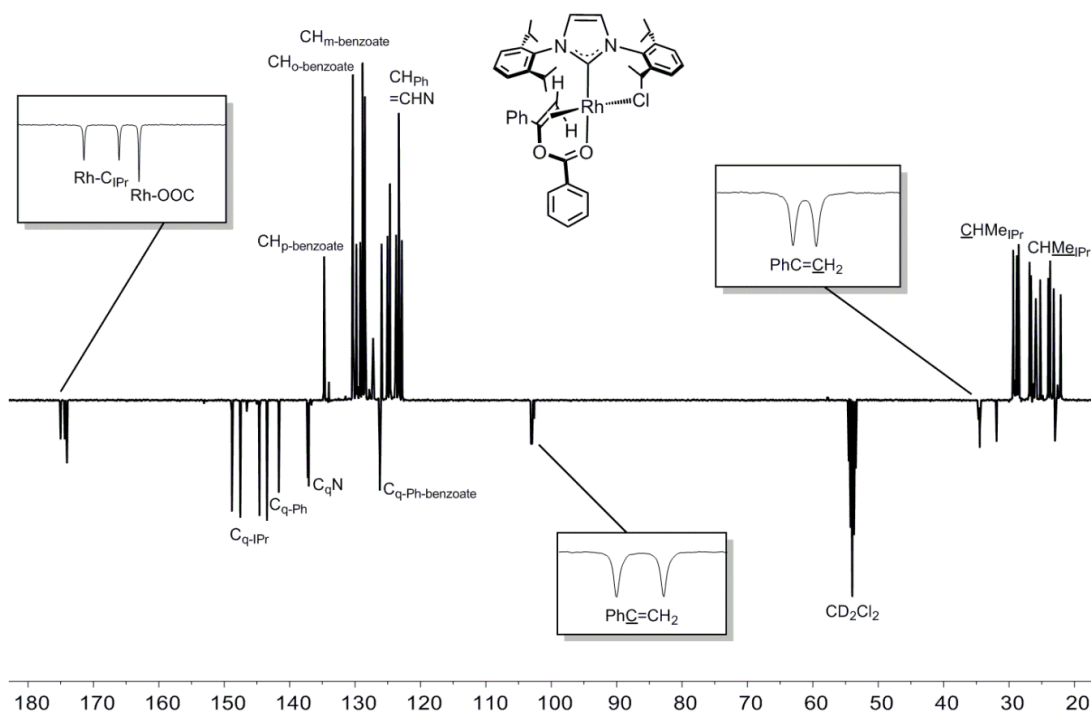


Figura A212. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **55** en CD_2Cl_2 a 298 K.

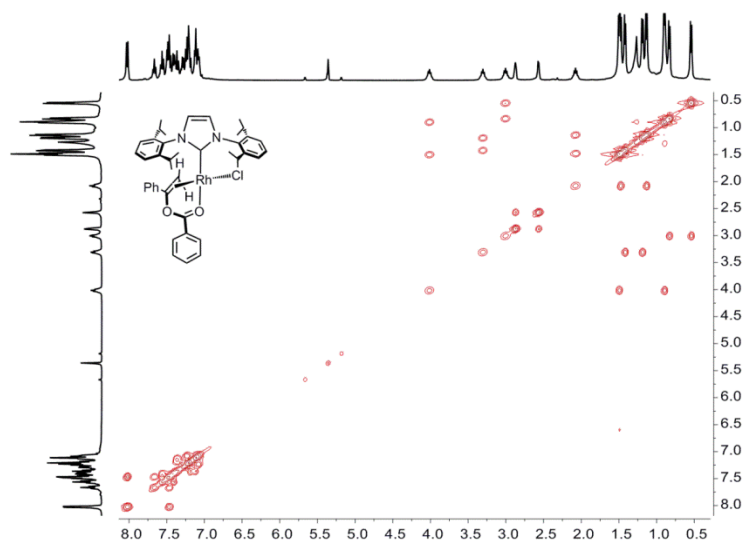


Figura A213. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **55** en CD_2Cl_2 a 298 K.

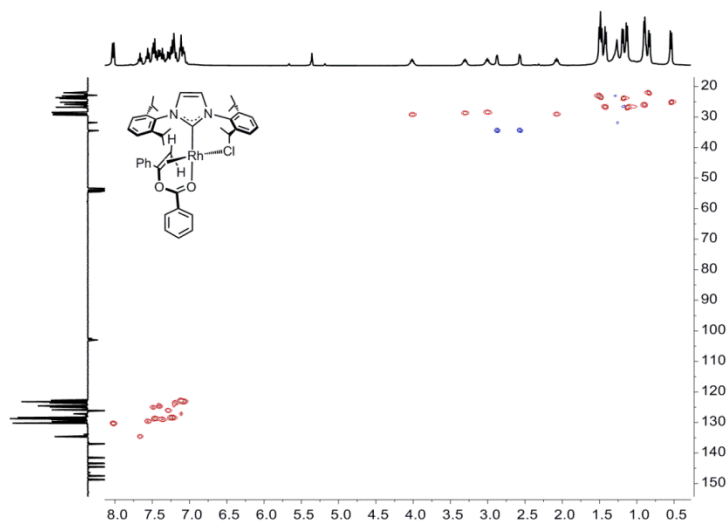


Figura A214. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **55** en CD_2Cl_2 a 298 K.

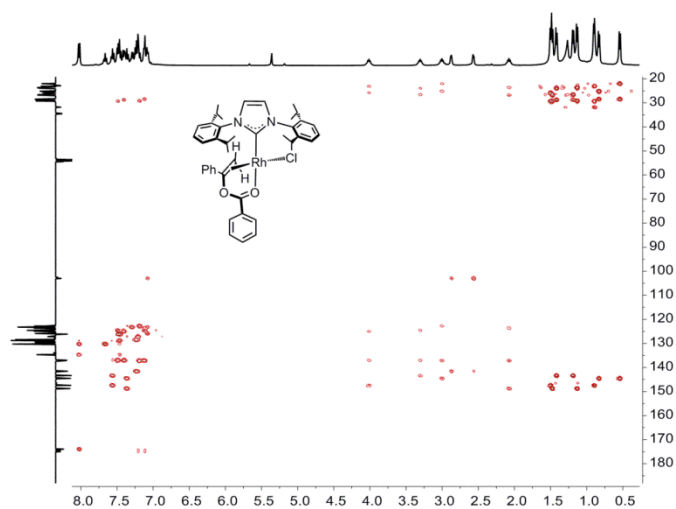


Figura A215. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **55** en CD_2Cl_2 a 298 K.

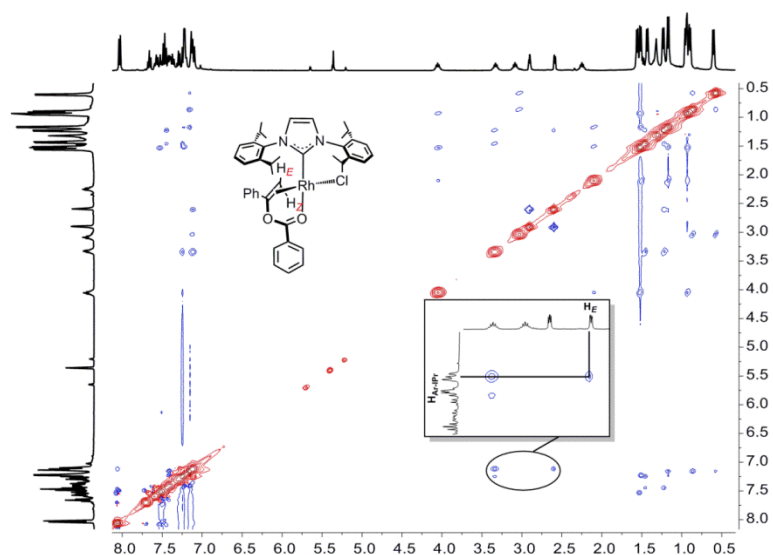


Figura A216. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **55** en CD_2Cl_2 a 298 K.

$\text{RhCl}(\text{IPr})[\kappa\text{O}, \eta^2\text{-}\{\text{O}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}-\text{C}(\text{Ph})=\text{CH}(\text{Ph})\}]$ (56**)**

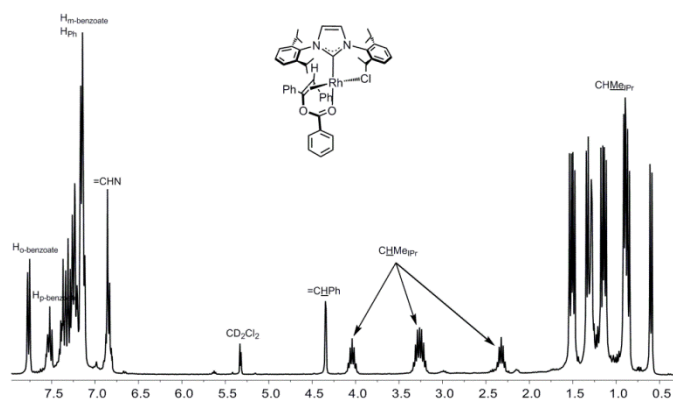


Figura A217. Espectro de RMN de ^1H de **56** en CD_2Cl_2 a 298 K.

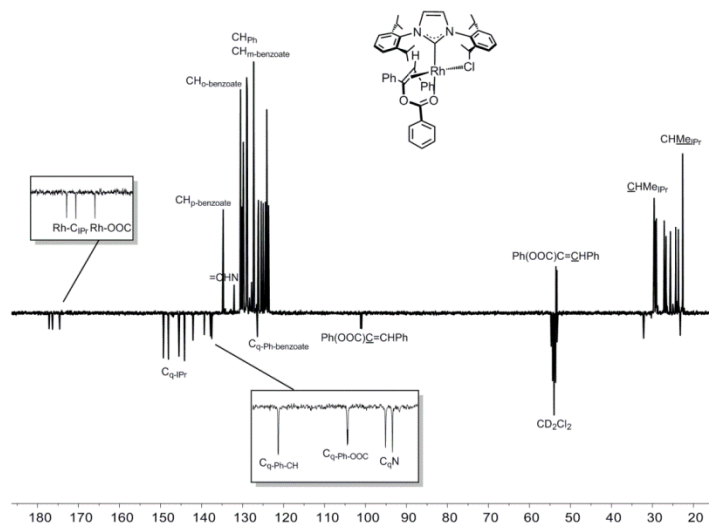


Figura A218. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **56** en CD_2Cl_2 a 298 K.

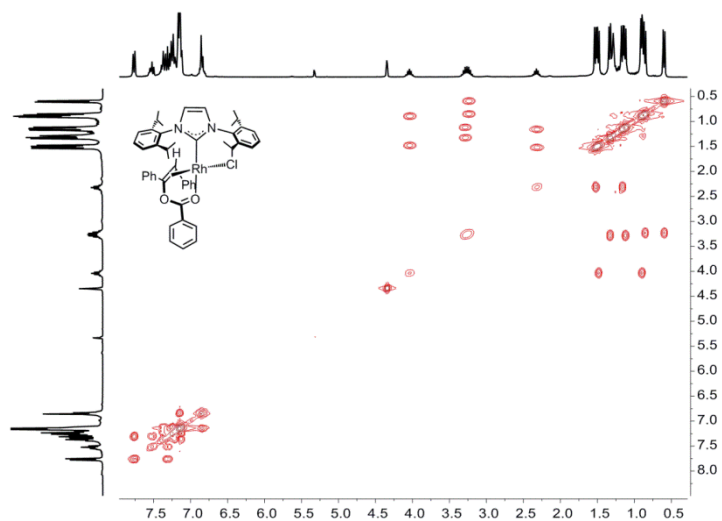


Figura A219. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **56** en CD_2Cl_2 a 298 K.

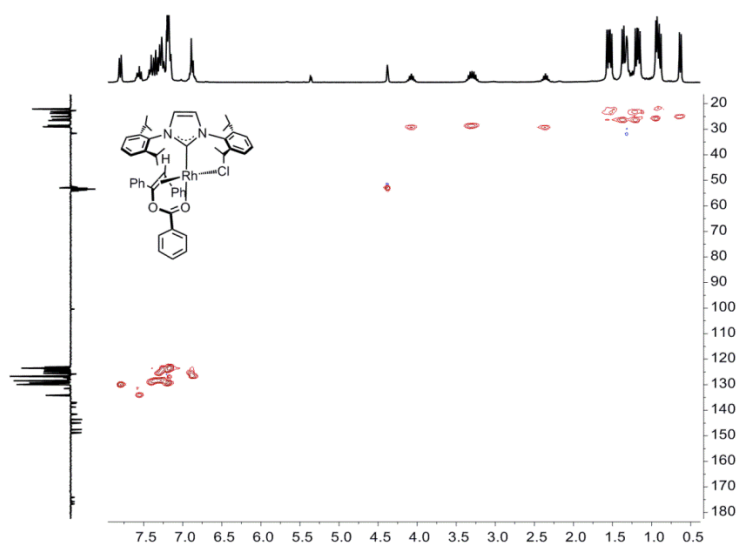


Figura A220. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **56** en CD_2Cl_2 a 298 K.

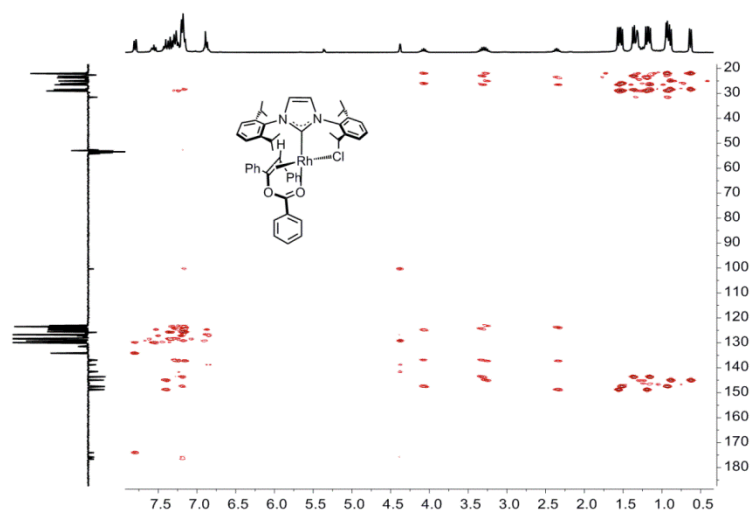


Figura A221. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **56** en CD_2Cl_2 a 298 K.

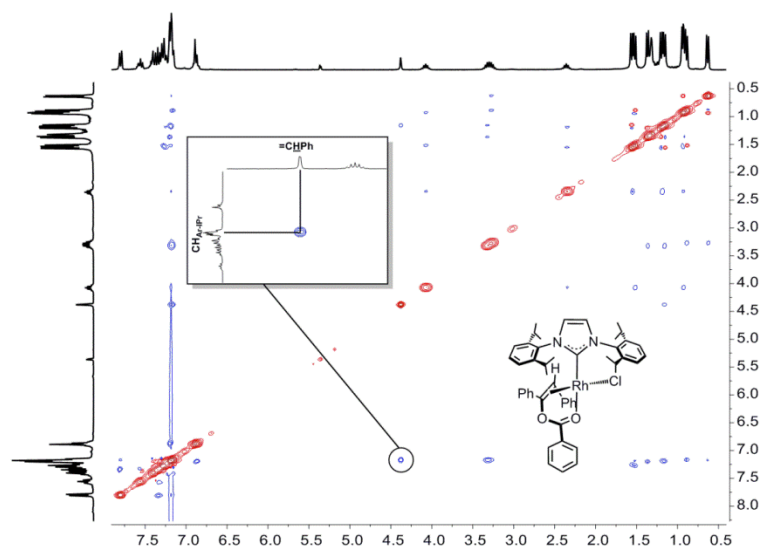


Figura A222. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **56** en CD_2Cl_2 a 298 K.

$\text{RhCl}[\kappa\text{N},\eta^2\text{-}\{\text{py-O-C(Ph)=CH}_2\}](\text{IPr})$ (57**)**

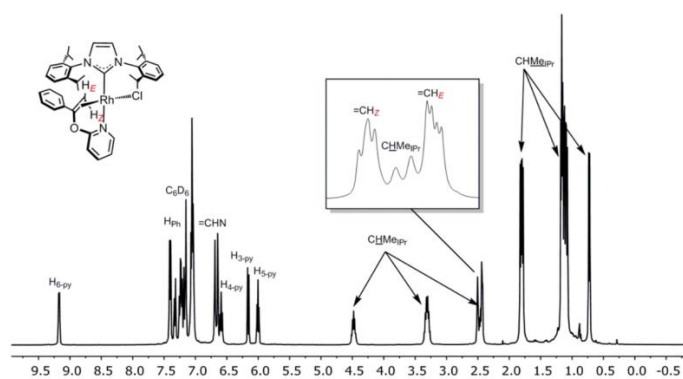


Figura A223. Espectro de RMN de ^1H de **57** en C_6D_6 a 298 K.

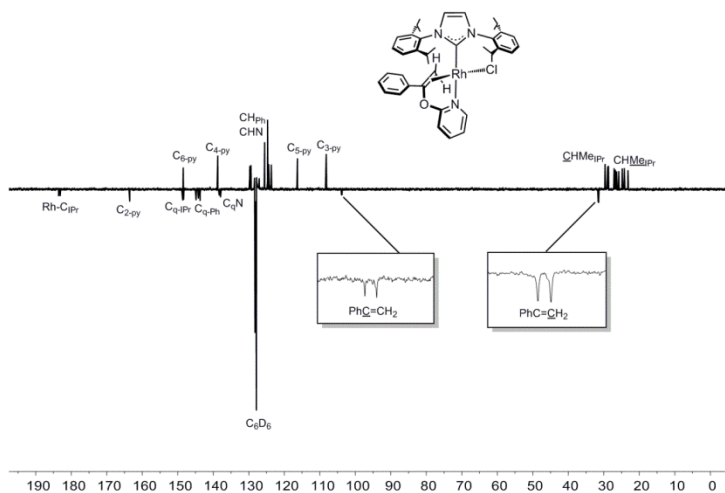


Figura A224. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **57** en C_6D_6 a 298 K.

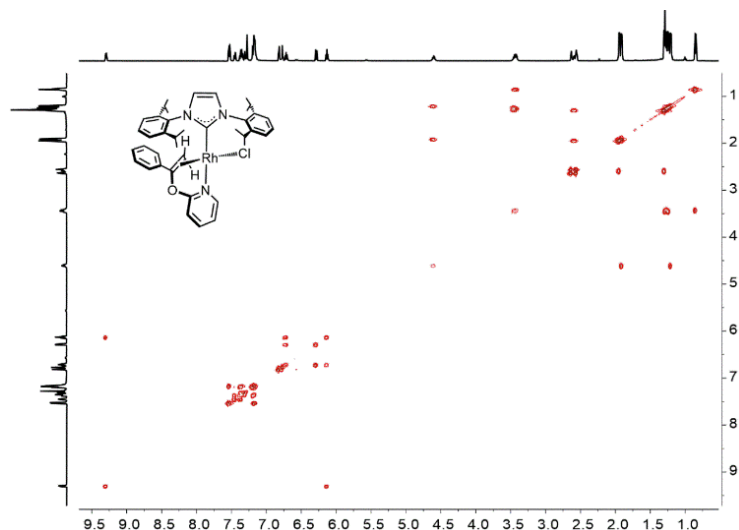


Figura A225. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **57** en C_6D_6 a 298 K.

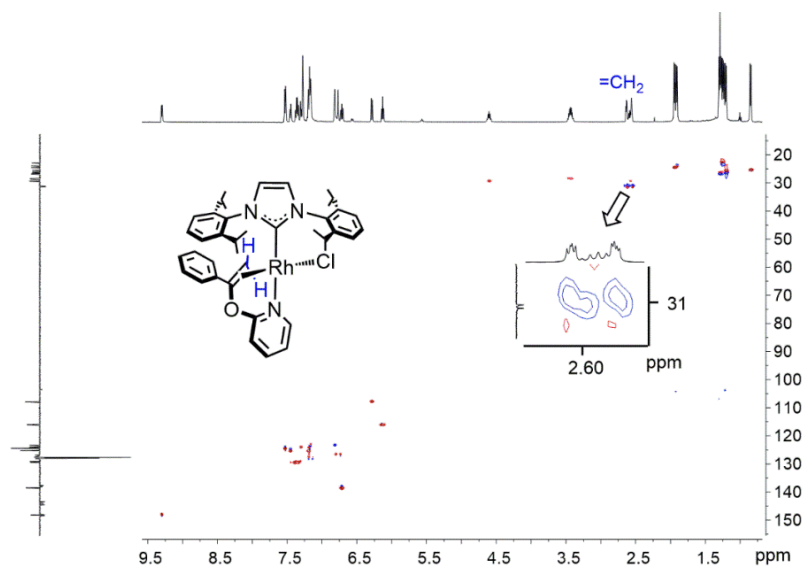


Figura A226. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **57** en C_6D_6 a 298 K.

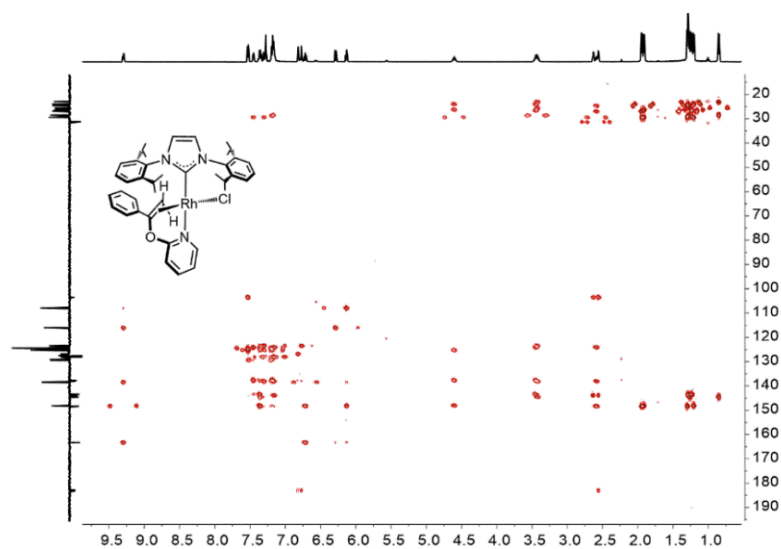


Figura A227. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **57** en C_6D_6 a 298 K.

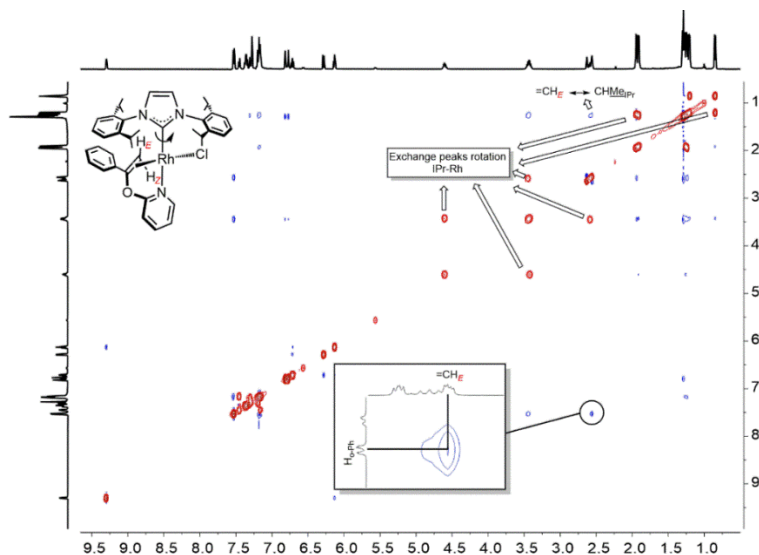


Figura A228. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **57** en C_6D_6 a 298 K.

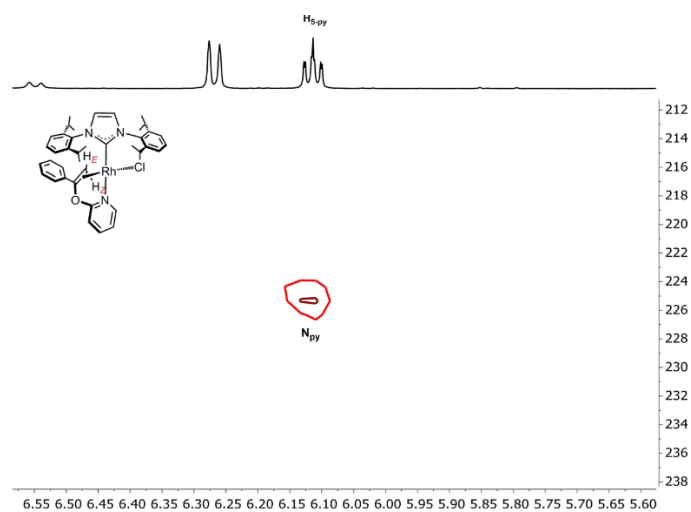


Figura A229. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HMQC de largo alcance de **57** con $J_{\text{H-N}} = 4.0$ Hz.

$\text{RhCl}[\kappa\text{O}, \eta^2\text{-}\{\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}=\text{O})\text{N}\}\text{-C}(\text{Ph})=\text{CH}_2](\text{IPr})$ (61**)**

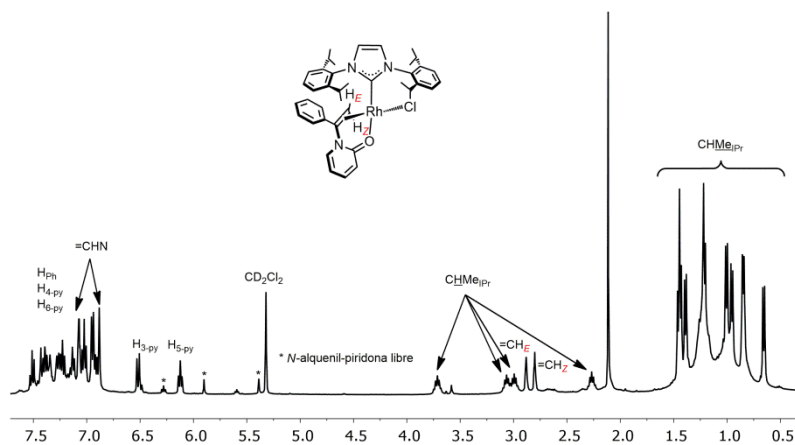


Figura A230. Espectro de RMN de ^1H de **61** en CD_2Cl_2 a 253 K.

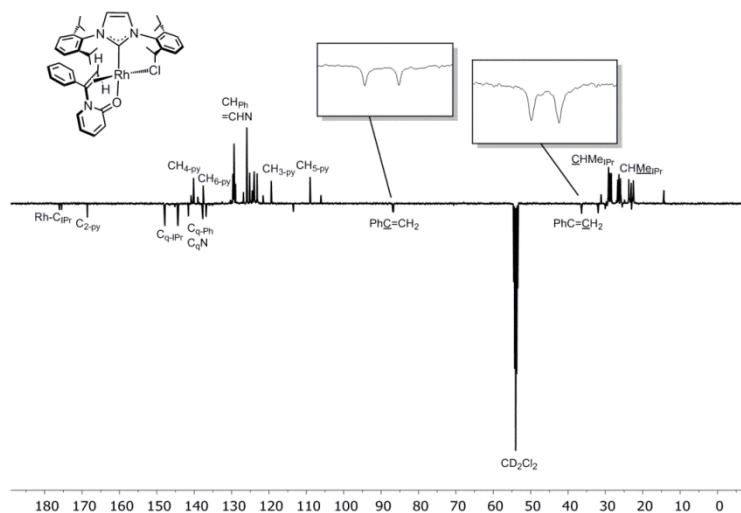


Figura A231. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **61** en CD_2Cl_2 a 253 K.

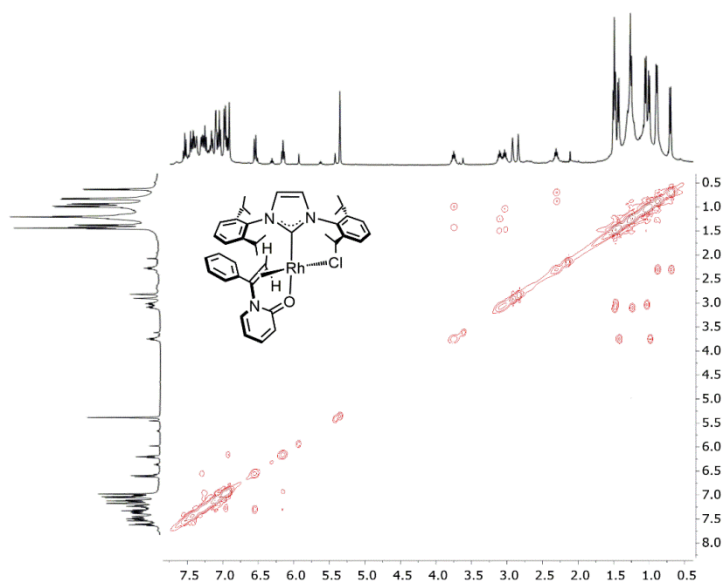


Figura A232. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **61** en CD_2Cl_2 a 253 K.

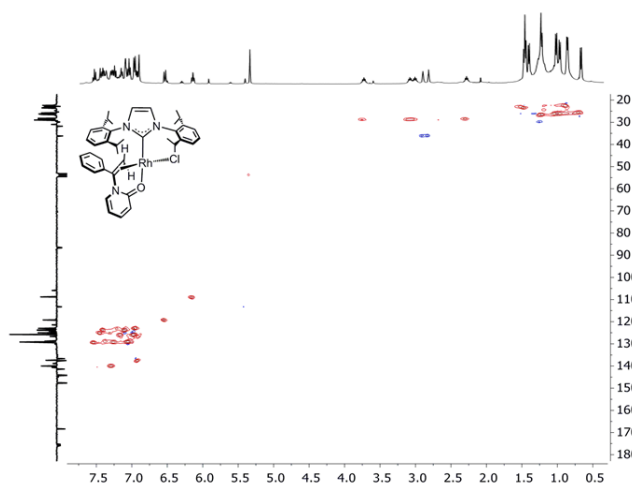


Figura A233. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **61** en CD_2Cl_2 a 253 K.

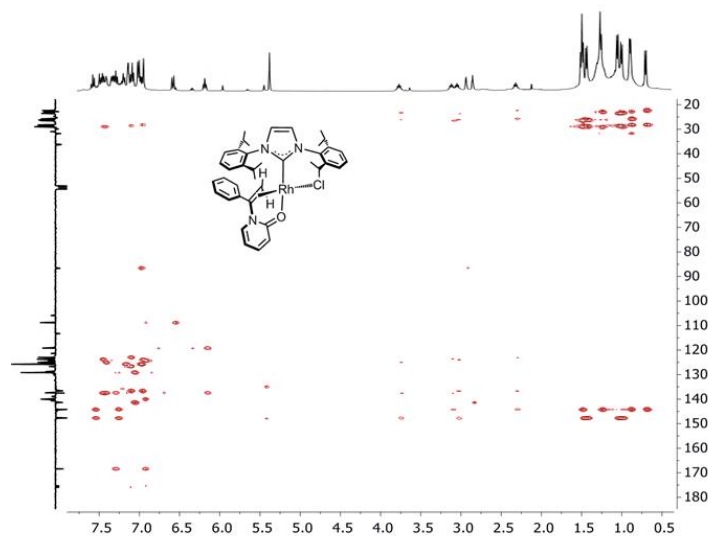


Figura A234. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **61** en CD_2Cl_2 a 253 K.

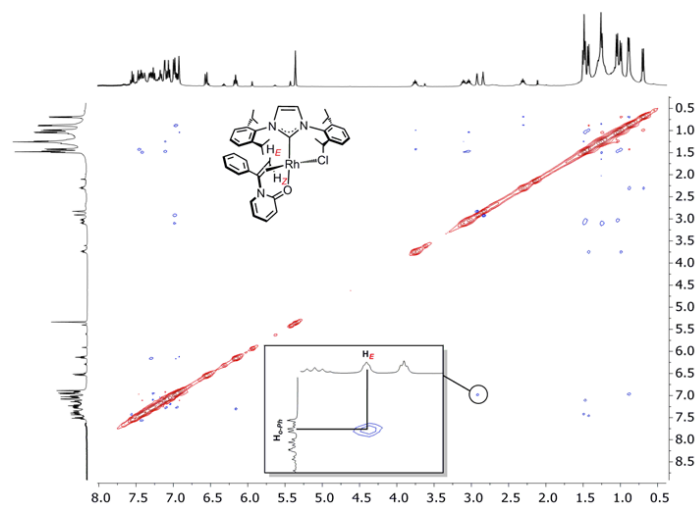


Figura A235. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **61** en CD_2Cl_2 a 253 K.

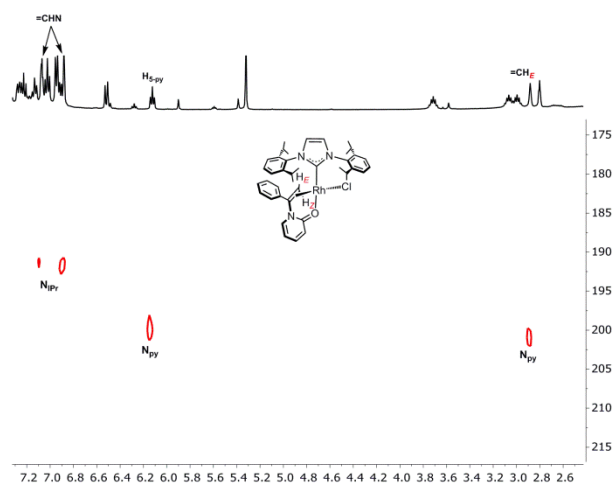


Figura A236. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HMQC de largo alcance de **61** en CD_2Cl_2 a 253 K con $J_{\text{H-N}} = 4.0$ Hz.

V.3. Espectros de RMN de las reacciones catalíticas de metanol y fenilacetileno

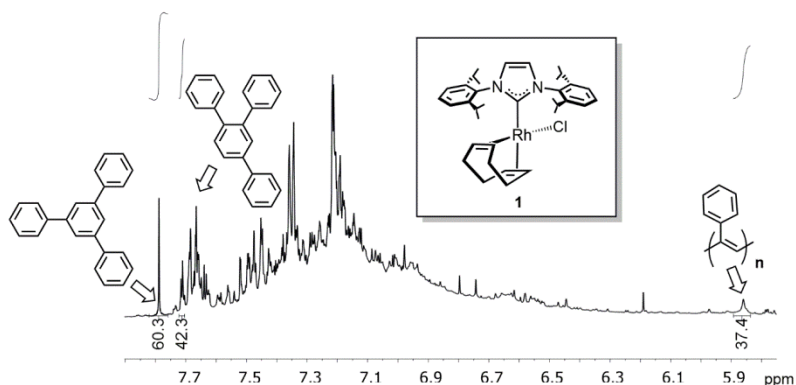


Figura A237. Región seleccionada del espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **1**.

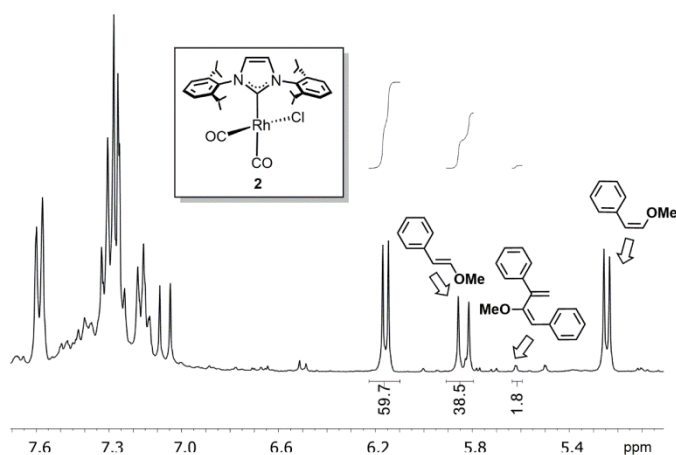


Figura A238. Región seleccionada del espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **2**.

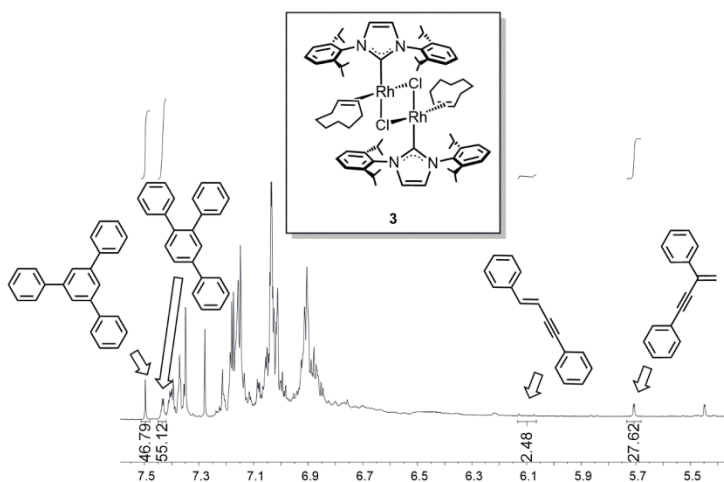


Figura A239. Región seleccionada del espectro de RMN de ¹H (CDCl₃) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **3**.

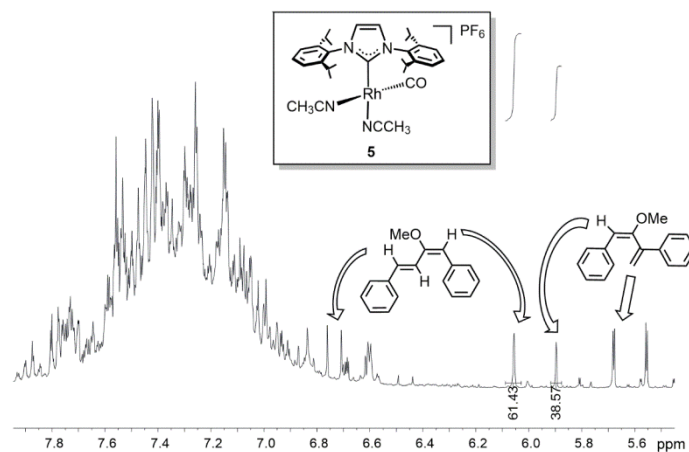


Figura A240. Región seleccionada del espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **5**.

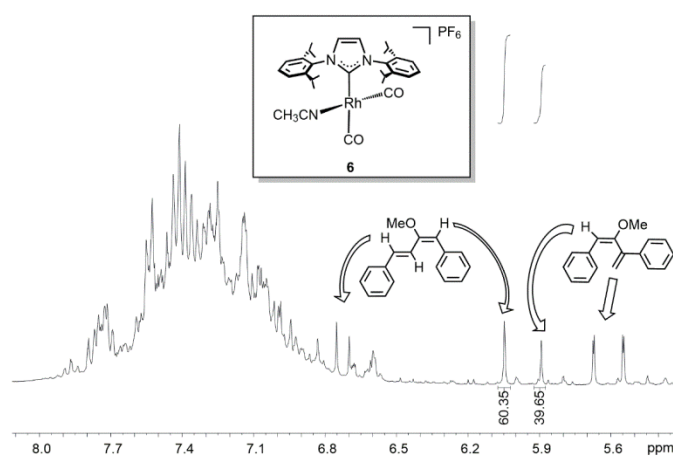


Figura A241. Región seleccionada del espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **6**.

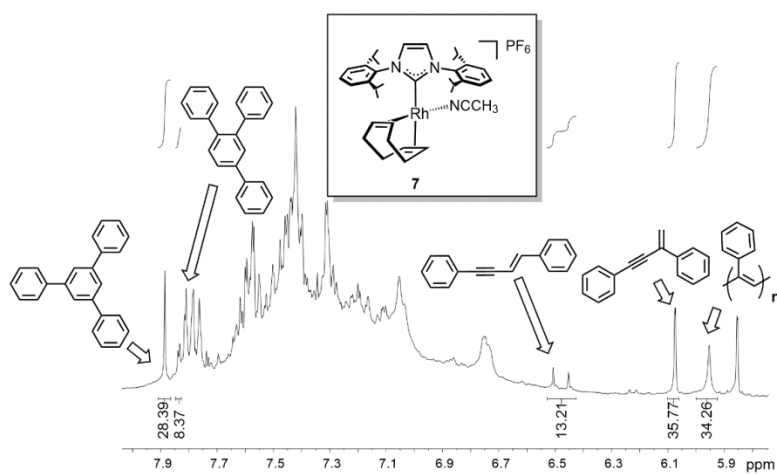


Figura A242. Región seleccionada del espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **7**.

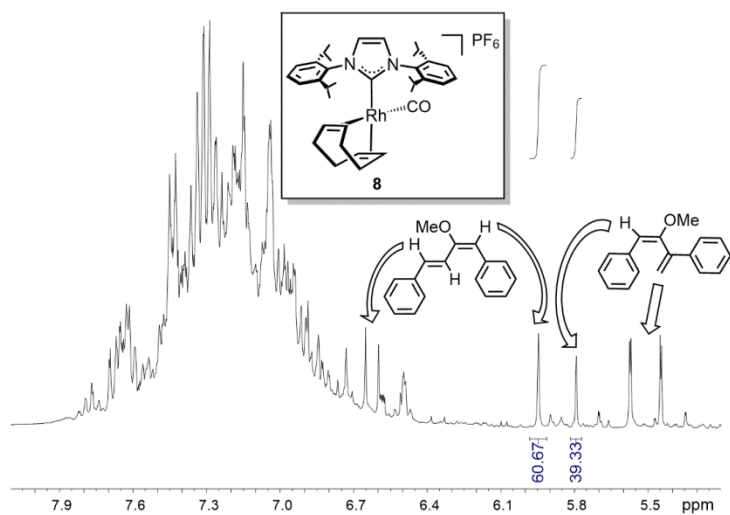


Figura A243. Región seleccionada del espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **8**.

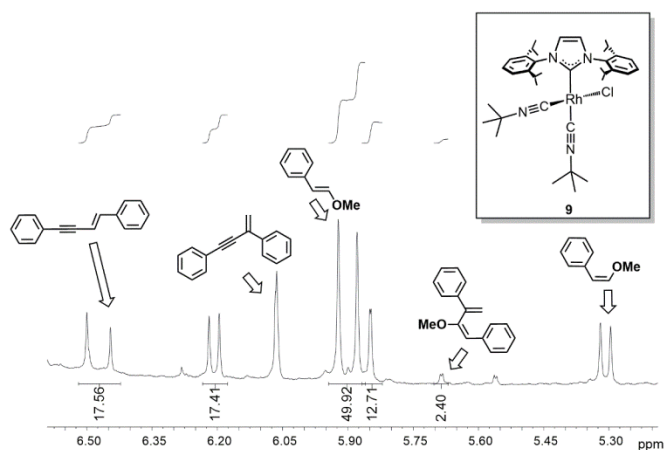


Figura A244. Región seleccionada del espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **9**.

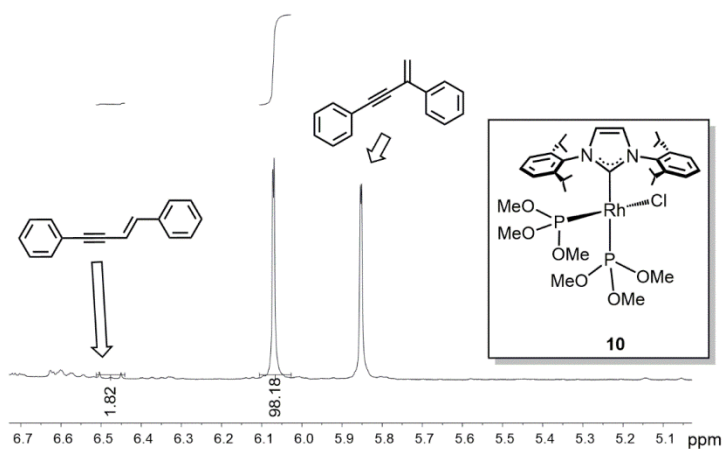


Figura A245. Región seleccionada del espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **10**.

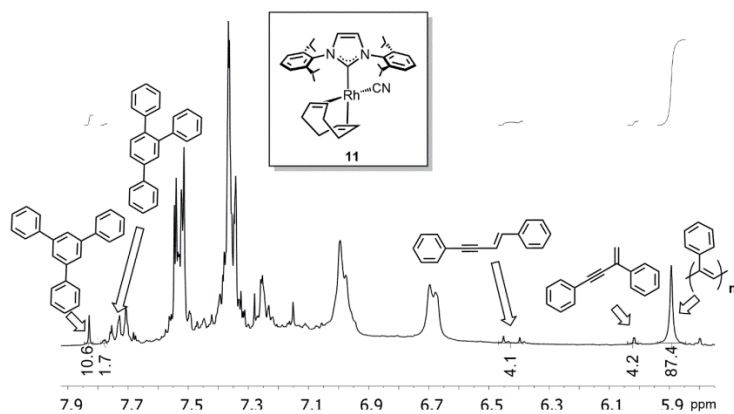


Figura A246. Región seleccionada del espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **11**.

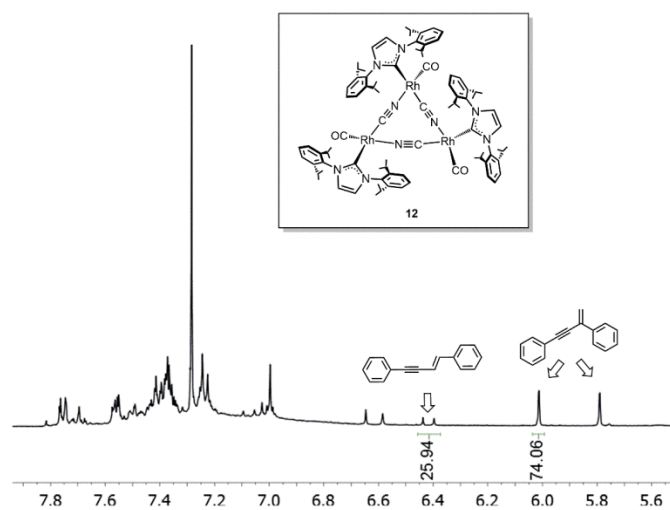


Figura A247. Región seleccionada del espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) del crudo de la reacción de fenilacetileno y metanol en DMA catalizada por **12**.

V.4. Espectros de RMN de productos orgánicos

(E)-2-metoxi-1,3-difenil-1,3-butadieno (20) y **(1E,3E)-2-metoxi-1,4-difenil-1,3-butadieno (21)**

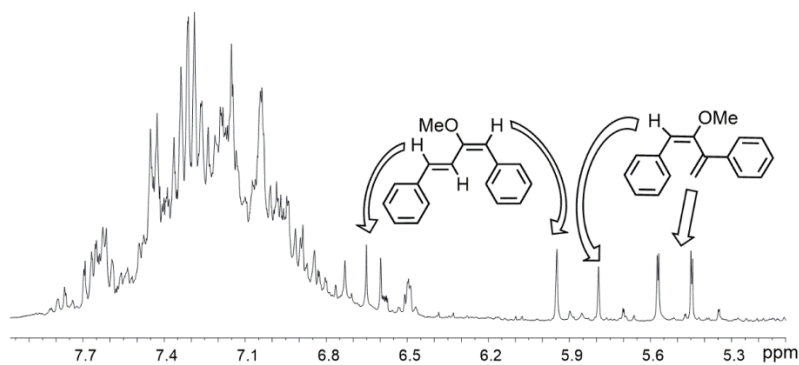


Figura A248. Espectro de RMN de ^1H de **20** y **21**.

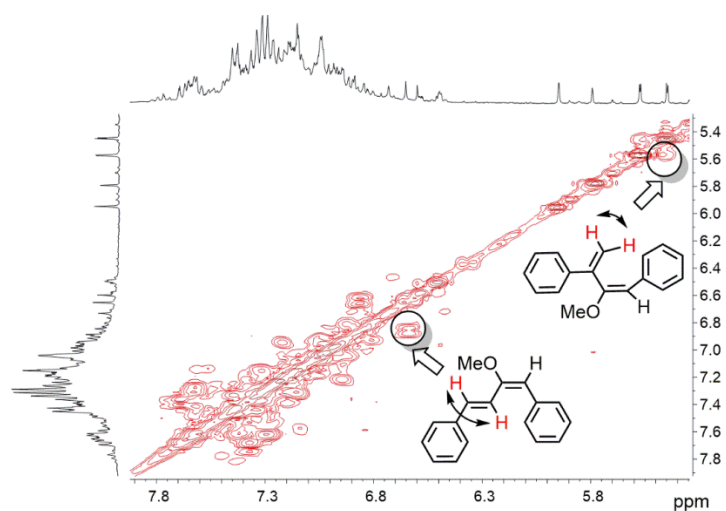


Figura A249. Espectro de RMN de ^1H - ^1H -COSY de **20** y **21**.

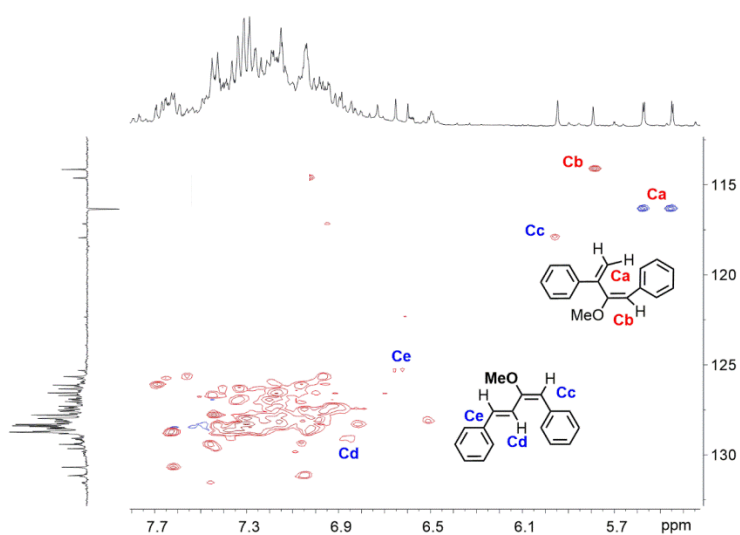


Figura A250. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **20** y **21**.

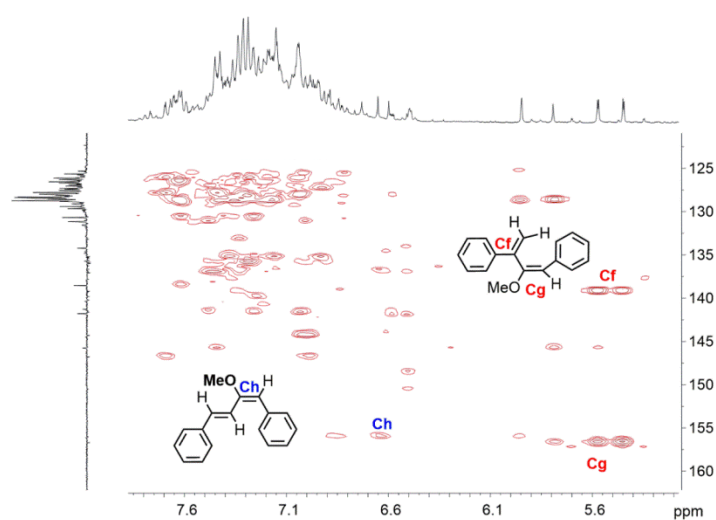


Figura A251. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **20** y **21**.

1,3-difenilbut-3-en-1-ino (16a)

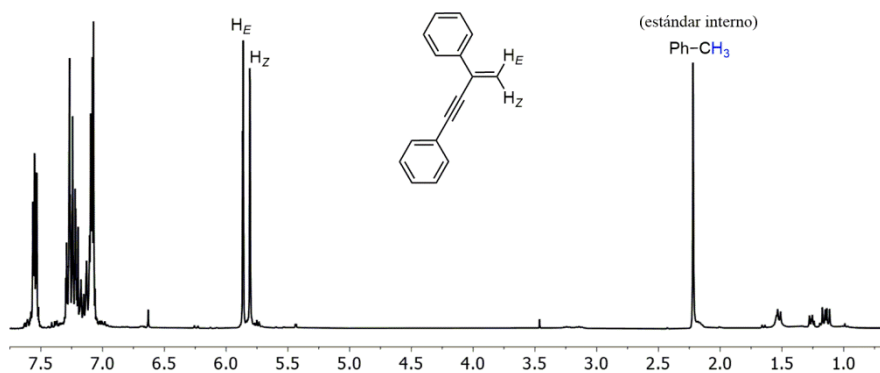


Figura A252. Dimerización de fenilacetileno catalizada por **36**.

1,3-bis(4-metoxifenil)but-3-en-1-ino (16b)

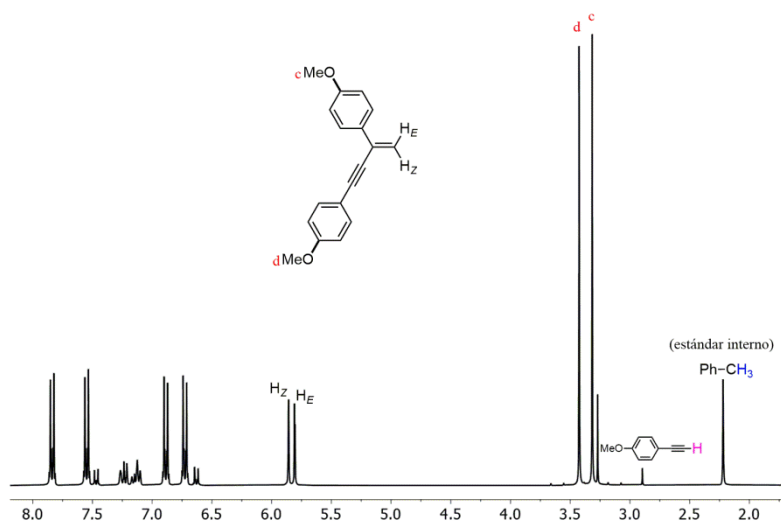


Figura A253. Dimerización de 4-etinilanisol catalizada por **36**.

1,3-bis(4-trifluorometilfenil)but-3-en-1-ino (16c)

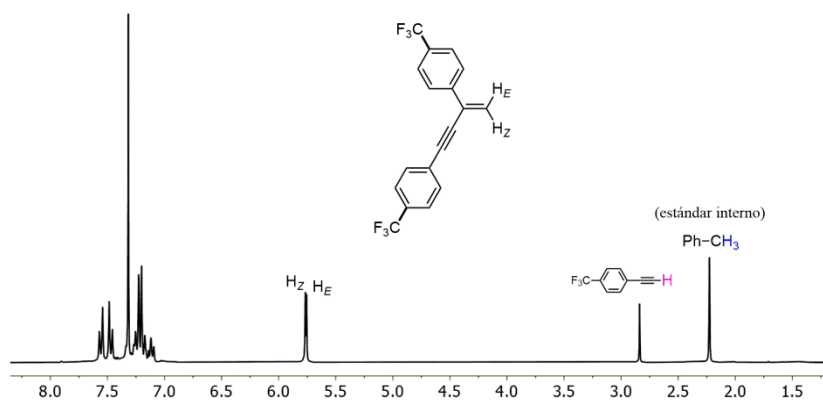


Figura A254. Dimerización de 4-(trifluorometil)fenilacetileno catalizada por **36**.

7-metilen-undec-5-ino (16d)

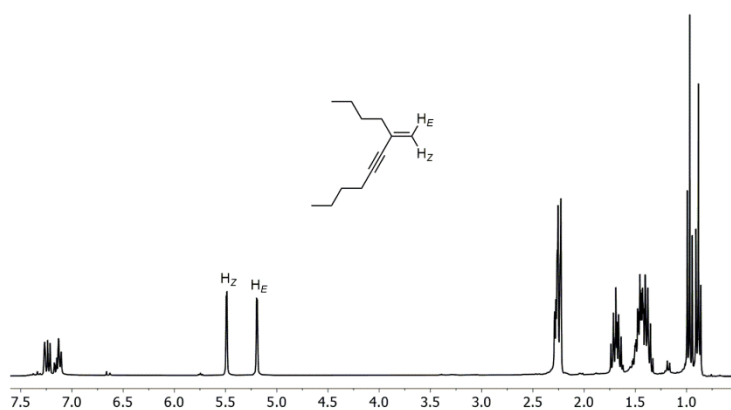


Figura A255. Dimerización de 1-hexino catalizada por **36**.

1,3-bis(ciclopropil)but-3-en-1-ino (16e)

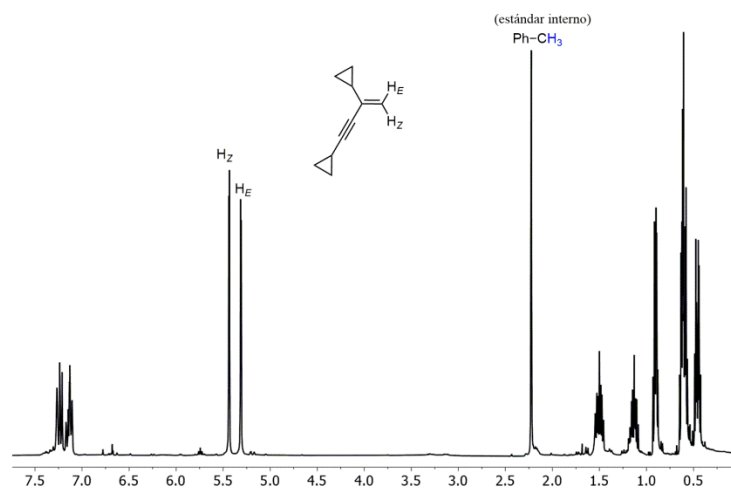


Figura A256. Dimerización de ciclopropilacetileno catalizada por **36**.

1,3-dibencilbut-3-en-1-ino (16f)

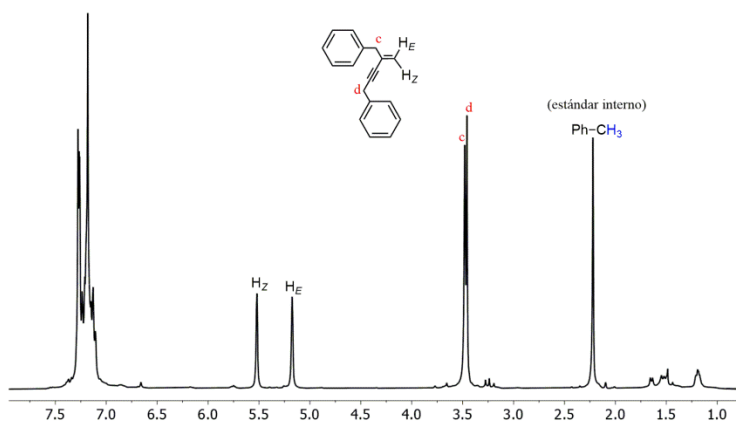


Figura A257. Dimerización de 3-fenil-1-propino catalizada por **36**.

1,3-bis(metoximetil)but-3-en-1-ino (16g)

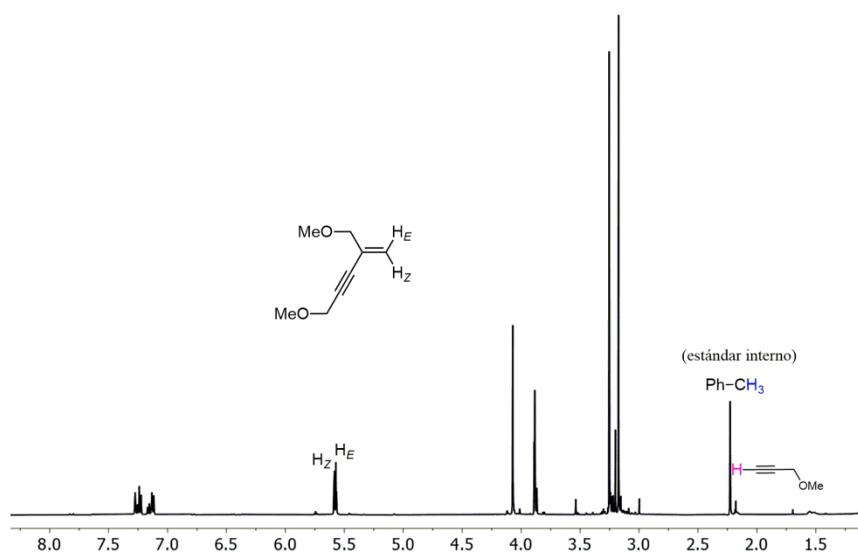


Figura A258. Dimerización de metil propargil éter catalizada por **36**.

(4-metilenepent-2-in-1,5-diil)bis(fenilsulfano) (16h)

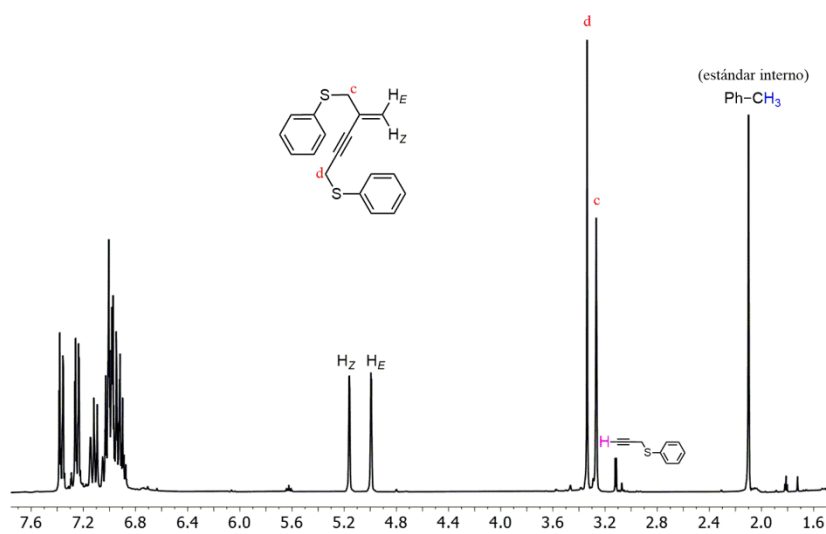


Figura A259. Dimerización de fenil propargil sulfuro catalizada por **36**.

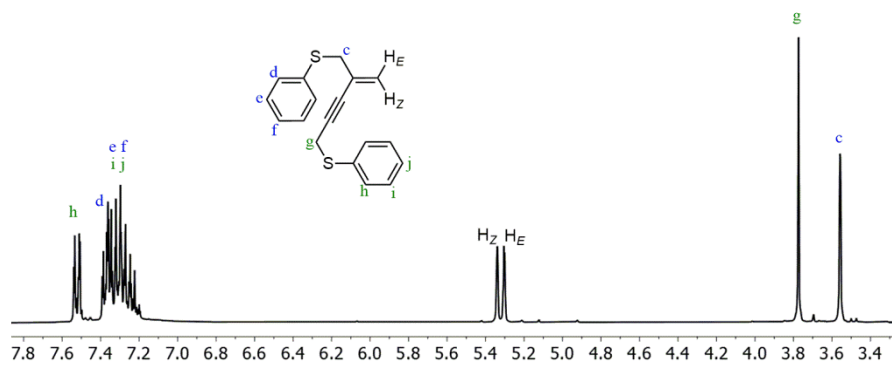


Figura A260. Espectro de RMN de 1H de **16h** en $CDCl_3$ a 298 K.

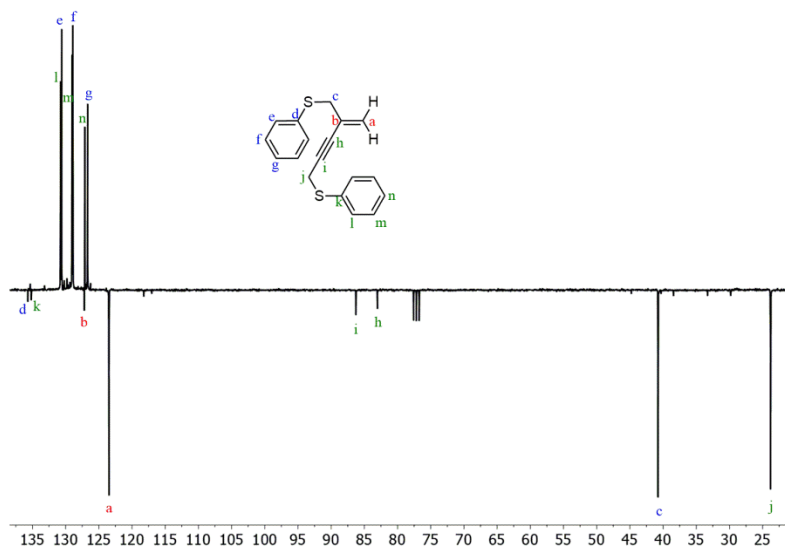


Figura A261. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **16h** en CDCl_3 a 298 K.

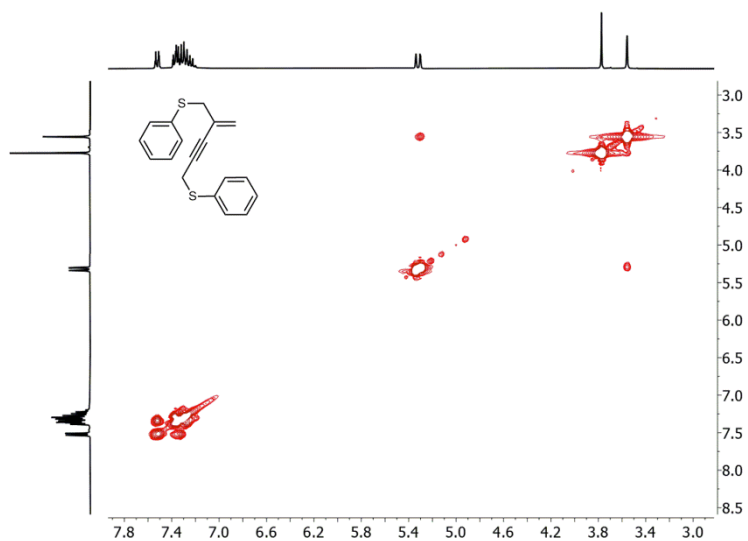


Figura A262. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **16h** en CDCl_3 a 298 K.

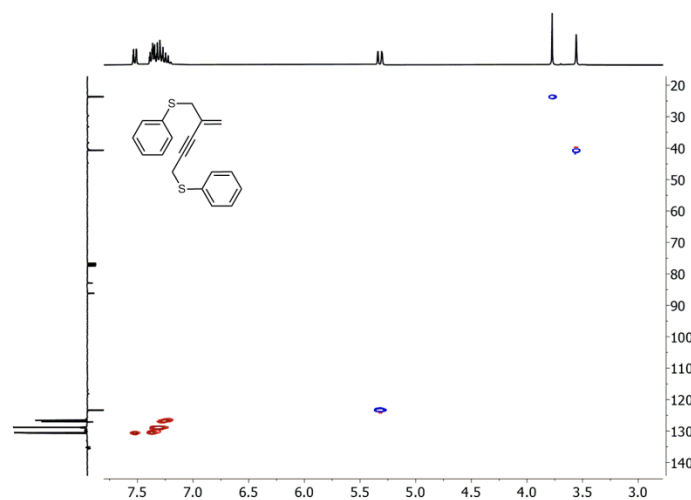


Figura A263. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **16h** en CDCl_3 a 298 K.

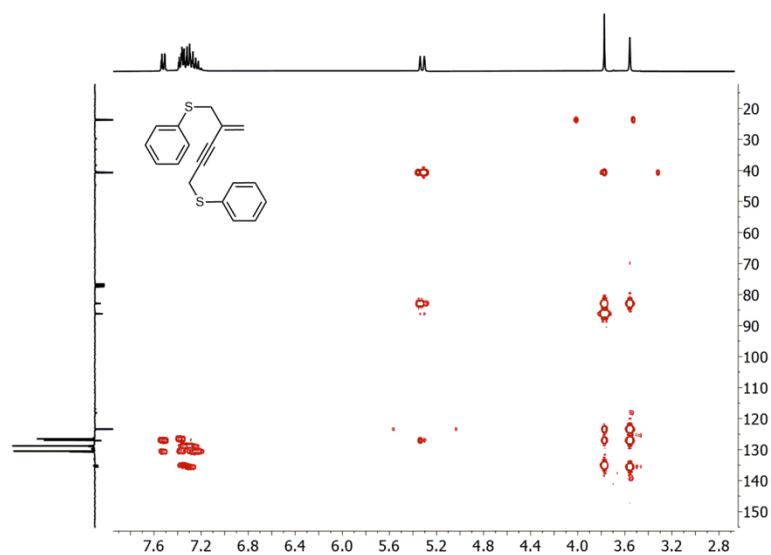


Figura A264. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **16h** en CDCl_3 a 298 K.

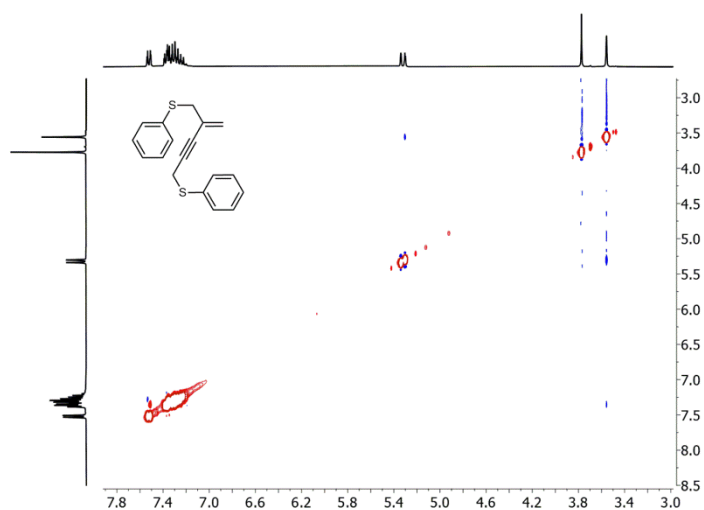


Figura A265. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **16h** en CDCl_3 a 298 K.

5-metilenhept-3-in-1,7-diol (**16i**)

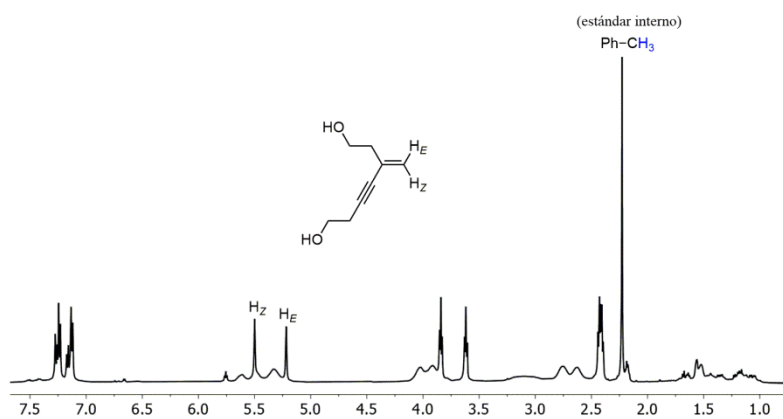


Figura A266. Dimerización de 3-butinol catalizada por **36**.

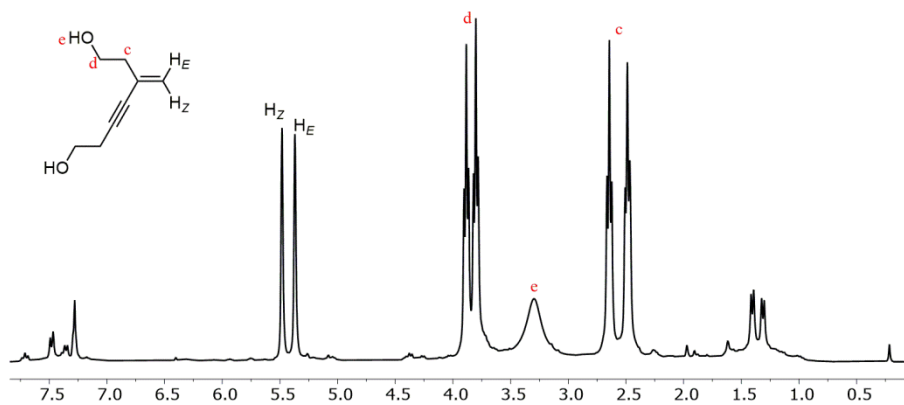


Figura A267. Espectro de RMN de ^1H de **16i** en CDCl_3 a 298 K.

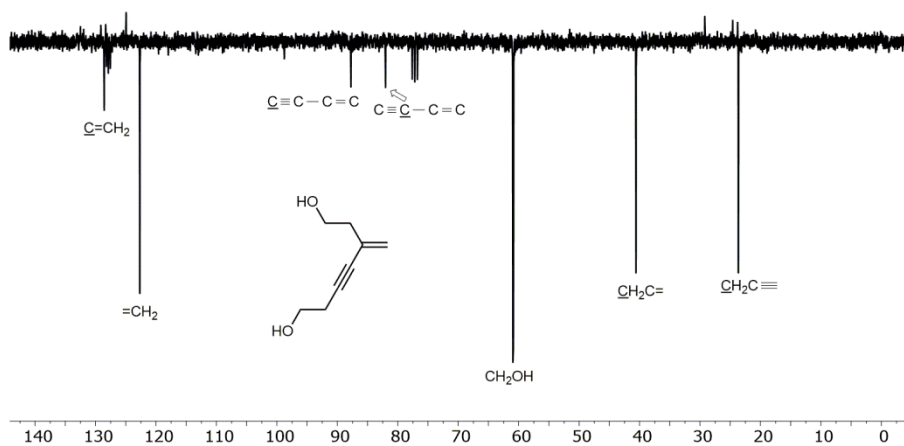


Figura A268. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **16i** en CDCl_3 a 298 K.

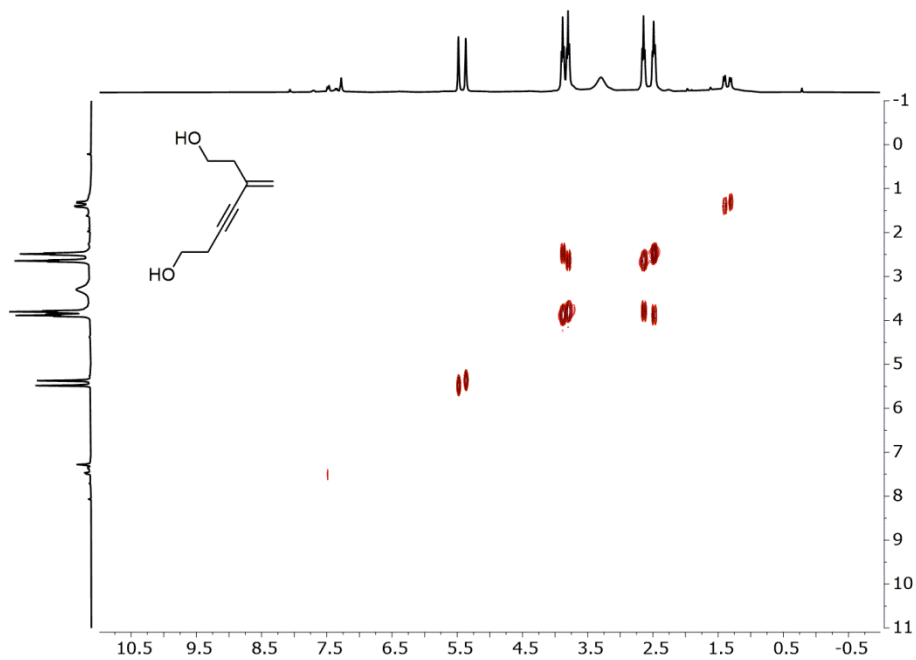


Figura A269. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **16i** en CDCl_3 a 298 K.

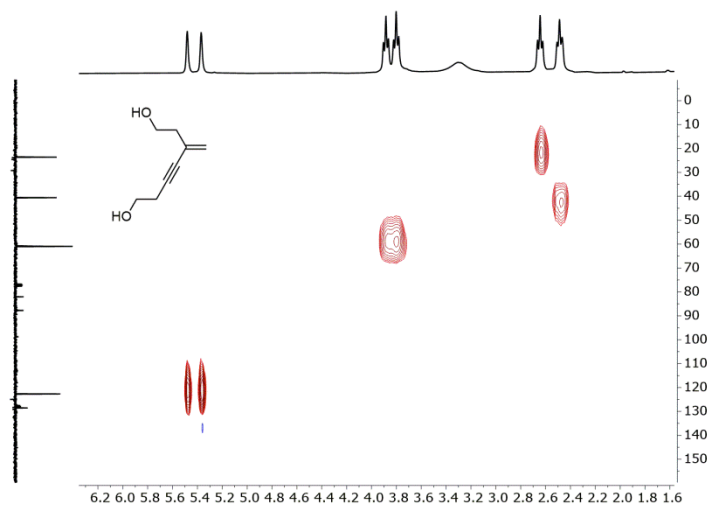


Figura A270. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **16i** en CDCl_3 a 298 K.

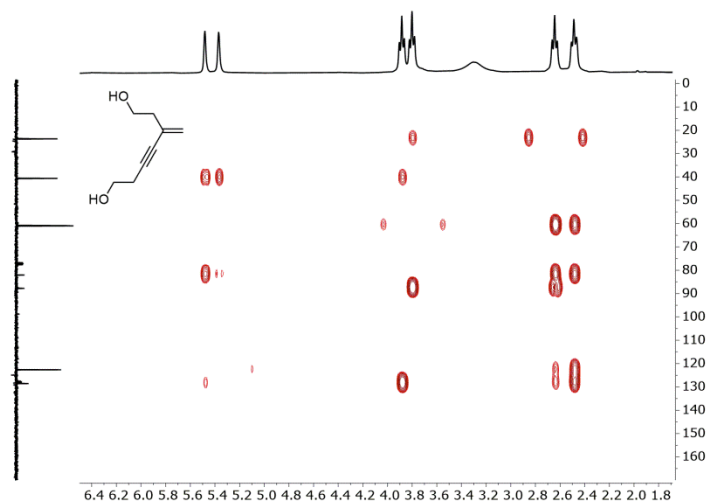


Figura A271. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **16i** en CDCl_3 a 298 K.

1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)but-3-en-1-ino (**16j**)

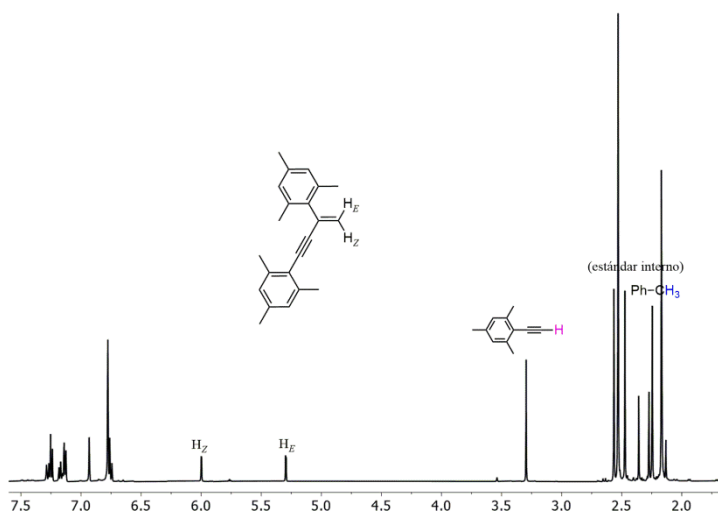


Figura A272. Dimerización de **16j** catalizada por **36**.

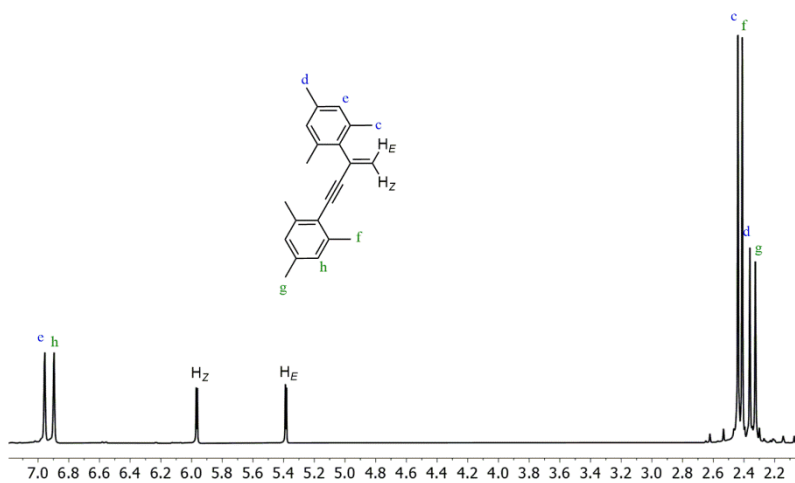


Figura A273. Espectro de RMN de ^1H de **16j** en CDCl_3 a 298 K.

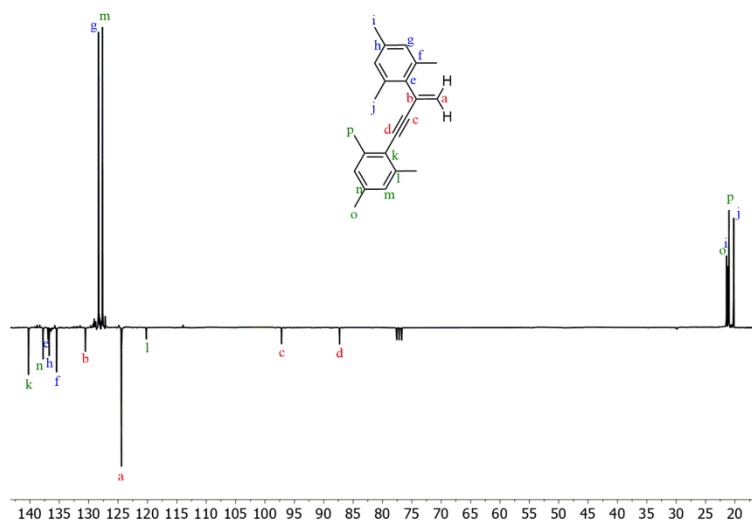


Figura A274. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **16j** en CDCl_3 a 298 K.

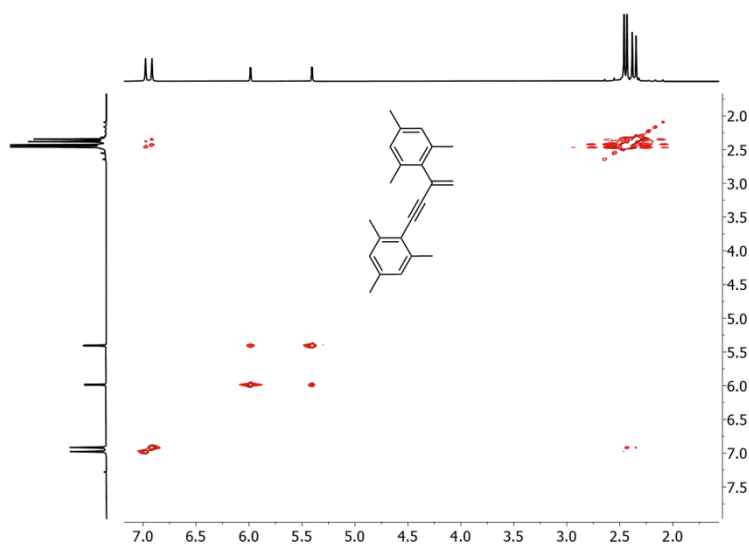


Figura A275. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **16j** en CDCl_3 a 298 K.

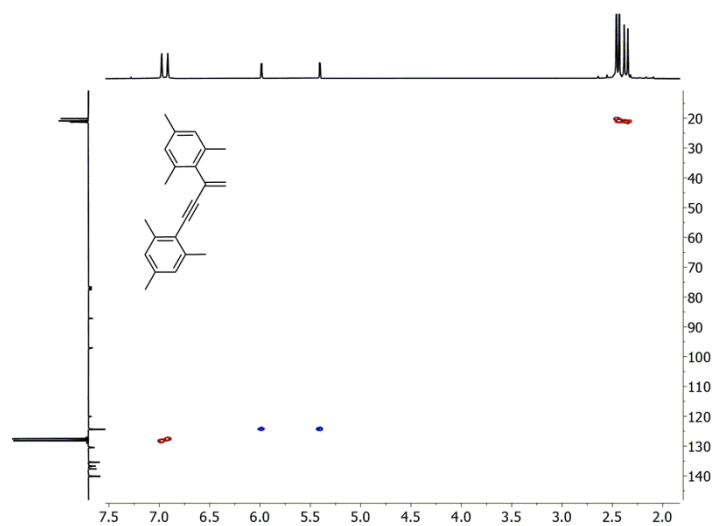


Figura A276. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **16j** en CDCl_3 a 298 K.

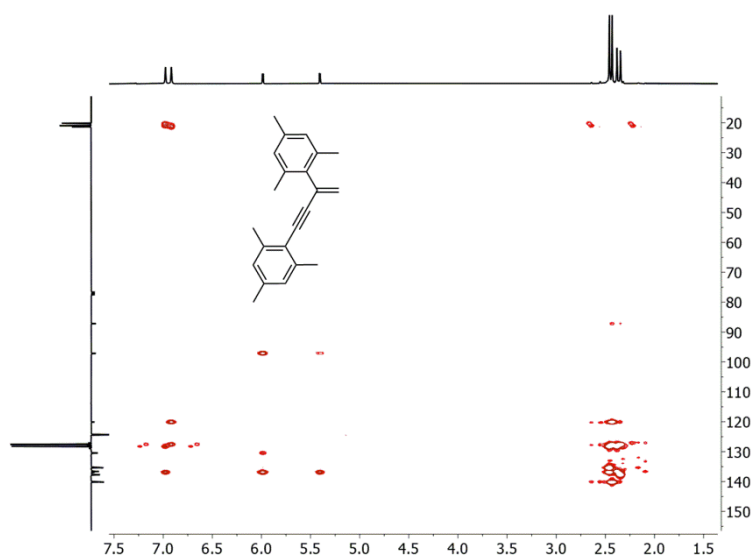


Figura A277. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **16j** en CDCl_3 a 298 K.

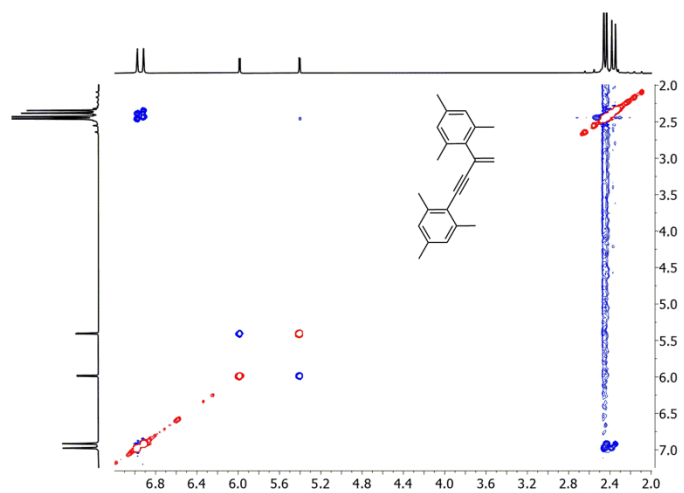


Figura A278. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **16j** en CDCl_3 a 298 K.

1,3-bis(trimetilsilil)but-3-en-1-ino (16k) y (*E*)-1,4-bis(trimetilsilil)but-3-en-1-ino (17k)

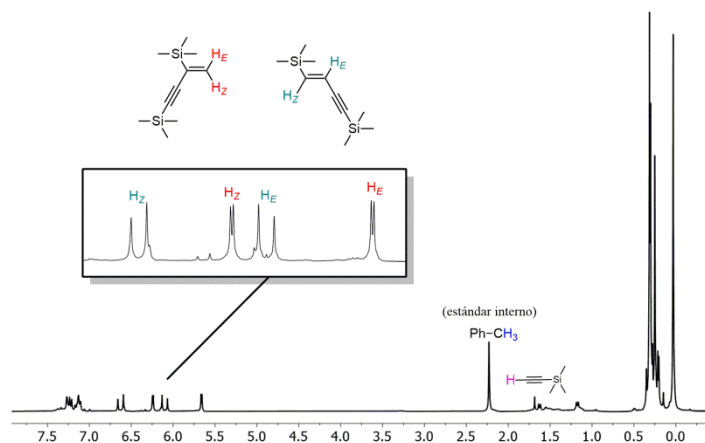


Figura A279. Dimerización de trimetilsililacetileno catalizada por **36**.

1,3-*tert*-butilbut-1-in-3-eno (16l), (*E*)-1,4-*tert*-butilbut-1-in-3-eno (17l) y (3*E*,5*E*)-6-(*tert*-butil)-2,2,9,9-tetrametildeca-3,5-dien-7-ino (17l')

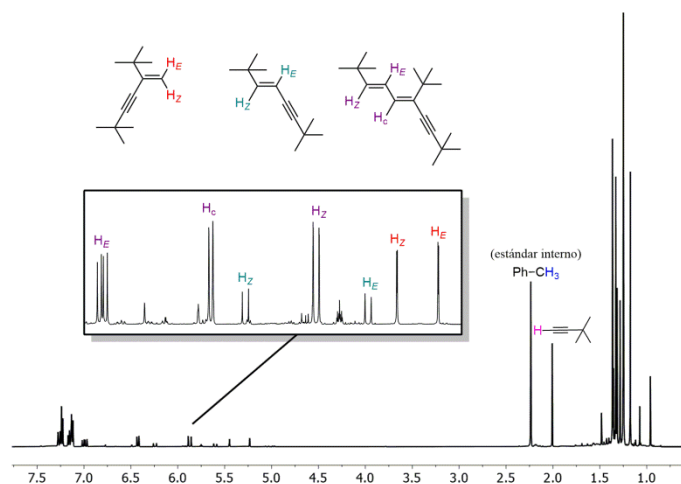


Figura A280. Dimerización de 3,3-dimetil-1-butino catalizada por **36**.

(*E*)-1,3,6-trifenilfulveno (47a)

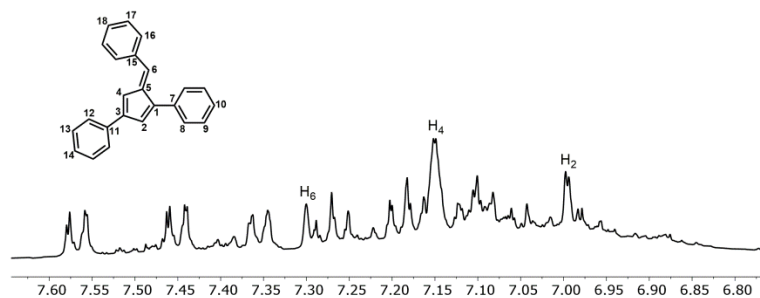


Figura A281. Espectro de RMN de ¹H de **47a** en C₆D₆ a 298 K.

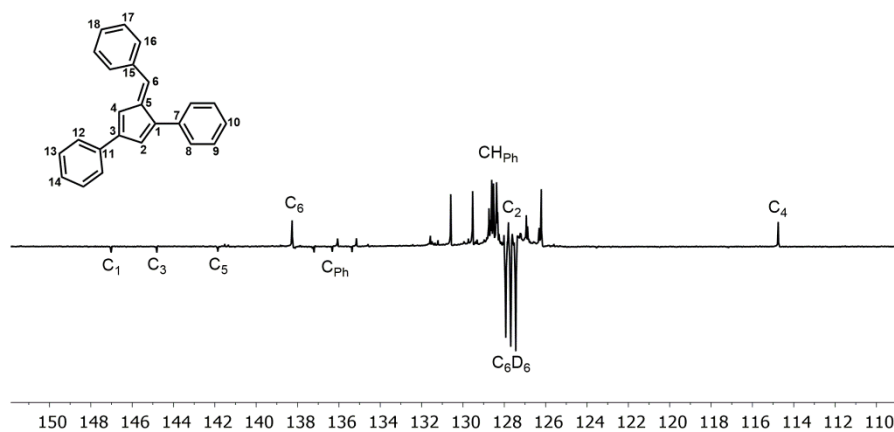


Figura A282. Espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ -APT de **47a** en C_6D_6 a 298 K.

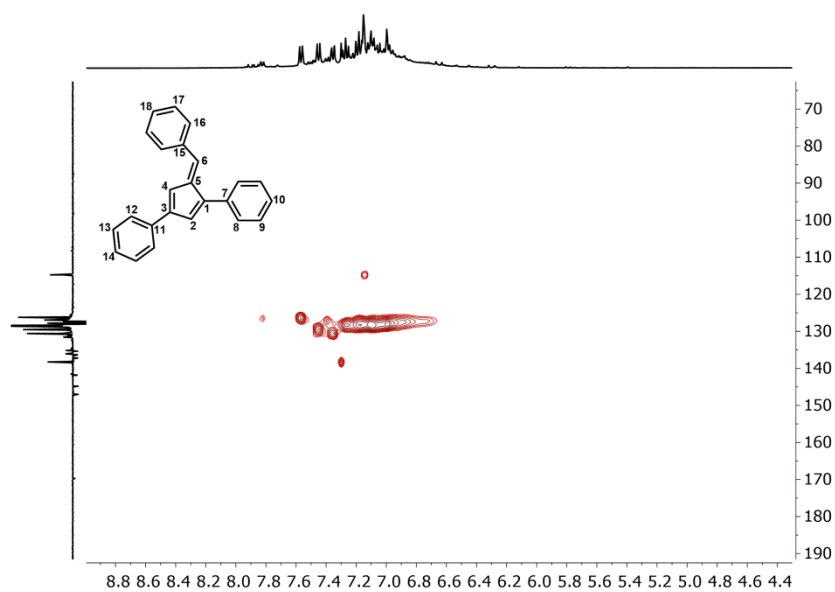


Figura A283. Espectro de RMN de 1H - ^{13}C HSQC de **47a** en C_6D_6 a 298 K.

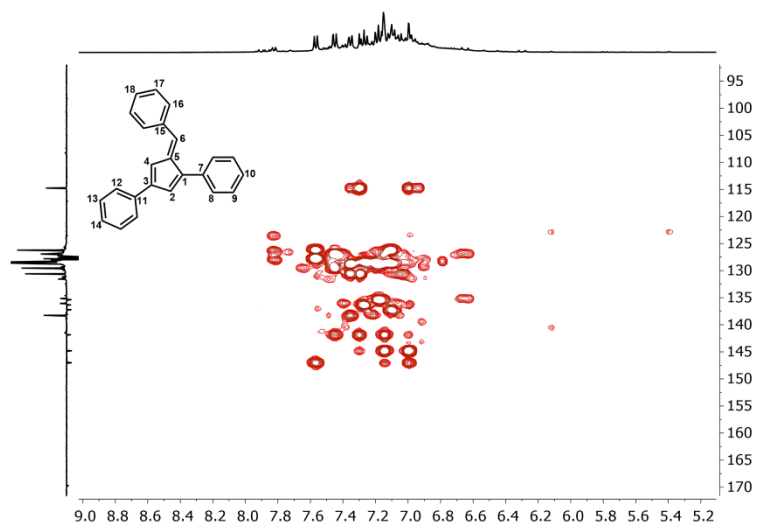


Figura A284. Espectro de RMN de 1H - ^{13}C HMBC de **47a** en C_6D_6 a 298 K.

(E)-1,3,6-triciclopropilfulveno (47e)

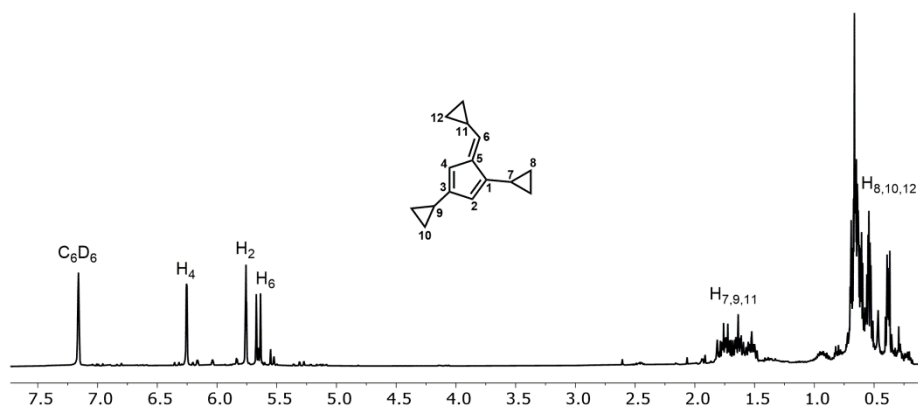


Figura A285. Espectro de RMN de ^1H de **47e** en C_6D_6 a 298 K.

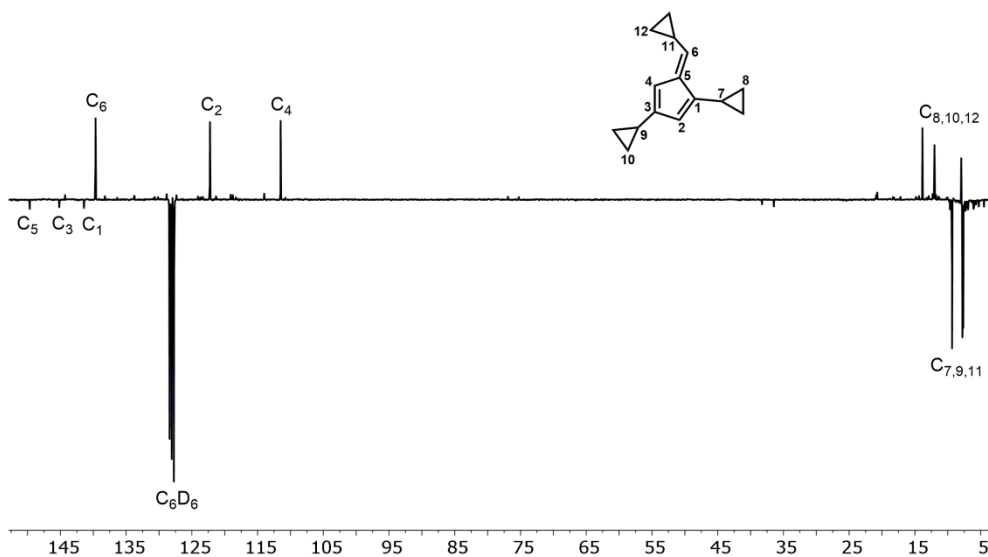


Figura A286. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **47e** en C_6D_6 a 298 K.

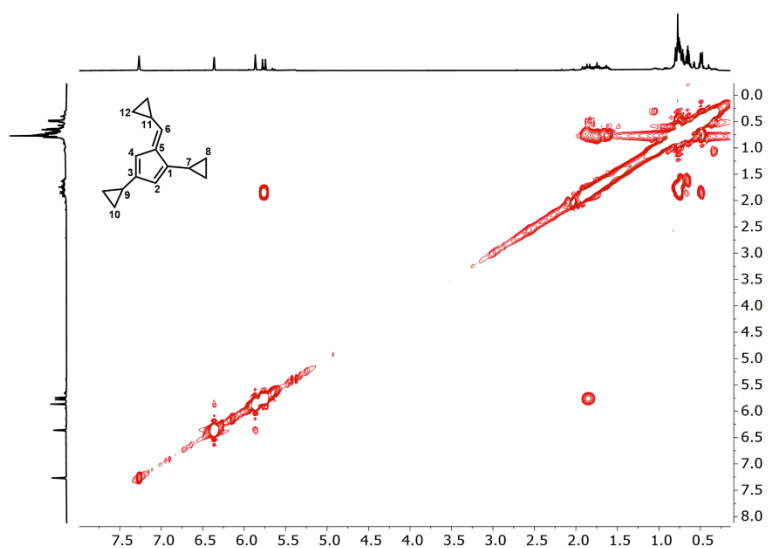


Figura A287. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **47e** en C_6D_6 a 298 K.

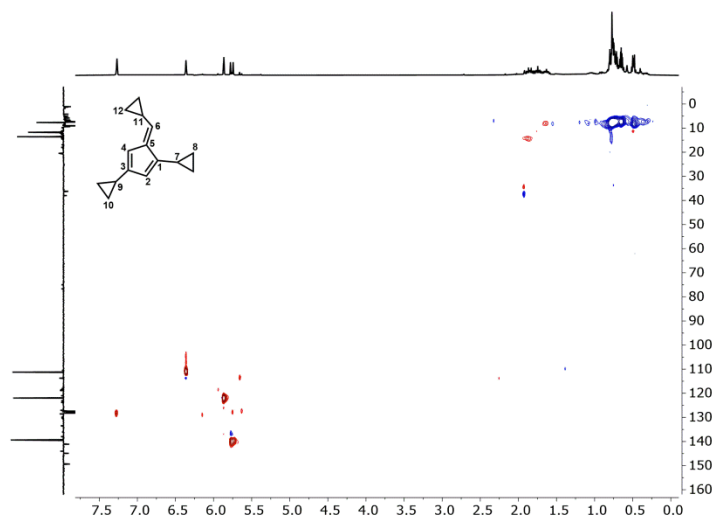


Figura A288. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **47e** en C_6D_6 a 298 K.

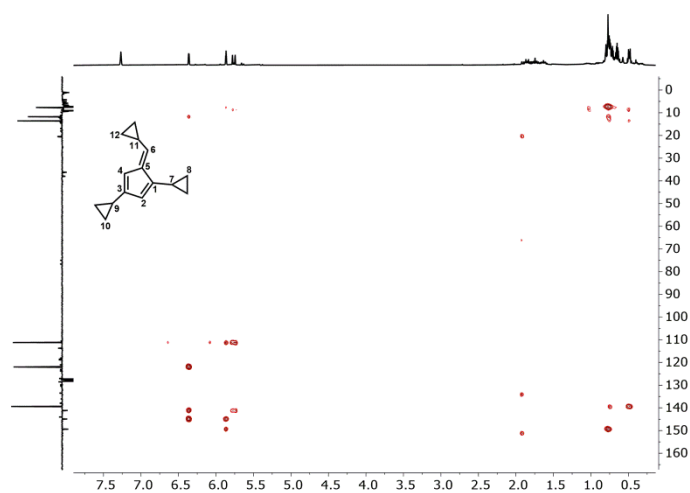


Figura A289. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **47e** en C_6D_6 a 298 K.

(E)-1,3,6-tri-(trimetilsilil)fulveno (47k) y **(Z)-1,3,6-tri-(trimetilsilil)fulveno (48k)**

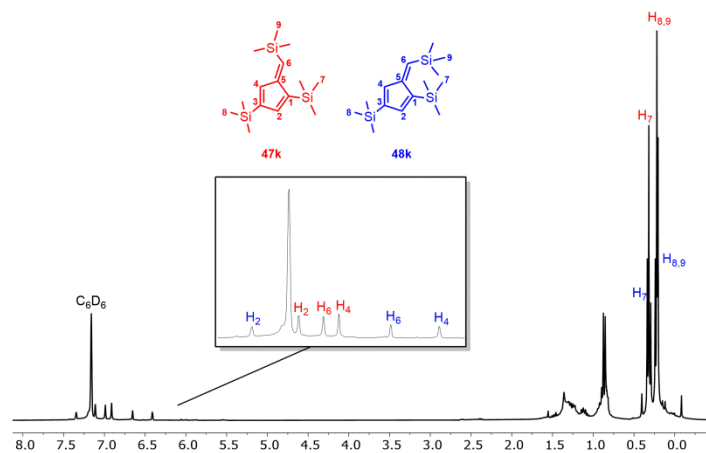


Figura A290. Espectro de RMN de ^1H de **47k** y **48k** en C_6D_6 a 298 K.

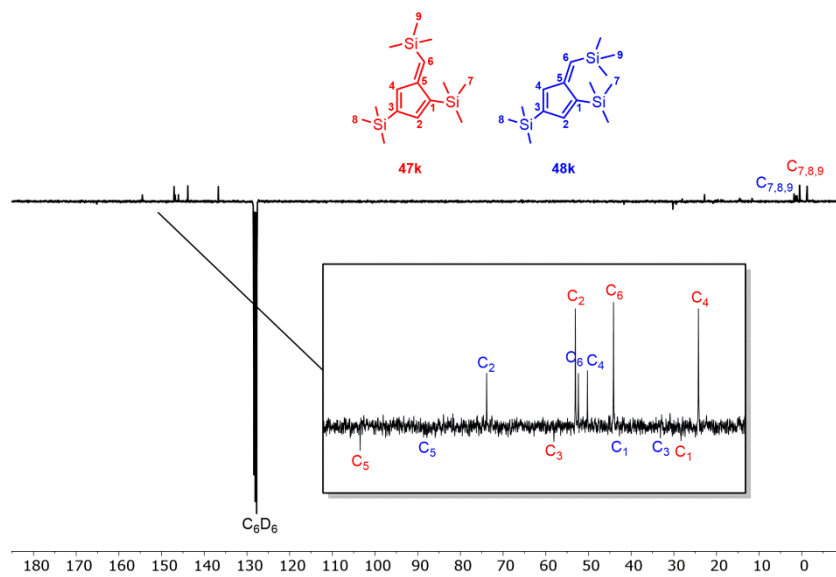


Figura A291. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **47k** y **48k** en C_6D_6 a 298 K.

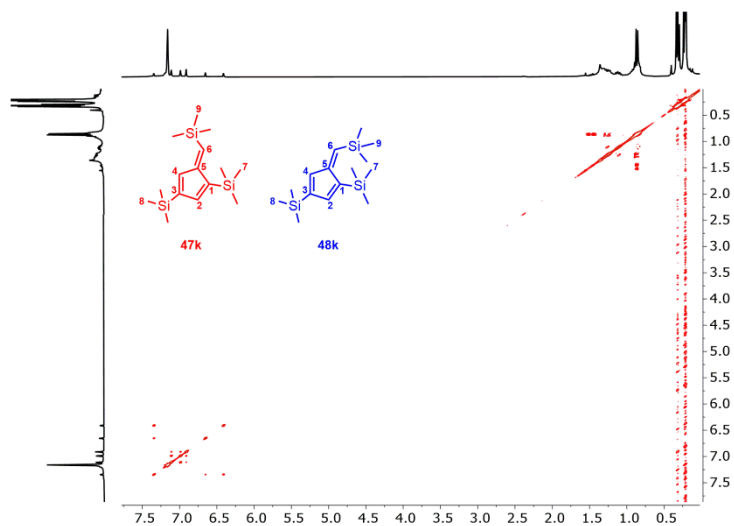


Figura A292. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **47k** y **48k** en C_6D_6 a 298 K.

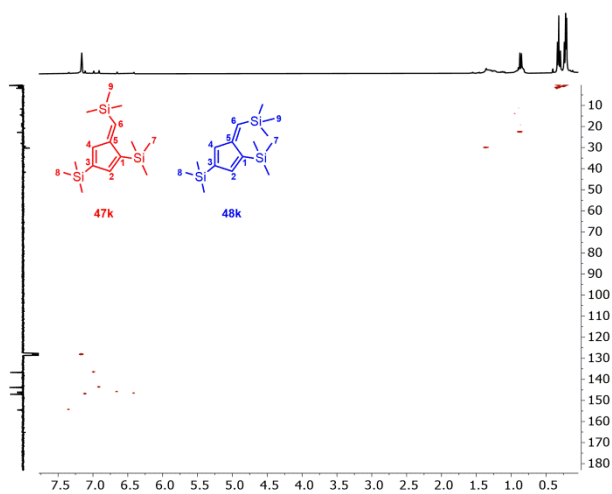


Figura A293. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **47k** y **48k** en C_6D_6 a 298 K.

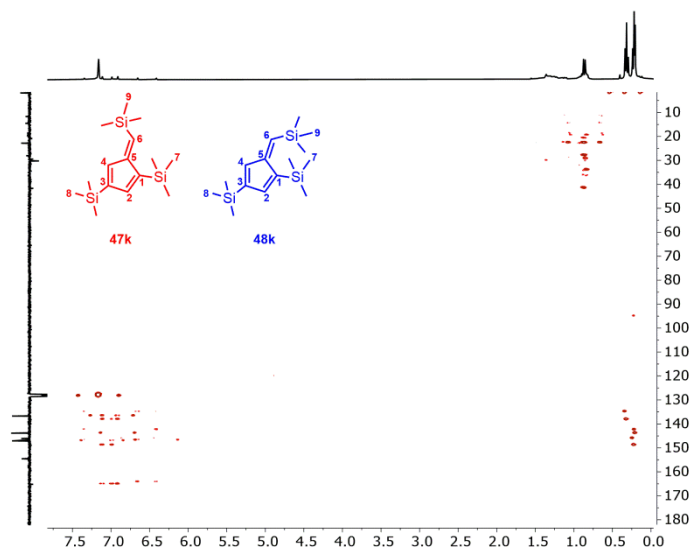


Figura A294. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **47k** y **48k** en C_6D_6 a 298 K.

(E)-1,3,6-tri-(*tert*-butil)fulveno (47l**)**

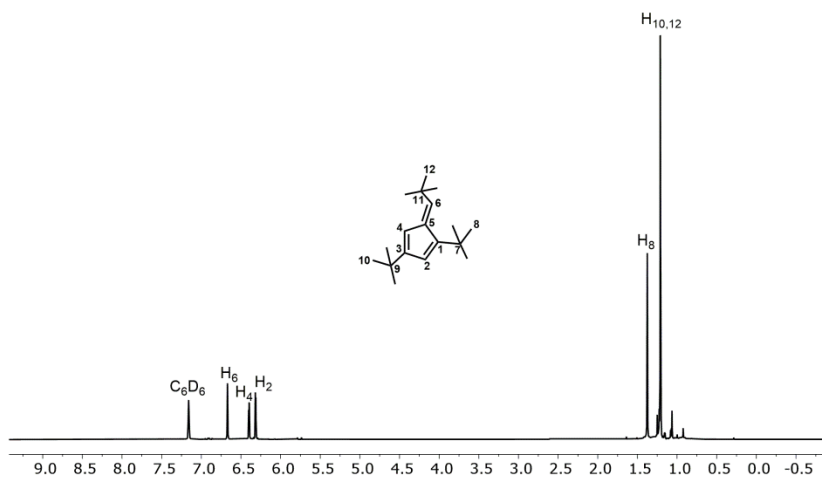


Figura A295. Espectro de RMN de ^1H de **47l** en C_6D_6 a 298 K.

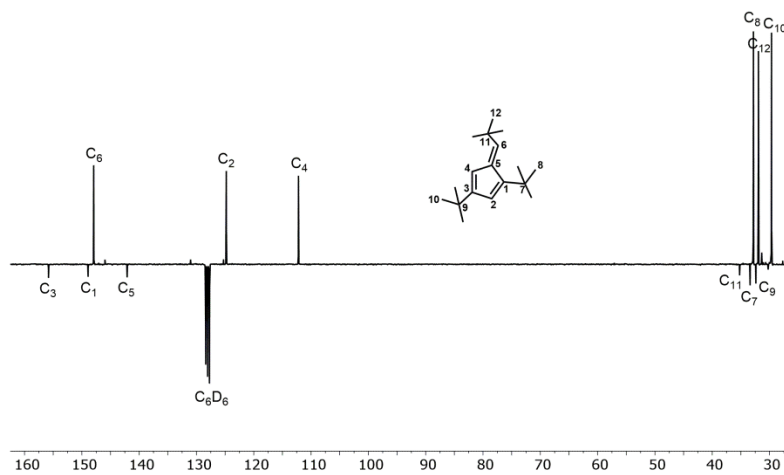


Figura A296. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **47l** en C_6D_6 a 298 K.

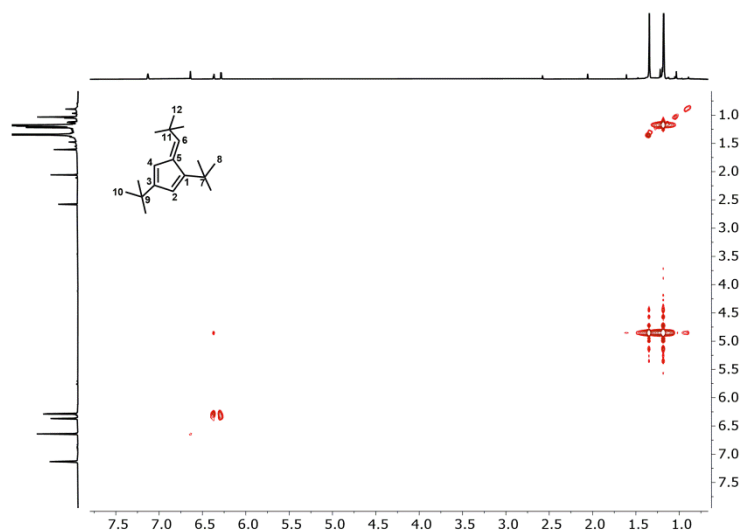


Figura A297. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **471** en C_6D_6 a 298 K.

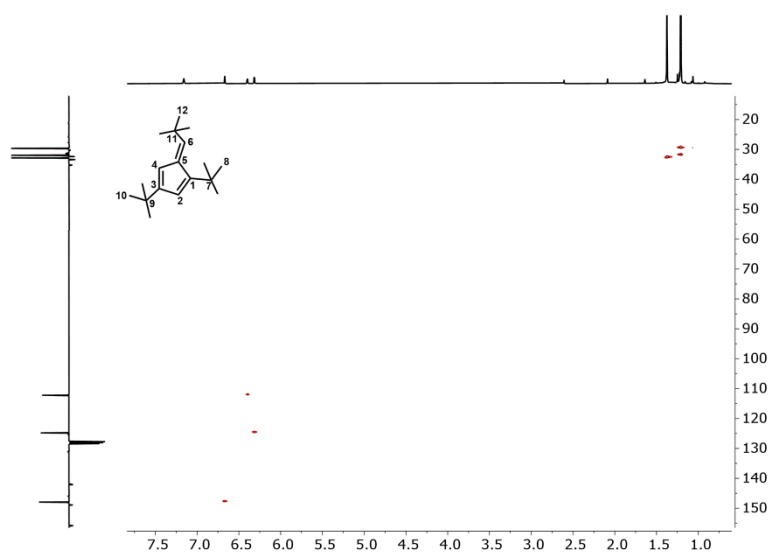


Figura A298. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **471** en C_6D_6 a 298 K.

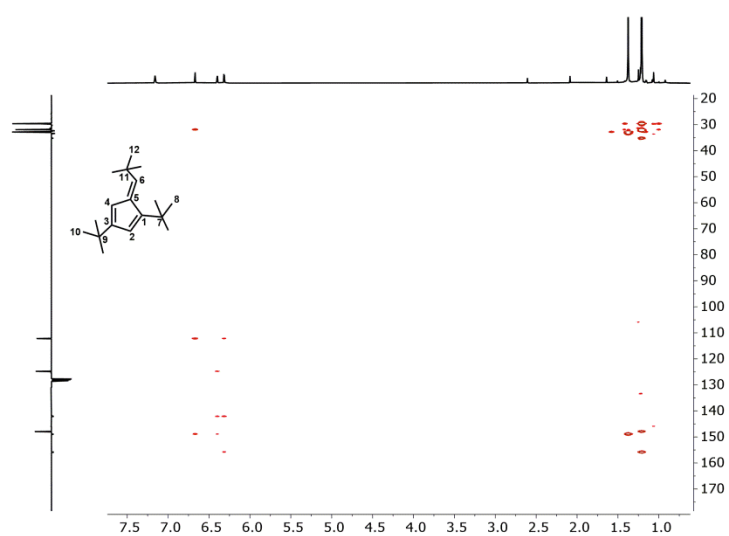


Figura A299. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **471** en C_6D_6 a 298 K.

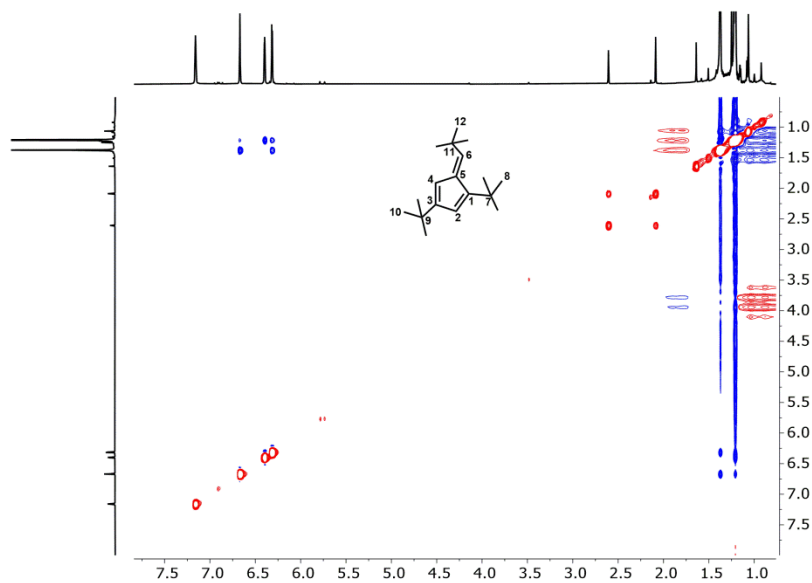


Figura A300. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY de **471** en C_6D_6 a 298 K.

Fenileno (49f)

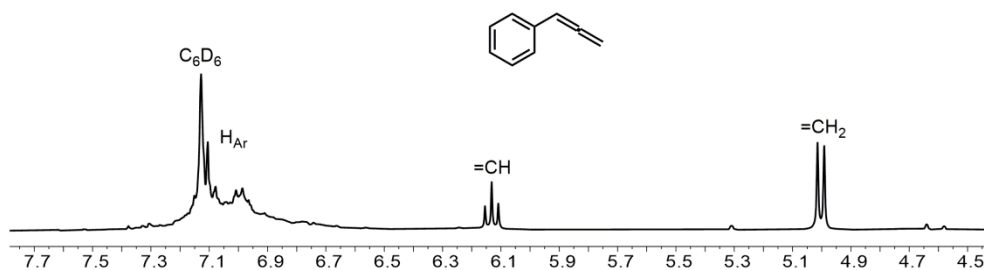


Figura A301. Espectro de RMN de ^1H de **49f** en C_6D_6 a 298 K.

Dimetil-(1*S*,4*R*,*Z*)-1,5-di-*tert*-butil-7-(2,2-dimetilpropiliden)biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarboxilato (**50**)

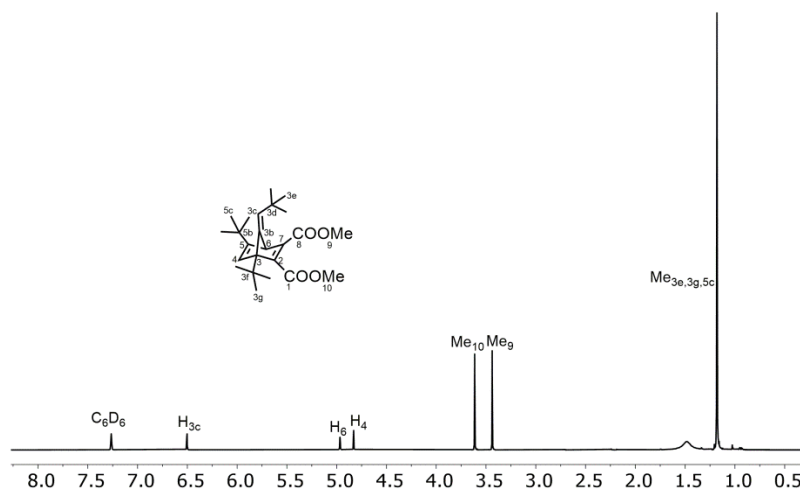


Figura A302. Espectro de RMN de ^1H de **50** en C_6D_6 a 298 K.

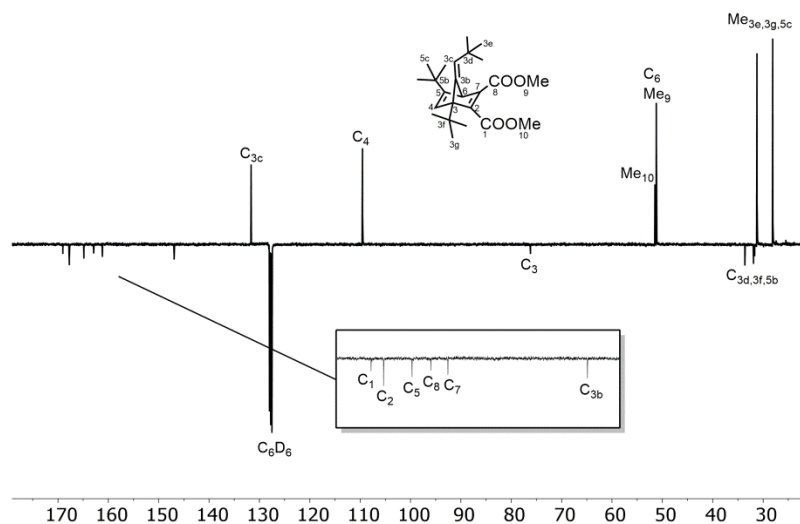


Figura A303. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **50** en C_6D_6 a 298 K.

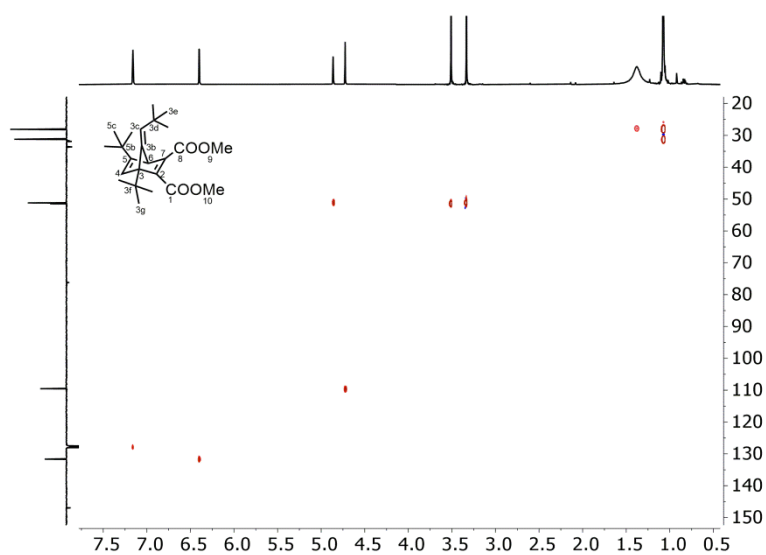


Figura A304. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **50** en C_6D_6 a 298 K.

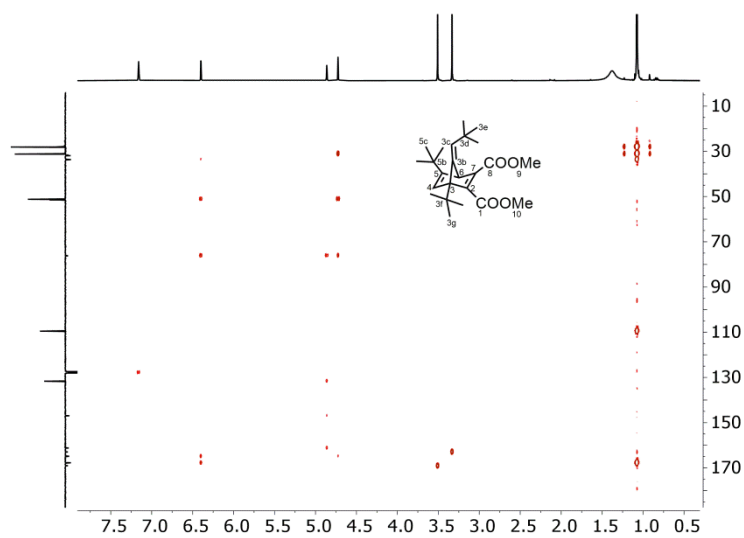


Figura A305. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **50** en C_6D_6 a 298 K.

1-Fenilvinil benzoato (52aa)

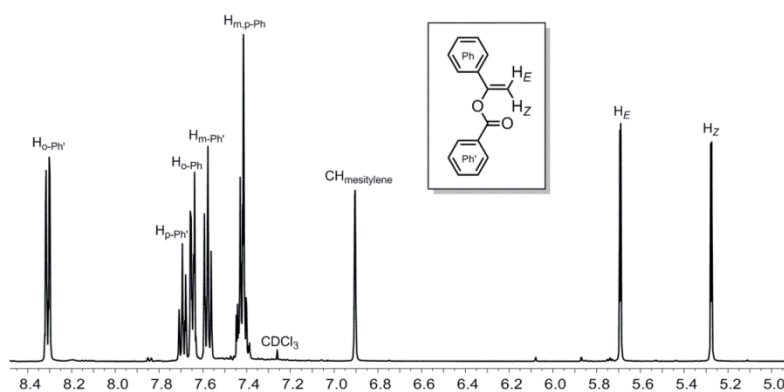


Figura A306. Espectro de RMN de ^1H de **52aa** en CDCl_3 a 298 K.

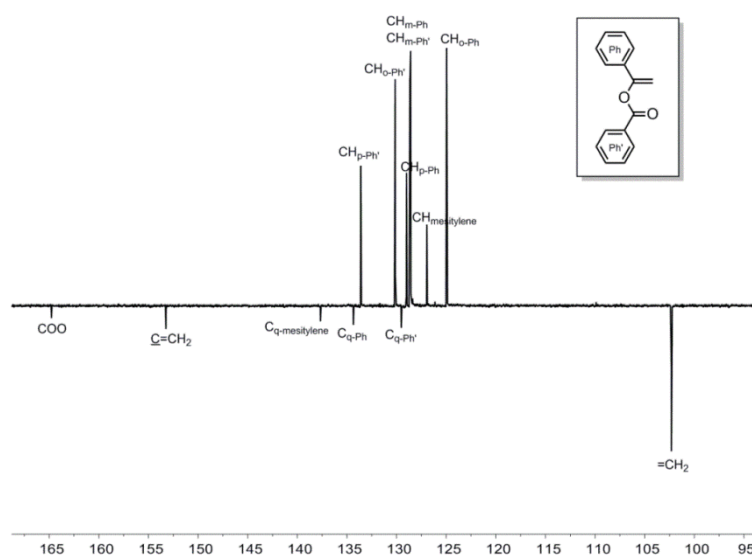


Figura A307. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52aa** en CDCl_3 a 298 K.

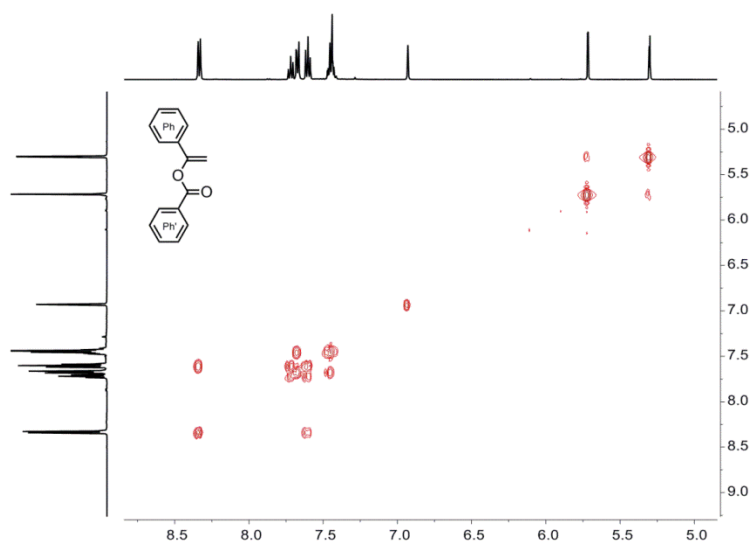


Figura A308. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52aa** en CDCl_3 a 298 K.

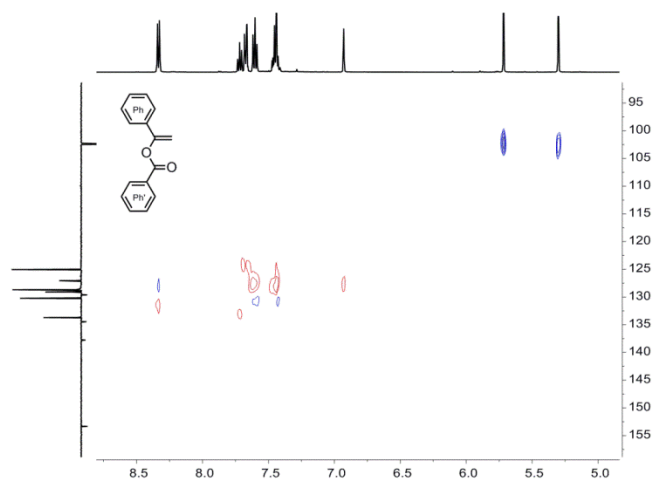


Figura A309. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52aa** en CDCl_3 a 298 K.

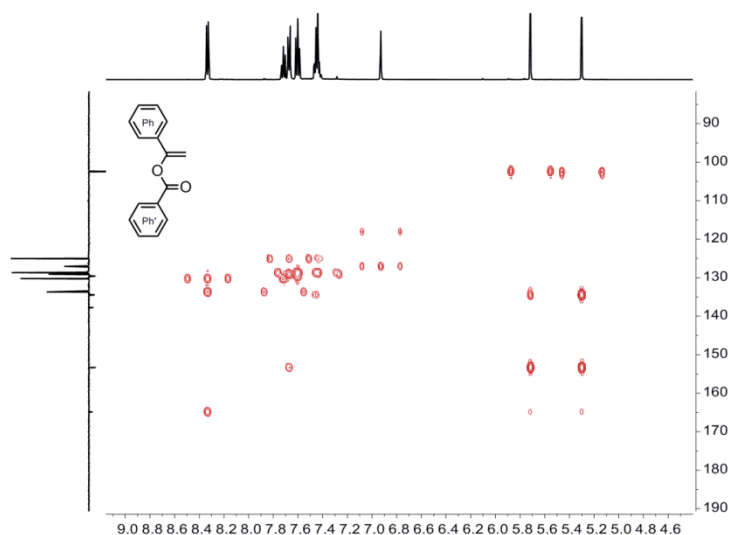


Figura A310. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52aa** en CDCl_3 a 298 K.

Hex-1-en-2-il benzoato (**52ad**)

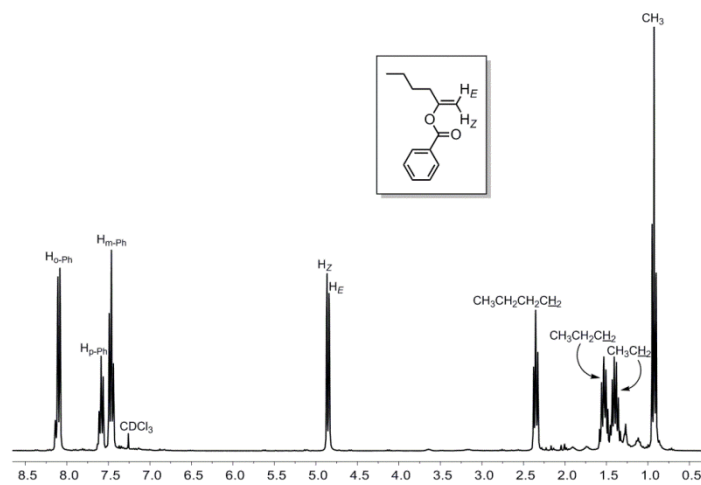


Figura A311. Espectro de RMN de ^1H de **52ad** en CDCl_3 a 298 K.

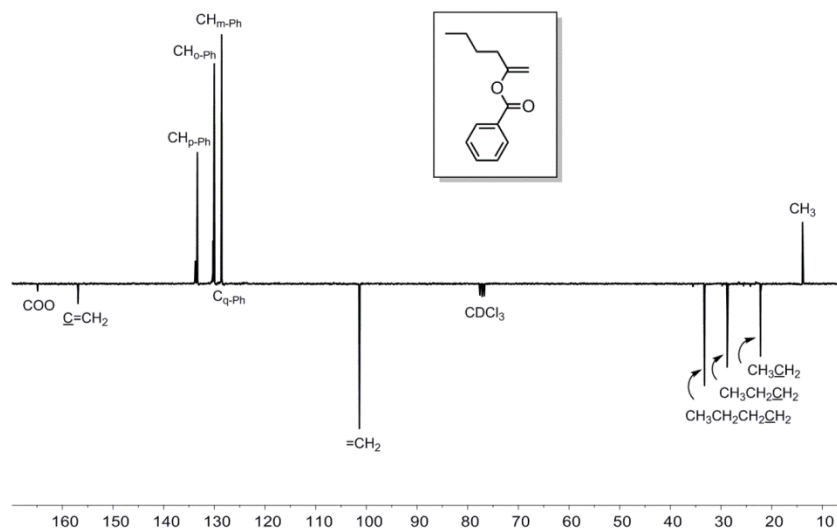


Figura A312. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52ad** en CDCl_3 a 298 K.

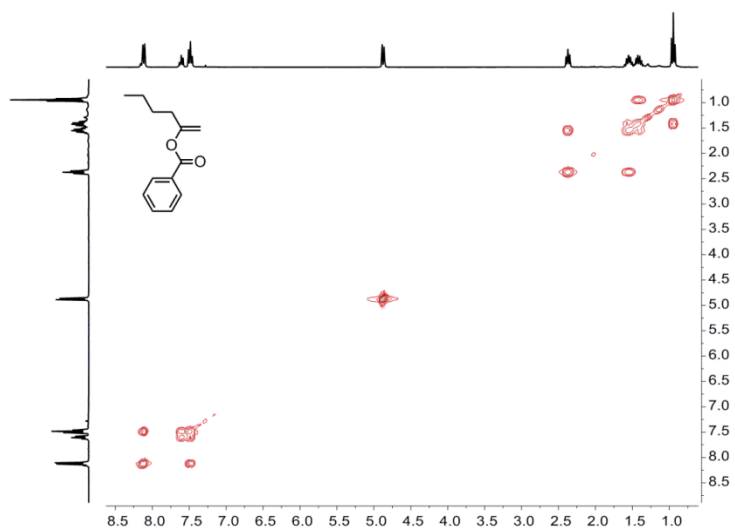


Figura A313. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52ad** en CDCl_3 a 298 K.

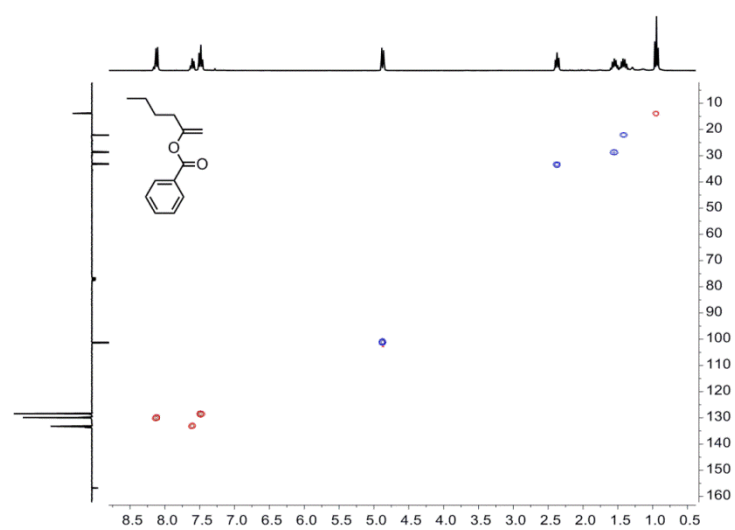


Figura A314. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ad** en CDCl_3 a 298 K.

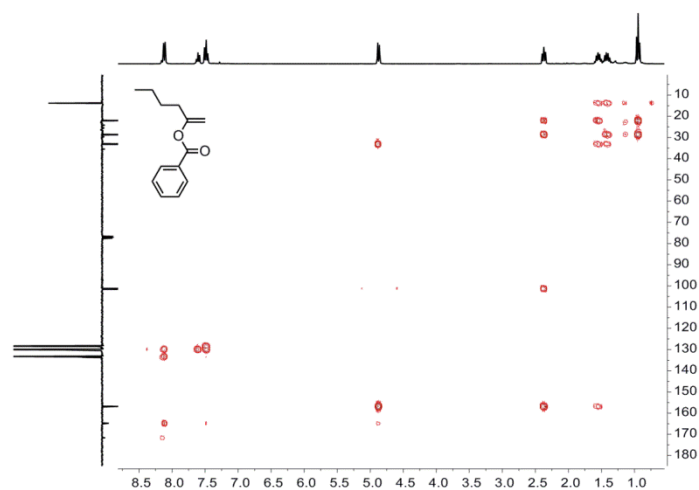


Figura A315. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ad** en CDCl_3 a 298 K.

1-Ciclopropilvinil benzoato (52ae) y (E)-Penta-2,4-dien-2-il benzoato (52ae')

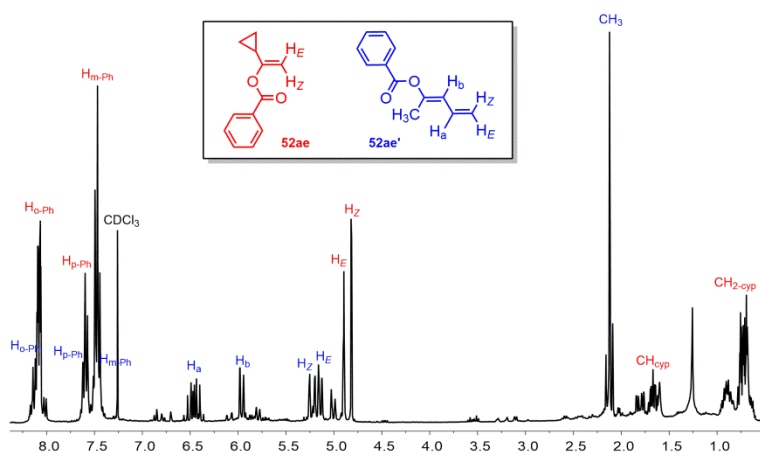


Figura A316. Espectro de RMN de ^1H de **52ae** y **52ae'** en CDCl_3 a 298 K.

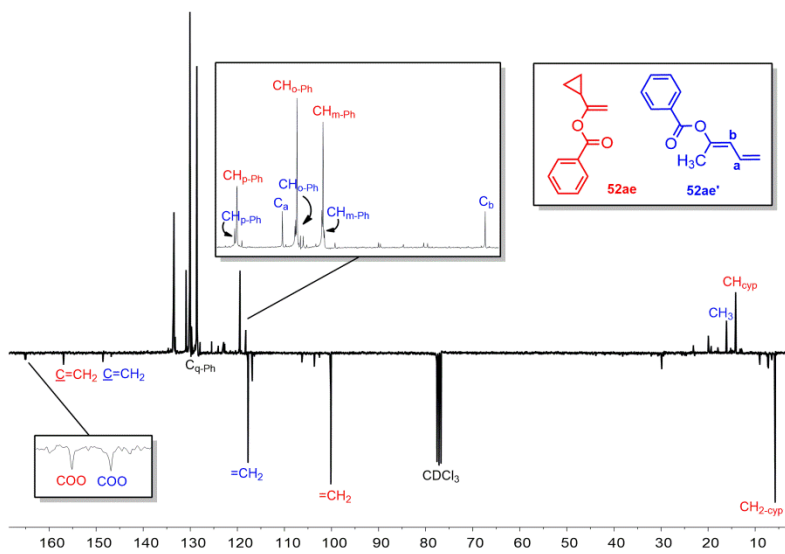


Figura A317. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52ae** y **52ae'** en CDCl_3 a 298 K.

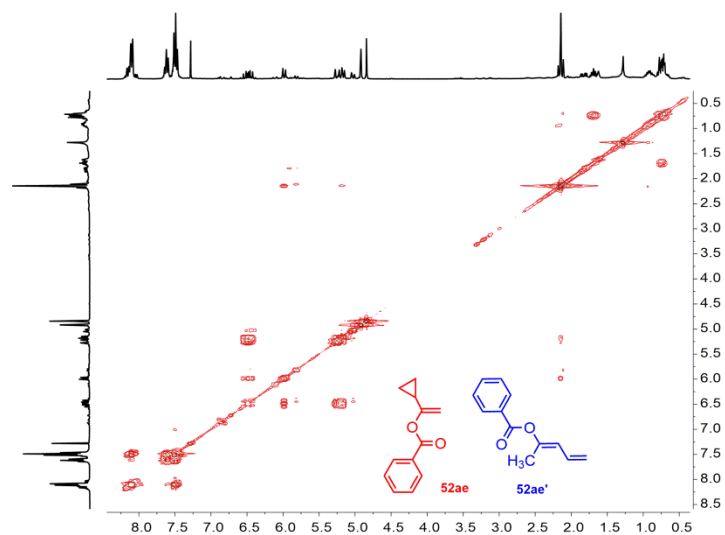


Figura A318. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52ae** y **52ae'** en CDCl_3 a 298 K.

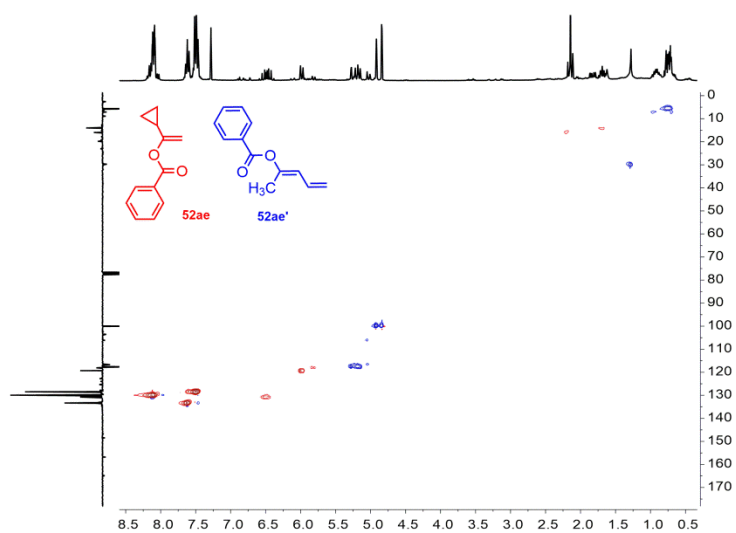


Figura A319. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ae** y **52ae'** en CDCl_3 a 298 K.

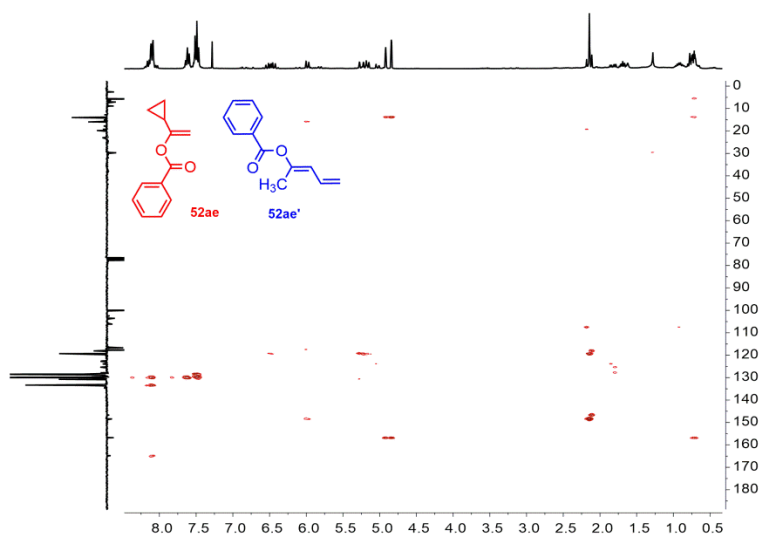


Figura A320. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ae** y **52ae'** en CDCl_3 a 298 K.

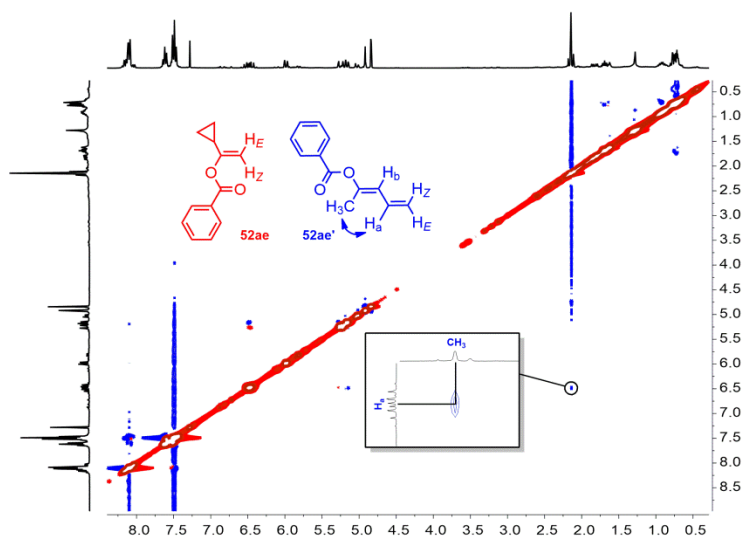


Figura A321. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **52ae** y **52ae'** en CDCl_3 a 298 K.

1-Etoxivinil benzoato (**52ag**)

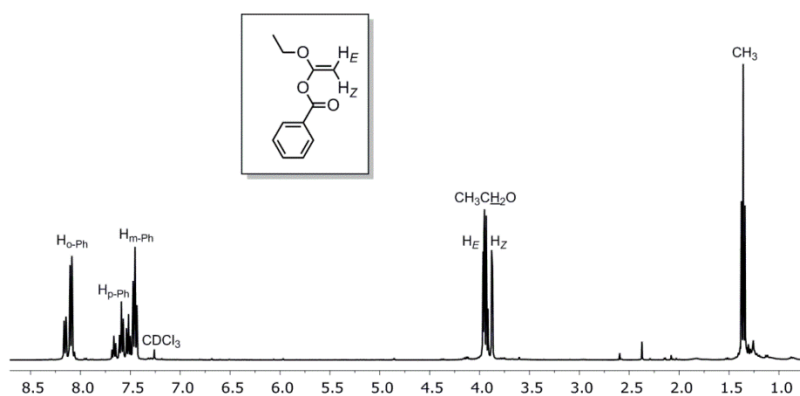


Figura A322. Espectro de RMN de ^1H de **52ag** en CDCl_3 a 298 K.

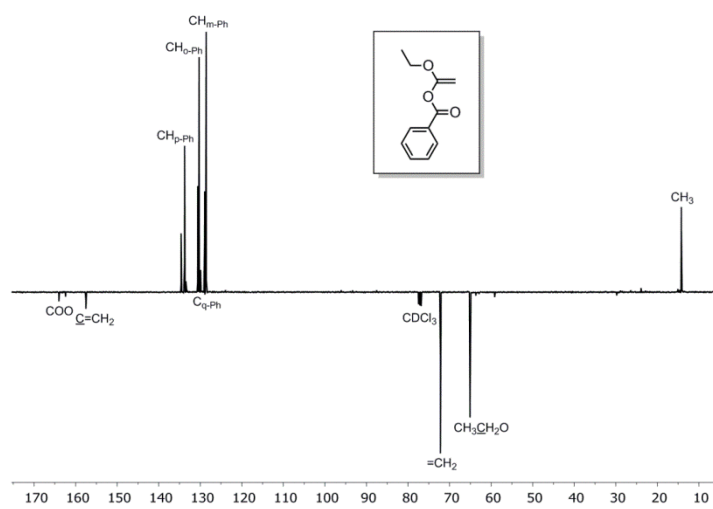


Figura A323. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52ag** en CDCl_3 a 298 K.

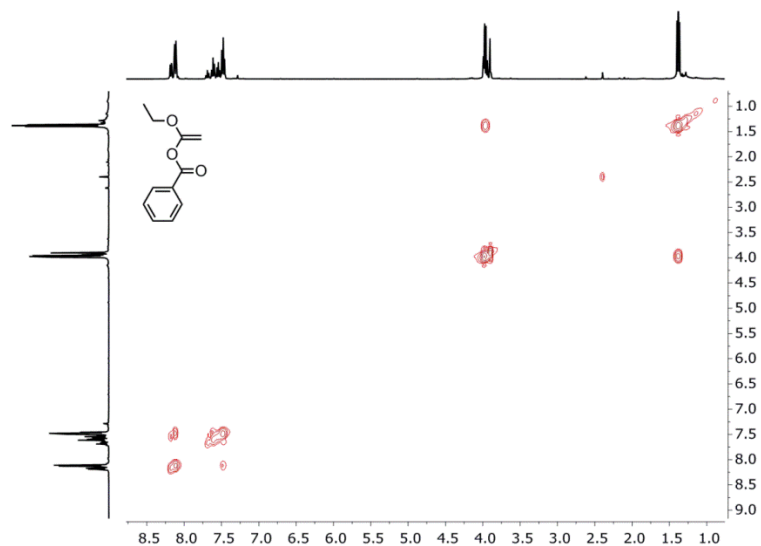


Figura A324. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52ag** en CDCl_3 a 298 K.

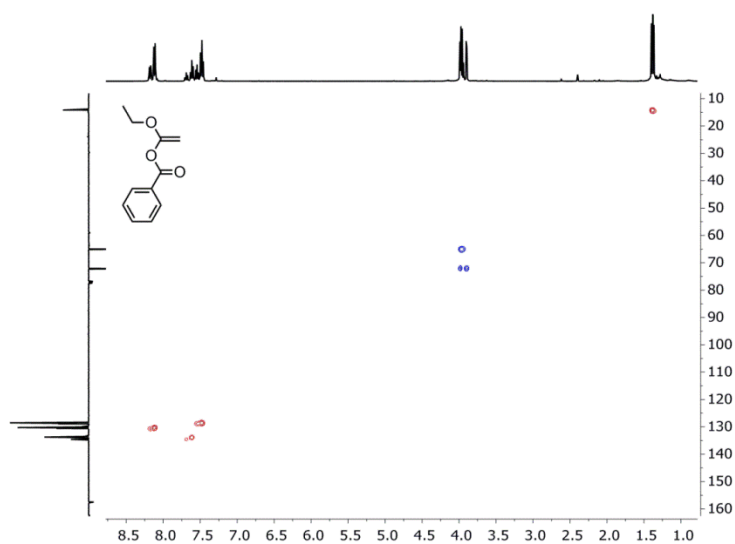


Figura A325. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ag** en CDCl_3 a 298 K.

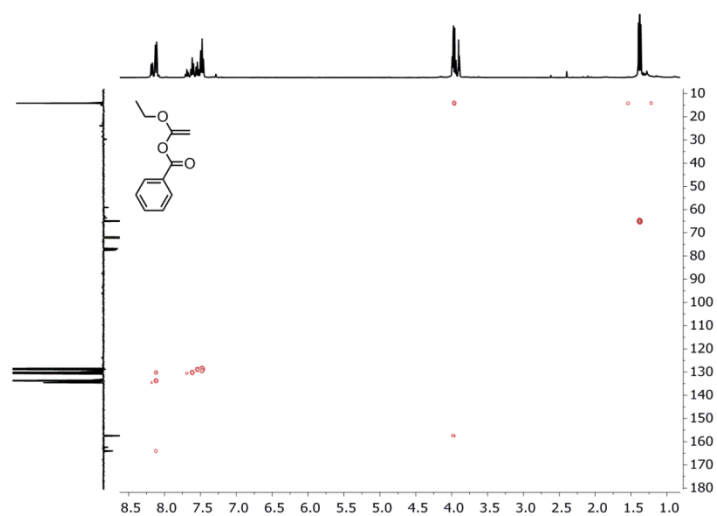


Figura A326. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ag** en CDCl_3 a 298 K.

1-Fenilvinil 2,2,2-trifluoroacetato (52ca)

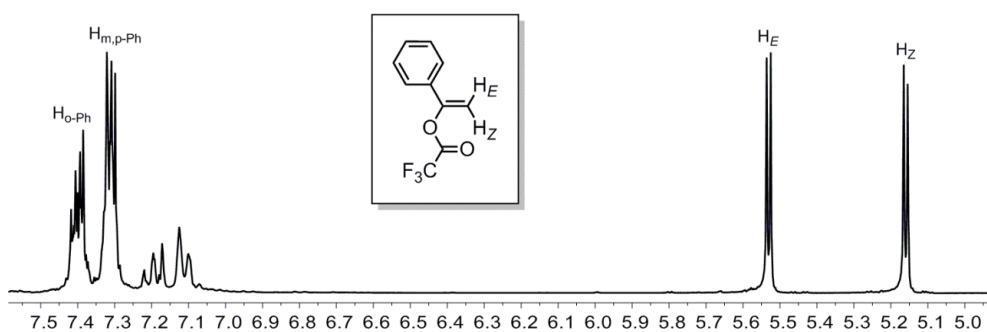


Figura A327. Espectro de RMN de ¹H de 52ca en CDCl₃ a 298 K.

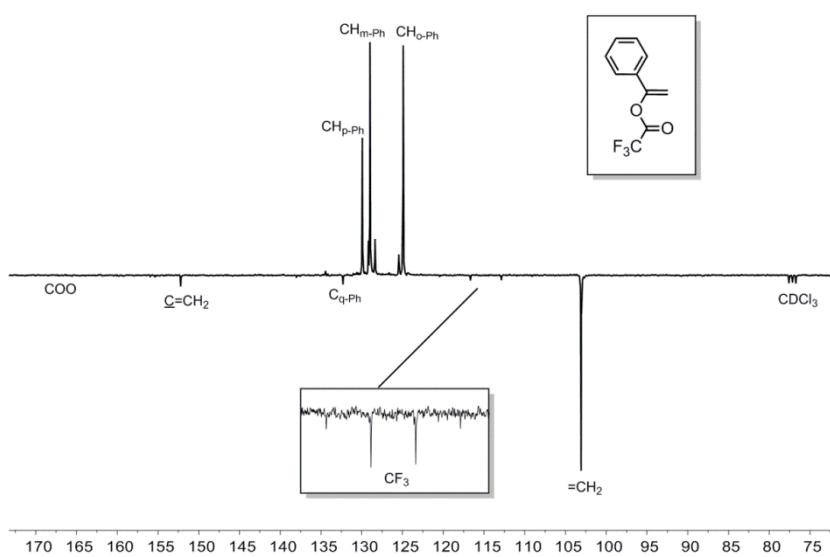


Figura A328. Espectro de RMN de ¹³C{¹H}-APT de 52ca en CDCl₃ a 298 K.

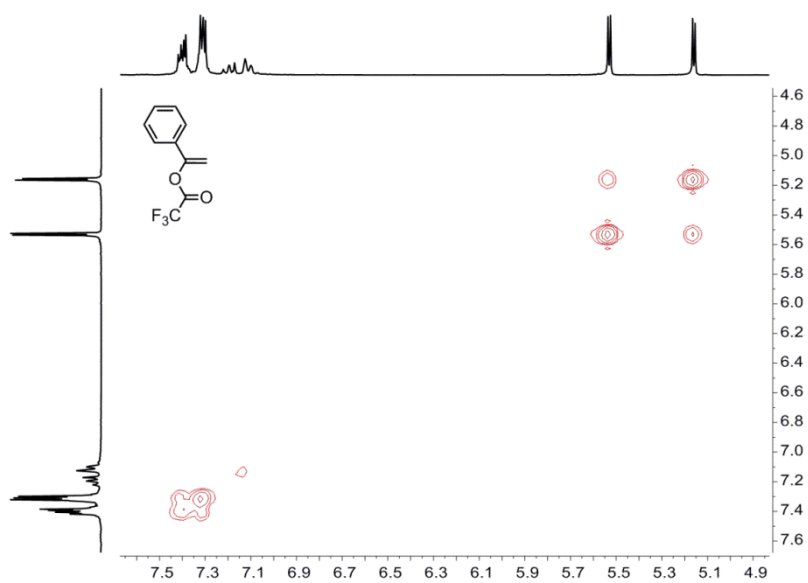


Figura A329. Espectro de RMN de ¹H-¹H COSY de 52ca en CDCl₃ a 298 K.

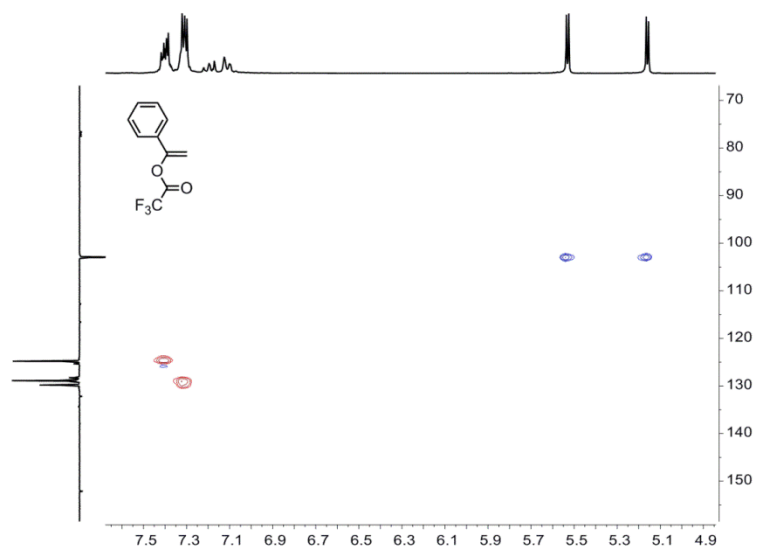


Figura A330. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ca** en CDCl_3 a 298 K.

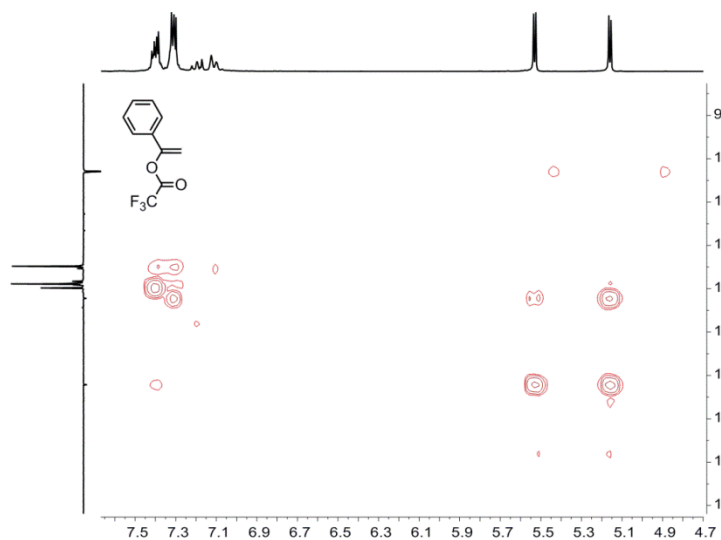


Figura A331. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ca** en CDCl_3 a 298 K.

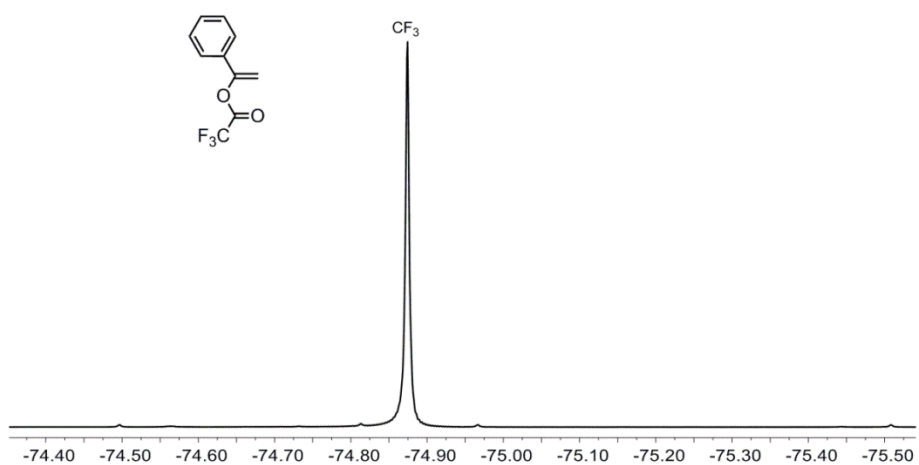


Figura A332. Espectro de RMN de ^{19}F de **52ca** en CDCl_3 a 298 K.

1-Fenilvinil pivalato (52da)

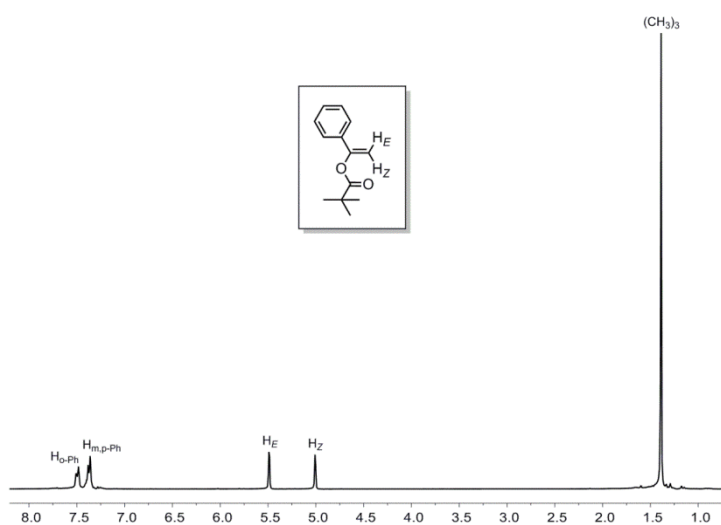


Figura A333. Espectro de RMN de ^1H de **52da** en CDCl_3 a 298 K.

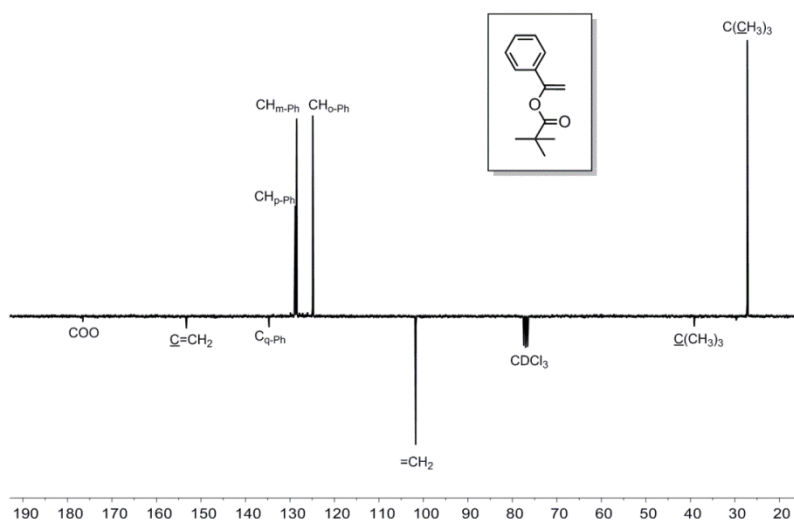


Figura A334. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52da** en CDCl_3 a 298 K.

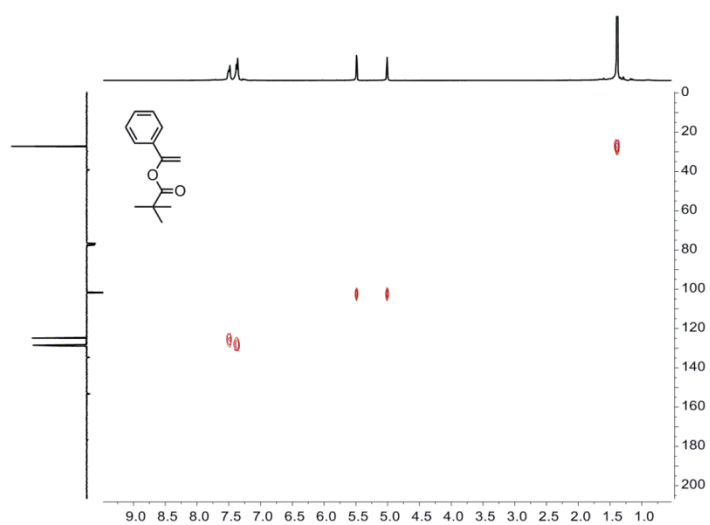


Figura A335. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52da** en CDCl_3 a 298 K.

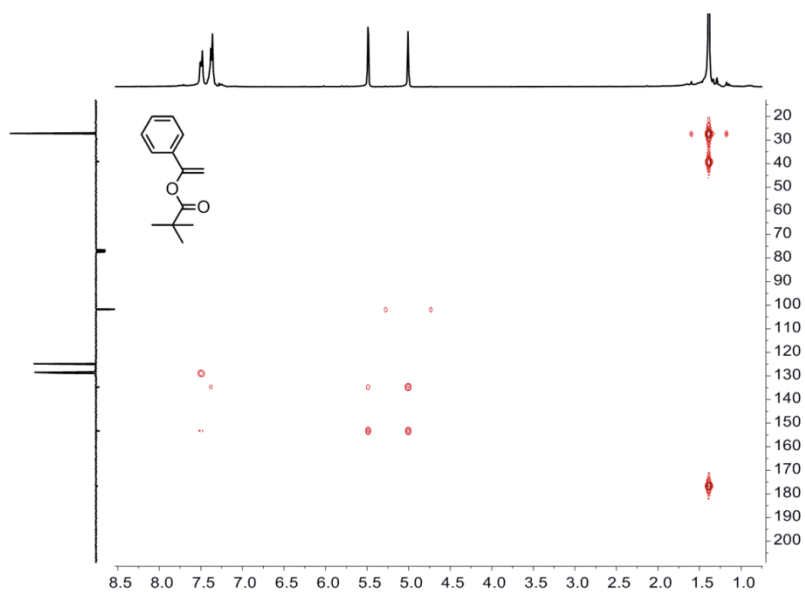


Figura A336. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52da** en CDCl_3 a 298 K.

1-Fenilvinil formiato (**52ea**)

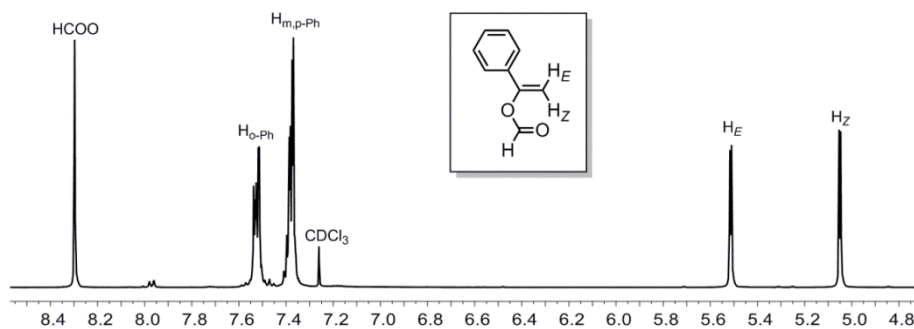


Figura A337. Espectro de RMN de ^1H de **52ea** en CDCl_3 a 298 K.

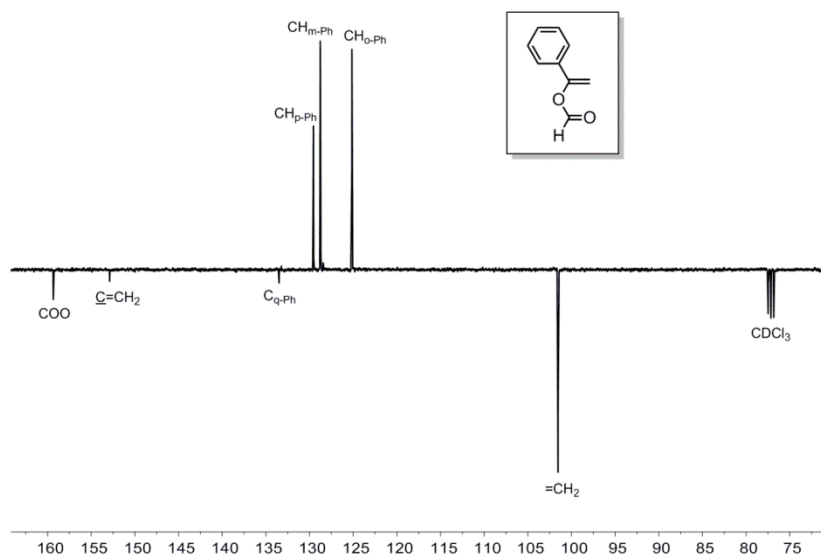


Figura A338. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52ea** en CDCl_3 a 298 K.

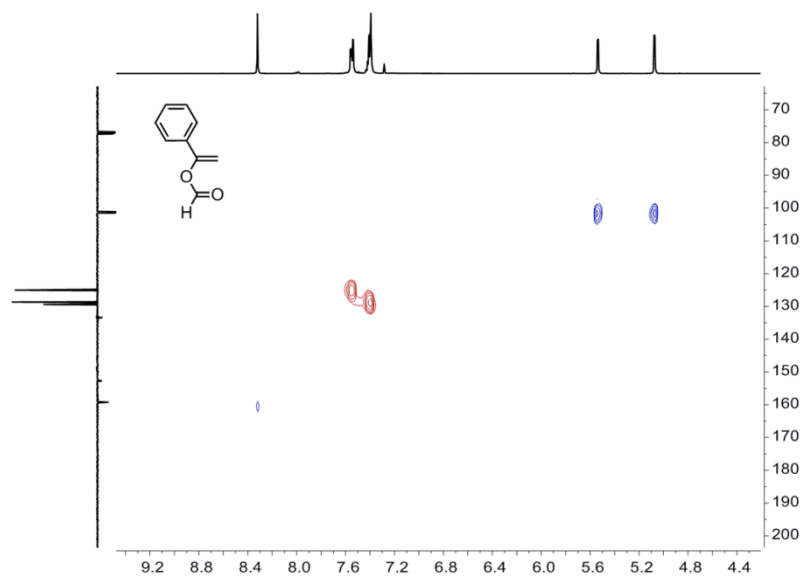


Figura A339. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ea** en CDCl_3 a 298 K.

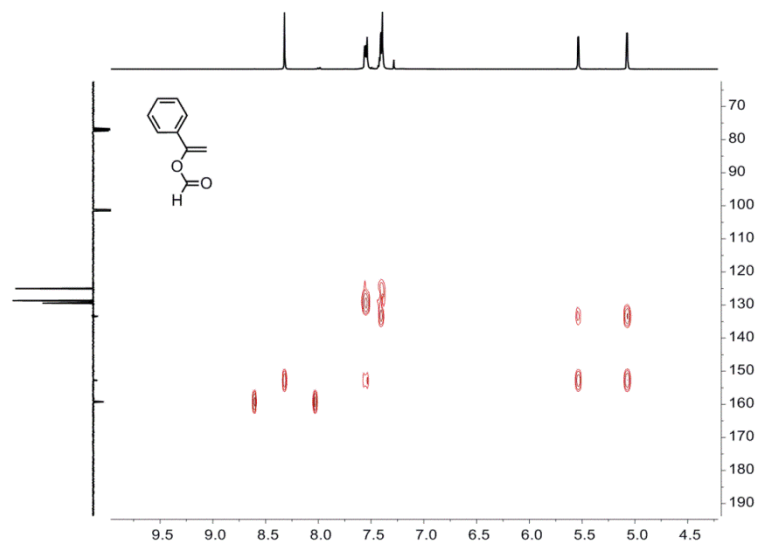


Figura A340. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ea** en CDCl_3 a 298 K.

1-Fenilvinil (*E*)-pent-3-enoato (**52ga**)

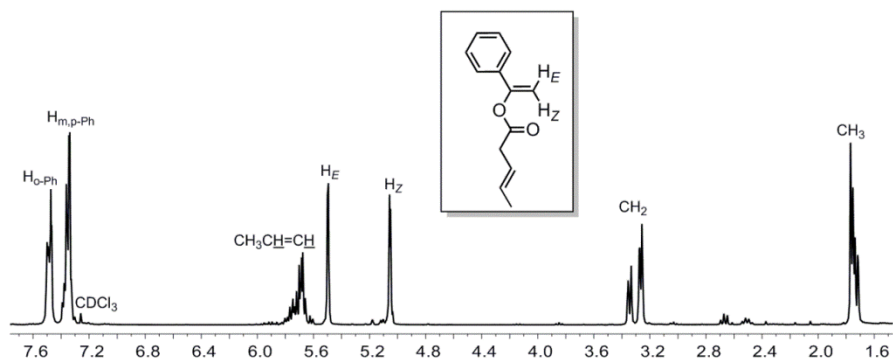


Figura A341. Espectro de RMN de ^1H de **52ga** en CDCl_3 a 298 K.

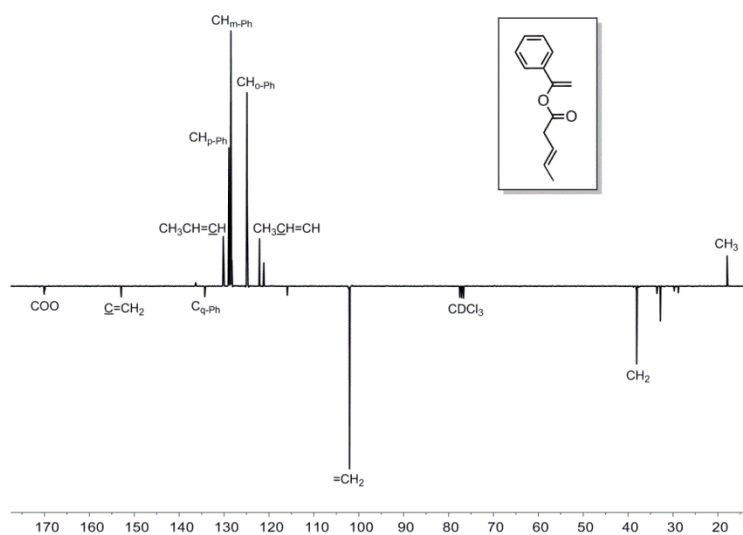


Figura A342. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52ga** en CDCl_3 a 298 K.

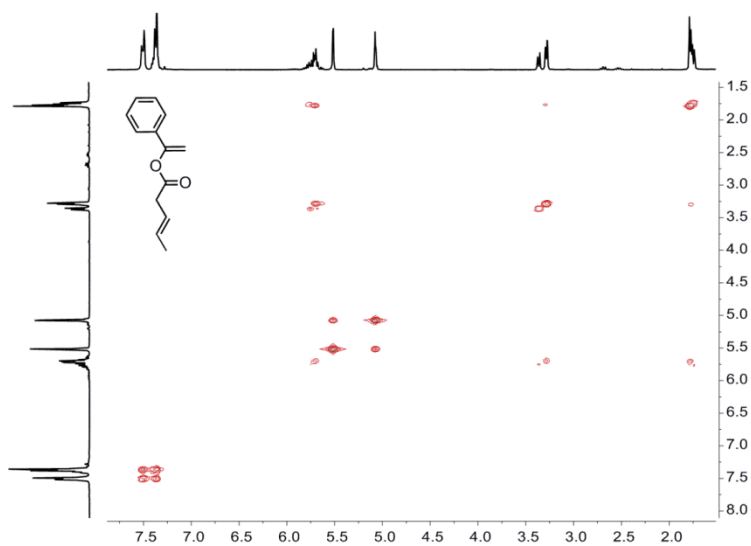


Figura A343. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52ga** en CDCl_3 a 298 K.

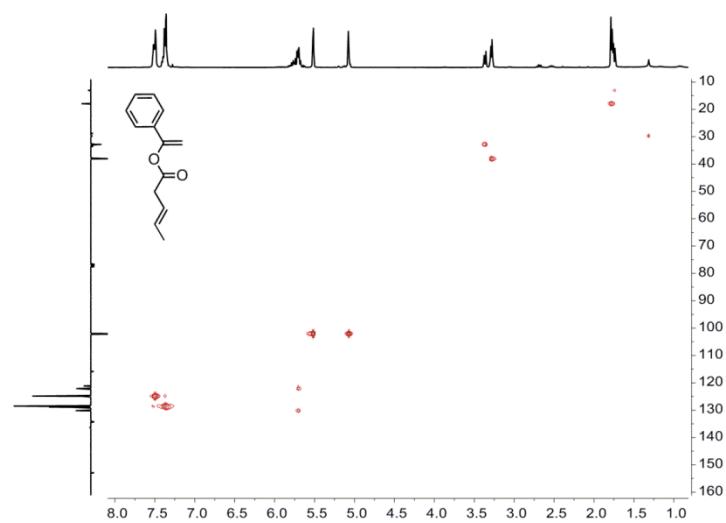


Figura A344. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ga** en CDCl_3 a 298 K.

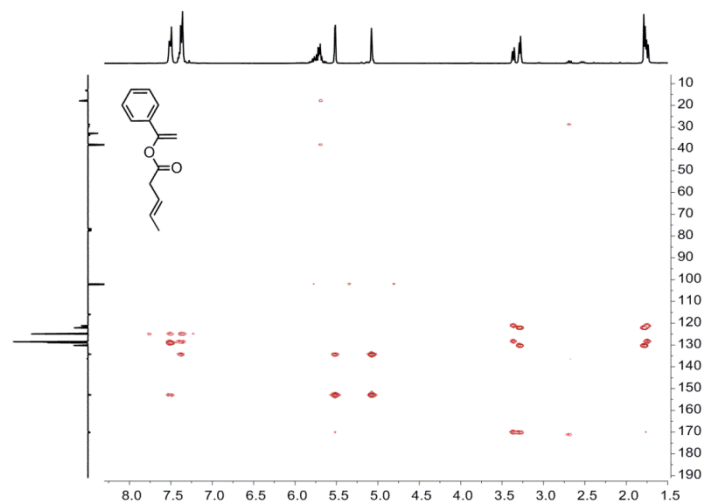


Figura A345. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ga** en CDCl_3 a 298 K.

1-Fenilvinil pent-4-inoato (52ha)

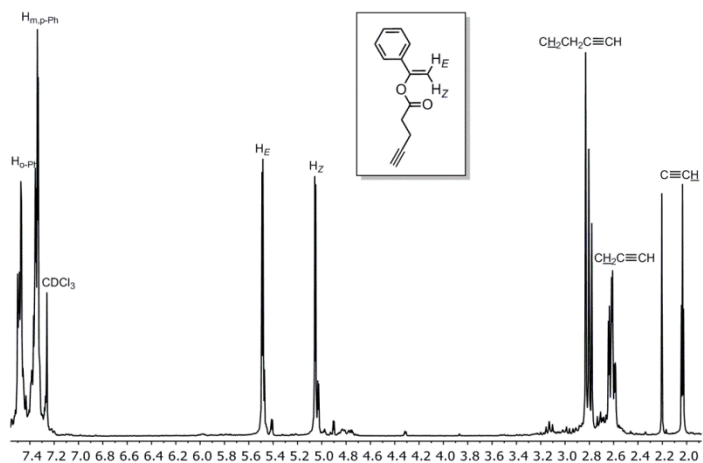


Figura A346. Espectro de RMN de ^1H de **52ha** en CDCl_3 a 298 K.

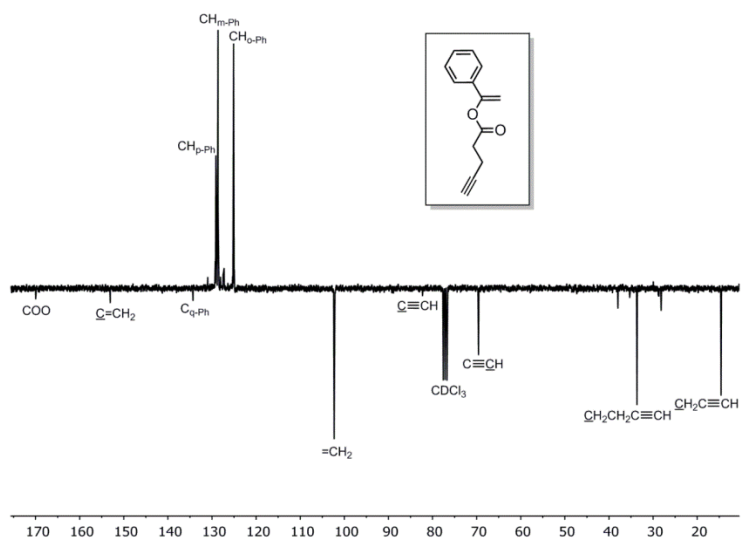


Figura A347. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52ha** en CDCl_3 a 298 K.

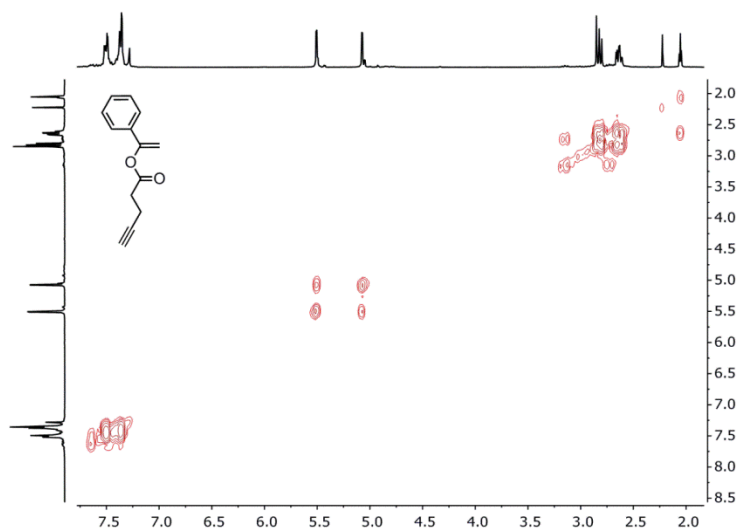


Figura A348. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52ha** en CDCl_3 a 298 K.

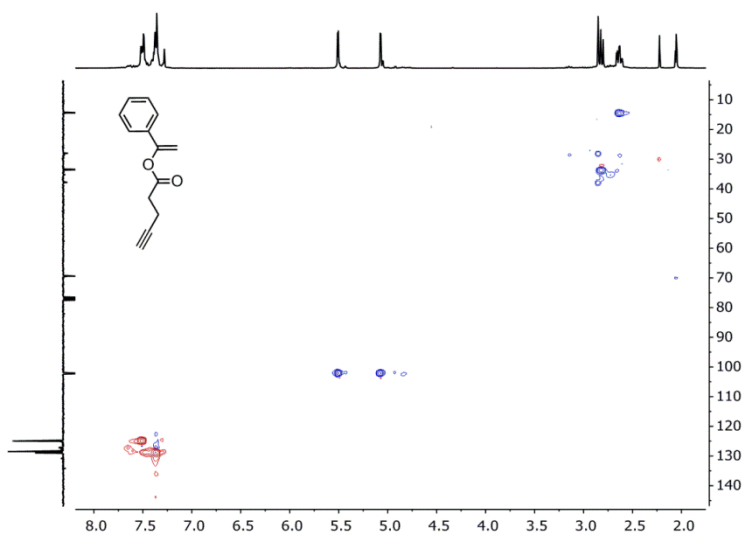


Figura A349. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ha** en CDCl_3 a 298 K.

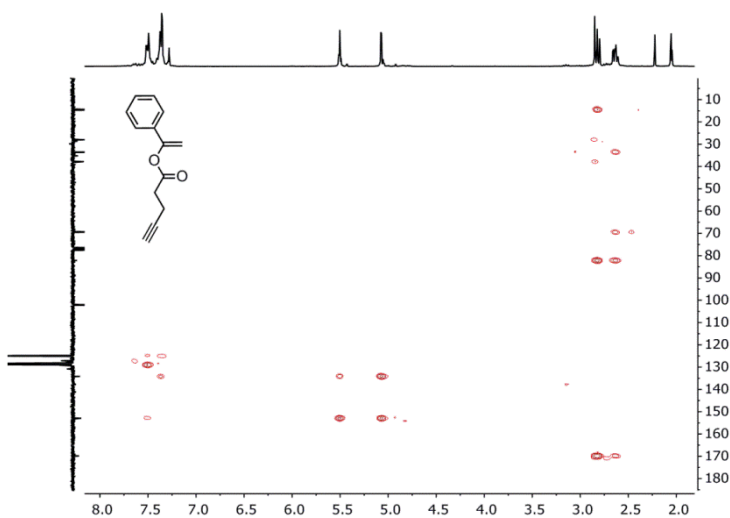


Figura A350. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ha** en CDCl_3 a 298 K.

1-Fenilvinil 3-cloropropanoato (52ia)

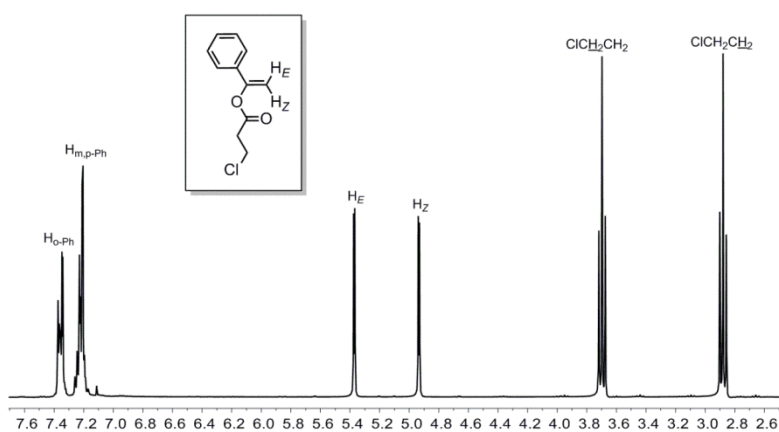


Figura A351. Espectro de RMN de ¹H de 52ia en CDCl₃ a 298 K.

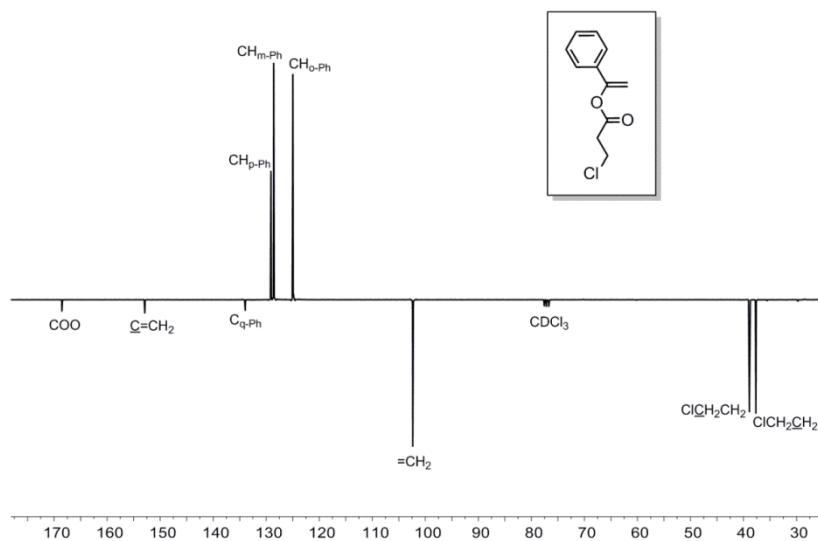


Figura A352. Espectro de RMN de ¹³C{¹H}-APT de 52ia en CDCl₃ a 298 K.

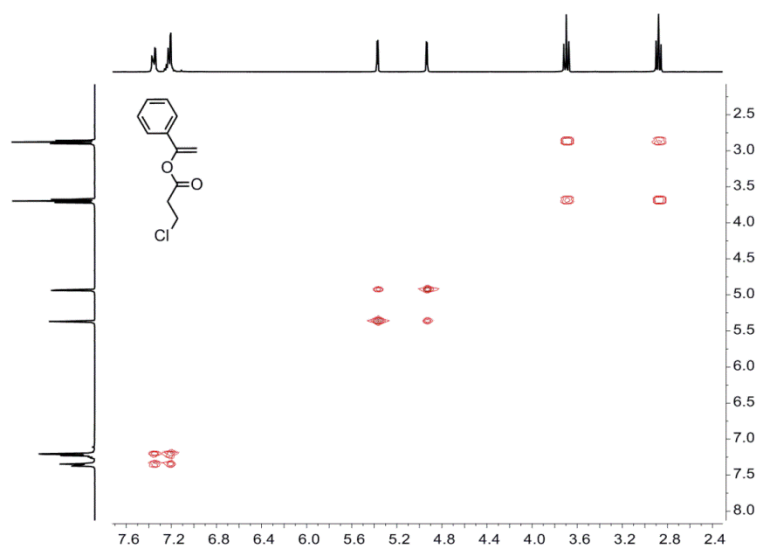


Figura A353. Espectro de RMN de ¹H-¹H COSY de 52ia en CDCl₃ a 298 K.

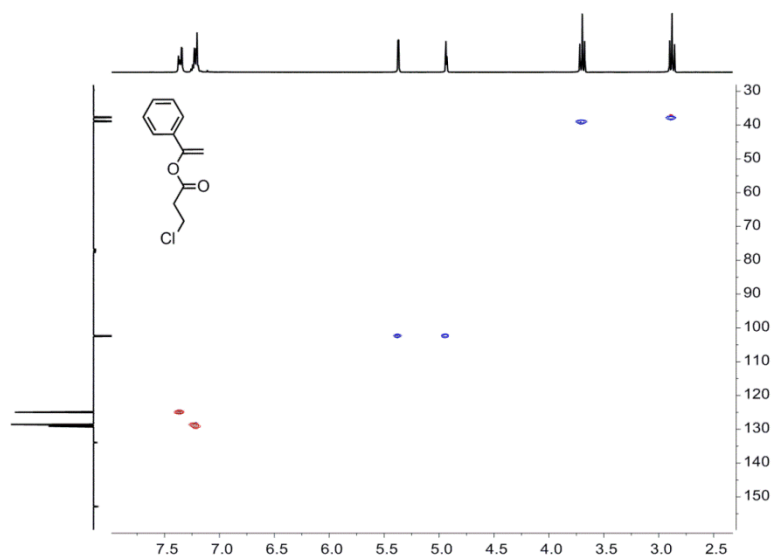


Figura A354. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ia** en CDCl_3 a 298 K.

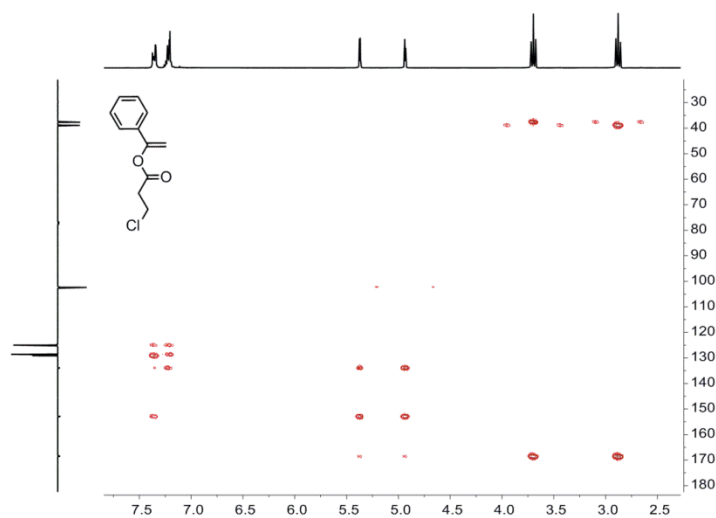


Figura A355. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ia** en CDCl_3 a 298 K.

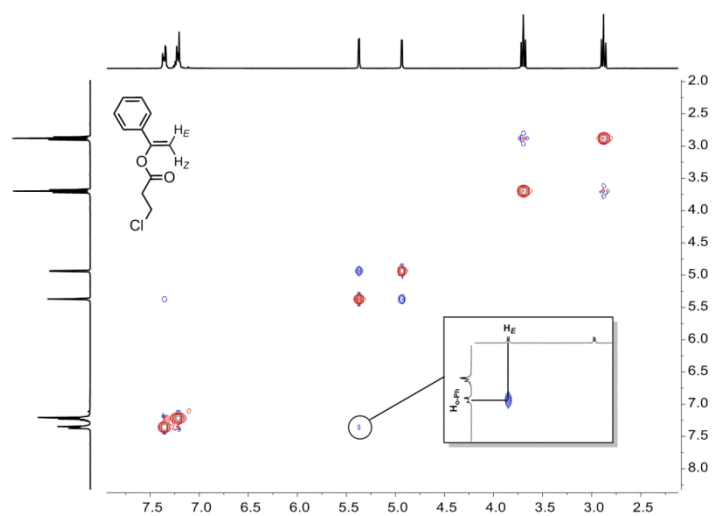


Figura A356. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **52ia** en CDCl_3 a 298 K.

1-Fenilvinil 3,4-dihidroxi benzoato (52ja)

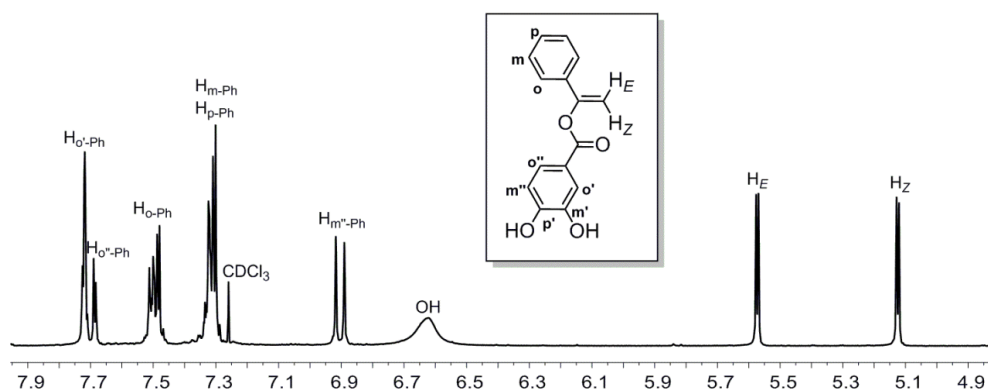


Figura A357. Espectro de RMN de ^1H de **52ja** en CDCl_3 a 298 K.

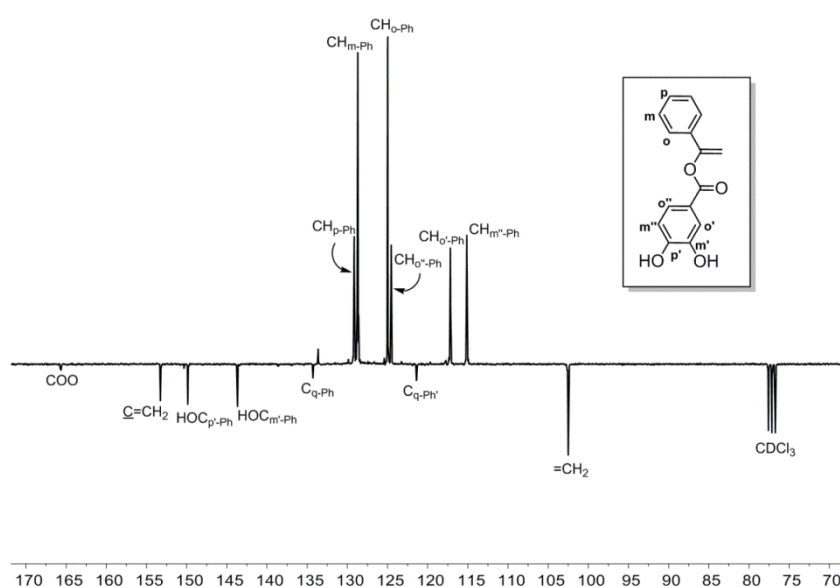


Figura A358. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52ja** en CDCl_3 a 298 K.

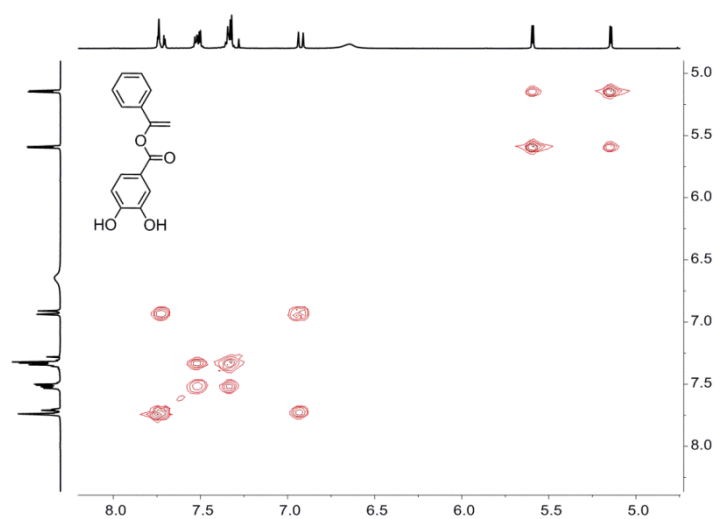


Figura A359. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52ja** en CDCl_3 a 298 K.

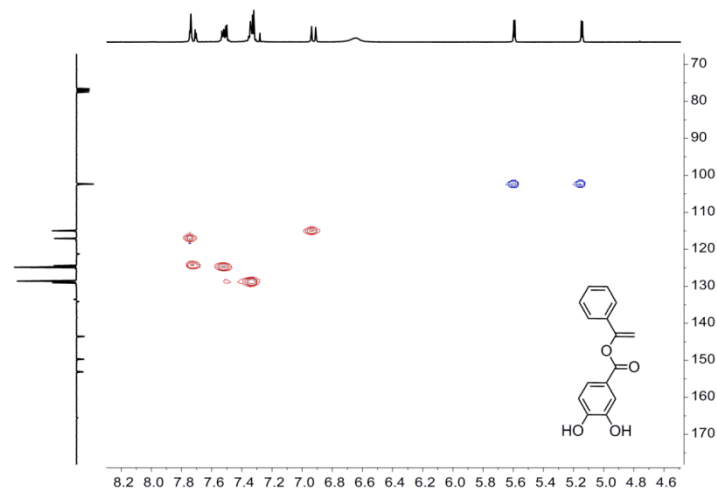


Figura A360. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ja** en CDCl_3 a 298 K.

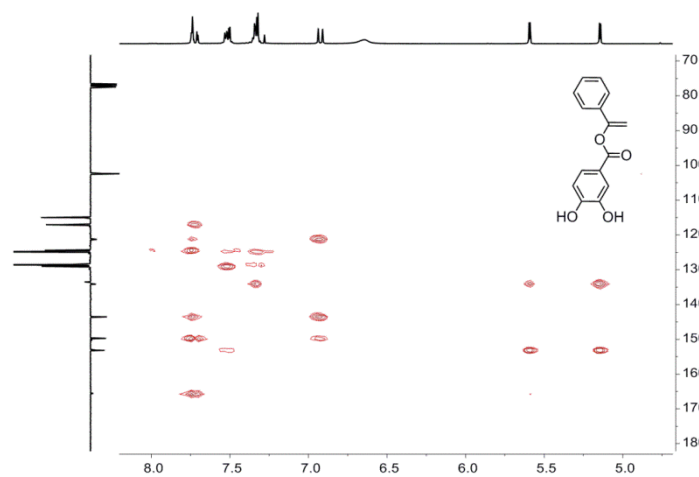


Figura A361. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ja** en CDCl_3 a 298 K.

1-Fenilvinil 3-(3,4-dihidroxifenil)propanoato (**52ka**)

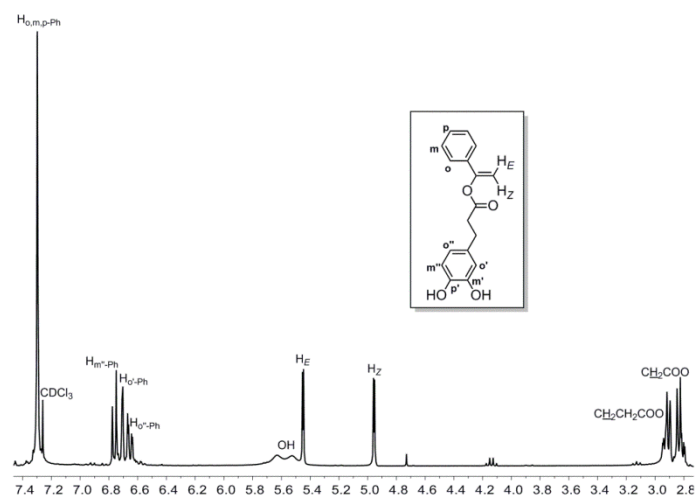


Figura A362. Espectro de RMN de ^1H de **52ka** en CDCl_3 a 298 K.

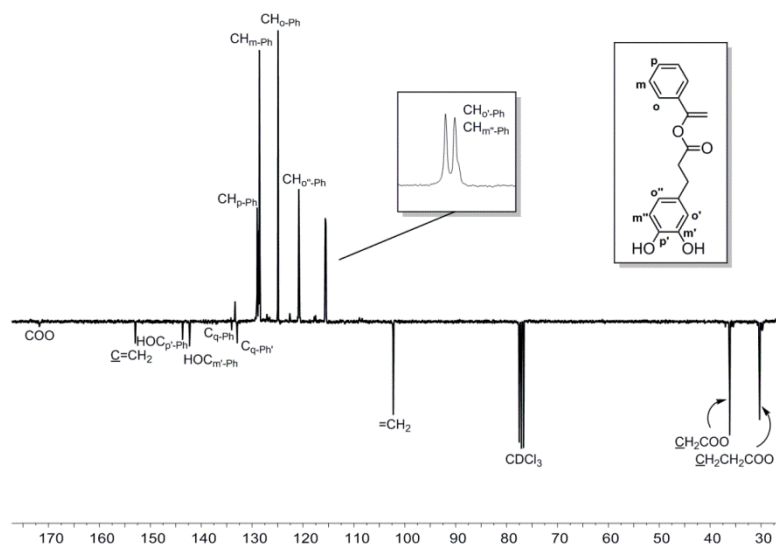


Figura A363. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52ka** en CDCl_3 a 298 K.

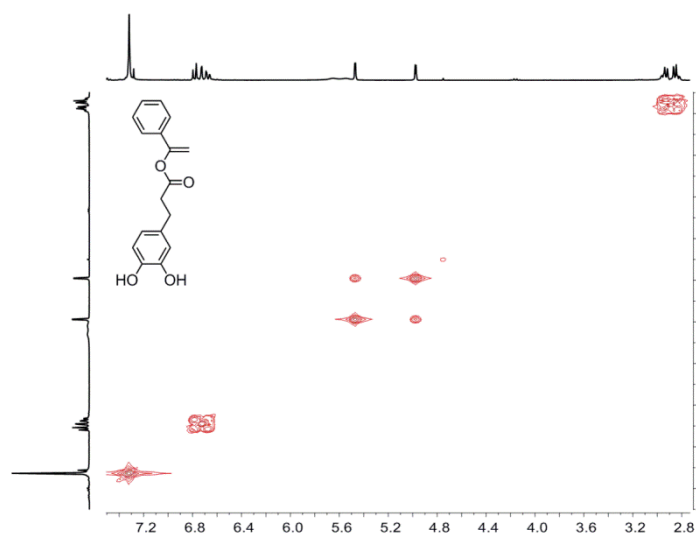


Figura A364. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52ka** en CDCl_3 a 298 K.

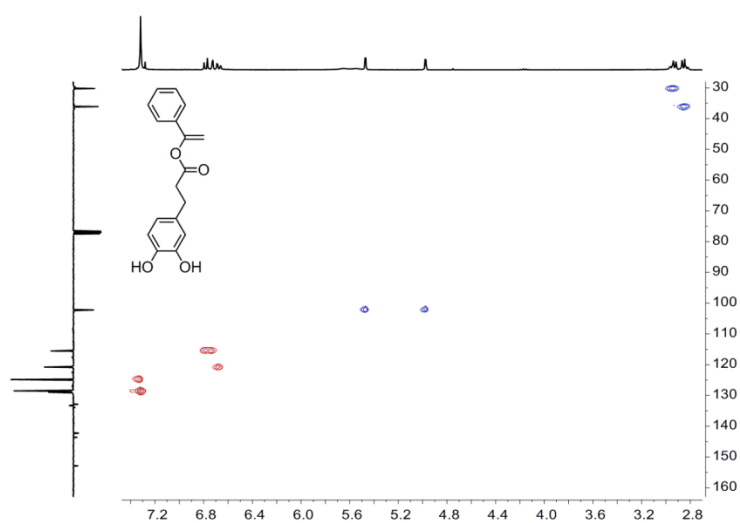


Figura A365. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ka** en CDCl_3 a 298 K.

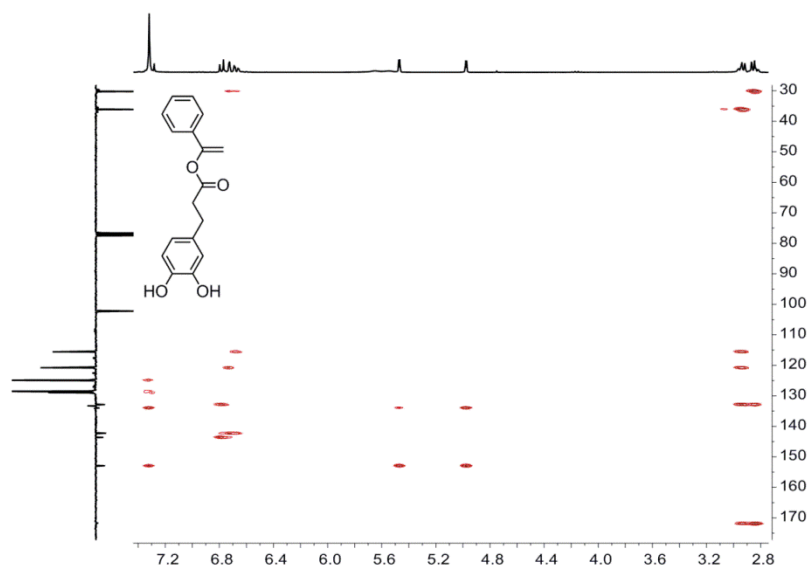


Figura A366. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ka** en CDCl_3 a 298 K.

1-Fenilvinil 2-hidroxi-2-fenilacetato (**52la**)

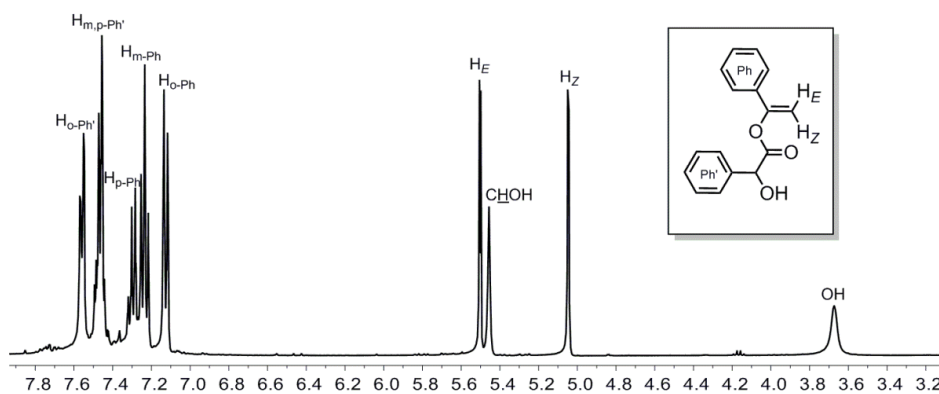


Figura A367. Espectro de RMN de ^1H de **52la** en CDCl_3 a 298 K.

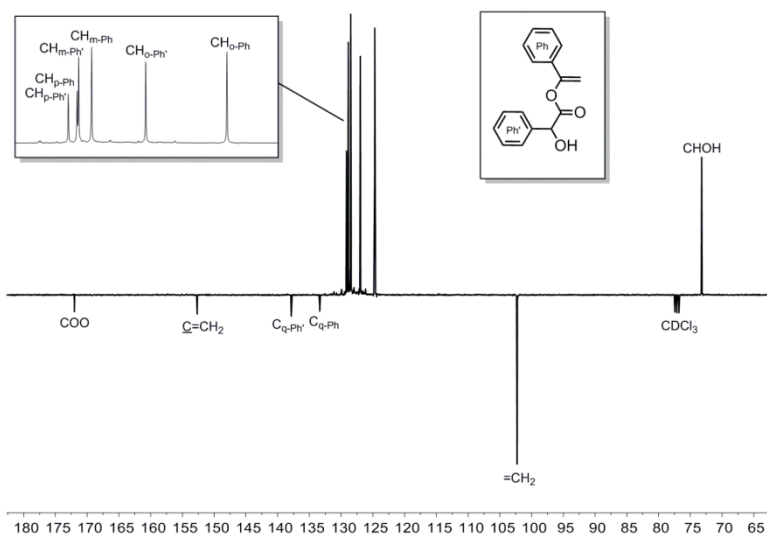


Figura A368. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52la** en CDCl_3 a 298 K.

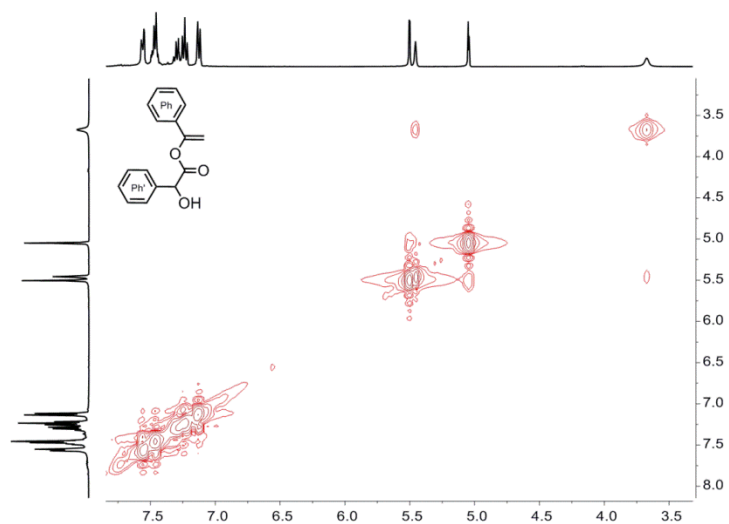


Figura A369. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52la** en CDCl_3 a 298 K.

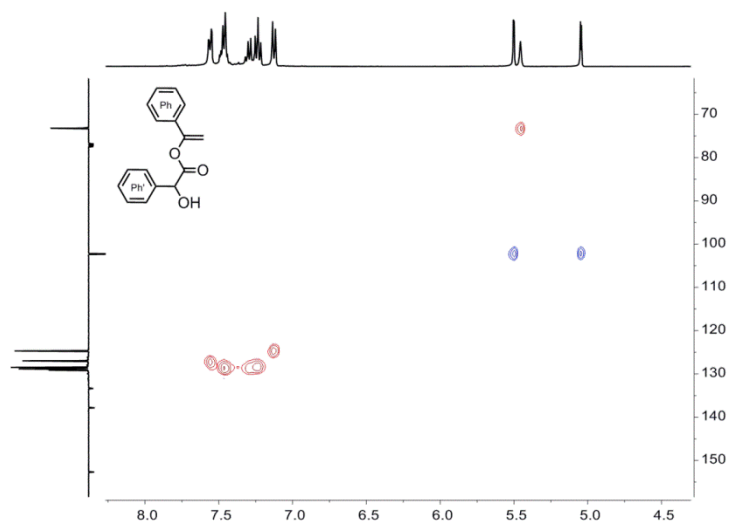


Figura A370. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52la** en CDCl_3 a 298 K.

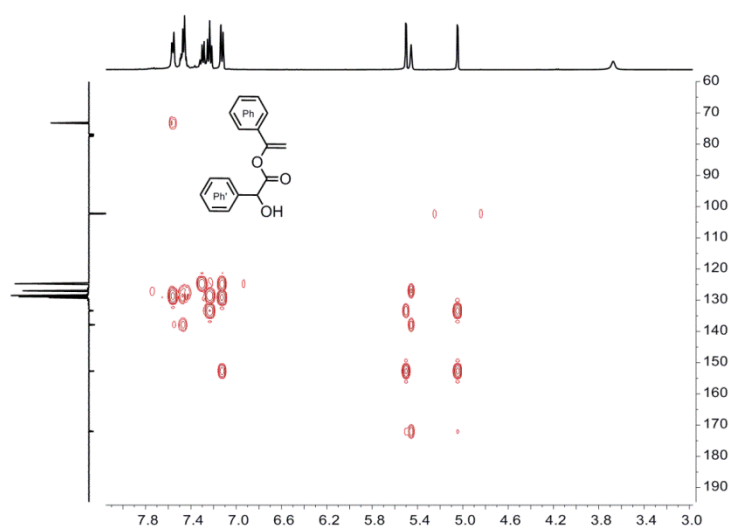


Figura A371. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52la** en CDCl_3 a 298 K.

Ácido 6-((1-fenilvinil)oxi)nicotínico (**52ma**) y (Z)-2,3-Difenilbuta-1,3-dien-1-il 6-oxo-1,6-dihidropiridin-3-carboxilato (**52ma'**)

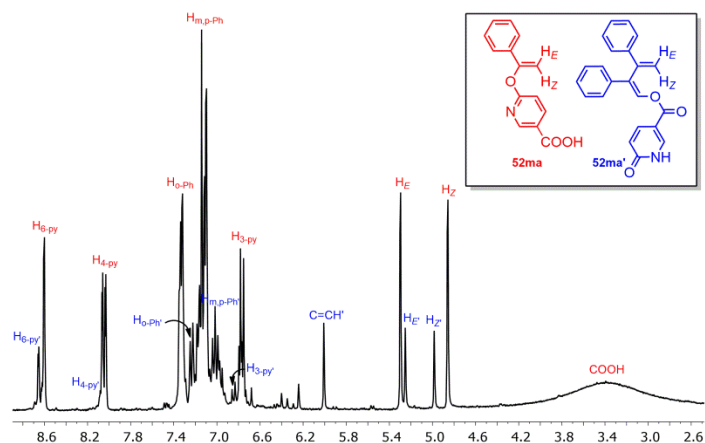


Figura A372. Espectro de RMN de ^1H de **52ma** y **52ma'** en CDCl_3 a 298 K.

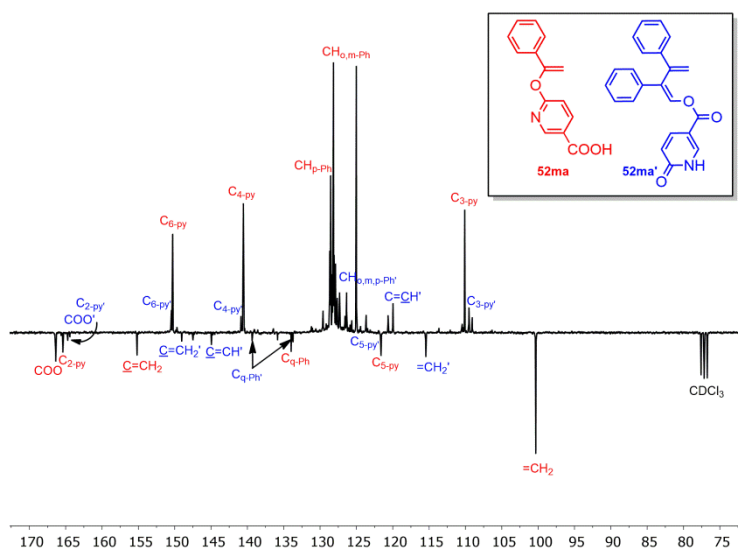


Figura A373. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52ma** y **52ma'** en CDCl_3 a 298 K.

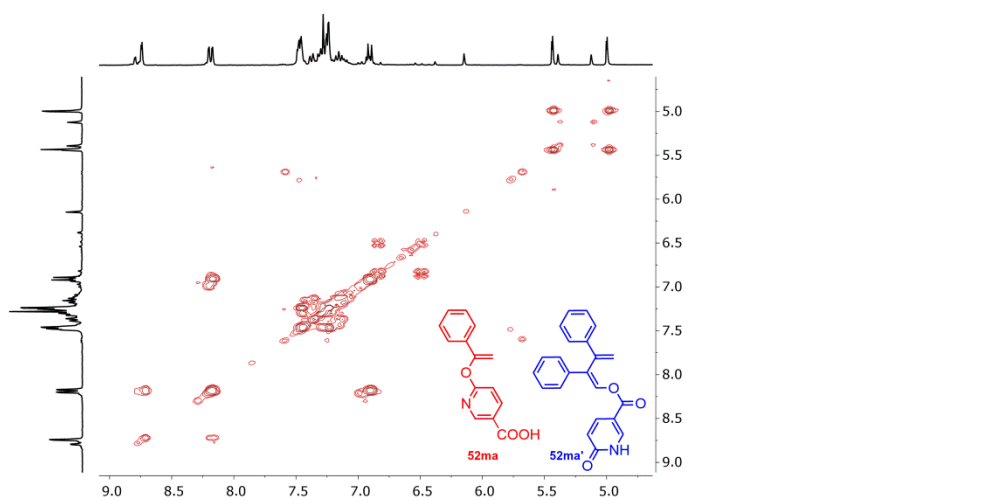


Figura A374. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52ma** y **52ma'** en CDCl_3 a 298 K.

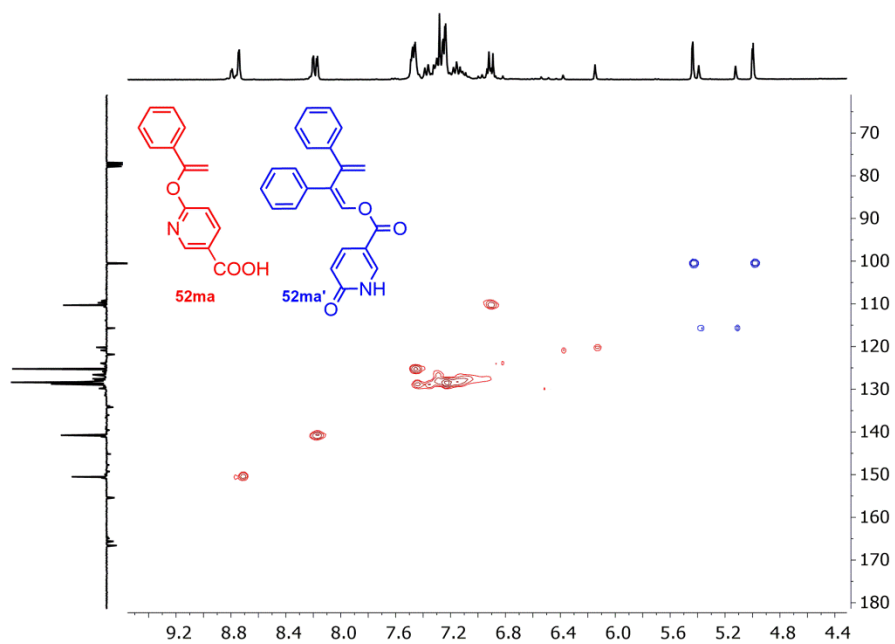


Figura A375. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52ma** y **52ma'** en CDCl_3 a 298 K.

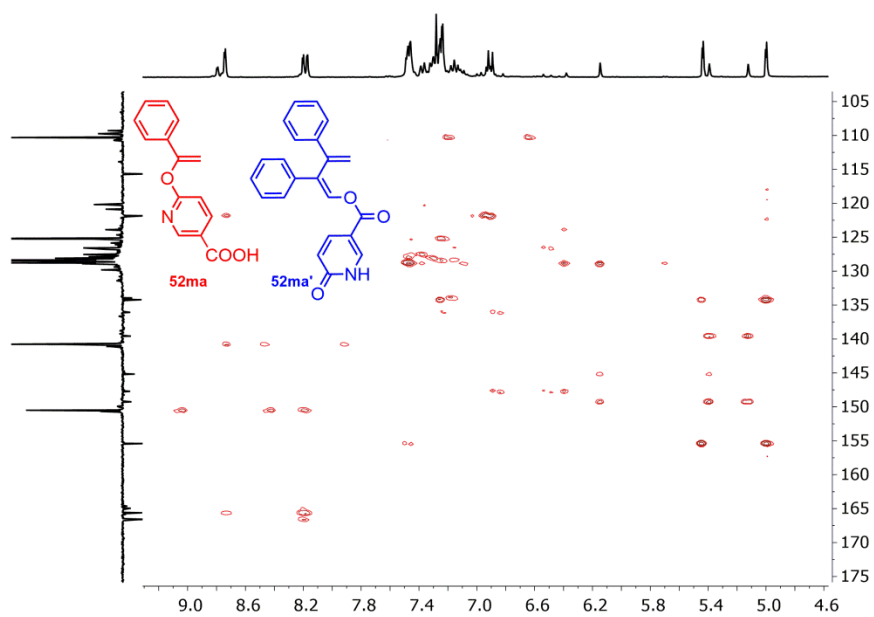


Figura A376. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52ma** y **52ma'** en CDCl_3 a 298 K.

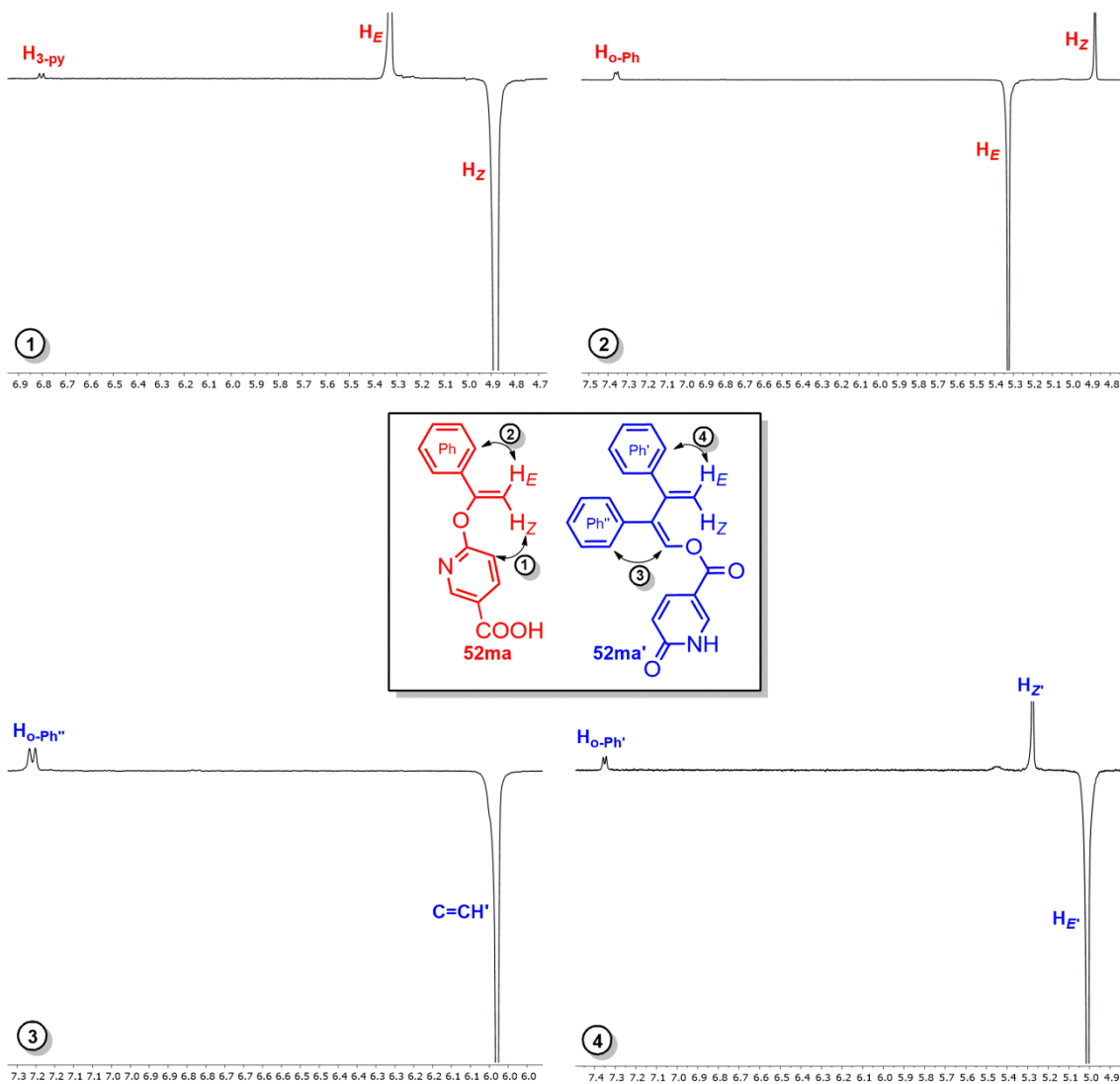


Figura A377. Espectro de RMN de 1H - 1H 1D-NOESY de **52ma** y **52ma'** en $CDCl_3$ a 298 K.

Hex-1-en-2-il acetato (52bd)

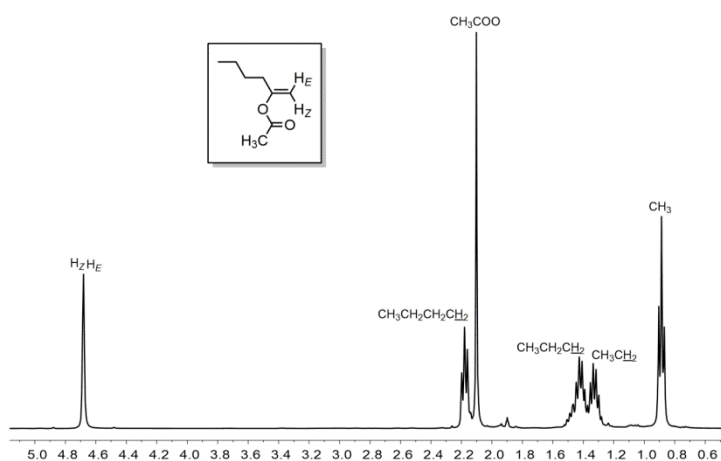


Figura A378. Espectro de RMN de ^1H de **52bd** en CDCl_3 a 298 K.

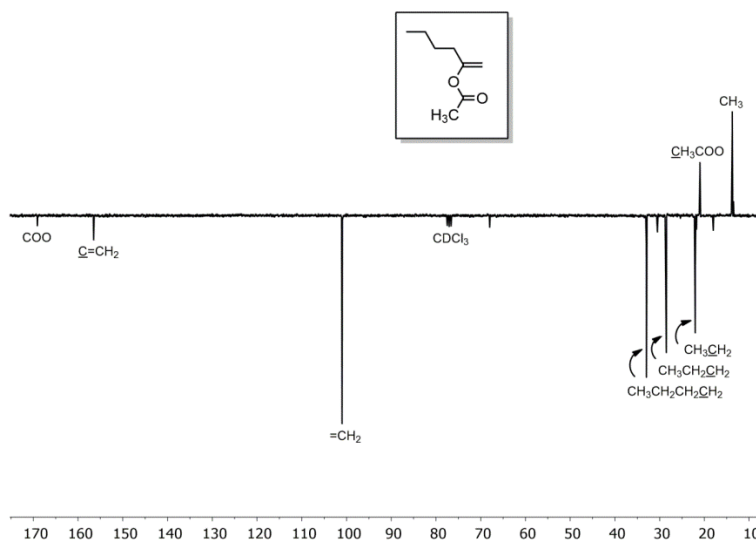


Figura A379. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52bd** en CDCl_3 a 298 K.

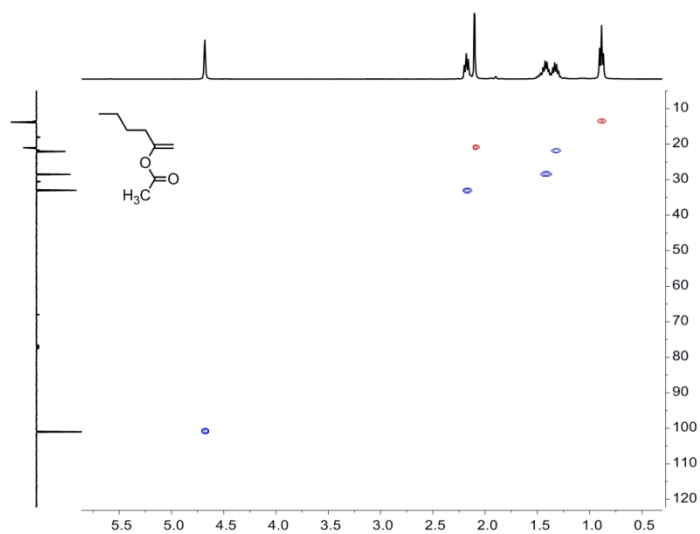


Figura A380. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52bd** en CDCl_3 a 298 K.

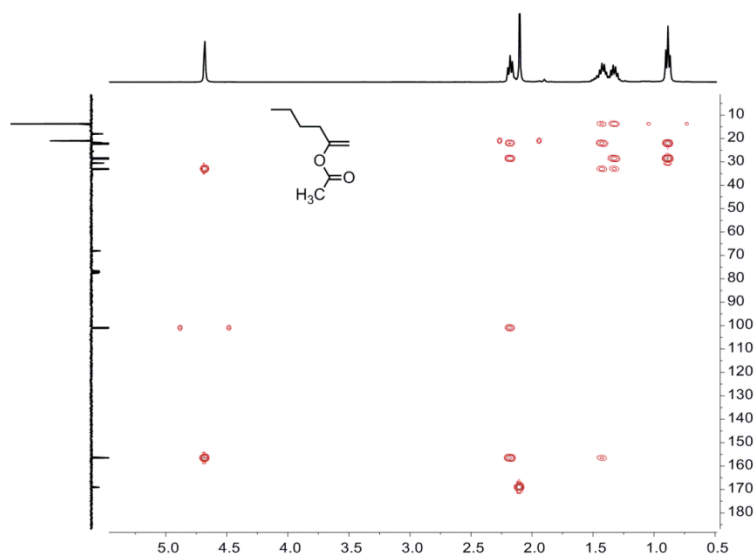


Figura A381. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52bd** en CDCl_3 a 298 K.

Hex-1-en-2-il propionato (**52cd**)

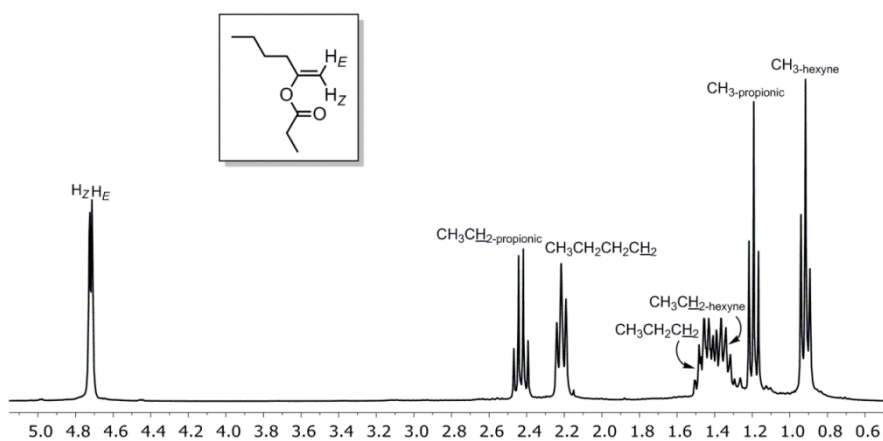


Figura A382. Espectro de RMN de ^1H de **52cd** en CDCl_3 a 298 K.

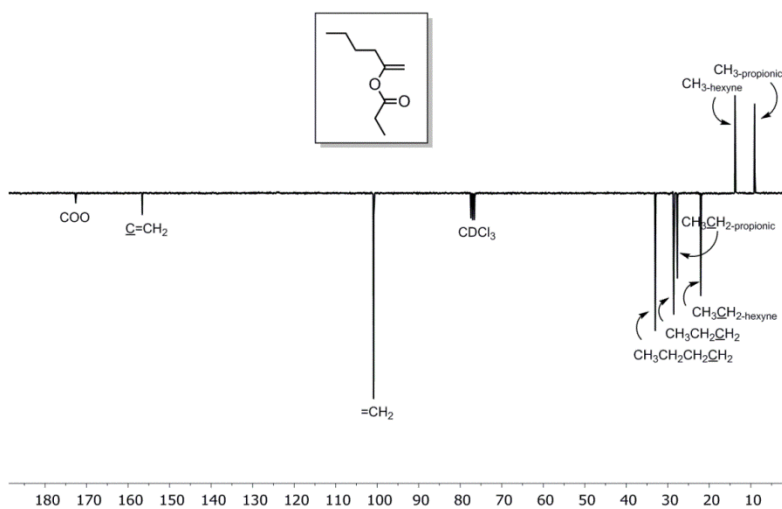


Figura A383. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52cd** en CDCl_3 a 298 K.

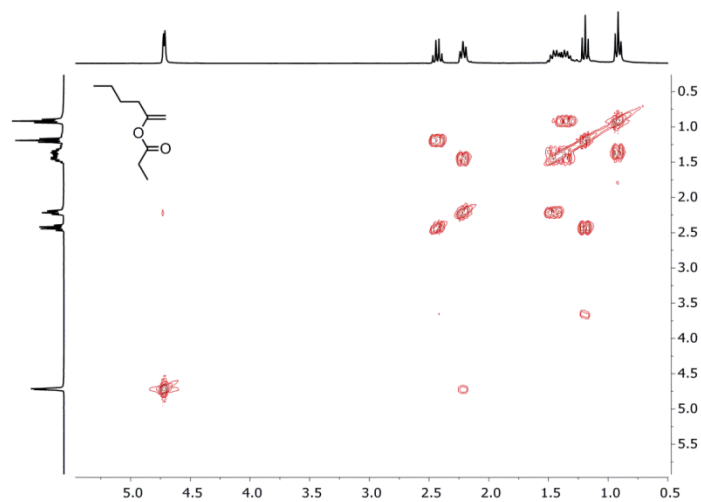


Figura A384. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52cd** en CDCl_3 a 298 K.

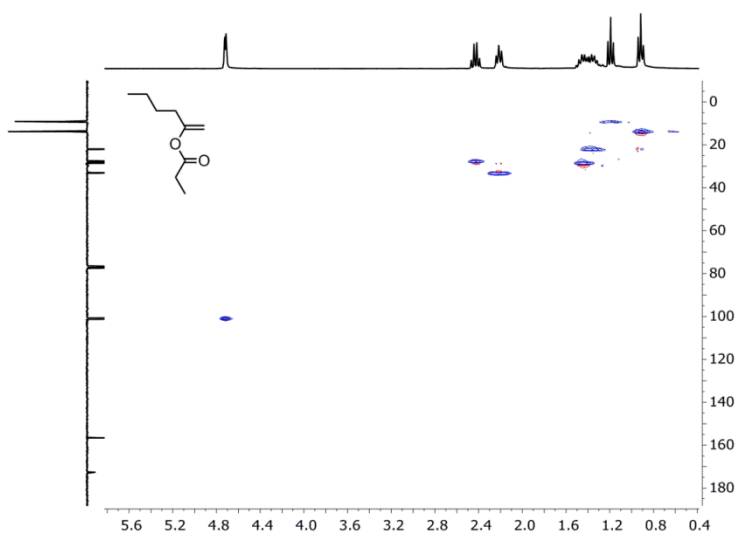


Figura A385. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52cd** en CDCl_3 a 298 K.

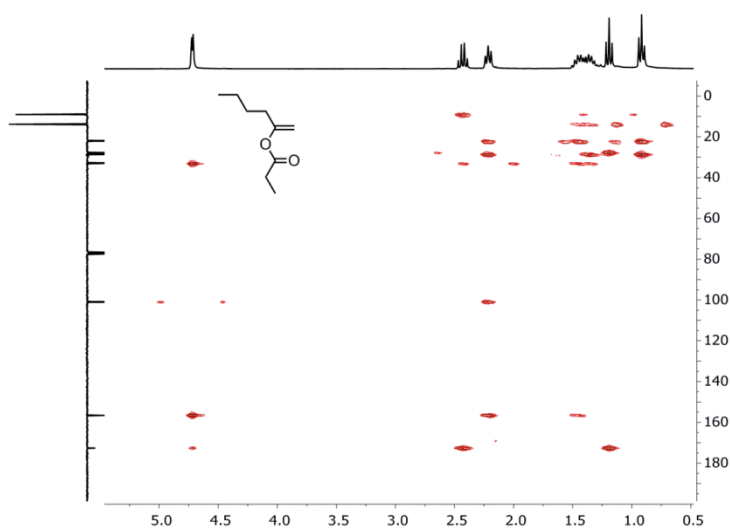


Figura A386. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52cd** en CDCl_3 a 298 K.

Hex-1-en-2-il 3,4-dihidroxibenzoato (52jd)

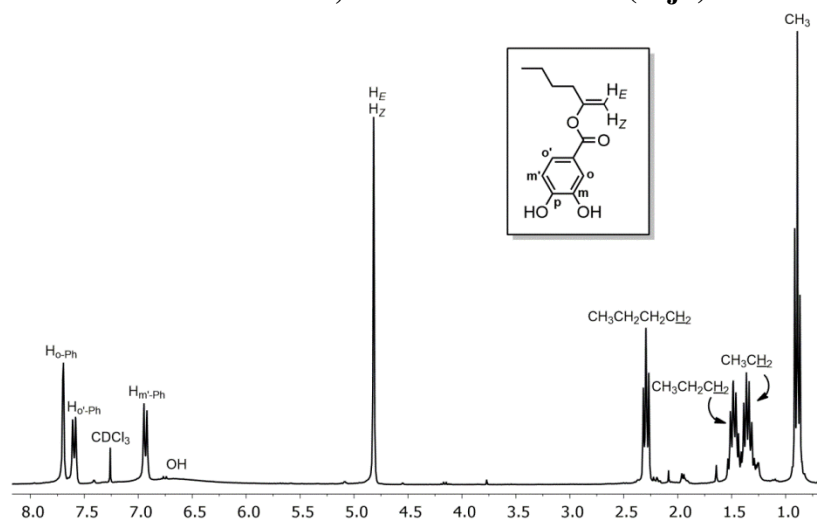


Figura A387. Espectro de RMN de ^1H de **52jd** en CDCl_3 a 298 K.

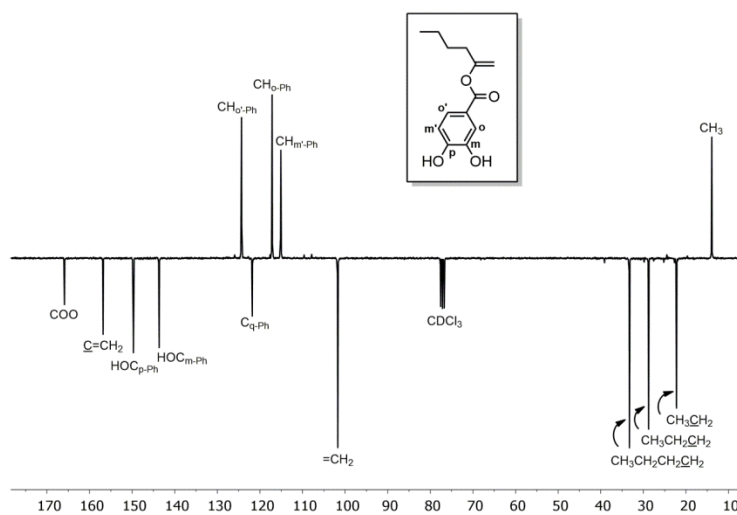


Figura A388. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52jd** en CDCl_3 a 298 K.

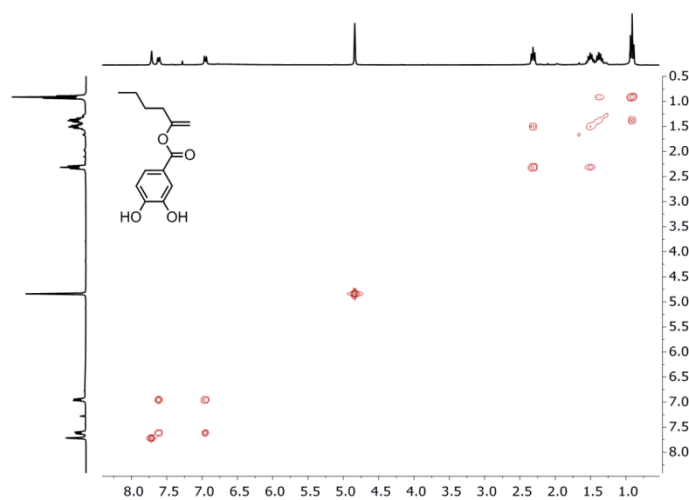


Figura A389. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52jd** en CDCl_3 a 298 K.

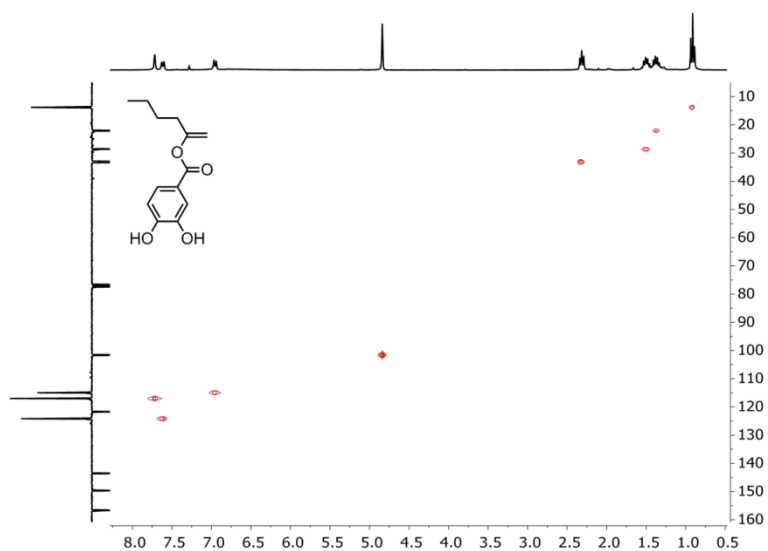


Figura A390. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52jd** en CDCl_3 a 298 K.

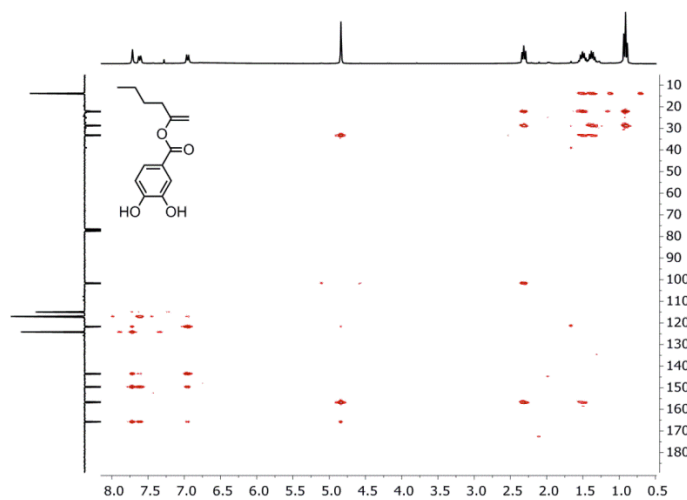


Figura A391. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52jd** en CDCl_3 a 298 K.

Hex-1-en-2-il 3-(3,4-dihidroxifenil)propanoato (**52kd**)

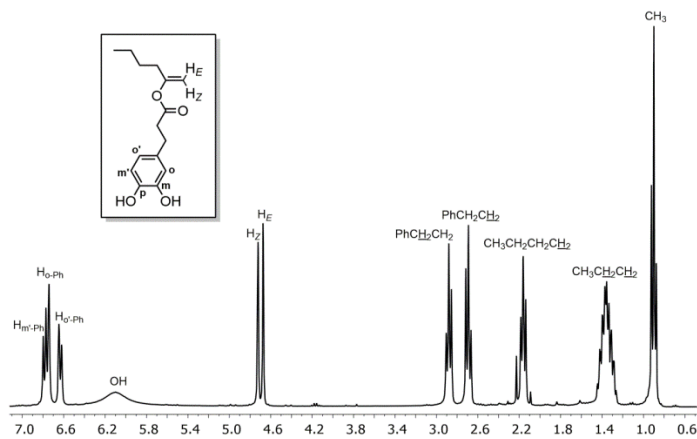


Figura A392. Espectro de RMN de ^1H de **52kd** en CDCl_3 a 298 K.

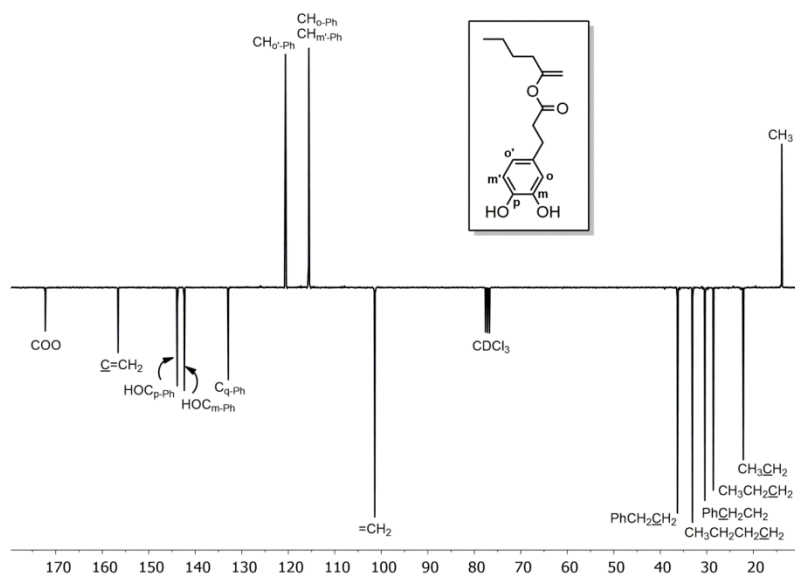


Figura A393. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **52kd** en CDCl_3 a 298 K.

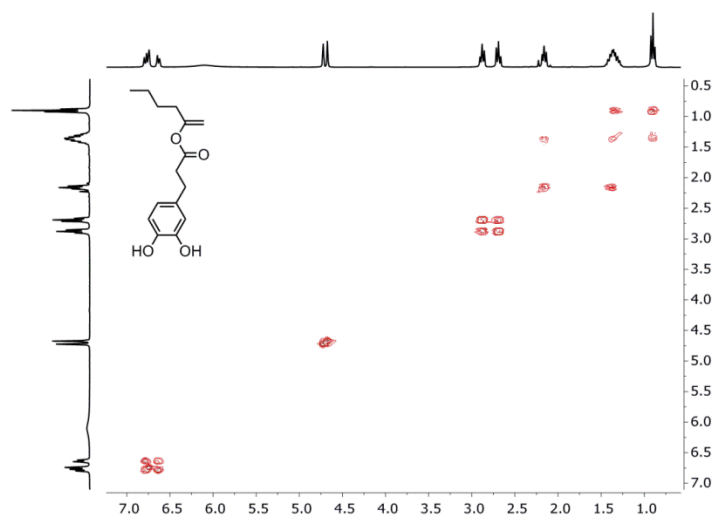


Figura A394. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **52kd** en CDCl_3 a 298 K.

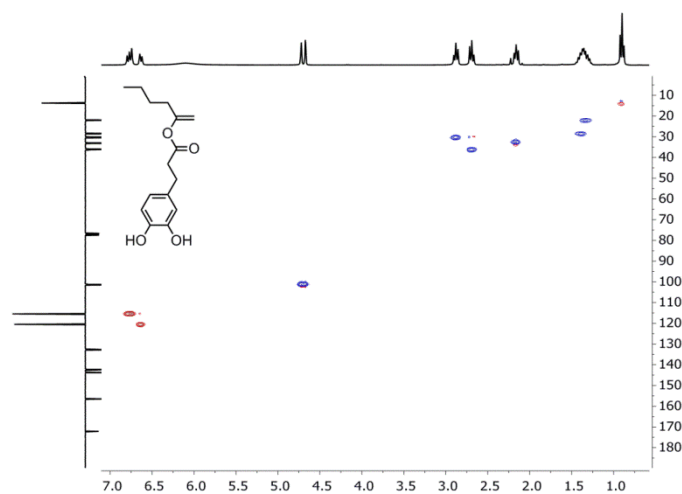


Figura A395. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **52kd** en CDCl_3 a 298 K.

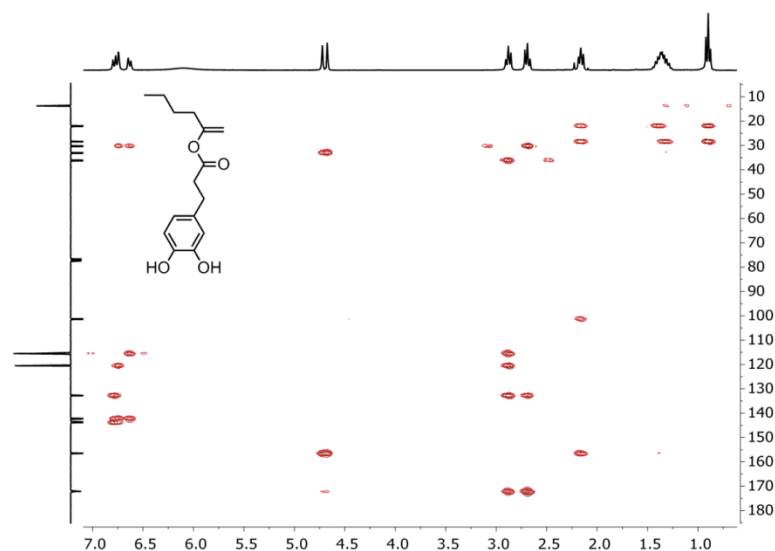


Figura A396. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **52kd** en CDCl_3 a 298 K.

2-(1-Fenilvinil)oxipiridina (**59aa**)

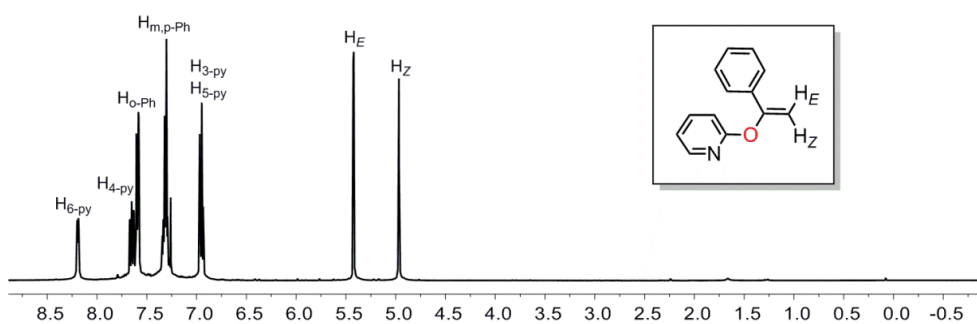


Figura A397. Espectro de RMN de ^1H de **59aa** en CDCl_3 a 298 K.

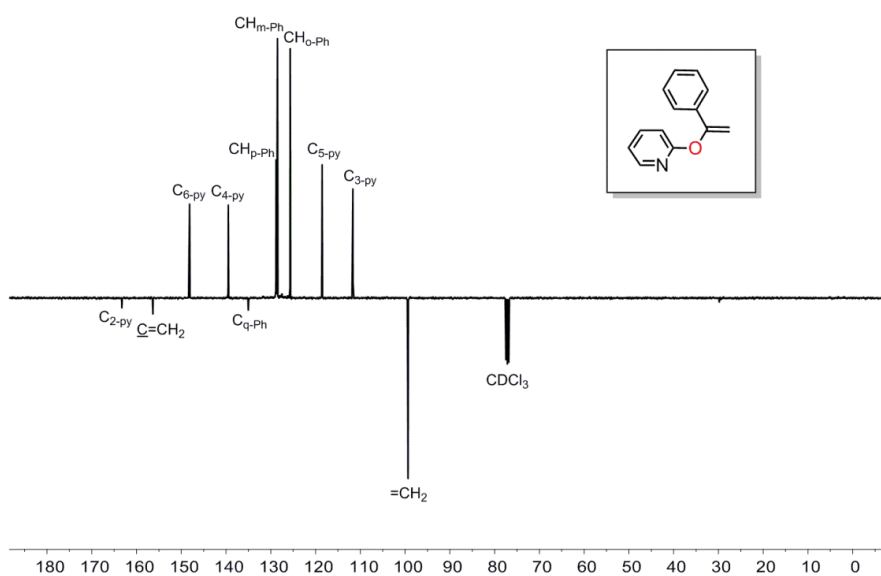


Figura A398. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59aa** en CDCl_3 a 298 K.

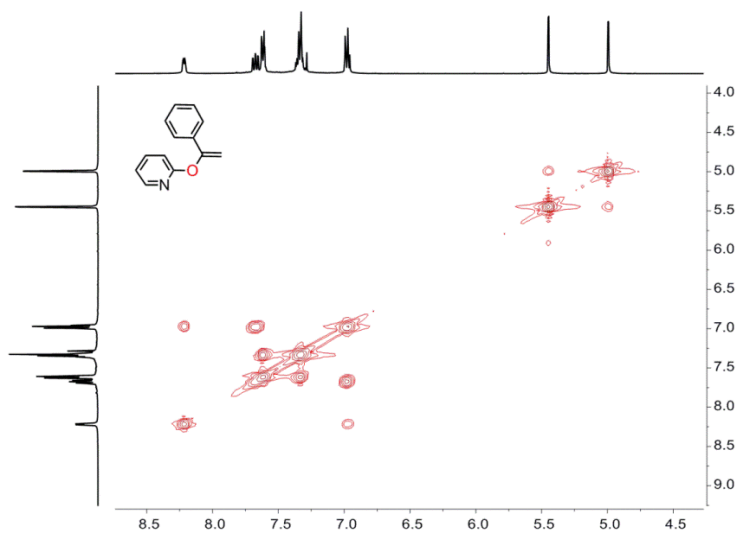


Figura A399. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59aa** en CDCl_3 a 298 K.

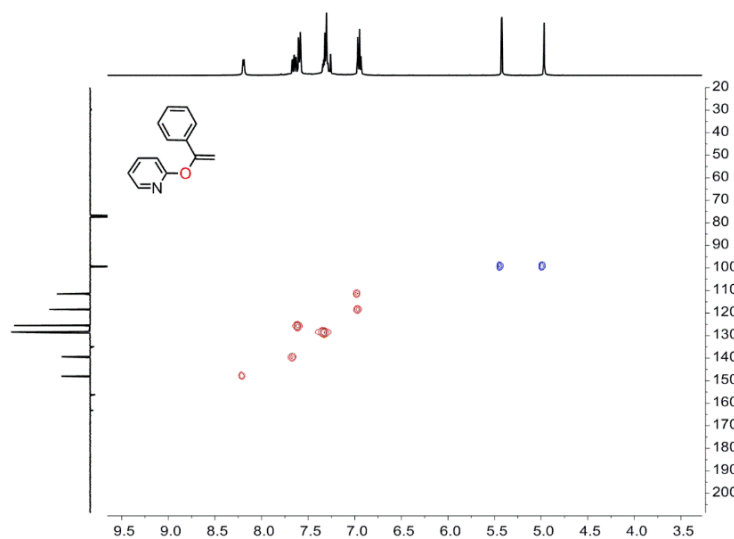


Figura A400. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59aa** en CDCl_3 a 298 K.

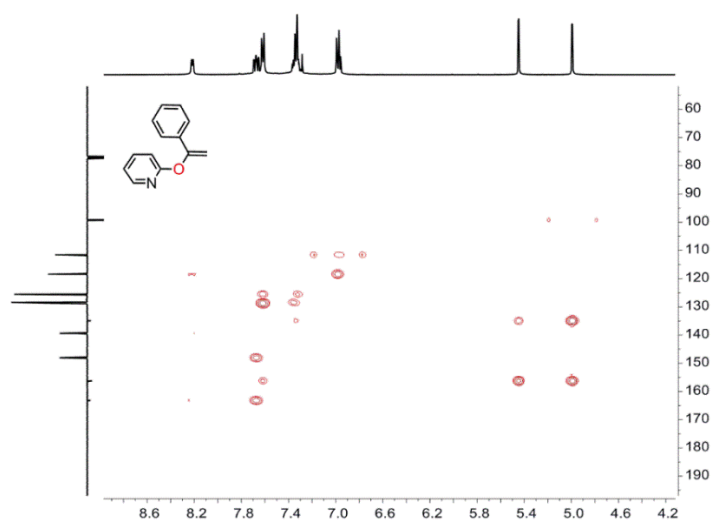


Figura A401. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59aa** en CDCl_3 a 298 K.

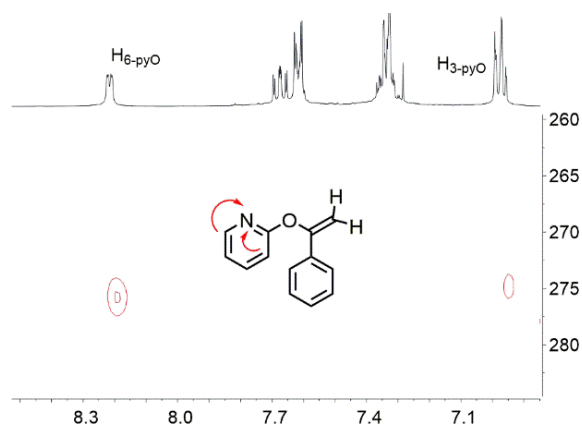


Figura A402. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HMQC de largo alcance de **59aa** en CDCl_3 a 298 K con $J_{\text{H-N}} = 8.0$ Hz.

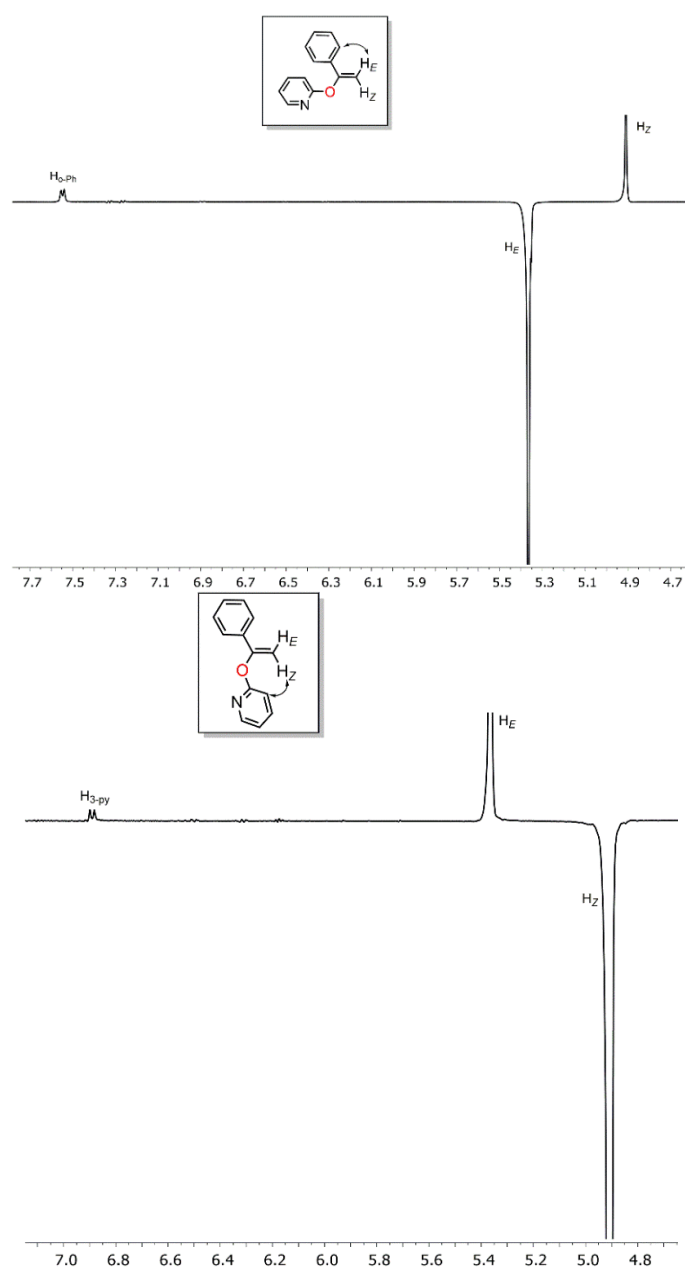


Figura A403. Espectros de RMN de ^1H -Sel-NOESY de **59aa** en CDCl_3 a 298 K.

2-{1-(4-Metoxifenil)vinil}oxipiridina (**59ab**)

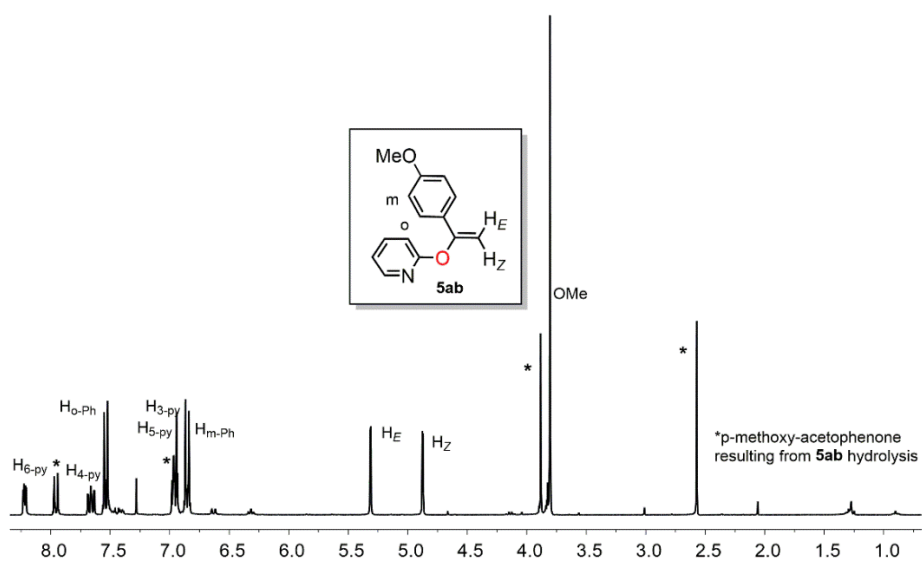


Figura A404. Espectro de RMN de ^1H de **59ab** en CDCl_3 a 298 K.

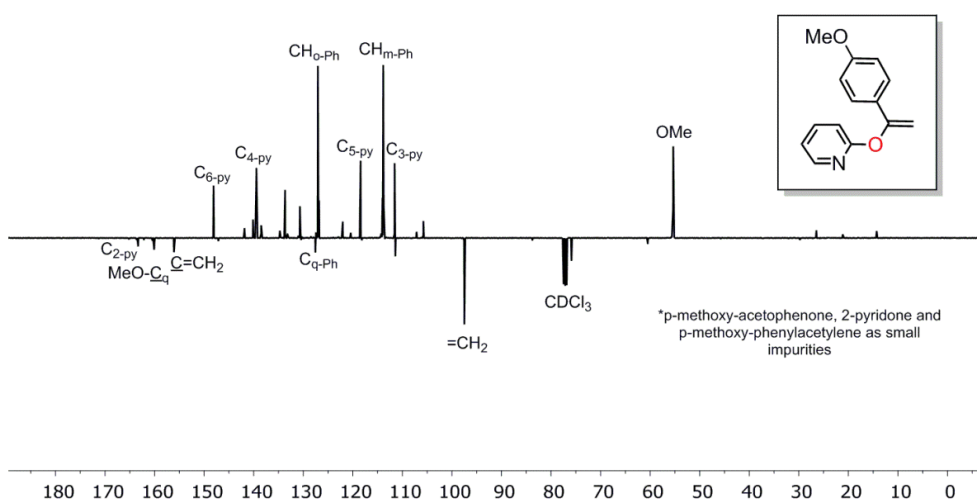


Figura A405. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59ab** en CDCl_3 a 298 K.

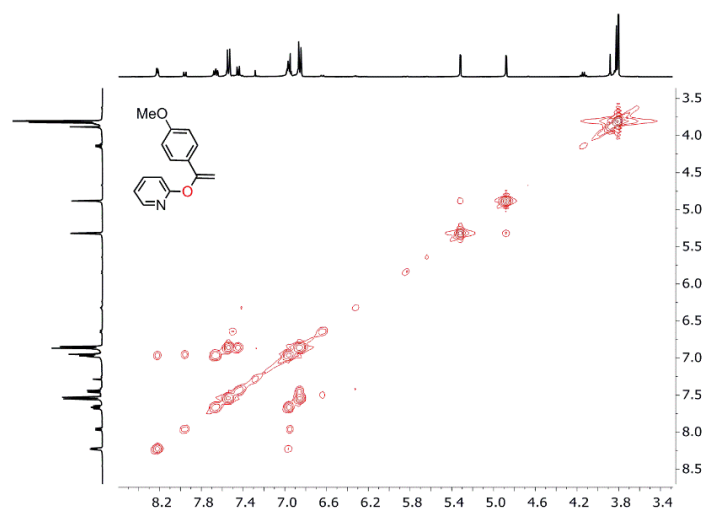


Figura A406. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59ab** en CDCl_3 a 298 K.

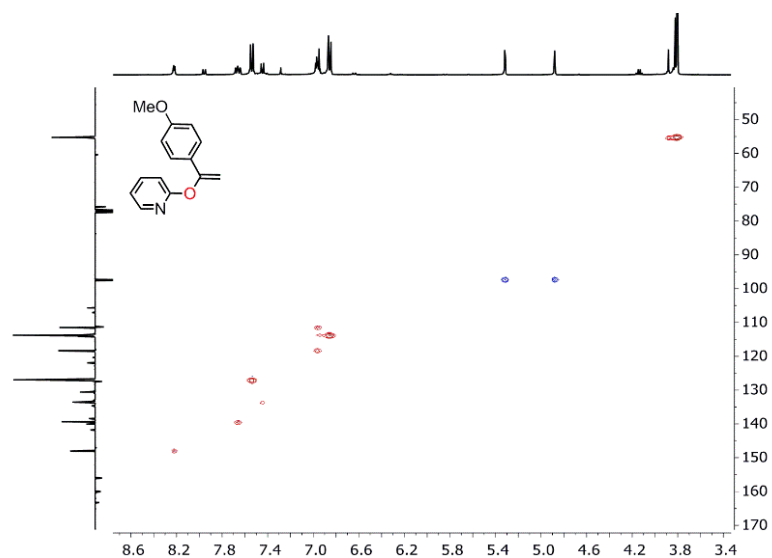


Figura A407. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59ab** en CDCl_3 a 298 K.

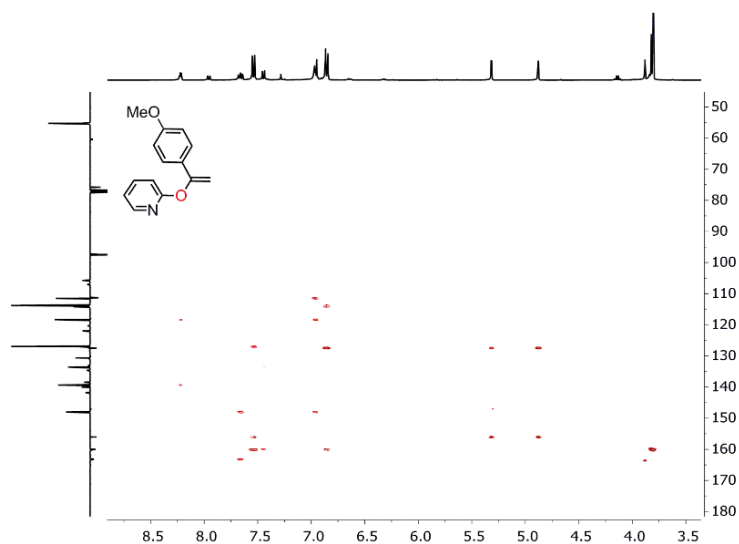


Figura A408. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59ab** en CDCl_3 a 298 K.

2-[1-{4-(Trifluorometil)fenil}vinil]oxipiridina (59ac**)**

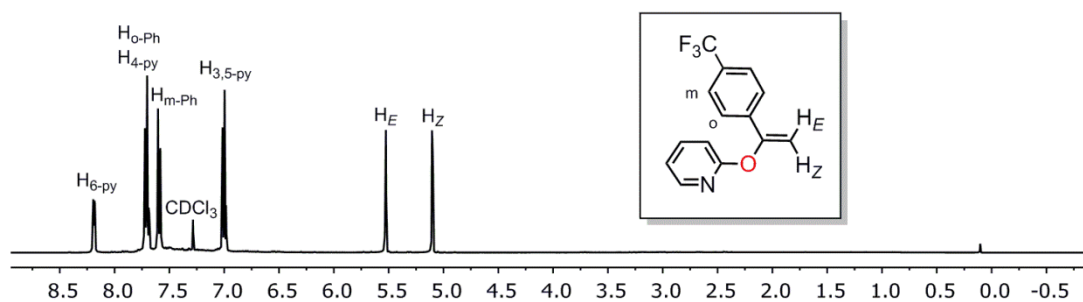


Figura A409. Espectro de RMN de ^1H de **59ac** en CDCl_3 a 298 K.

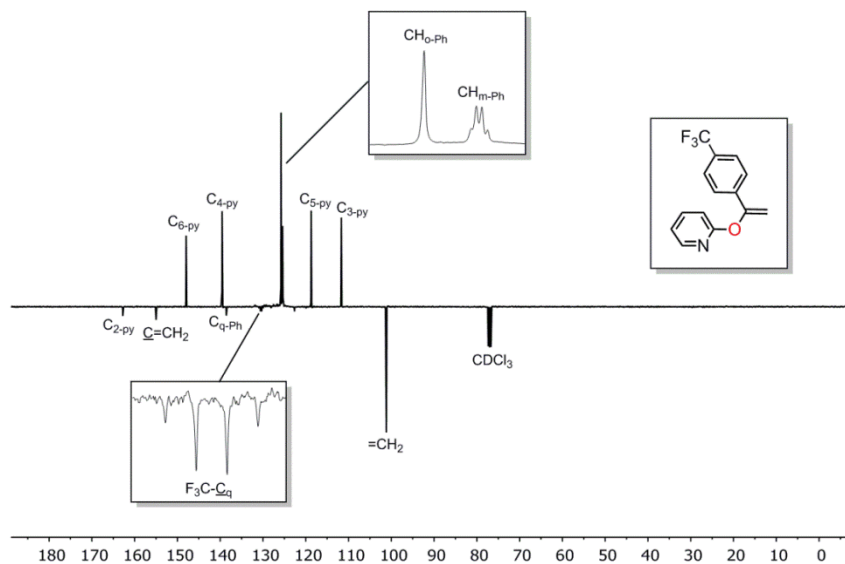


Figura A410. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59ac** en CDCl_3 a 298 K.

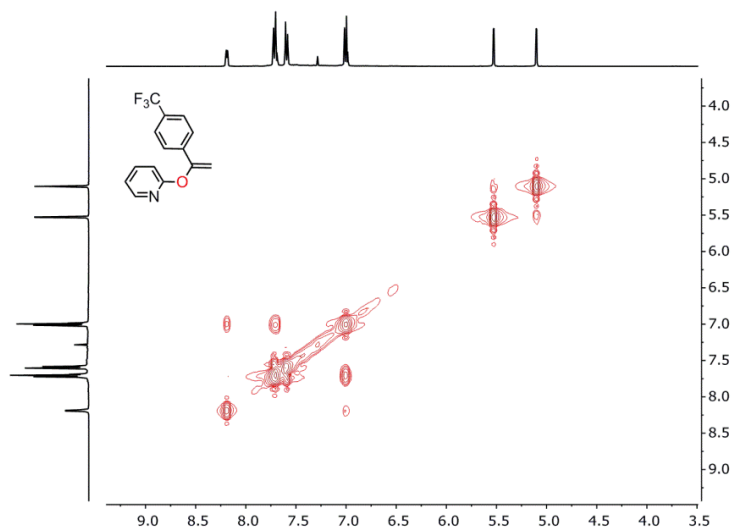


Figura A411. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59ac** en CDCl_3 a 298 K.

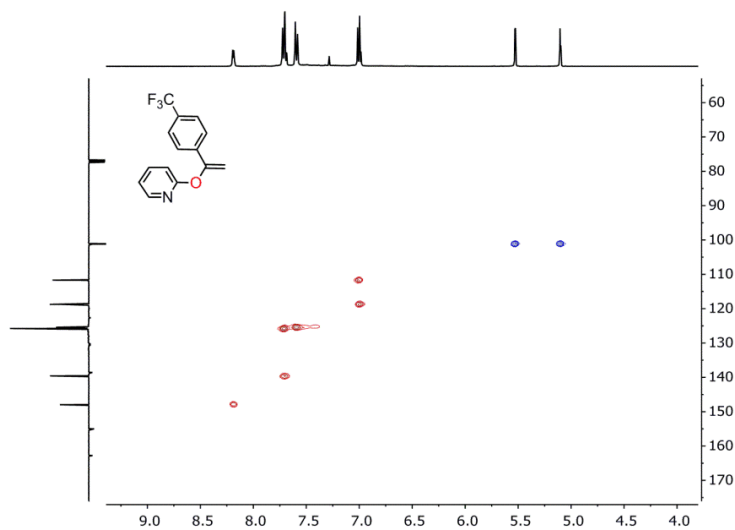


Figura A412. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59ac** en CDCl_3 a 298 K.

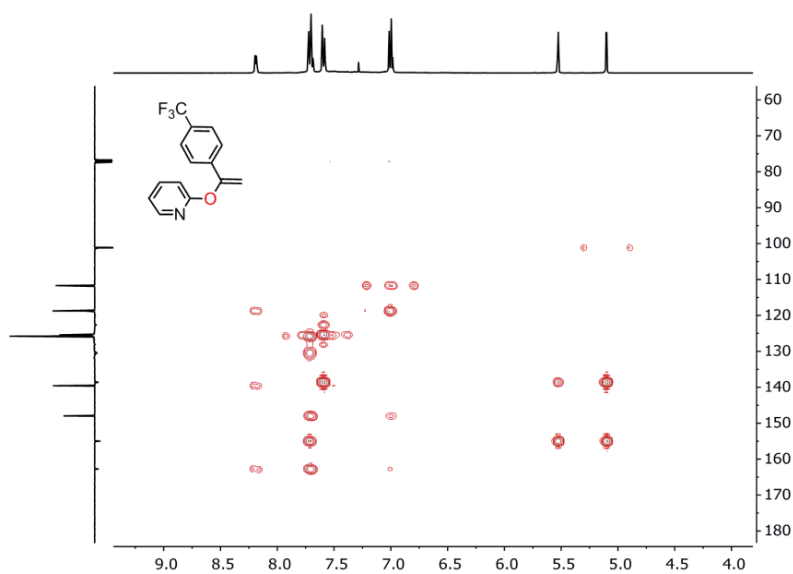


Figura A413. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59ac** en CDCl_3 a 298 K.

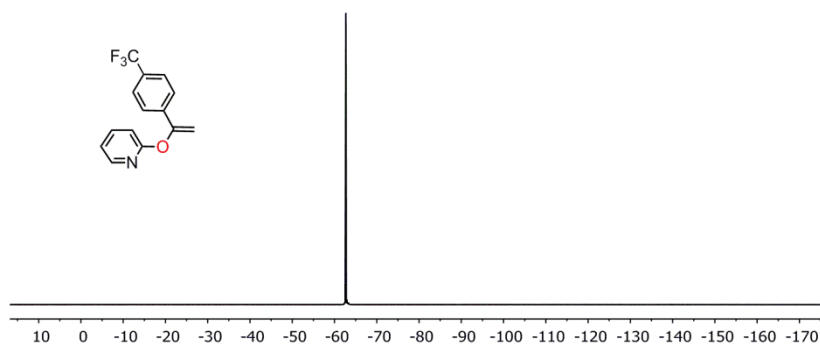


Figura A414. Espectro de RMN de ^{19}F de **59ac** en CDCl_3 a 298 K.

2-(1-Ciclopropilvinil)oxipiridina (**59ae**)

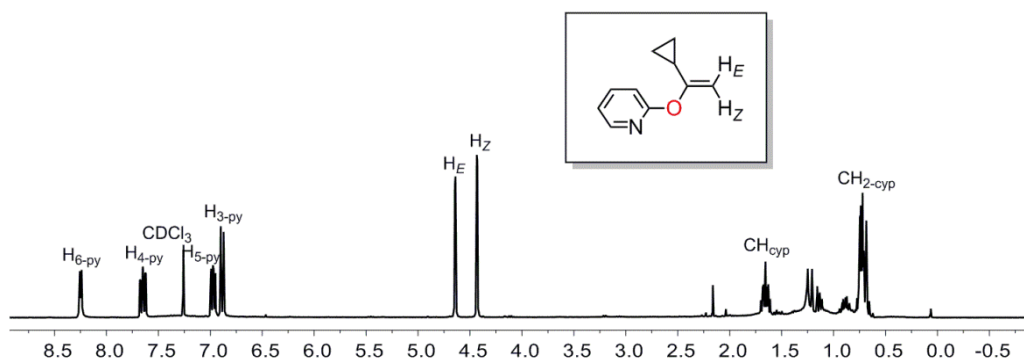


Figura A415. Espectro de RMN de ^1H de **59ae** en CDCl_3 a 298 K.

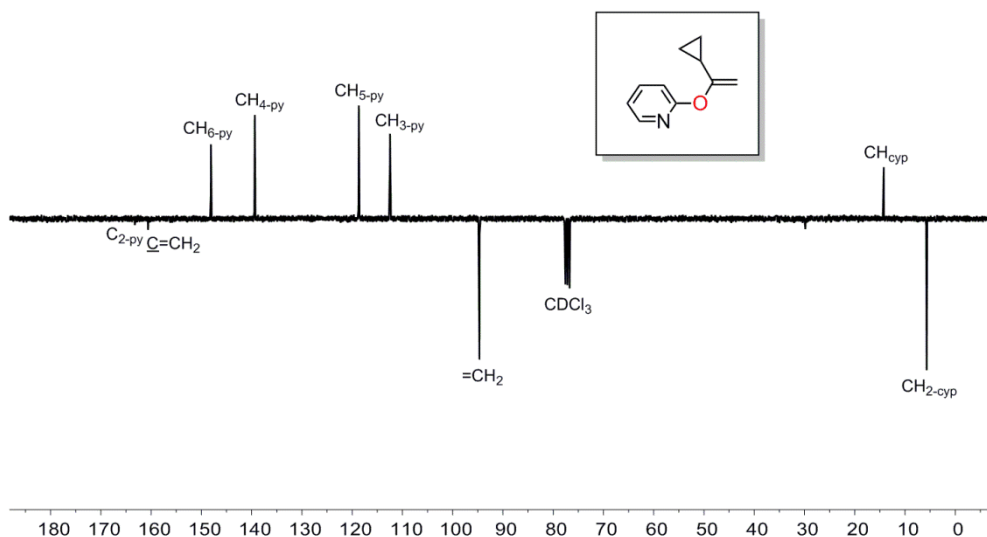


Figura A416. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59ae** en CDCl_3 a 298 K.

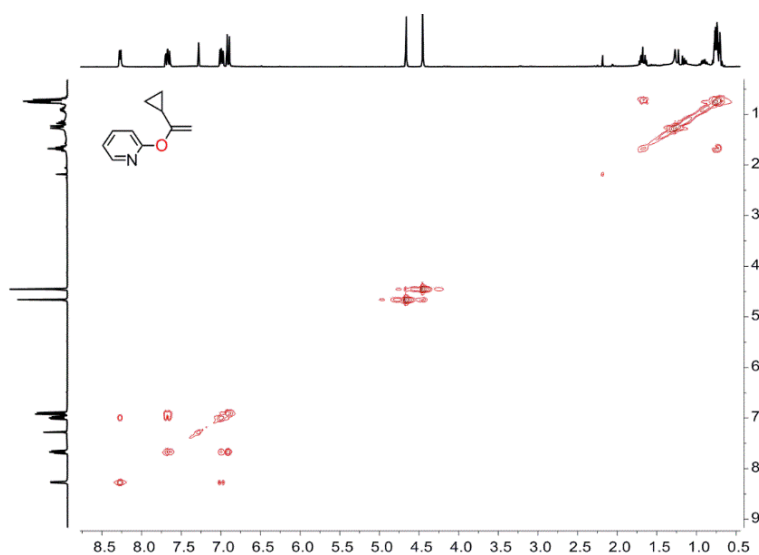


Figura A417. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59ae** en CDCl_3 a 298 K.

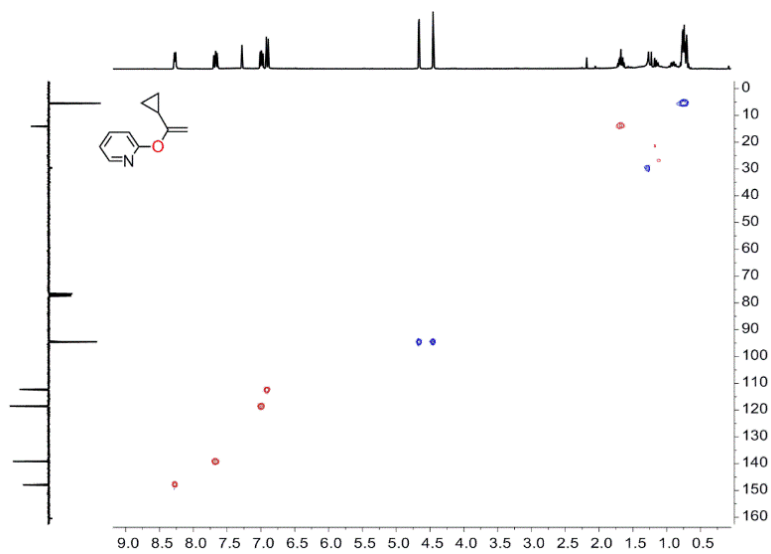


Figura A418. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59ae** en CDCl_3 a 298 K.

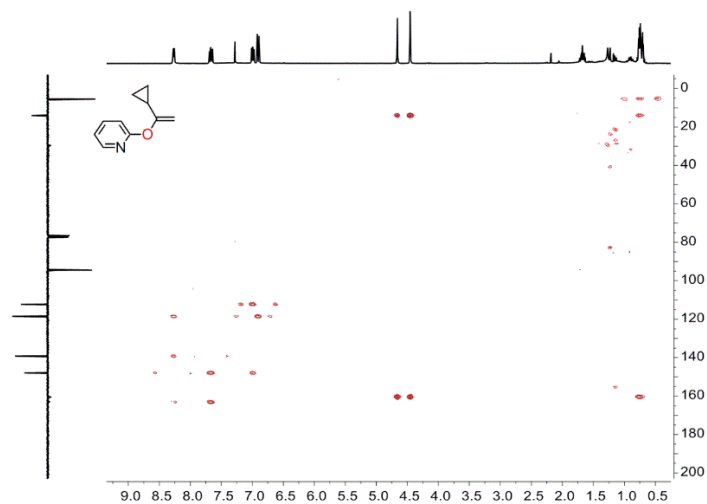


Figura A419. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59ae** en CDCl_3 a 298 K.

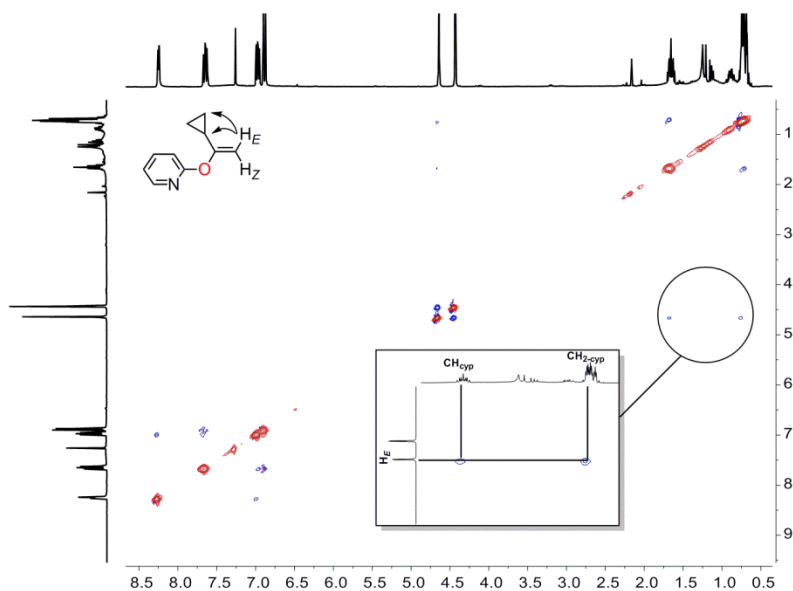


Figura A420. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **59ae** en CDCl_3 a 298 K.

2-(3-Metilbuta-1,3-dien-2-il)oxipiridina (**59an**)

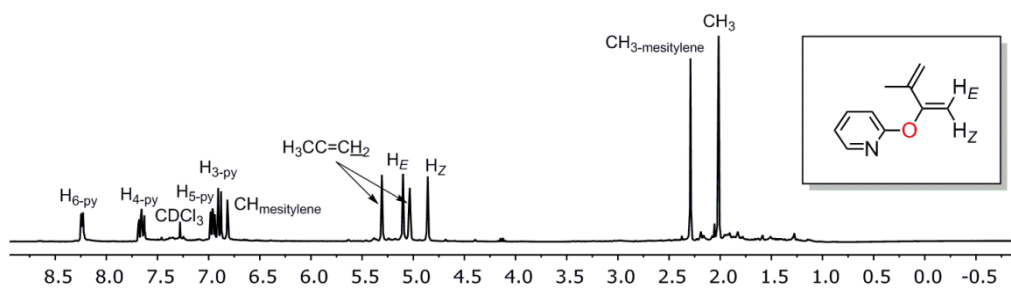


Figura A421. Espectro de RMN de ^1H de **59an** en CDCl_3 a 298 K.

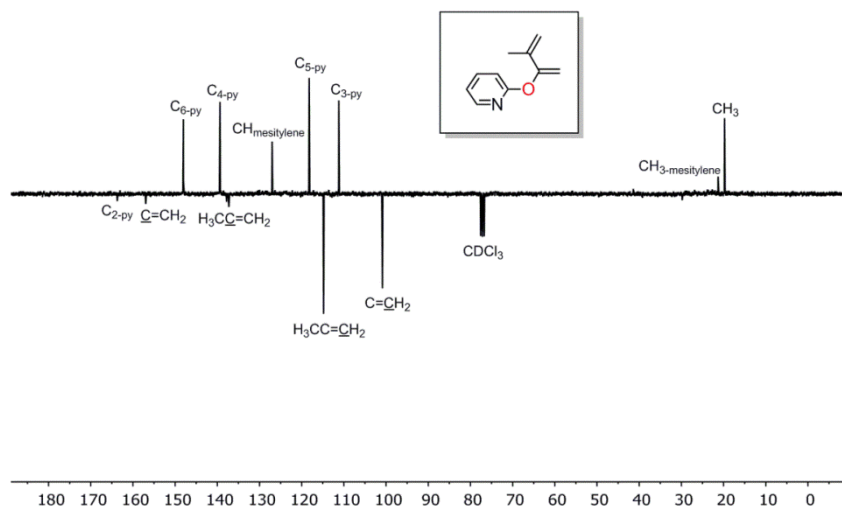


Figura A422. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59an** en CDCl_3 a 298 K.

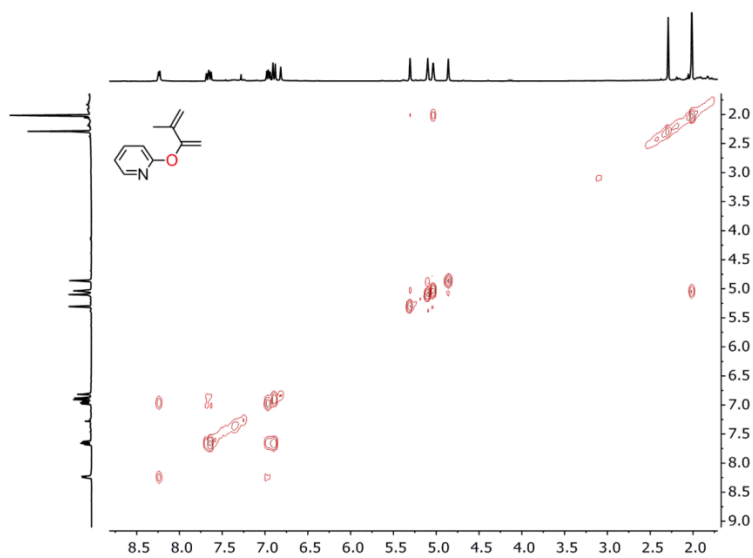


Figura A423. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59an** en CDCl_3 a 298 K.

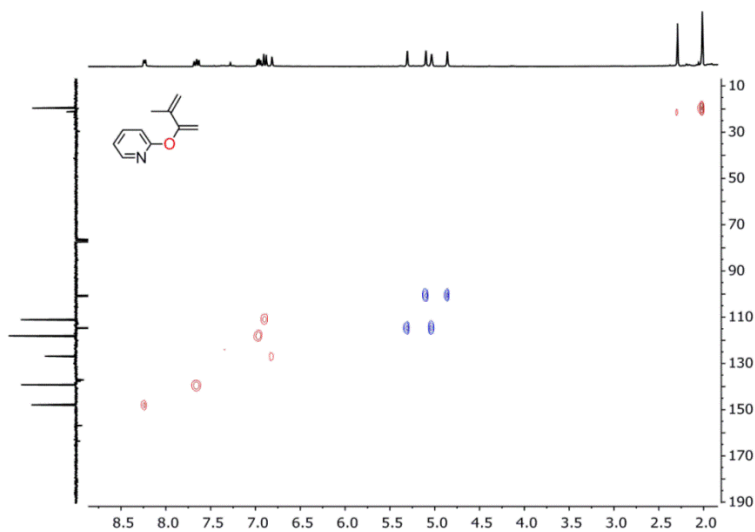


Figura A424. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59an** en CDCl_3 a 298 K.

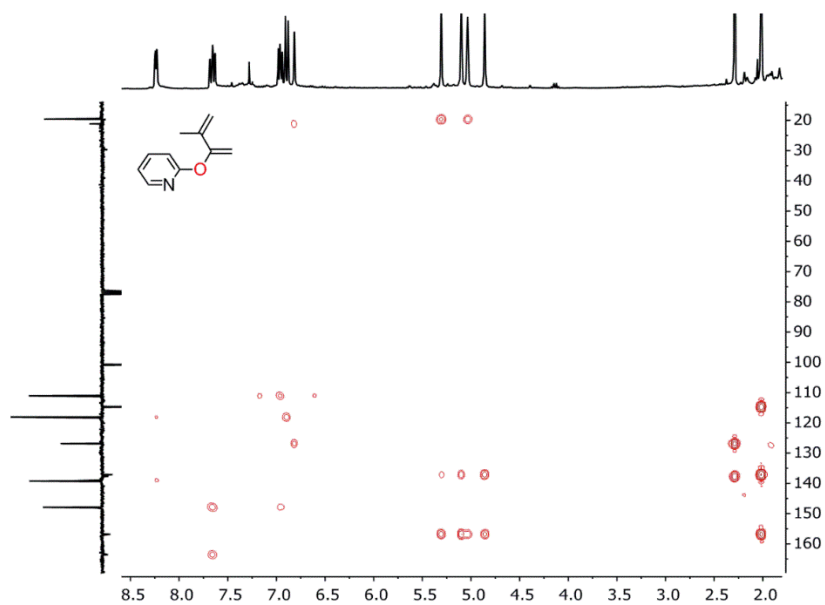


Figura A425. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59an** en CDCl_3 a 298 K.

3-Bromo-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (**59ba**)

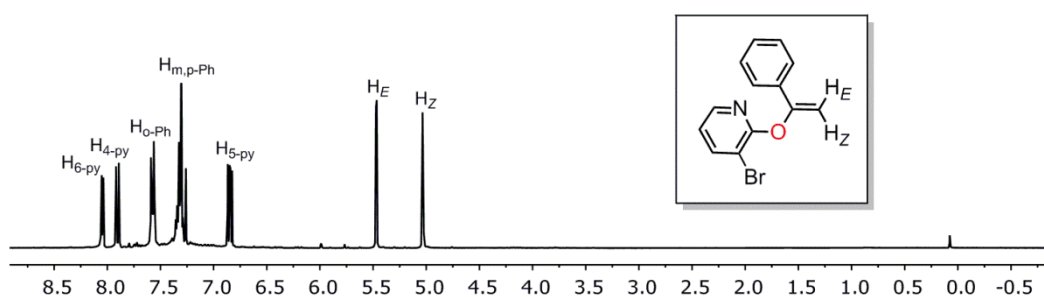


Figura A426. Espectro de RMN de ^1H de **59ba** en CDCl_3 a 298 K.

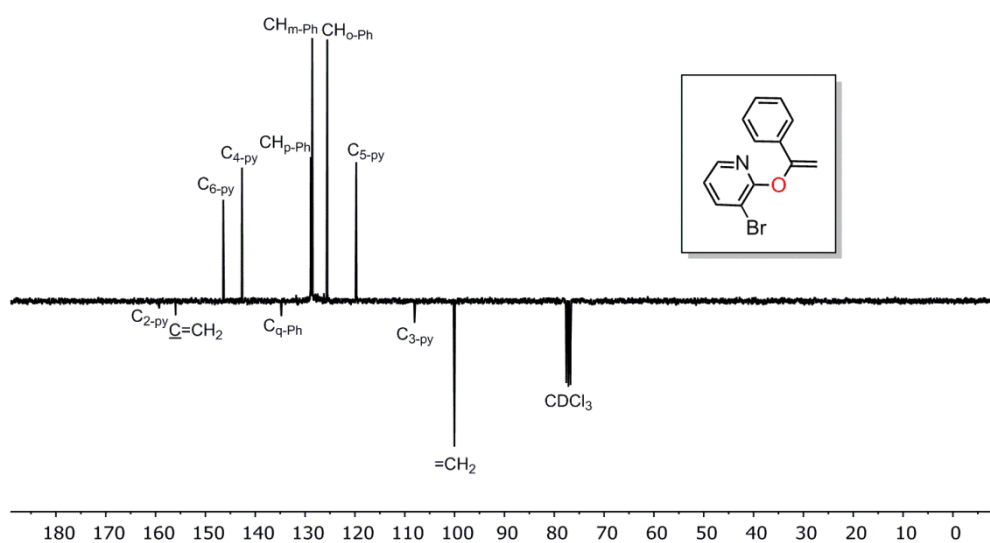


Figura A427. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59ba** en CDCl_3 a 298 K.

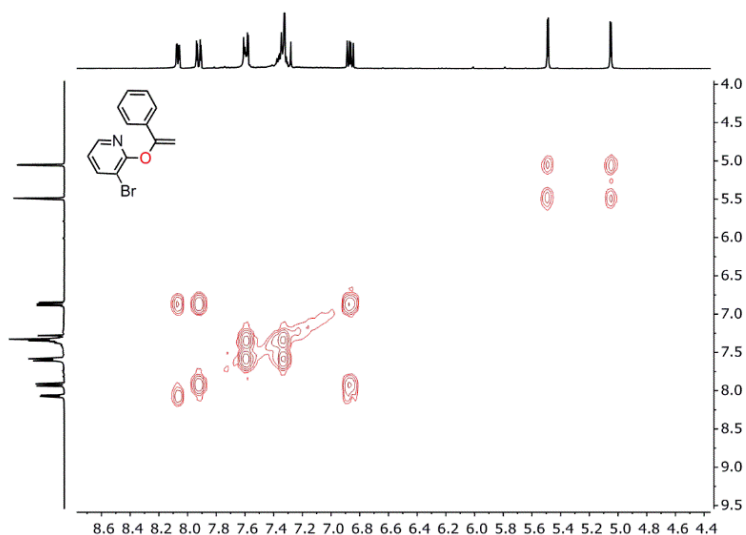


Figura A428. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59ba** en CDCl_3 a 298 K.

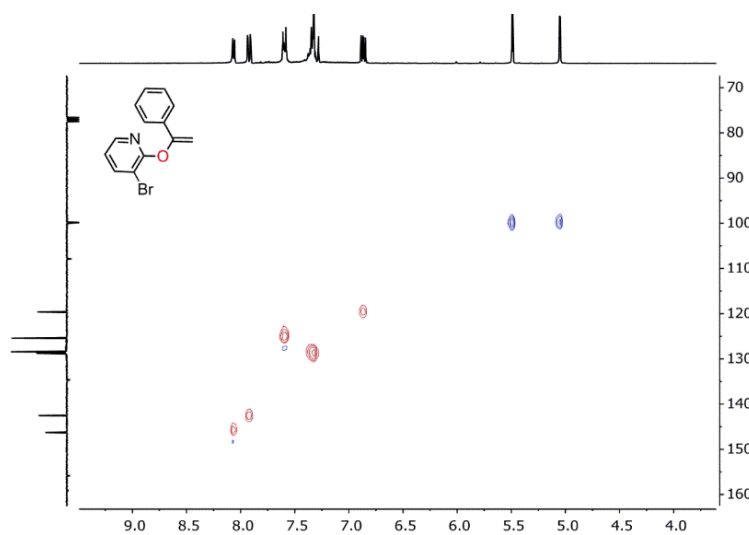


Figura A429. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59ba** en CDCl_3 a 298 K.

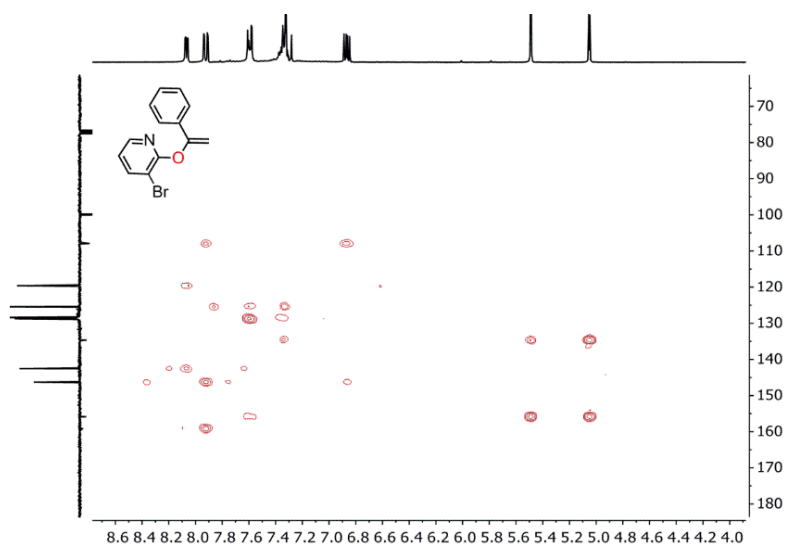


Figura A430. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59ba** en CDCl_3 a 298 K.

4-Bromo-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (**59ca**)

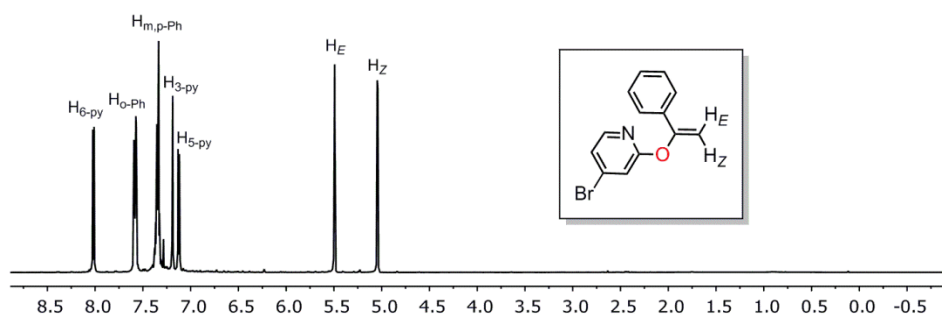


Figura A431. Espectro de RMN de ^1H de **59ca** en CDCl_3 a 298 K.

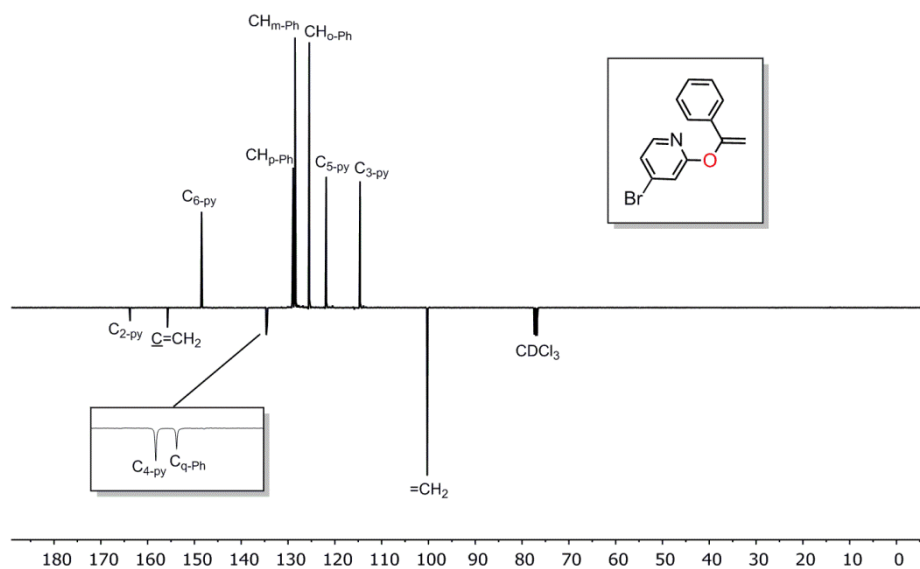


Figura A432. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59ca** en CDCl_3 a 298 K.

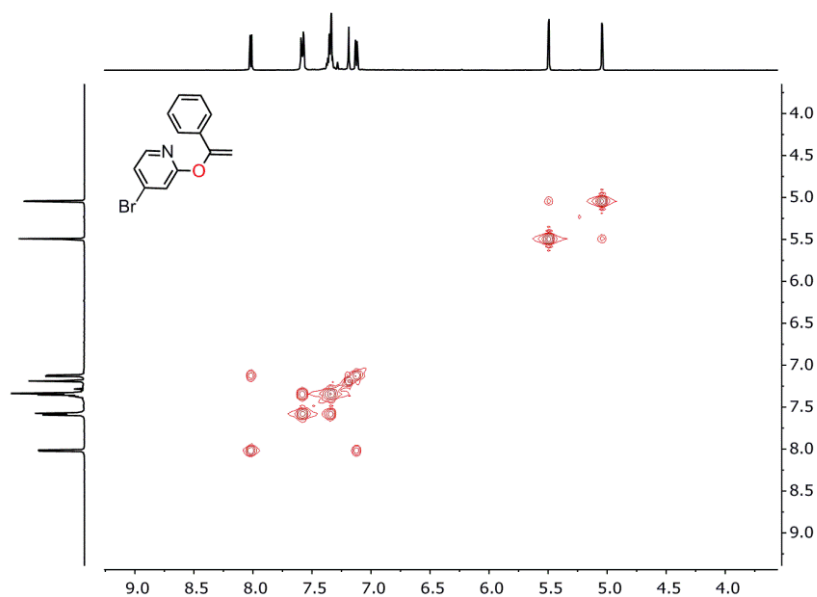


Figura A433. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59ca** en CDCl_3 a 298 K.

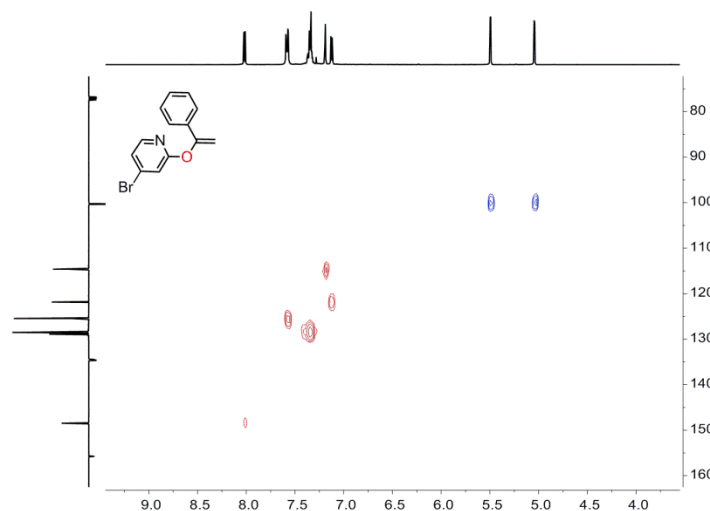


Figura A434. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59ca** en CDCl_3 a 298 K.

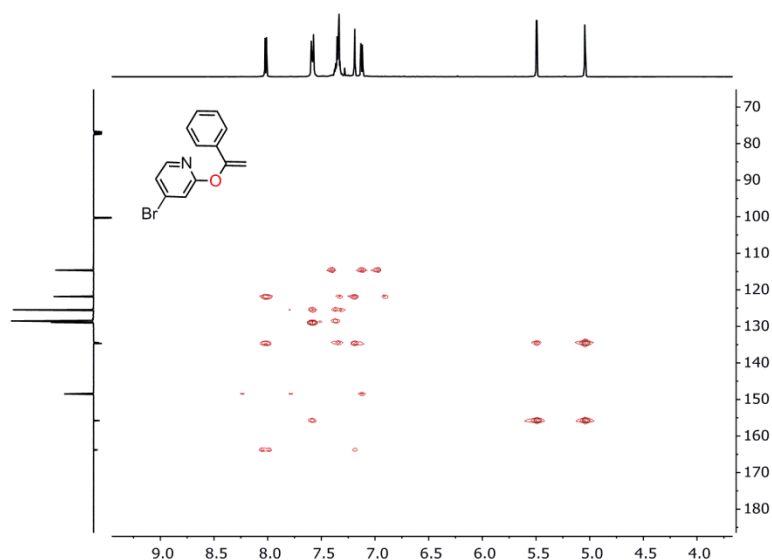


Figura A435. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59ca** en CDCl_3 a 298 K.

5-Bromo-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (**59da**)

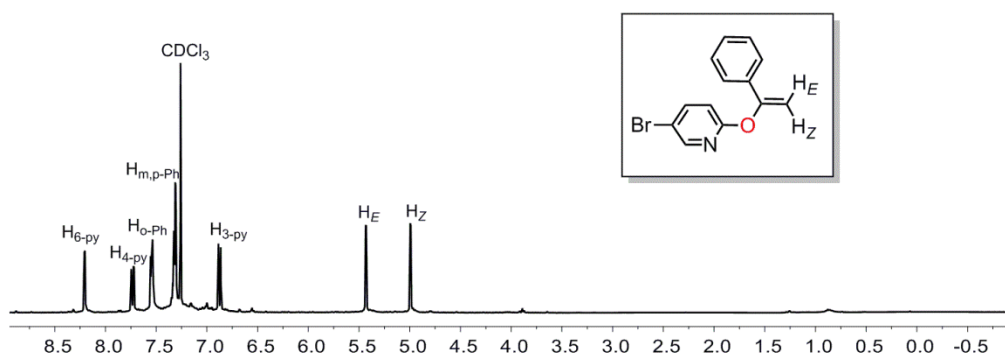


Figura A436. Espectro de RMN de ^1H de **59da** en CDCl_3 a 298 K.

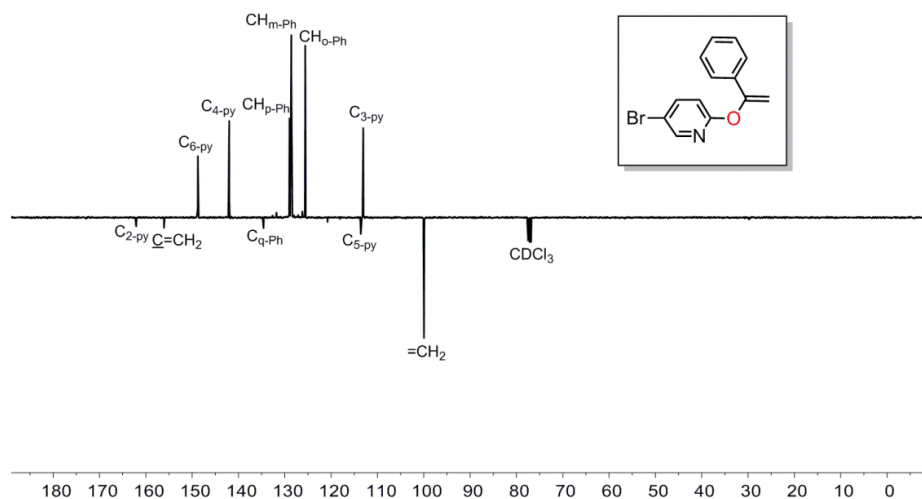


Figura A437. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59da** en CDCl_3 a 298 K.

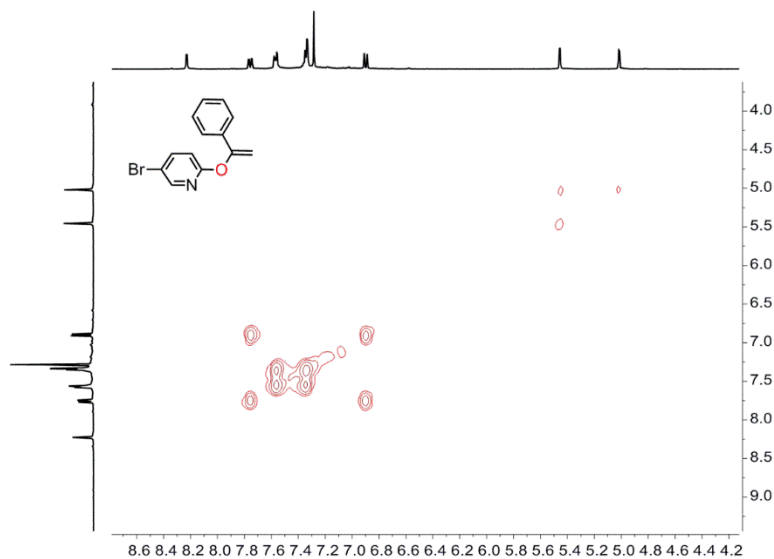


Figura A438. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59da** en CDCl_3 a 298 K.

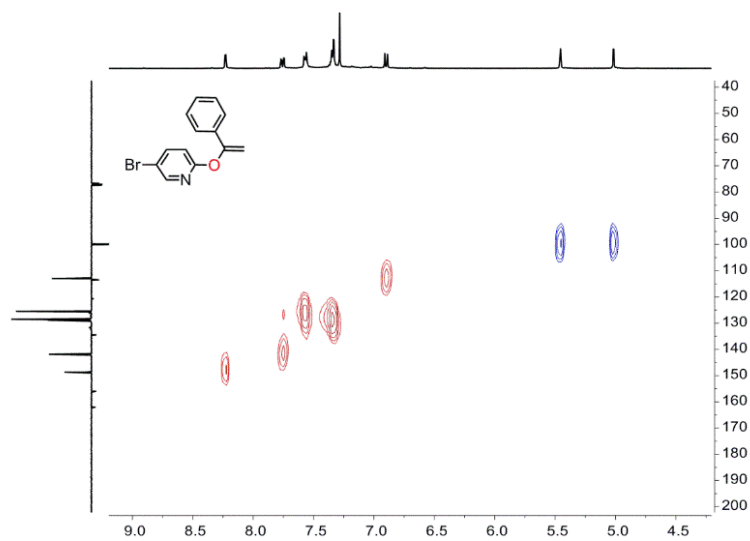


Figura A439. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59da** en CDCl_3 a 298 K.

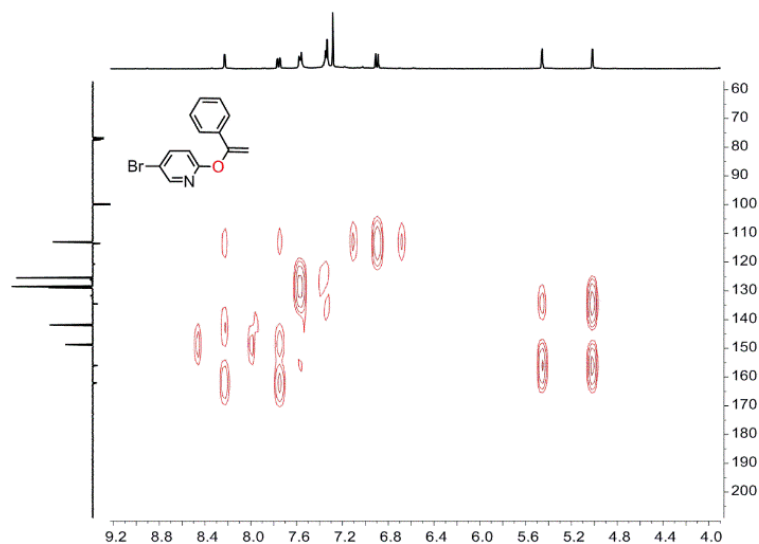


Figura A440. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59da** en CDCl_3 a 298 K.

2-Bromo-6-(1-fenilvinil)oxipiridina (59ea)

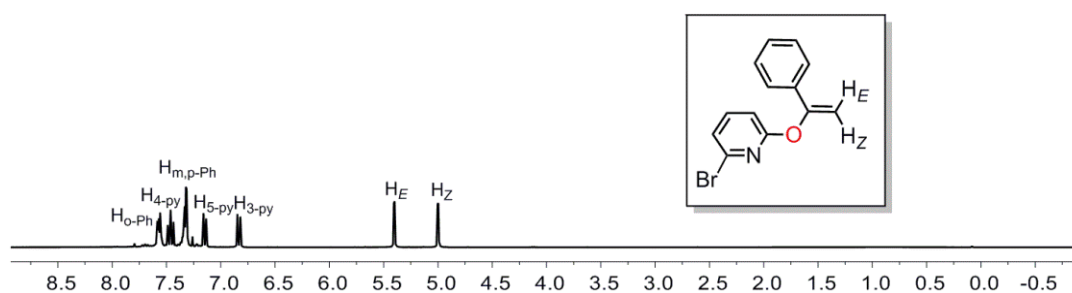


Figura A441. Espectro de RMN de ^1H de **59ea** en CDCl_3 a 298 K.

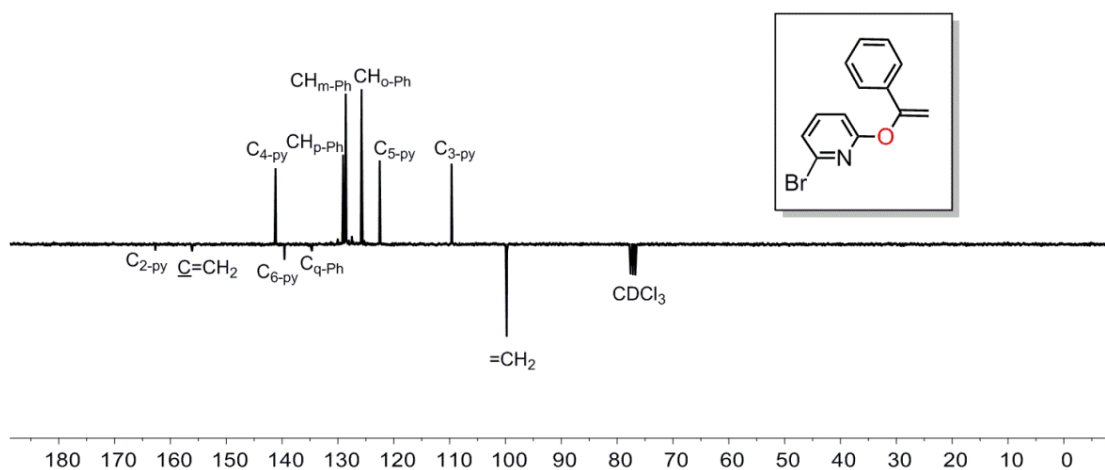


Figura A442. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59ea** en CDCl_3 a 298 K.

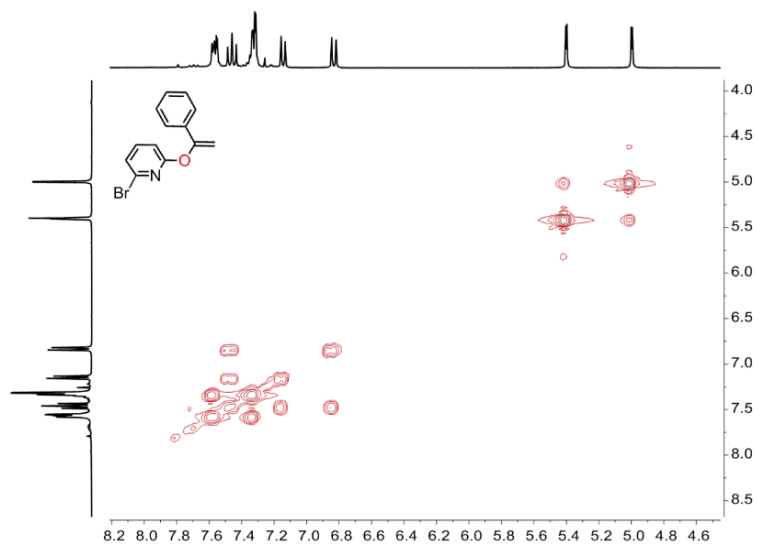


Figura A443. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59ea** en CDCl_3 a 298 K.

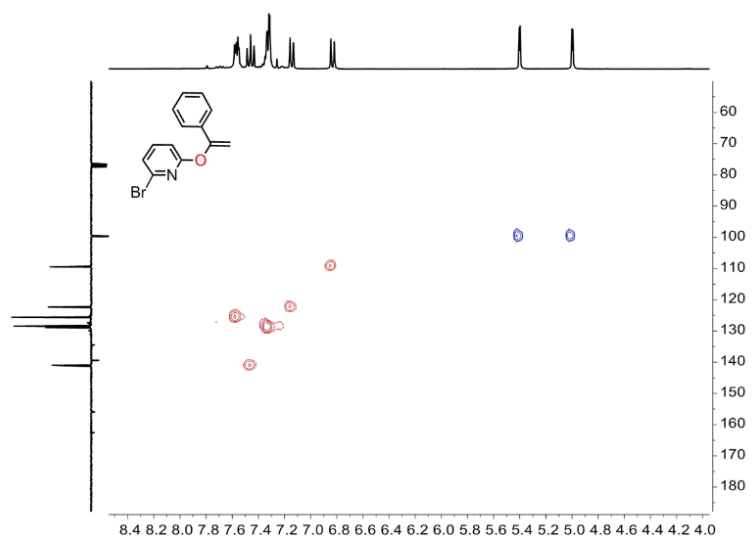


Figura A444. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59ea** en CDCl_3 a 298 K.

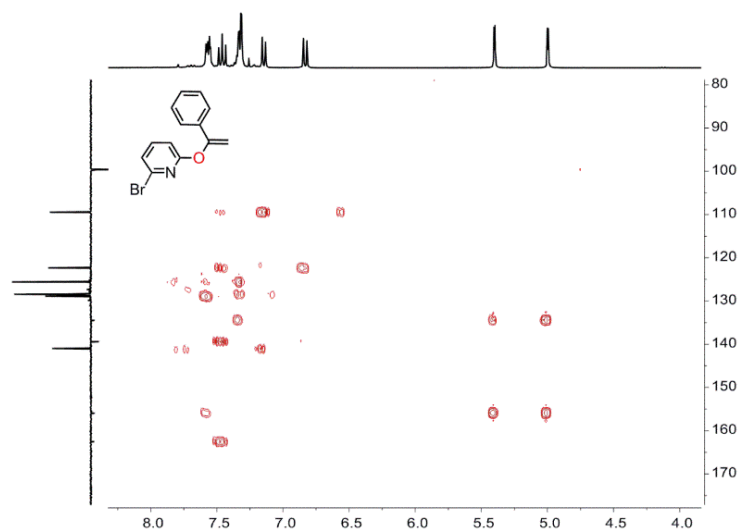


Figura A445. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59ea** en CDCl_3 a 298 K.

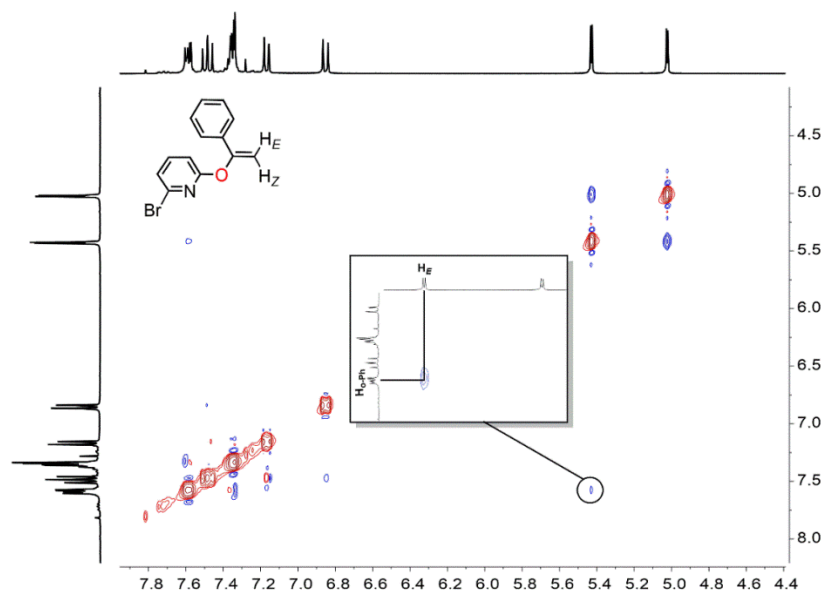


Figura A446. Espectro de RMN de ^1H - ^1H 2D-NOESY de **59ea** en CDCl_3 a 298 K.

2-Cloro-6-(1-fenilvinil)oxipiridina (59fa)

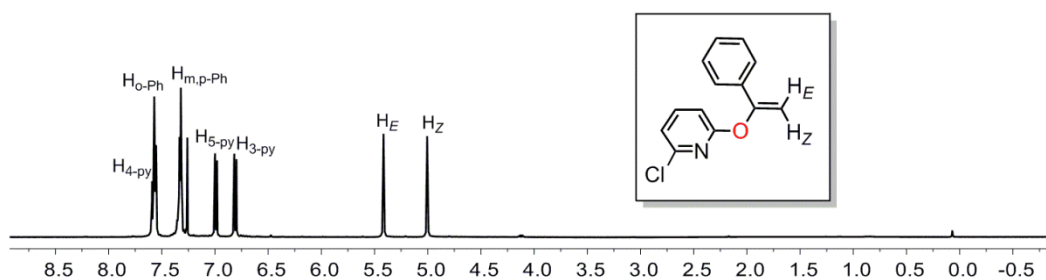


Figura A447. Espectro de RMN de ^1H de **59fa** en CDCl_3 a 298 K.

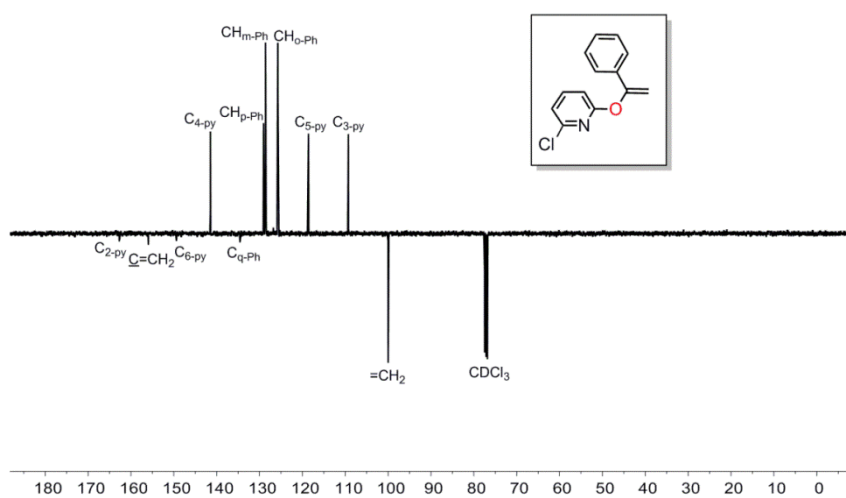


Figura A448. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59fa** en CDCl_3 a 298 K.

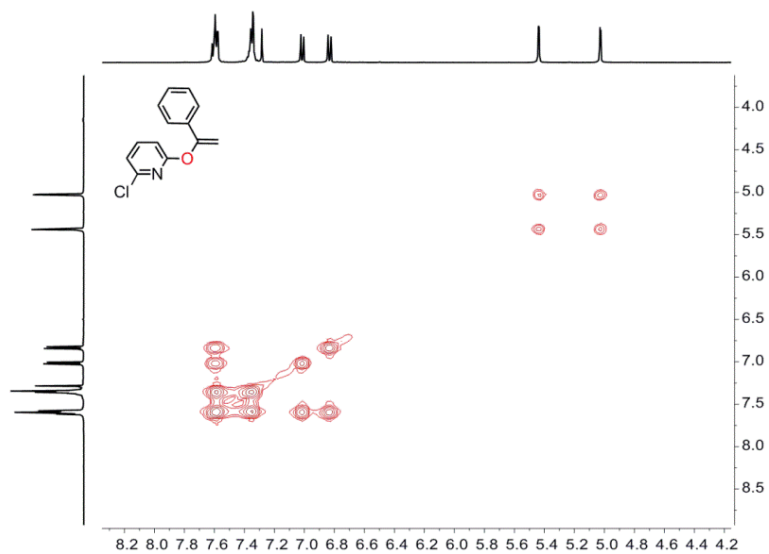


Figura A449. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59fa** en CDCl_3 a 298 K.

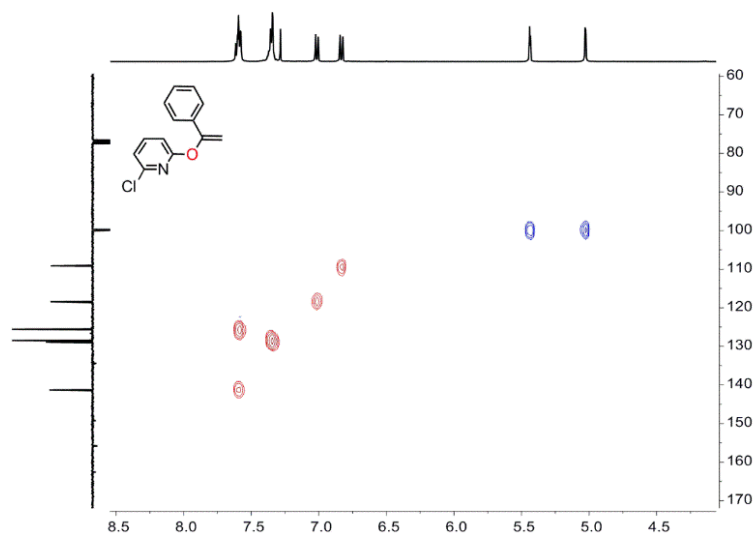


Figura A450. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59fa** en CDCl_3 a 298 K.

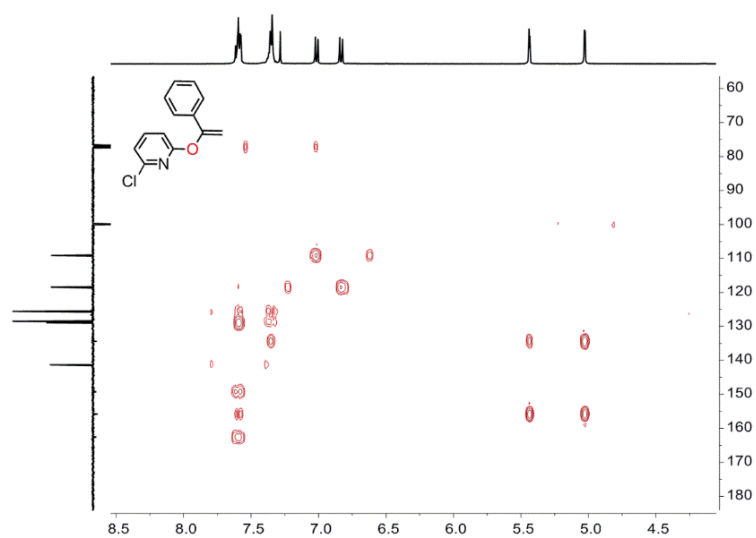


Figura A451. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59fa** en CDCl_3 a 298 K.

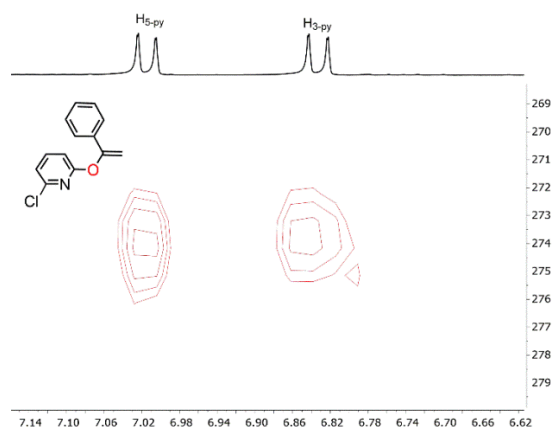


Figura A452. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HMQC de largo alcance de **59fa** en CDCl_3 a 298 K con $J_{\text{H-N}} = 4.0$ Hz.

2-Cloro-6-(hex-1-en-2-il)oxipiridina (59fd) y (Z)-2-Cloro-6-(hex-2-en-2-il)oxipiridina (59fd')

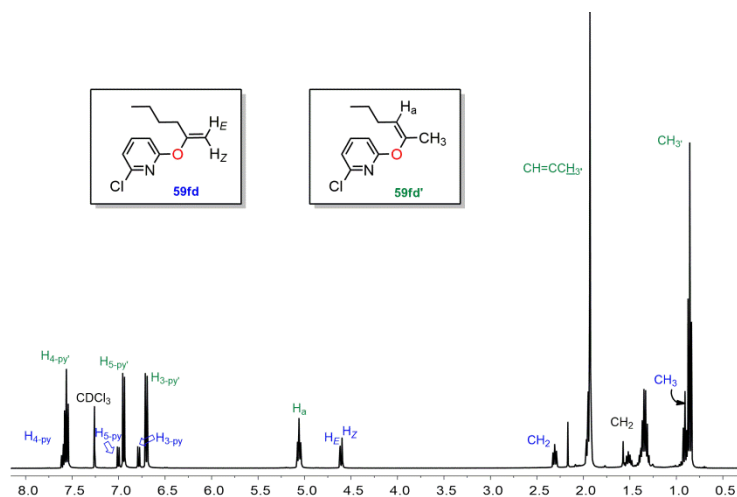


Figura A453. Espectro de RMN de ^1H de **59fd** y **59fd'** en CDCl_3 a 298 K.

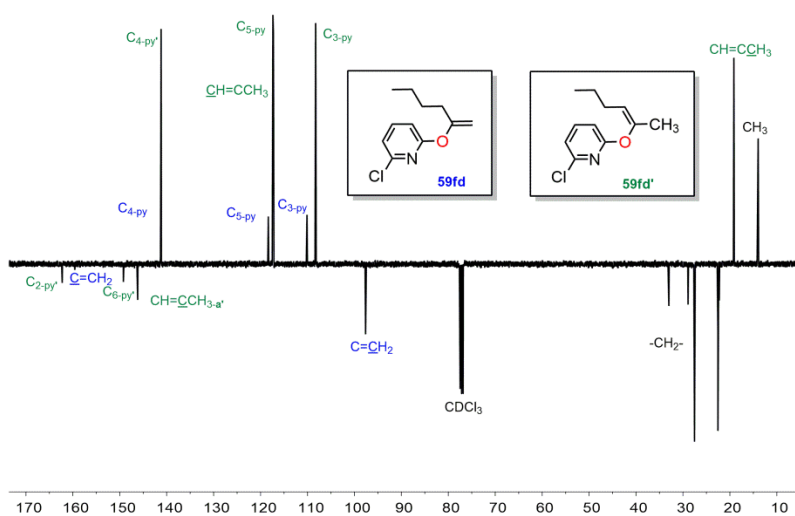


Figura A454. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59fd** y **59fd'** en CDCl_3 a 298 K.

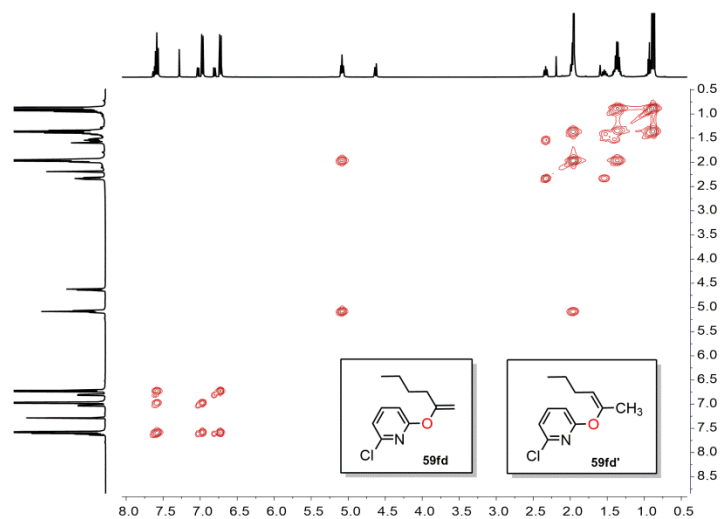


Figura A455. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59fd** y **59fd'** en CDCl_3 a 298 K.

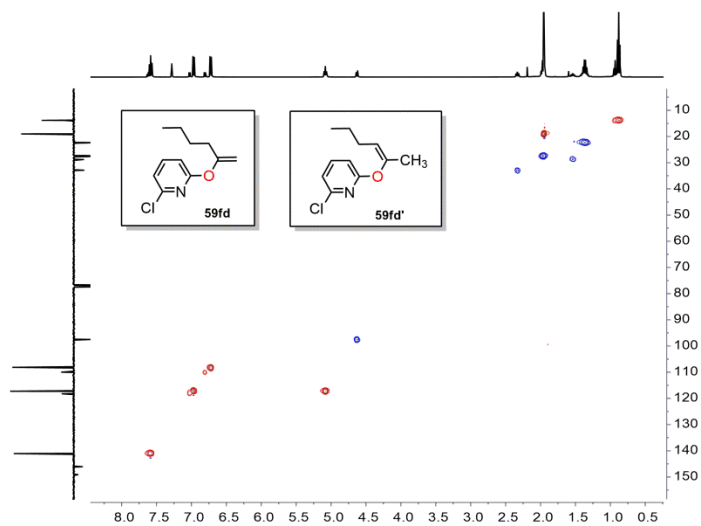


Figura A456. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59fd** y **59fd'** en CDCl_3 a 298 K.

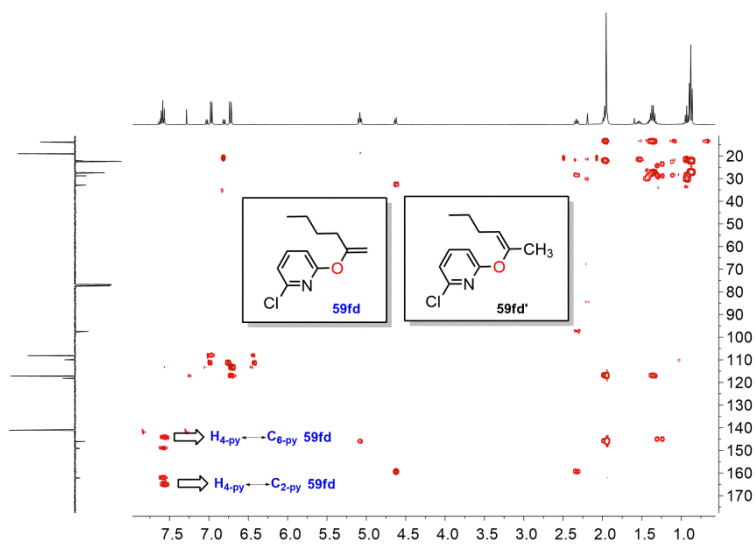


Figura A457. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59fd** y **59fd'** en CDCl_3 a 298 K.

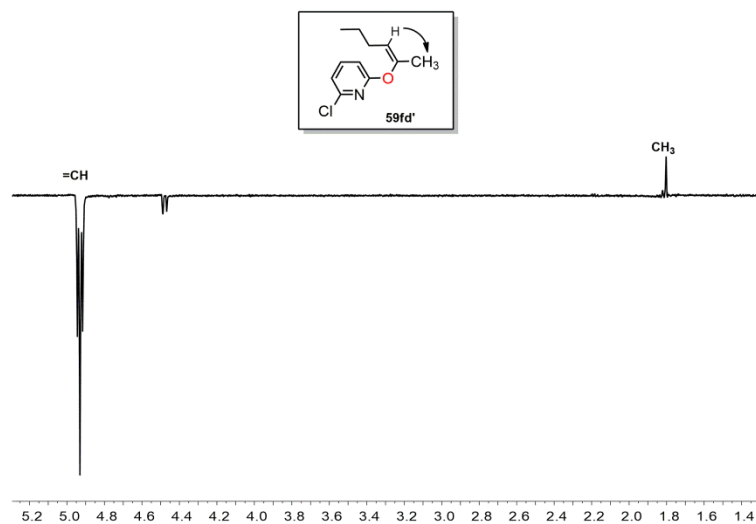


Figura A458. Espectro de RMN de ^1H Sel-NOESY de **59fd'** en CDCl_3 a 298 K.

4-Metil-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (**59ha**)

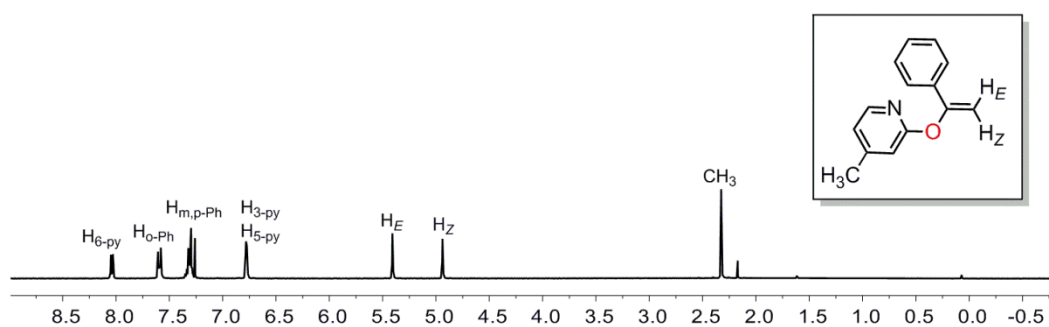


Figura A459. Espectro de RMN de ^1H de **59ha** en CDCl_3 a 298 K.

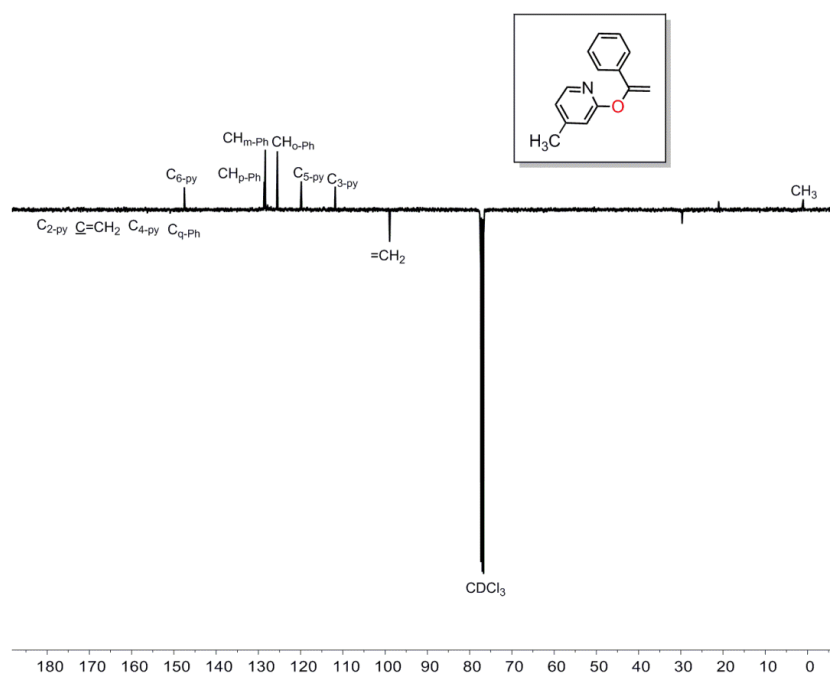


Figura A460. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **59ha** en CDCl_3 a 298 K.

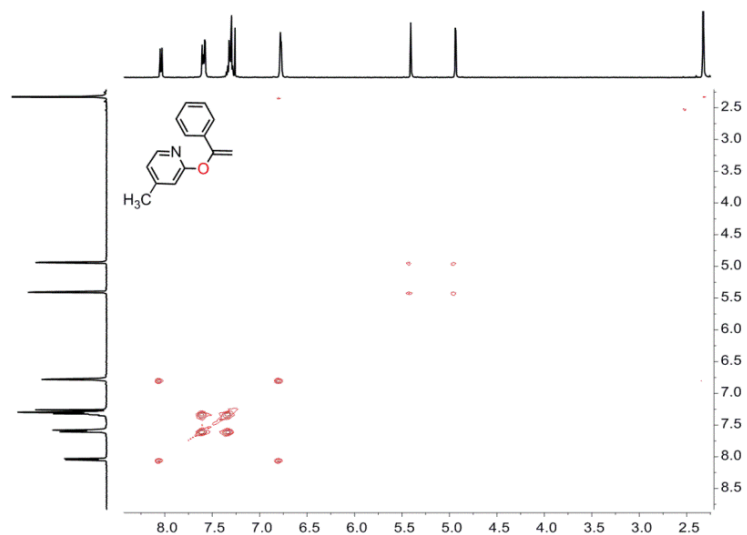


Figura A461. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **59ha** en CDCl_3 a 298 K.

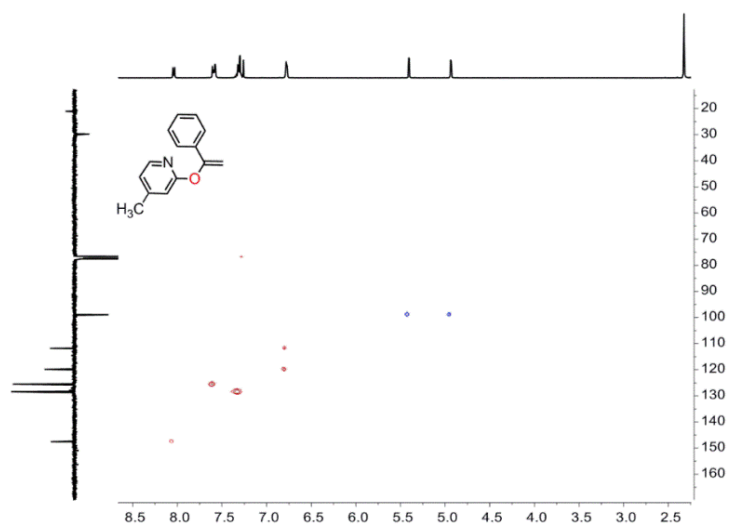


Figura A462. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59ha** en CDCl_3 a 298 K.

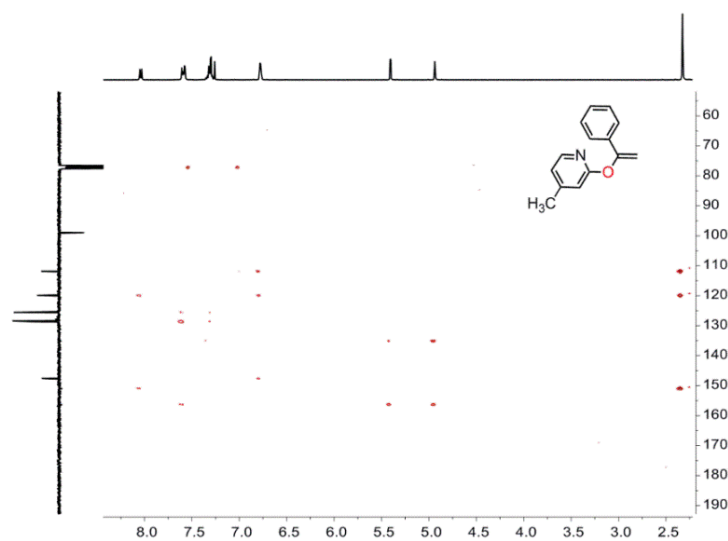


Figura A463. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59ha** en CDCl_3 a 298 K.

5-Nitro-2-(1-fenilvinil)oxipiridina (59ia)

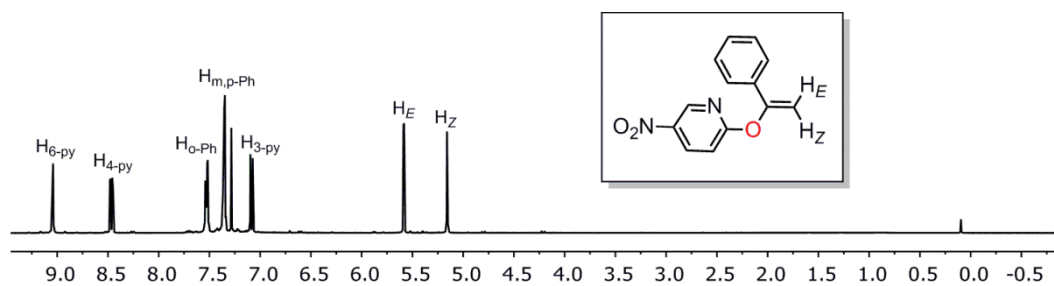


Figura A464. Espectro de RMN de ^1H de 59ia en CDCl_3 a 298 K.

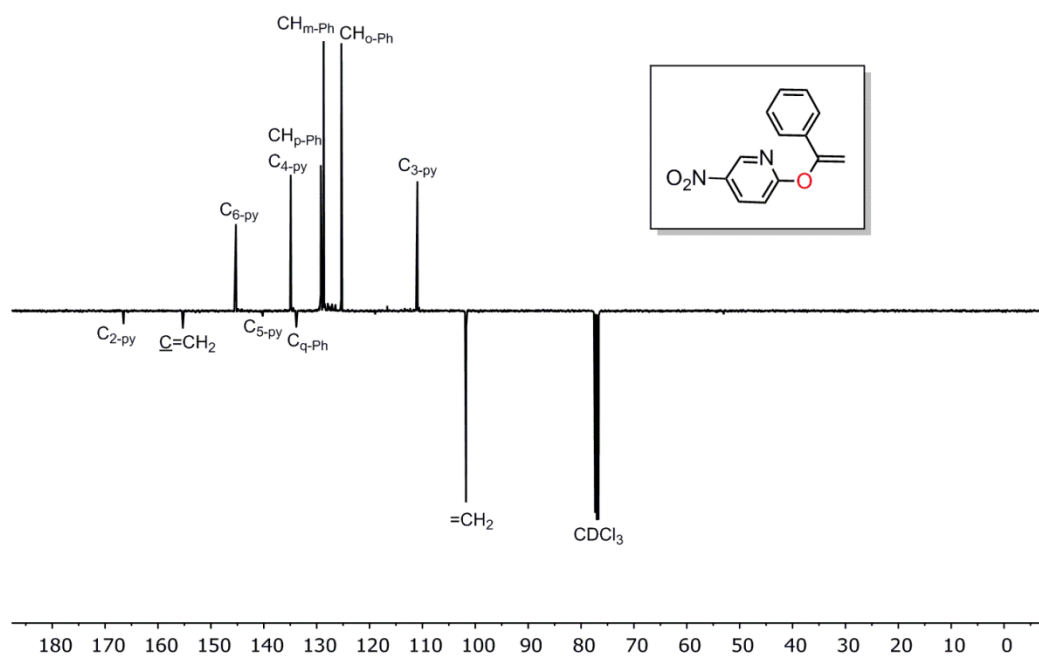


Figura A465. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de 59ia en CDCl_3 a 298 K.

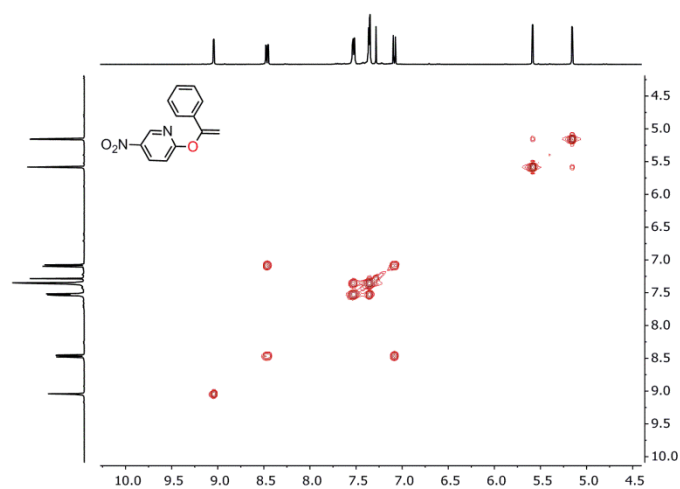


Figura A466. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de 59ia en CDCl_3 a 298 K.

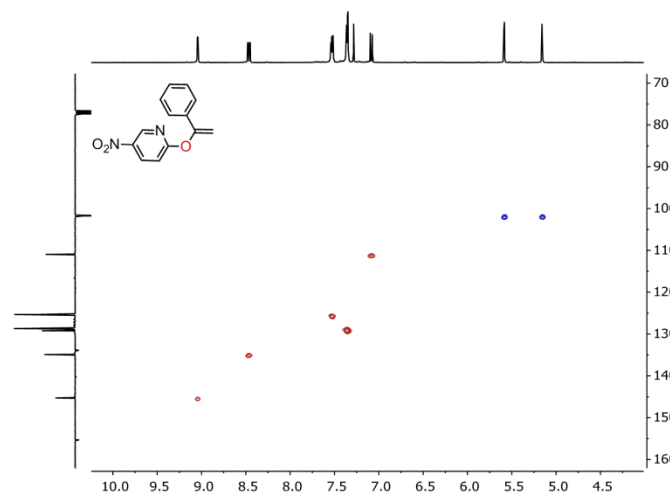


Figura A467. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **59ia** en CDCl_3 a 298 K.

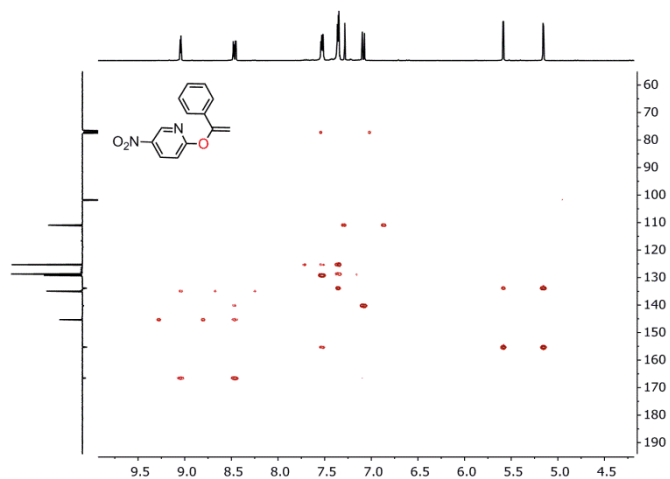


Figura A468. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **59ia** en CDCl_3 a 298 K.

1-(1-Fenilvinil)piridin-2-ona (**60aa**)

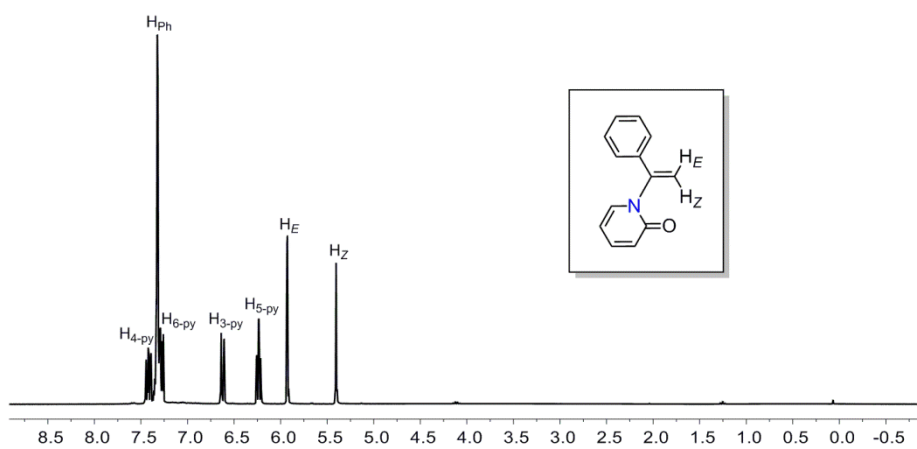


Figura A469. Espectro de RMN de ^1H de **60aa** en CDCl_3 a 298 K.

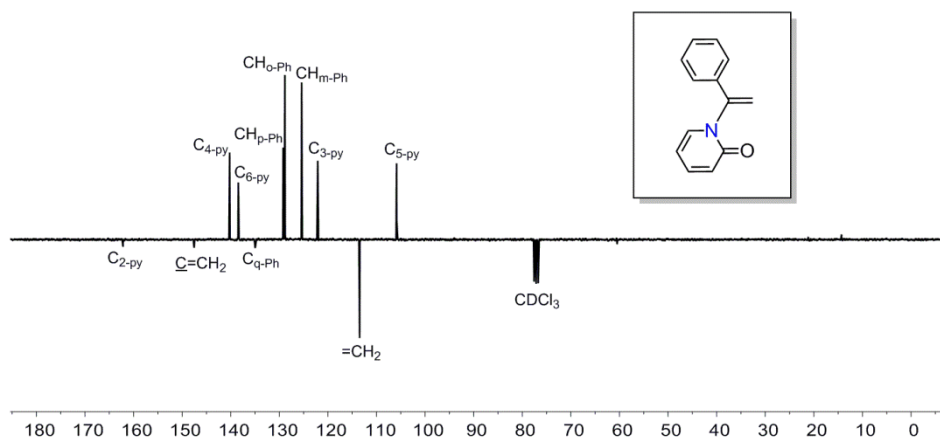


Figura A470. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **60aa** en CDCl_3 a 298 K.

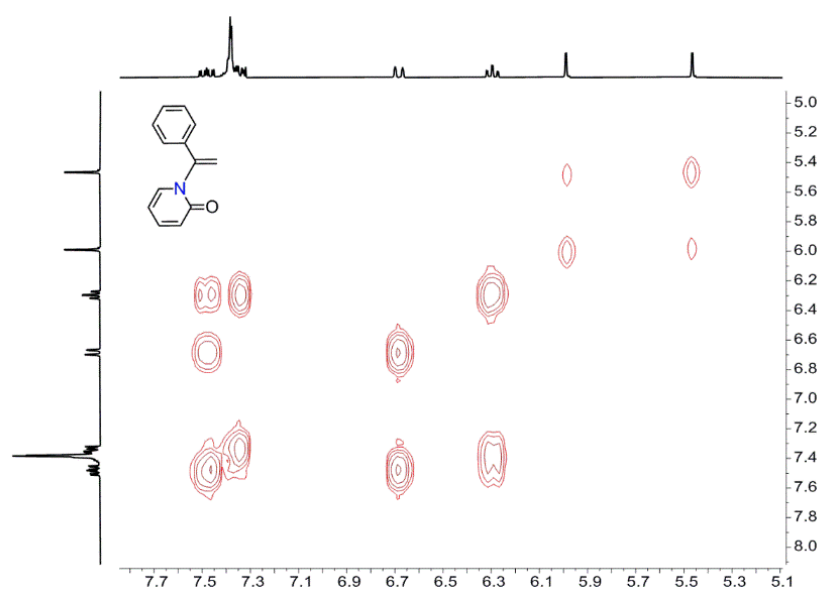


Figura A471. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **60aa** en CDCl_3 a 298 K.

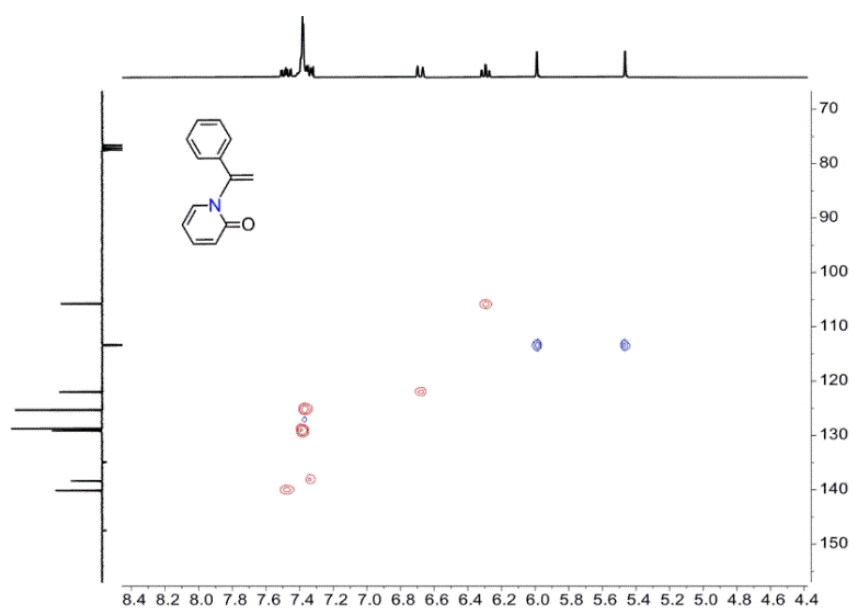


Figura A472. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **60aa** en CDCl_3 a 298 K.

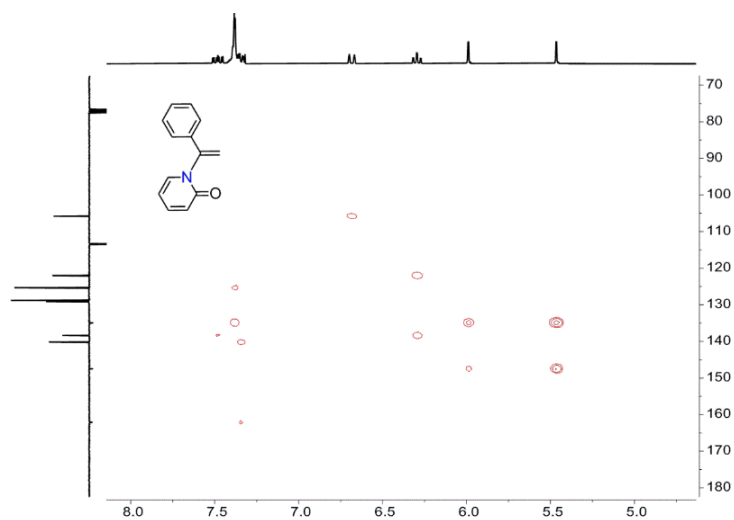


Figura A473. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **60aa** en CDCl_3 a 298 K.

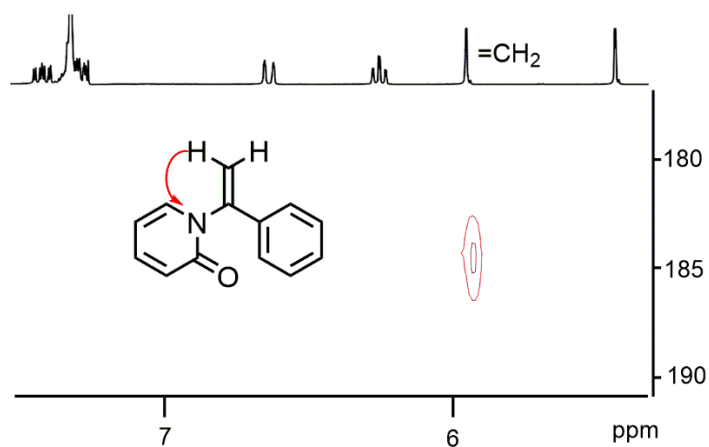


Figura A474. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HMQC de largo alcance de **60aa** en CDCl_3 a 298 K con $J_{\text{H-N}} = 8.0$ Hz.

6-Bromo-1-(1-fenilvinil)piridin-2-ona (60ea)

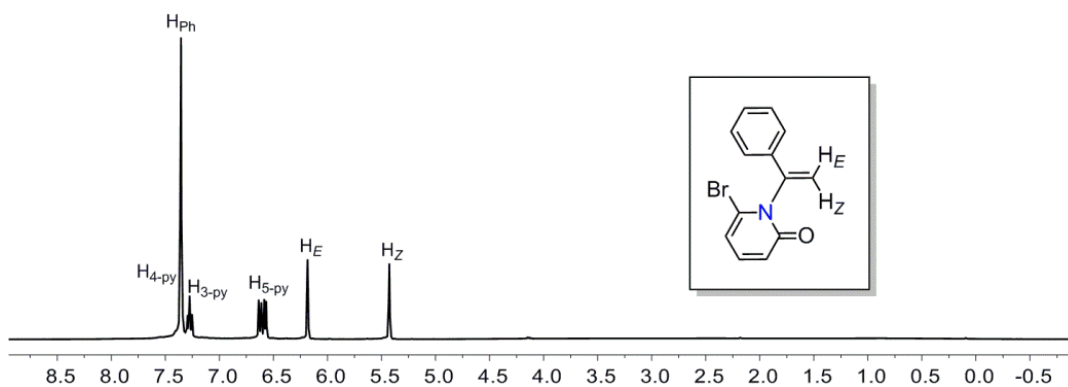


Figura A475. Espectro de RMN de ^1H de **60ea** en CDCl_3 a 298 K.

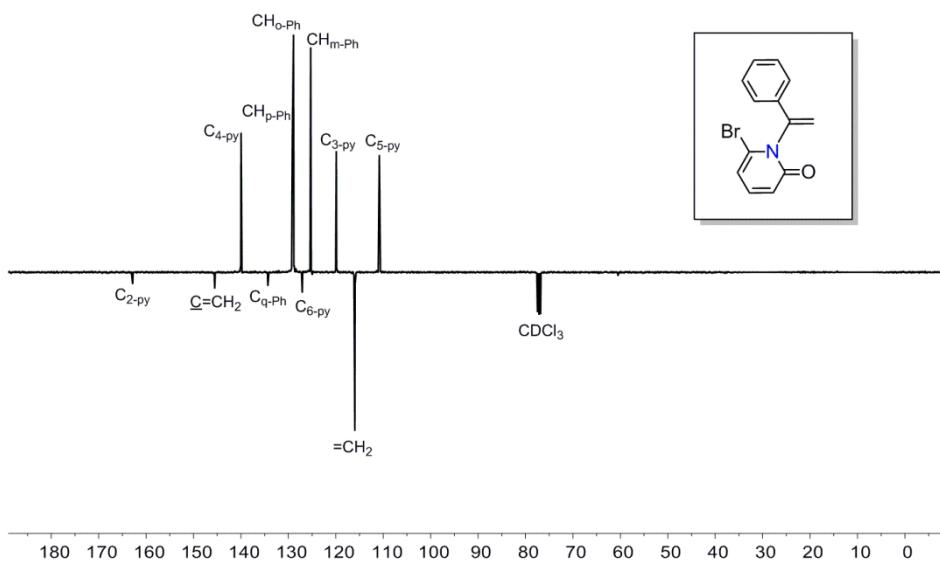


Figura A476. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **60ea** en CDCl_3 a 298 K.

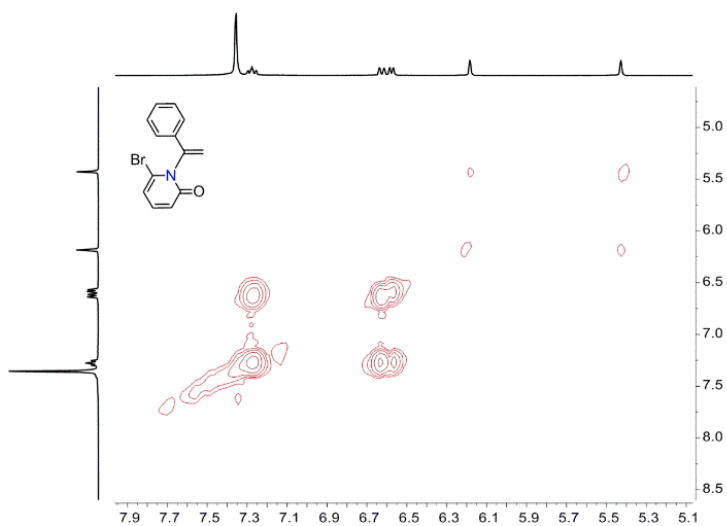


Figura A477. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **60ea** en CDCl_3 a 298 K.

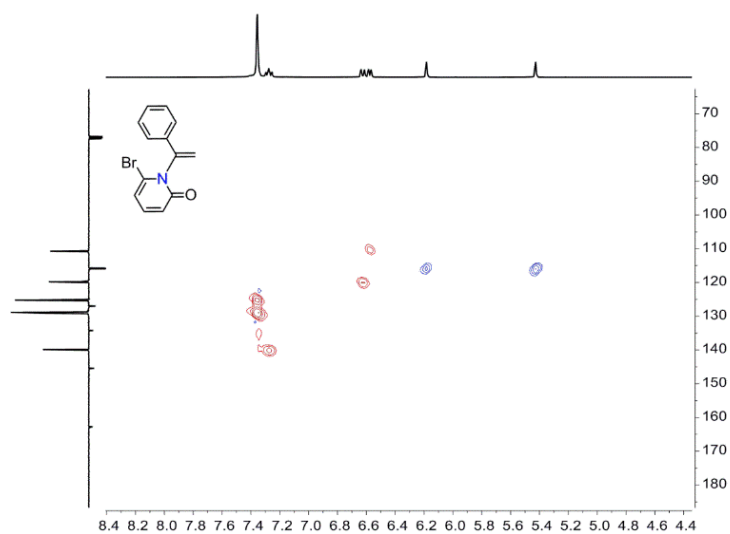


Figura A478. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **60ea** en CDCl_3 a 298 K.

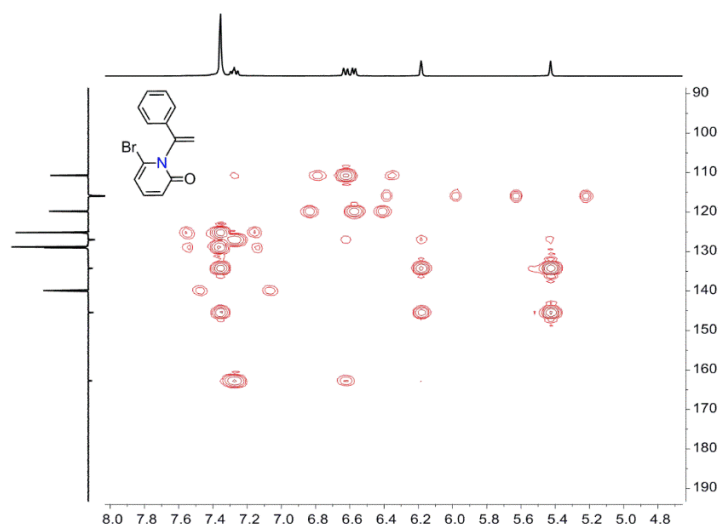


Figura A479. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **60ea** en CDCl_3 a 298 K.

6-Cloro-1-(1-fenilvinil)piridin-2-ona (60fa)

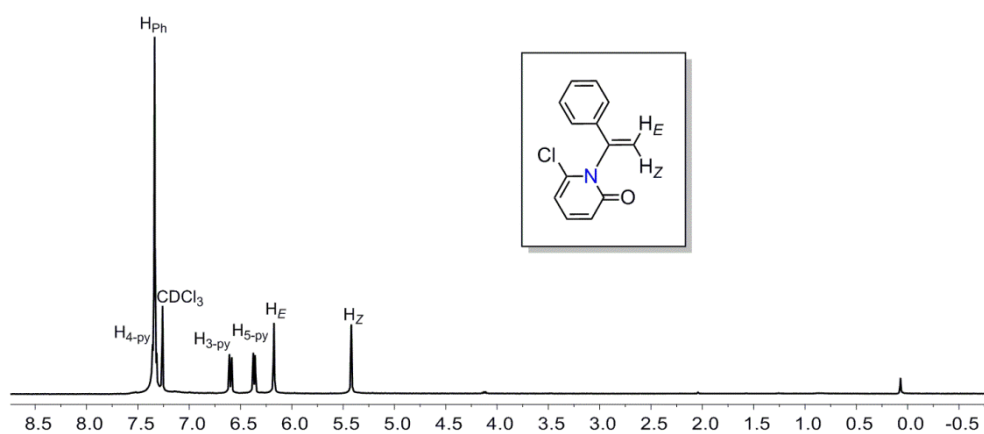


Figura A480. Espectro de RMN de ^1H de **60fa** en CDCl_3 a 298 K.

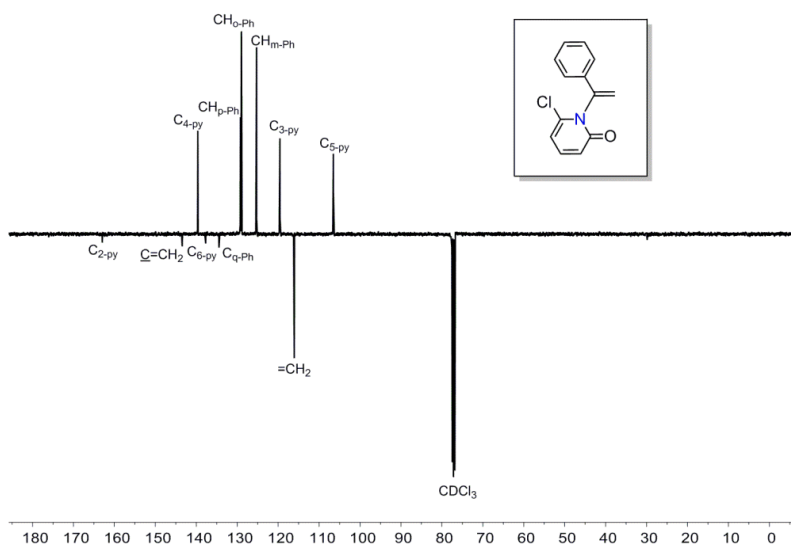


Figura A481. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **60fa** en CDCl_3 a 298 K.

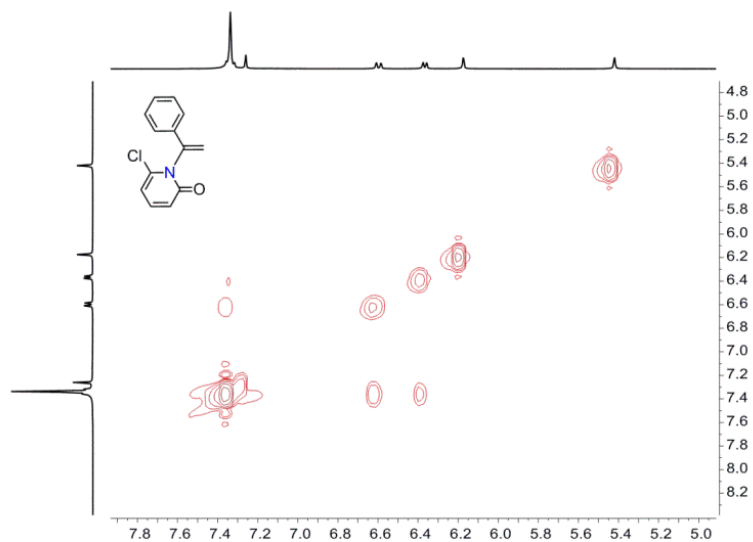


Figura A482. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **60fa** en CDCl_3 a 298 K.

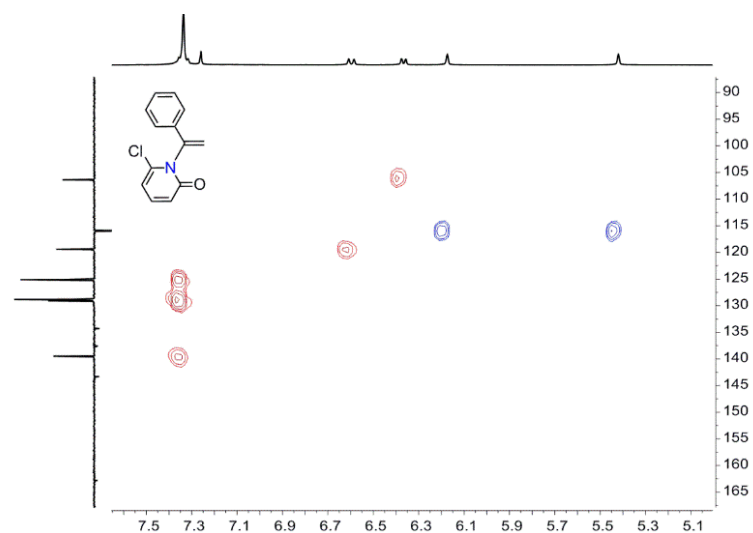


Figura A483. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **60fa** en CDCl_3 a 298 K.

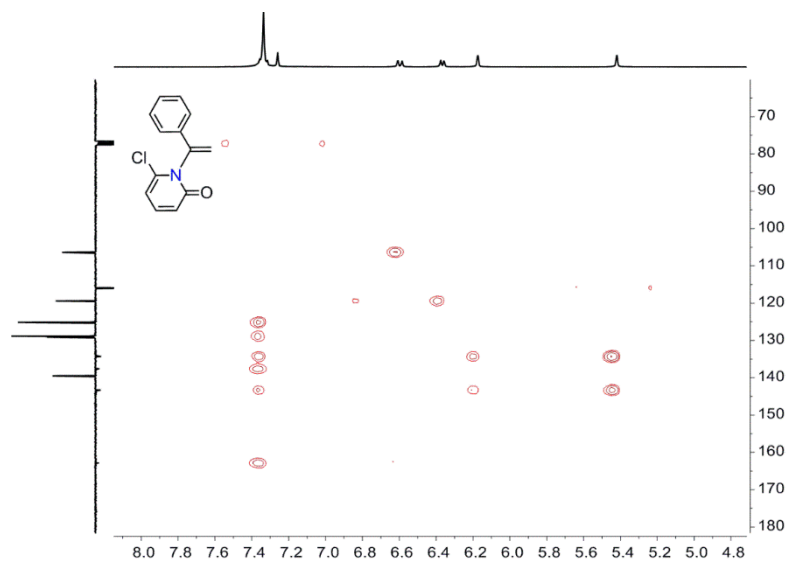


Figura A484. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **60fa** en CDCl_3 a 298 K.

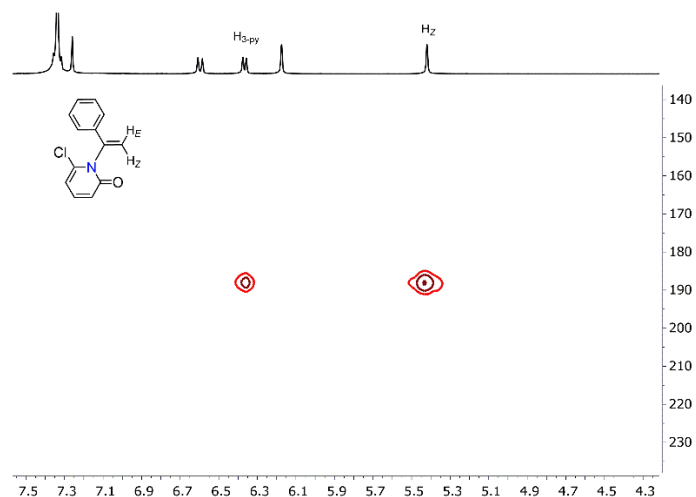


Figura A485. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HSQC de **60fa** en CDCl_3 a 298 K.

5-Nitro-1-(1-fenilvinil)piridin-2-ona (**60ia**)

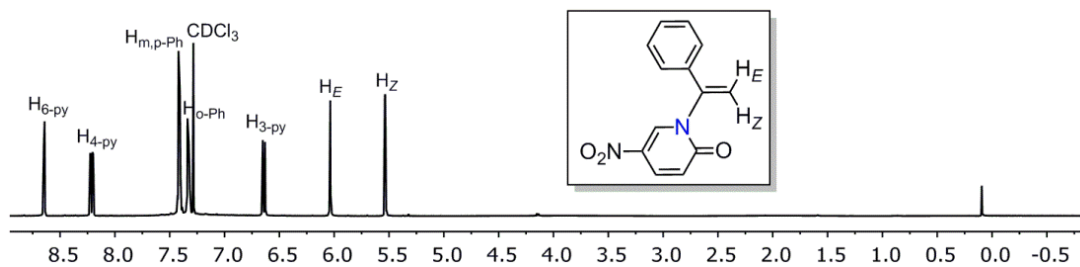


Figura A486. Espectro de RMN de ^1H de **60ia** en CDCl_3 a 298 K.

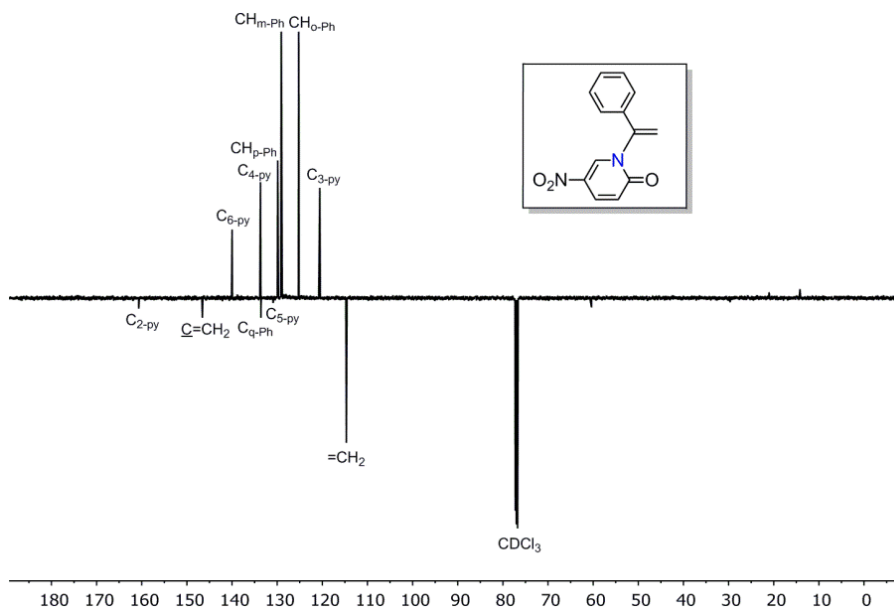


Figura A487. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de **60ia** en CDCl_3 a 298 K.

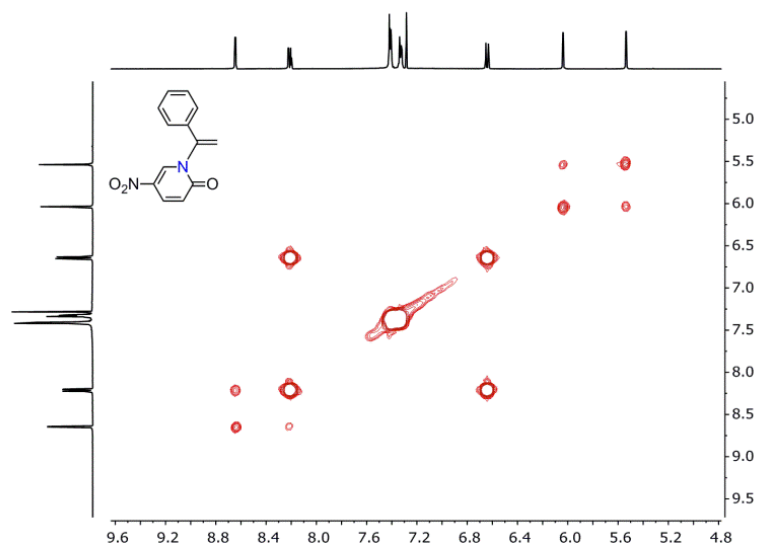


Figura A488. Espectro de RMN de ^1H - ^1H COSY de **60ia** en CDCl_3 a 298 K.

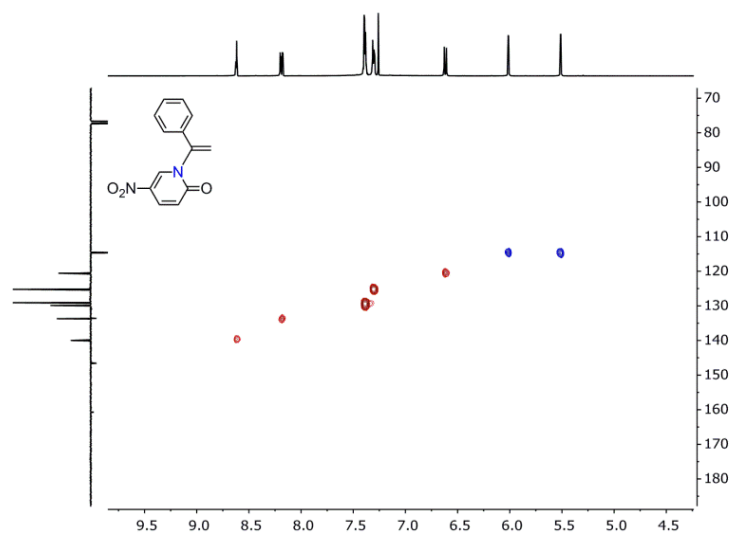


Figura A489. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HSQC de **60ia** en CDCl_3 a 298 K.

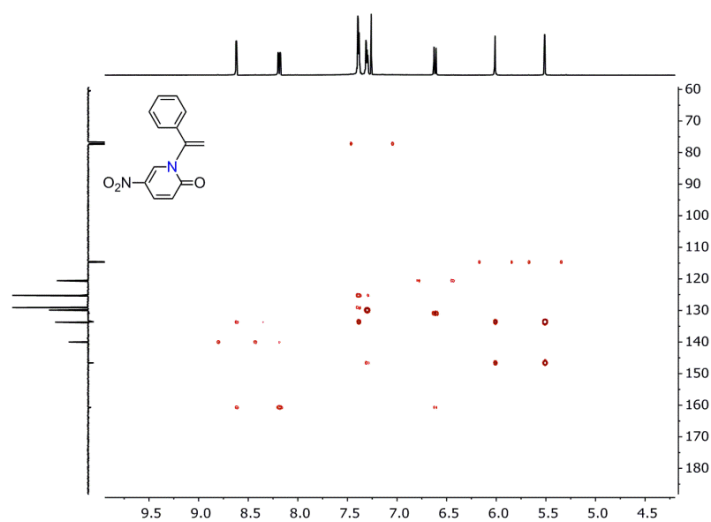


Figura A490. Espectro de RMN de ^1H - ^{13}C HMBC de **60ia** en CDCl_3 a 298 K.

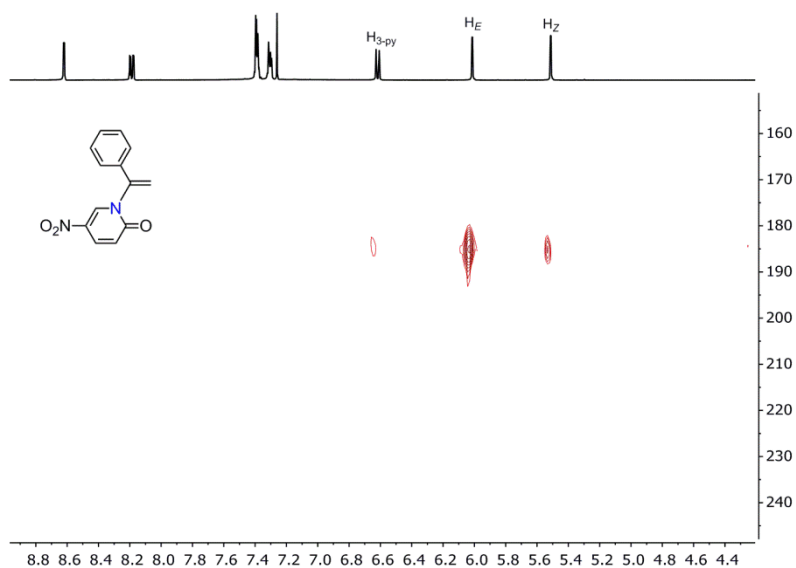


Figura A491. Espectro de RMN de ^1H - ^{15}N HSQC de **60ia** en CDCl_3 a 298 K.

V.5. Enantiómeros de complejos BHetA

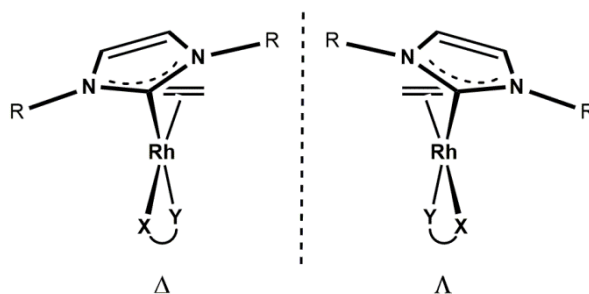


Figura A492. Vista de los enantiómeros Δ y Λ para los complejos BHetA.

V.6. Experimentos de marcaje isotópico

Determinación experimental del KIE en la reacción de dimerización de alquinos.

En un schlenk, se disolvieron 0.01 mmol del catalizador **36** en 2 mL de C_6D_6 . A continuación, se añadieron 400 μL de esta disolución (0.002 mmol) y 0.17 mmol de mesitileno como estándar interno a un tubo de RMN, que se introdujo dentro de un dewar con isopropanol a 193 K. Posteriormente, se adicionaron 0.50 mmol de fenilacetileno a la mezcla congelada y se dejó a temperatura ambiente justo antes de registrar el primer espectro de RMN. La reacción se controló a intervalos de tiempo de 3 min por espectroscopía de RMN de ^1H y la conversión se determinó mediante la integración de las resonancias correspondientes a los protones aromáticos en posición *orto* del *gem*-enino y a los protones aromáticos del mesitileno (estándar interno). Se siguió el mismo procedimiento con el fenilacetileno- d_1 .

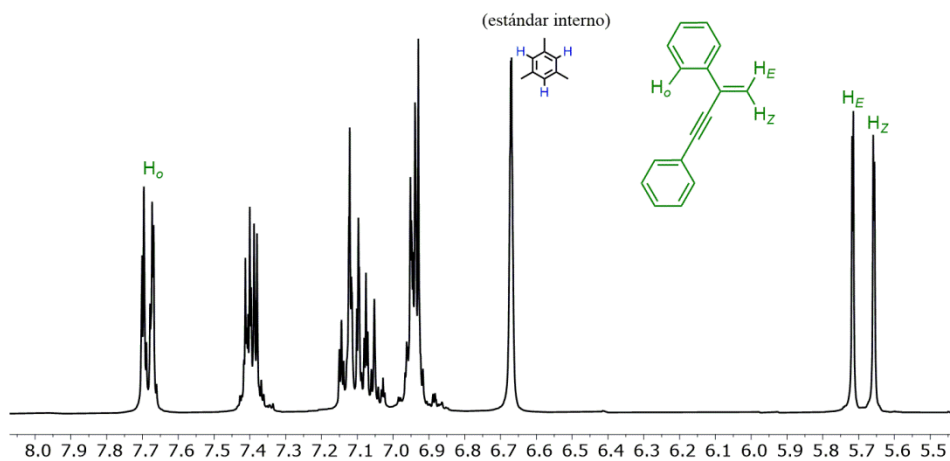


Figura S493. Espectro de RMN de ^1H del dímero de fenilacetileno a 298 K.

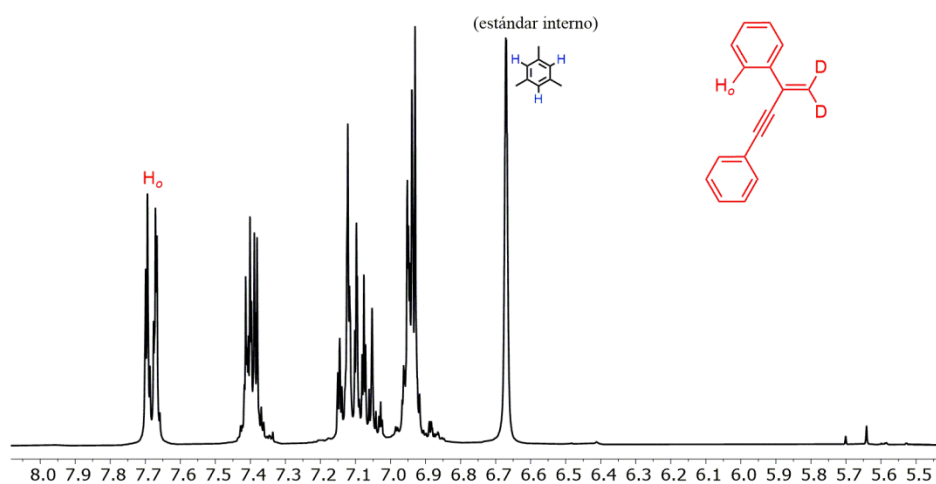


Figura S494. Espectro de RMN de ^1H del dímero de fenilacetileno deuterado a 298 K.

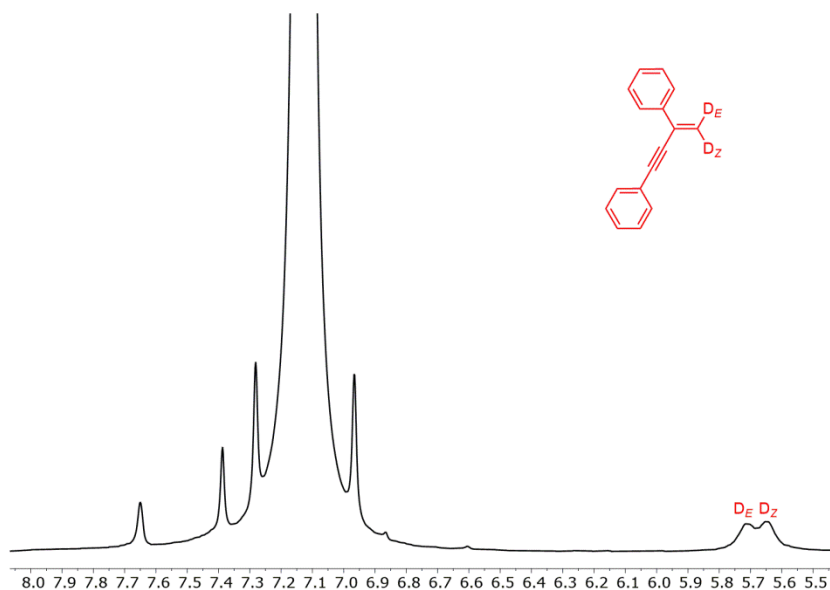


Figura S495. Espectro de RMN de ^2H del dímero de fenilacetileno deuterado a 298 K.

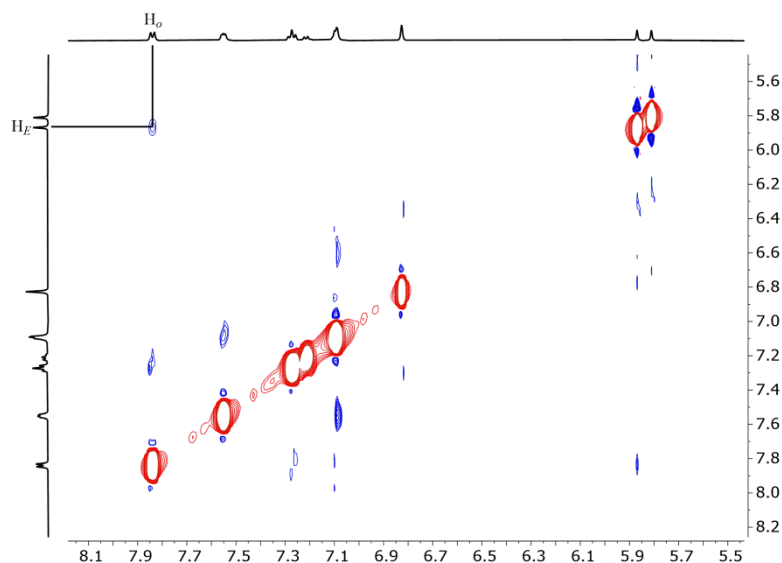


Figura S496. Espectro de RMN de ^1H - ^1H NOESY del dímero de fenilacetileno a 298 K.

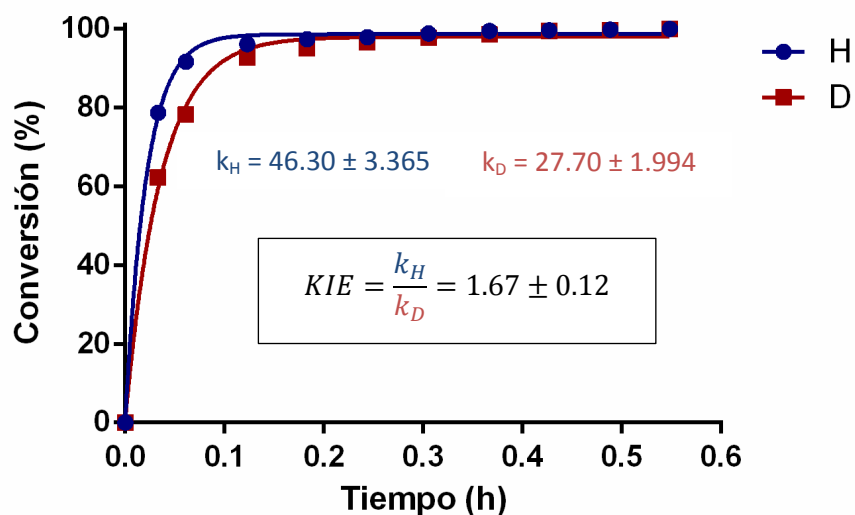


Figura S497. Cálculo del KIE a 298 K.

Experimento de deutерación competitiva en la reacción de dimerización de alquinos. Se añadieron 400 μL (0.002 mmol) de la misma disolución preparada para la determinación del KIE (0.01 mmol de catalizador **36** en 2 mL de C_6D_6) y 0.17 mmol de mesitileno (estándar interno) a un tubo de RMN y se introdujo dentro de un dewar con isopropanol a 193 K. Posteriormente, se añadieron 0.26 mmol de fenilacetileno y 0.26 mmol de fenilacetileno- d_1 a la mezcla congelada y se dejó a temperatura ambiente justo antes de registrar el primer espectro de RMN. La reacción se controló a intervalos de tiempo de 3 min por espectroscopía de RMN de ^1H y la proporción de los dos isómeros

de los dímeros monodeuterados ($=C_{gem}\{D/H\}$ frente a $=C_{gem}\{H/D\}$) se determinó mediante la integración de las resonancias correspondientes a los protones olefínicos después de 2 h.

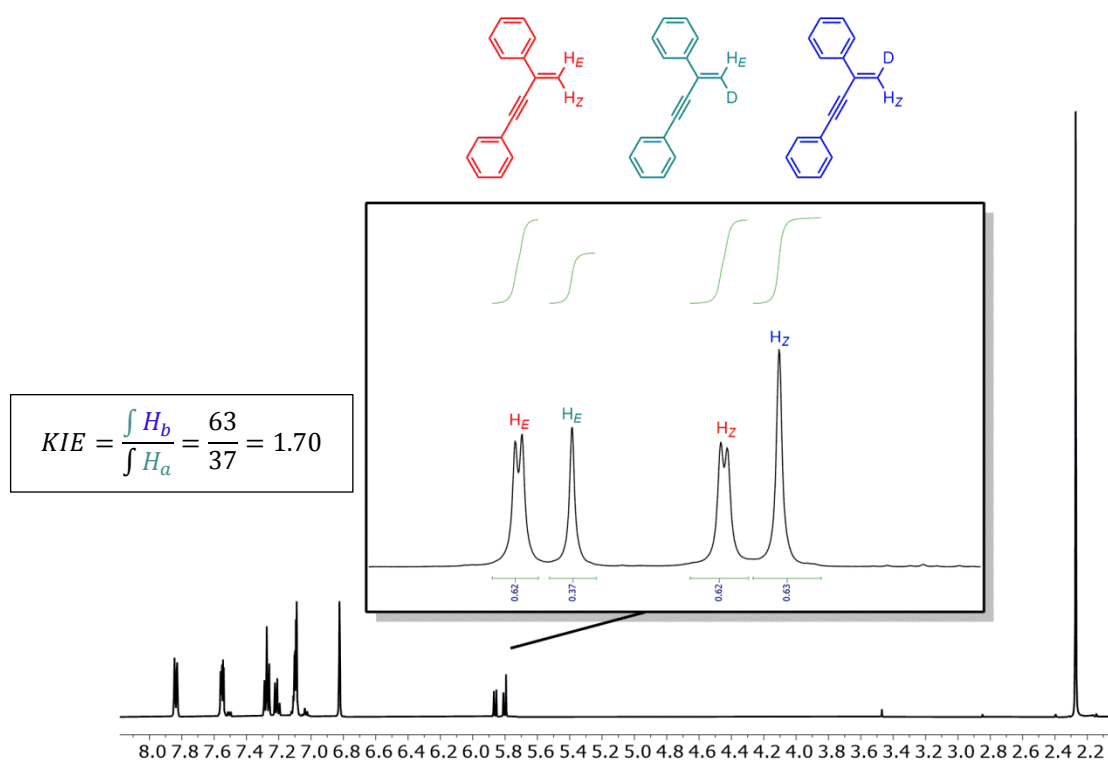


Figura A498. Espectro de RMN de ^1H para el experimento de deutерación competitiva a 298 K.

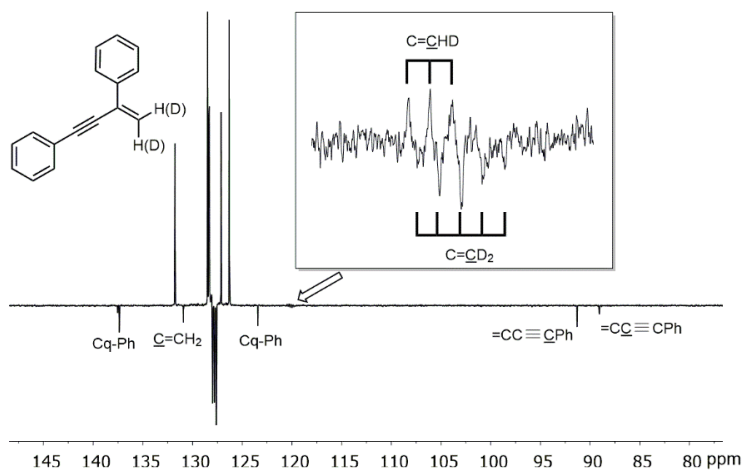


Figura S499. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT para el experimento de deutерación competitiva a 298 K.

Experimentos de deuteración en la reacción de hidropiridonación de alquinos. Se realizaron experimentos de marcaje con deuterio pero, desafortunadamente, el intercambio H/D entre la 2-piridona *N*-deuterada y el protón terminal del fenilacetileno impidieron obtener información precisa.

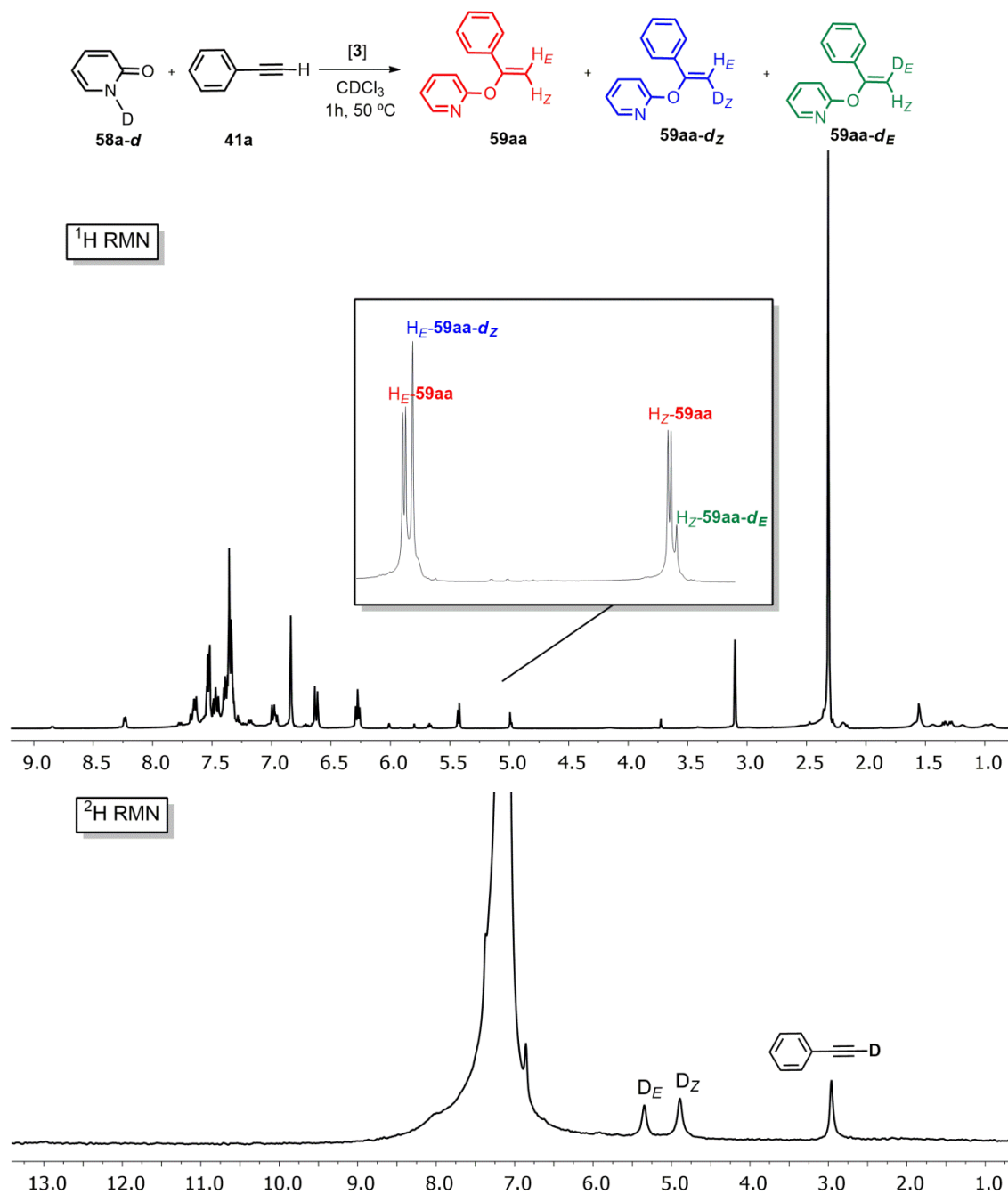


Figura S500. Espectros de RMN de ^1H (arriba) y ^2H (abajo) de la reacción de **58a-d** con **41a** catalizada por **3**.

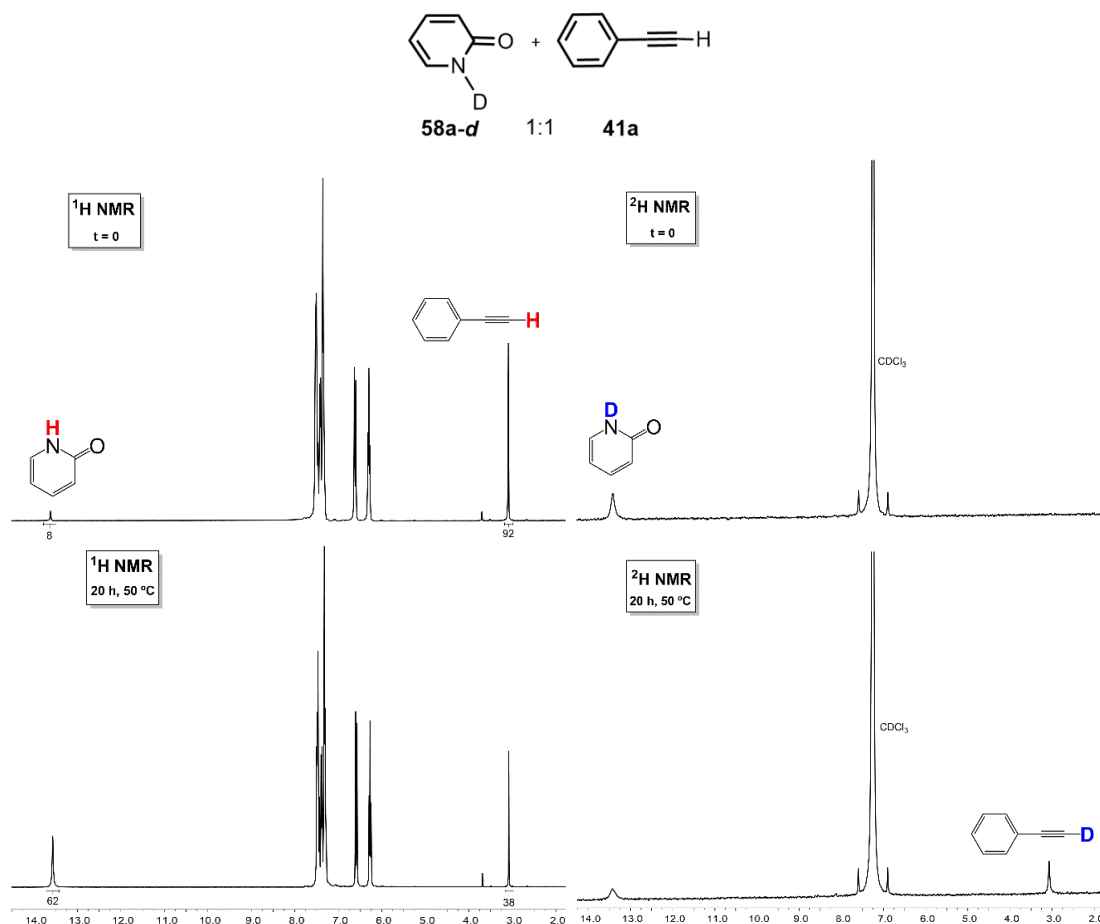


Figura A501. Intercambio H/D entre 2-piridona-*d* y fenilcetileno en ausencia de catalizador. Espectro de RMN de ^1H (izquierda) y ^2H (derecha); tiempo inicial (arriba), 20 h a 50 °C (abajo).

V.7. Cálculos DFT de la reacción de dimerización de alquinos

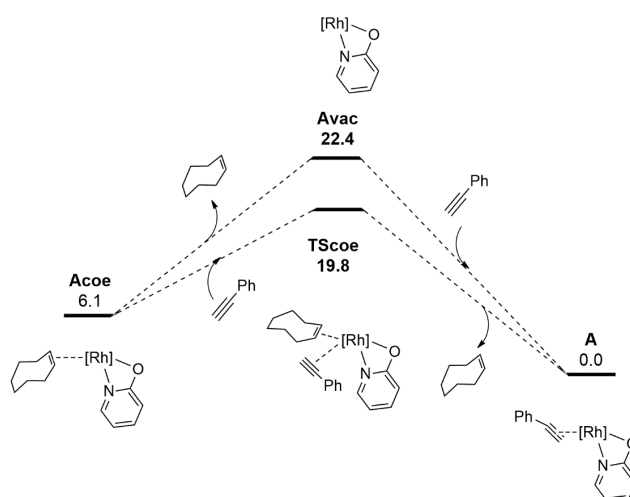


Figura A502. Cálculos DFT (ΔG en kcal mol⁻¹, relativos a **A** y moléculas aisladas) del intercambio coe-alquino.

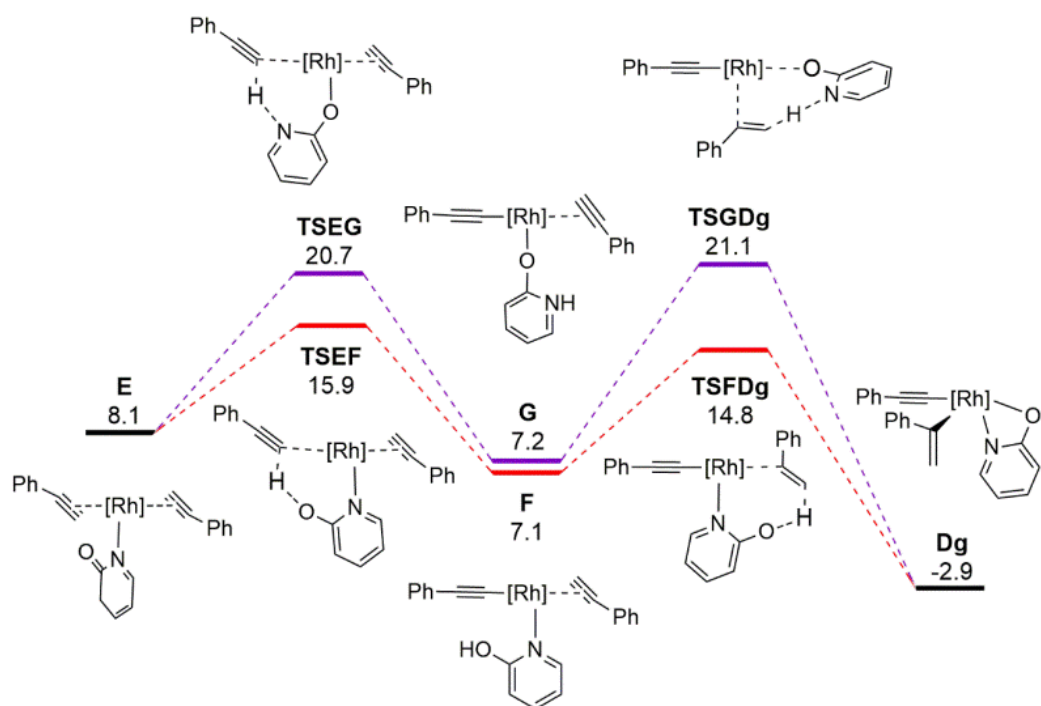


Figura A503. Cálculos DFT (ΔG en kcal mol⁻¹, relativos a **A** y moléculas aisladas) de la etapa de metalación-desprotonación concertada y la transferencia del protón a la segunda molécula de fenilacetileno desde el oxígeno (rojo) y el nitrógeno (morado) del ligando piridonato.

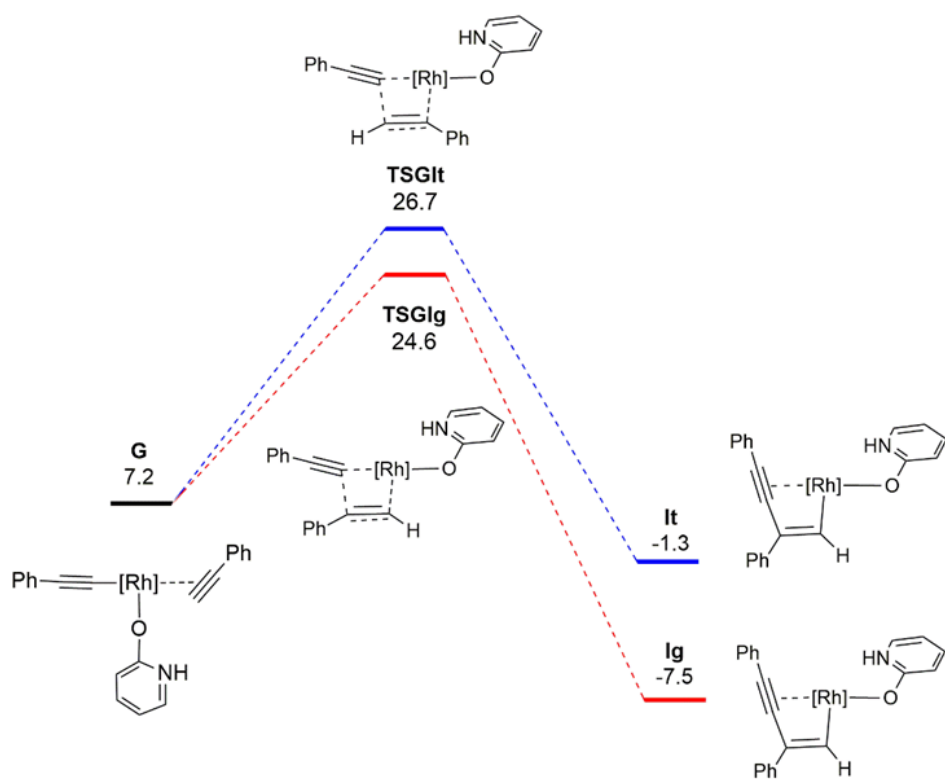


Figura S504. Cálculos DFT (ΔG en kcal mol⁻¹, relativos a **A** y moléculas aisladas) de la etapa de carbometalación de fenilacetileno sobre el complejo **G**.

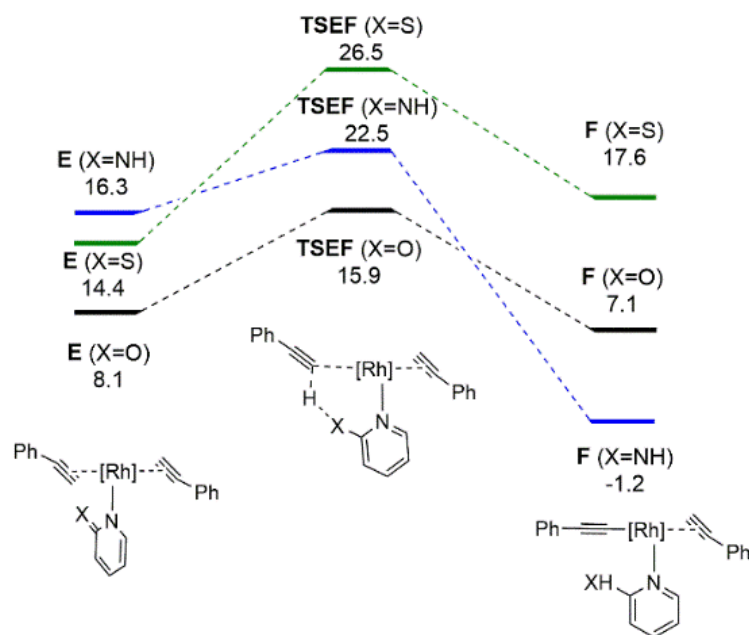


Figura A505. Cálculos DFT (ΔG en kcal mol^{-1}) de la etapa de desprotonación del alquino por el complejo Rh-piridonato (Xpy) $\{py = C_5H_4N, X = O, NH, S\}$.

Tabla A1. Energías libres (relativas a **A** y moléculas aisladas) y KIE calculado para los estados de transición del mecanismo operativo.

Estado de transición	TSAE	TSEF	TSFDt	TSDEg
ΔG (kcal mol^{-1})	14.2	15.9	14.8	4.5
KIE	0.98	1.57	4.40	1.02

Tabla A2. Valores de energía absolutos para todas las estructuras calculadas por DFT. E(B97D3/DZ) es la energía de la estructura optimizada geoméricamente utilizando el método B97D3/def-SVP. E(M06L(SMD)/TZ) son las correcciones de energía de un solo punto utilizando el método M06L(SMD)/def2-TZVP. Correcciones termoquímicas de la energía libre de Gibbs a 90 °C y estado estándar 1M, Gcorr(1M). Todas las energías absolutas están en u.a. ΔG son las energías libres relativas de Gibbs (para **A** y moléculas aisladas, en kcal/mol) y se calcularon considerando las correcciones de energía M06L(SMD)/TZ y energía libre de Gibbs.

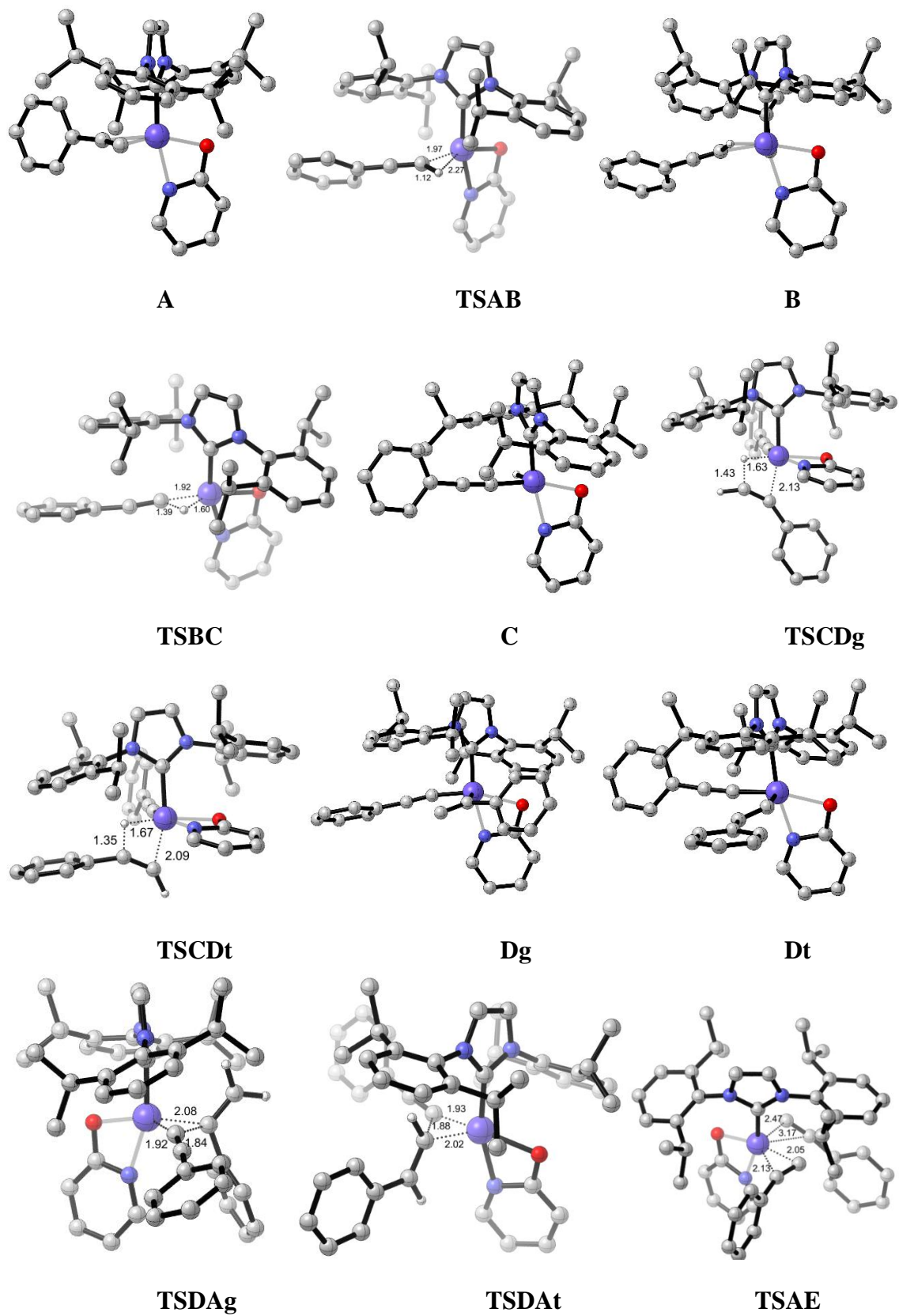
Especies calculadas	E(B97D3/DZ)	E(M06L(SMD)/TZ)	Gcorr(1M)	ΔG
Fenilacetileno	-307.9701	-308.4653	0.0798	
A	-1899.9193	-1902.5465	0.6747	0.0
TSAB	-1899.8850	-1902.5107	0.6704	19.9
B	-1899.8962	-1902.5247	0.6694	10.4
TSBC	-1899.8960	-1902.5235	0.6672	9.8
C	-1899.9105	-1902.5334	0.6747	8.3
TSCDg	-2207.8862	-2210.9910	0.7713	23.7
TSCDt	-2207.8918	-2210.9980	0.7725	20.2
Dg	-2207.9404	-2211.0432	0.7812	-2.9
Dt	-2207.9530	-2211.0570	0.7784	-13.4
TSDAg	-2207.9211	-2211.0263	0.7760	4.5
TSDAt	-2207.9285	-2211.0365	0.7775	-1.0
<i>gem-enino</i>	-616.0163	-616.9981	0.1809	-29.0
<i>E-enino</i>	-616.0224	-617.0066	0.1815	-33.9
TSAE	-2207.9021	-2211.0093	0.7745	14.2
E	-2207.9167	-2211.0247	0.7803	8.1
TSEF	-2207.9056	-2211.0098	0.7777	15.9
F	-2207.9243	-2211.0244	0.7784	7.1
TSFDg	-2207.9113	-2211.0080	0.7742	14.8
TSFDt	-2207.9039	-2210.9992	0.7726	19.3
coe	-312.8348	-313.3213	0.1699	
Acoe	-1904.7712	-1907.3947	0.7666	6.1
TScoe	-2212.7535	-2215.8612	0.8695	19.8

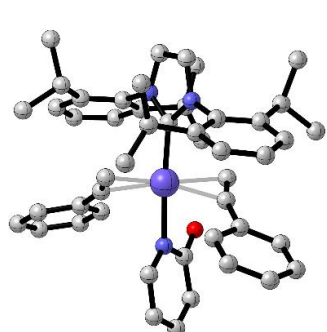
Avac	-1591.8787	-1594.0221	0.5714	22.4
TSEG	-2207.8950	-2211.0020	0.7776	20.7
G	-2207.9173	-2211.0235	0.7775	7.2
TSGDg	-2207.8977	-2210.9962	0.7724	21.1
TSFHg	-2207.8886	-2210.9888	0.7796	30.2
TSFHt	-2207.1138	-2210.9945	0.7794	26.5
Hg	-2207.9397	-2211.0414	0.7814	-1.6
Ht	-2207.9354	-2211.0305	0.7829	6.2
TSGIg	-2207.8877	-2210.9918	0.7796	26.5
TSGIt	-2207.8910	-2210.9991	0.7766	18.6
Ig	-2207.9412	-2211.0452	0.7789	-5.6
It	-2207.9375	-2211.0381	0.7821	0.9
A(X=NH)	-1880.0643	-1882.6572	0.6872	
E(X=NH)	-2188.0463	-2191.1194	0.7898	16.3
TSEF(X=NH)	-2188.0397	-2191.1077	0.7880	22.5
F(X=NH)	-2188.0779	-2191.1488	0.7913	-1.2
A(X=S)	-2222.8966	-2225.5151	0.6730	
E(X=S)	-2530.8878	-2533.9812	0.7765	14.4
TSEF(X=S)	-2530.8612	-2533.9588	0.7734	26.5
F(X=S)	-2530.8798	-2533.9713	0.7718	17.6

Tabla A3. Energías libres (en kcal mol⁻¹, relativas a **A** y moléculas aisladas) de los estados de transición claves para la dimerización de alquinos terminales RCCH, R=Ph, Me.

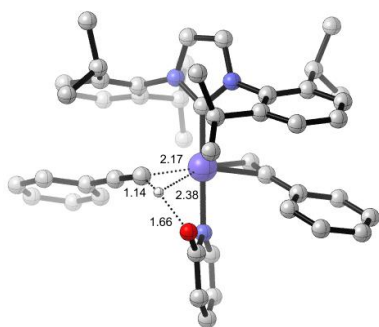
	R=Ph	R=Me
A	0	0
E	8.1	6.3
TSEF	15.9	16.7
F	7.1	11.9
TSFDg	14.8	17.7

Figura S506. Representación geométrica de las estructuras optimizadas por DFT. Sólo se muestran los átomos de hidrógeno más relevantes para simplificar las estructuras.

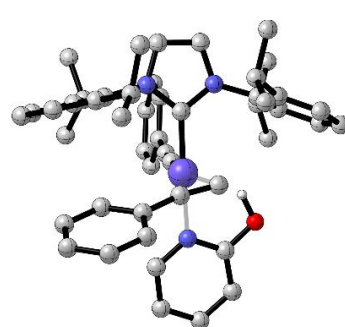




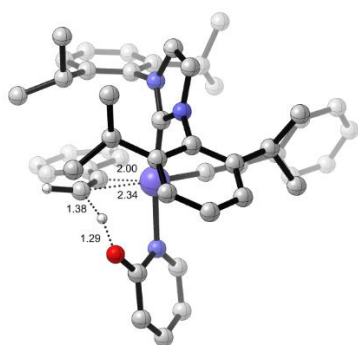
E



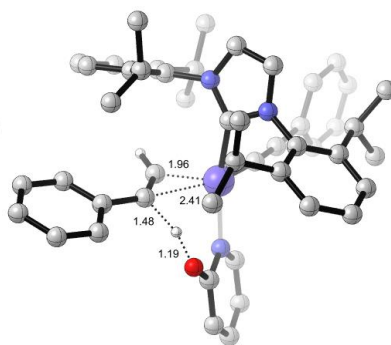
TSEF



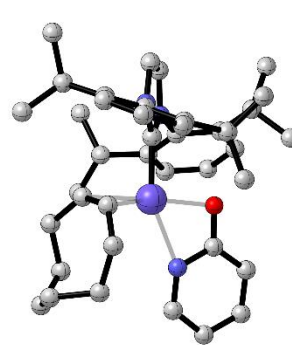
F



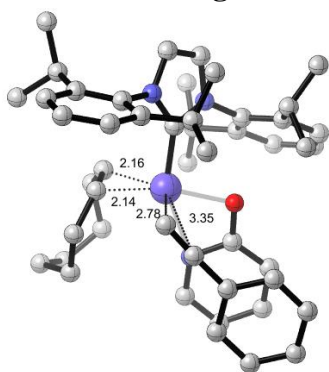
TSFDg



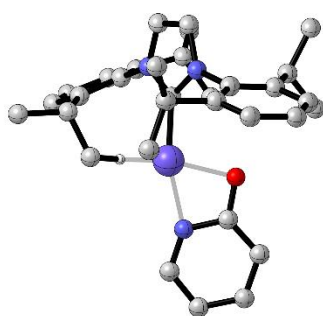
TSFDt



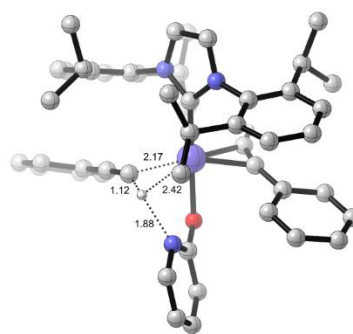
Acoe



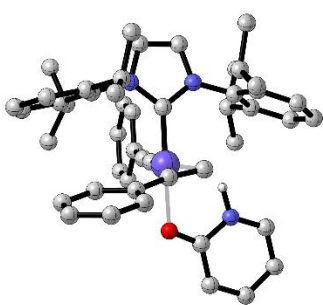
TScoe



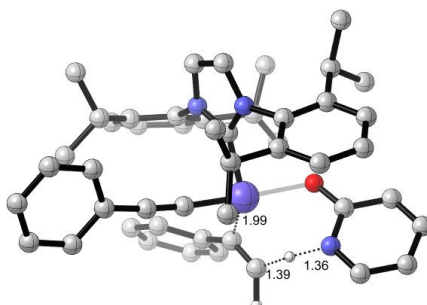
Avac



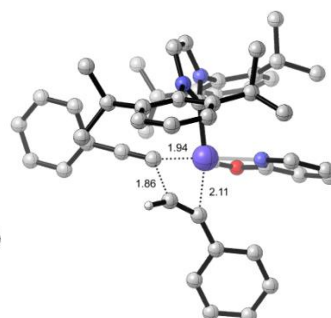
TSEG



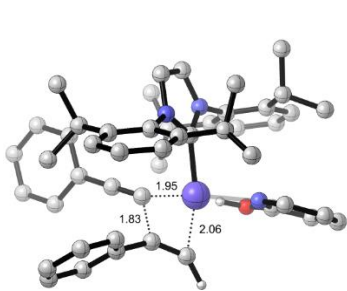
G



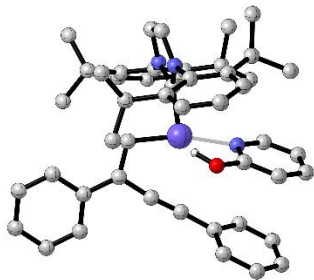
TSGDg



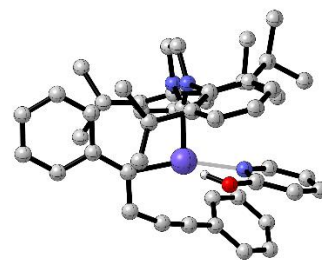
TSFHg



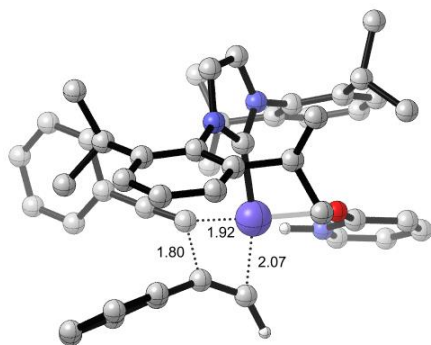
TSFHt



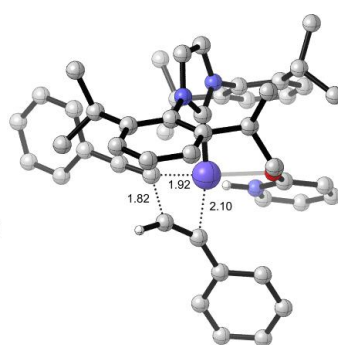
Hg



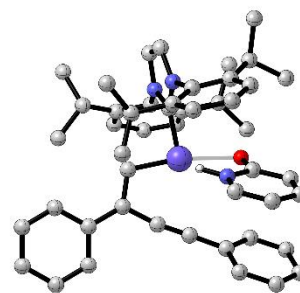
Ht



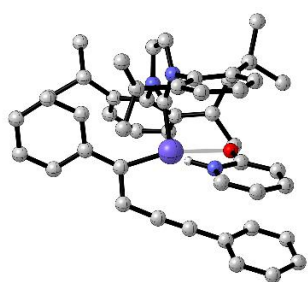
TSGIg



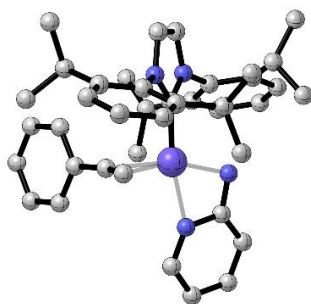
TSGIt



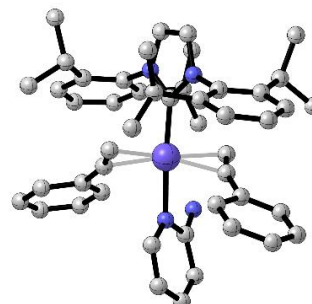
Ig



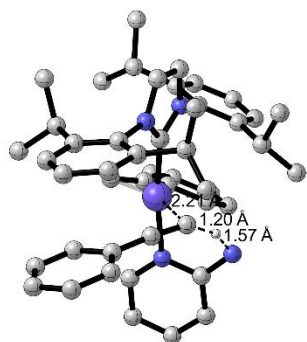
It



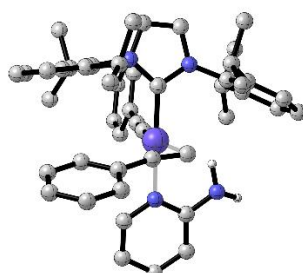
A (X=NH)



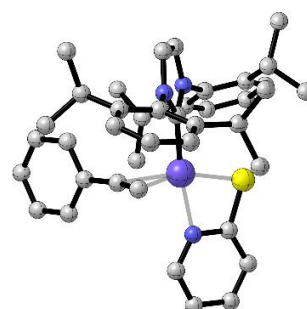
E (X=NH)



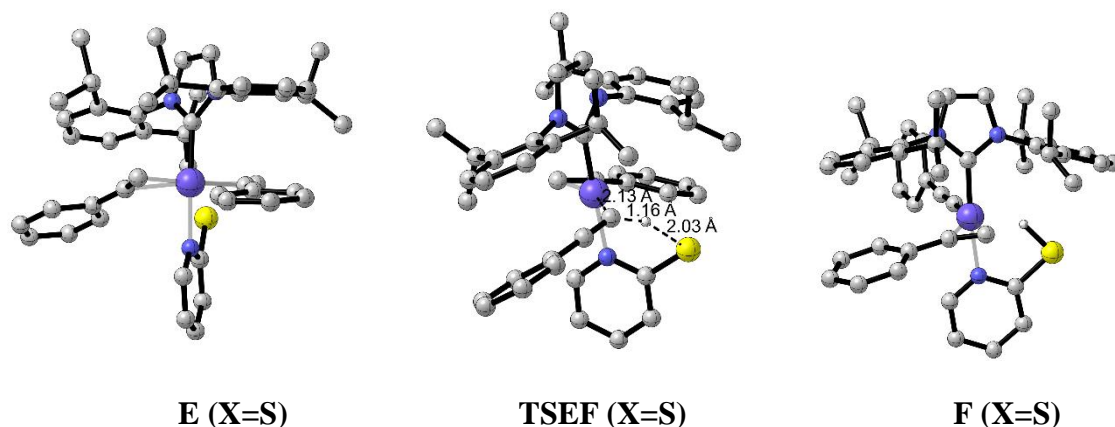
TSEF (X=NH)



F (X=NH)



A (X=S)



V.8. Cálculos DFT de la reacción de hidropiridonación de alquinos

Tabla A4. Valores energéticos para todas las estructuras calculadas por DFT. Las optimizaciones geométricas y las frecuencias de vibración se calcularon utilizando el método B97D3/def2-SVP, E(B97D3/DZ). Las energías se refinaron mediante cálculos de punto único M06L(SMD)/def2-TZVP, E{M06L(SMD)/TZ}. Las correcciones termoquímicas de la energía libre de Gibbs a 25 °C y estado estándar 1M, Gcorr(1M) se calcularon al nivel B97D3/DZ. Las energías absolutas están en u.a. $\Delta G(\text{TZ},1\text{M})$ son las energías libres de Gibbs relativas a **A** (o **A_{Cl}**) y moléculas aisladas, en kcal · mol⁻¹.

	E(B97D3/DZ)	E{M06L(SMD)/TZ}	Gcorr (1M)	G(M06L,TZ,1M)	$\Delta G(\text{TZ},1\text{M})$
Fenilacetileno	-307.9701	-308.4667	0.0798	-308.3869	
2-piridona	-323.0769	-323.5987	0.0654	-323.5333	
A	-2360.6687	-2363.4172	0.6867	-2362.7305	0.0
TSAB	-2360.6456	-2363.3928	0.6835	-2362.7093	13.3
TSABt	-2360.6325	-2363.3724	0.6806	-2362.6918	24.3
B	-2360.6715	-2363.4188	0.6879	-2362.7308	-0.2
TSBC	-2360.6442	-2363.3937	0.6841	-2362.7096	13.1
TSRE	-2360.6133	-2363.3557	0.6869	-2362.6688	38.7
C	-2360.6591	-2363.4124	0.6892	-2362.7232	4.6
C'	-2360.6558	-2363.4106	0.6896	-2362.7211	5.9
D	-2360.6489	-2363.4059	0.6870	-2362.7189	7.3
D'	-2360.6444	-2363.4017	0.6879	-2362.7138	10.5
TSDE	-2360.6467	-2363.4060	0.6883	-2362.7177	8.0
TSDE'	-2360.6410	-2363.4002	0.6870	-2362.7133	10.8
E	-2360.6922	-2363.4430	0.6902	-2362.7527	-14.0
E'	-2360.6857	-2363.4398	0.6942	-2362.7457	-9.5
TSEF	-2668.6606	-2671.8959	0.7937	-2671.1022	9.5
TSEF'	-2668.6508	-2671.8886	0.7959	-2671.0927	15.5
F	-2668.6835	-2671.9146	0.7882	-2671.1263	-5.6
F'	-2668.6931	-2671.9271	0.8149	-2671.1122	3.2
59aa	-631.1054	-632.1080	0.1653	-631.9427	-16.3
60aa	-631.1175	-632.1198	0.1659	-631.9538	-23.2

coe	-312.8348	-313.3216	0.1699	-313.1518	
TSIniA	-2673.5071	-2676.7254	0.8807	-2675.8447	23.6
Ini	-2365.5226	-2368.2633	0.7780	-2367.4854	6.3
TSAK	-2052.6023	-2054.8699	0.5760	-2054.2939	31.2
K	-2052.6374	-2054.9051	0.5833	-2054.3218	13.7
B_P	-2237.4063	-2239.5519	0.4096	-2239.1424	0.0
C_P	-2237.3831	-2239.5371	0.4086	-2239.1285	8.7
TSEG	-2360.6252	-2363.3764	0.6893	-2362.6870	27.3
TSEG'	-2360.6358	-2363.3860	0.6855	-2362.7005	18.8
G	-2360.6442	-2363.3991	0.6863	-2362.7128	11.1
G'	-2360.6467	-2363.3955	0.6866	-2362.7089	13.5
TSEH	-2360.6494	-2363.4047	0.6895	-2362.7152	9.6
TSEH'	-2360.6569	-2363.4047	0.6899	-2362.7148	9.9
H	-2360.6537	-2363.4094	0.6900	-2362.7193	7.0
H'	-2360.6679	-2363.4214	0.6893	-2362.7320	-1.0
I	-2668.6485	-2671.8837	0.7923	-2671.0914	16.3
I'	-2668.6605	-2671.8938	0.7924	-2671.1014	10.0
J	-2037.5171	-2039.7702	0.5997	-2039.1706	
hexino	-234.2746	-234.6494	0.1100	-234.5394	
59ad	-557.4095	-558.2889	0.1953	-558.0936	-15.2
A_{Hex}	-2286.9676	-2289.5952	0.7159	-2288.8793	-15.2
J_{Hex}	-1963.8149	-1965.9491	0.6287	-1965.3204	3.0
I_{Hex}	-2521.2514	-2524.2458	0.8505	-2523.3953	14.7
H_{Hex}	-2286.9540	-2289.5891	0.7183	-2288.8708	5.3
TSEH_{Hex}	-2286.9500	-2289.5826	0.7173	-2288.8653	8.8
E_{Hex}	-2286.9938	-2289.6240	0.7199	-2288.9041	-15.6
TSEF_{Hex}	-2521.2614	-2524.2579	0.8556	-2523.4023	10.3
6-cloro-2-piridona	-782.5637	-783.2113	0.0537	-783.1576	
A_{Cl}	-2820.1520	-2823.0227	0.6750	-2822.3477	0.0
TSAB_{Cl}	-2820.1264	-2822.9975	0.6722	-2822.3253	14.1
B_{Cl}	-2820.1577	-2823.0295	0.6769	-2822.3526	-3.1
TSBC_{Cl}	-2820.1312	-2823.0074	0.6753	-2822.3320	9.8
C_{Cl}	-2820.1444	-2823.0219	0.6765	-2822.3454	1.4
D_{Cl}	-2820.1308	-2823.0119	0.6741	-2822.3378	6.2
D'_{Cl}	-2820.1376	-2823.0189	0.6781	-2822.3407	4.4
TSDE_{Cl}	-2820.1294	-2823.0093	0.6757	-2822.3336	8.8
TSDE'_{Cl}	-2820.1392	-2823.0164	0.6804	-2822.3360	7.3
E_{Cl}	-2820.1652	-2823.0422	0.6816	-2822.3606	-8.1
E'_{Cl}	-2820.1651	-2823.0418	0.6822	-2822.3596	-7.5
TSEH_{Cl}	-2820.1355	-2823.0161	0.6804	-2822.3357	7.5
TSEH'_{Cl}	-2820.1300	-2823.0030	0.6808	-2822.3222	16.0
H_{Cl}	-2820.1404	-2823.0213	0.6778	-2822.3435	2.7
H'_{Cl}	-2820.1440	-2823.0195	0.6826	-2822.3370	6.7
I_{Cl}	-3128.1346	-3131.4964	0.7800	-3130.7164	11.4
I'_{Cl}	-3128.1356	-3131.4933	0.7819	-3130.7114	14.5
J	-2037.5171	-2039.7702	0.5997	-2039.1706	

59fa	-1090.5922	-1091.7200	0.1534	-1091.5666	-13.9
60fa	-1090.5965	-1091.7225	0.1559	-1091.5666	-13.9
TSEF_{Cl}	-3128.1312	-3131.4900	0.7847	-3130.7053	18.4
TSEF'_{Cl}	-3128.1328	-3131.4828	0.7837	-3130.6991	22.2

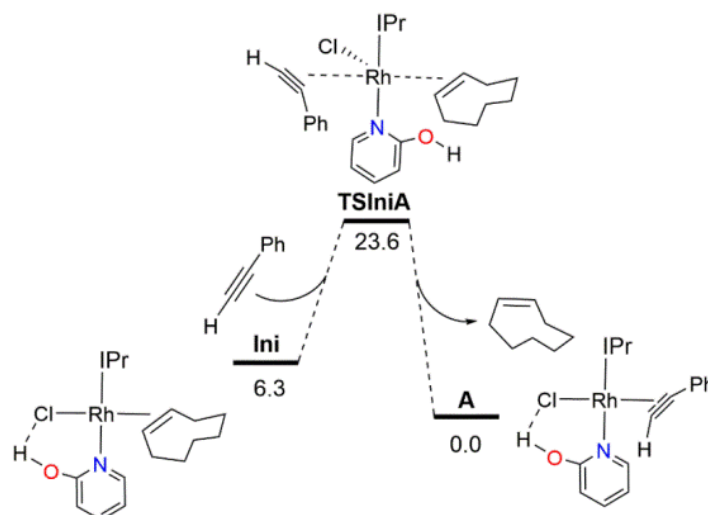


Figura S507. Cálculos DFT (ΔG en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, relativos a **A** y moléculas aisladas) de la descoordinación del coe a través de la vía asociativa **TSIniA**.

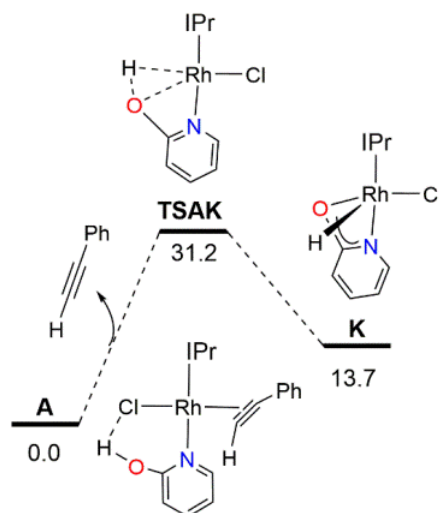


Figura A508. Cálculos DFT (ΔG en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, relativos a **A** y moléculas aisladas) de la formación de la especie hidruro **K**.

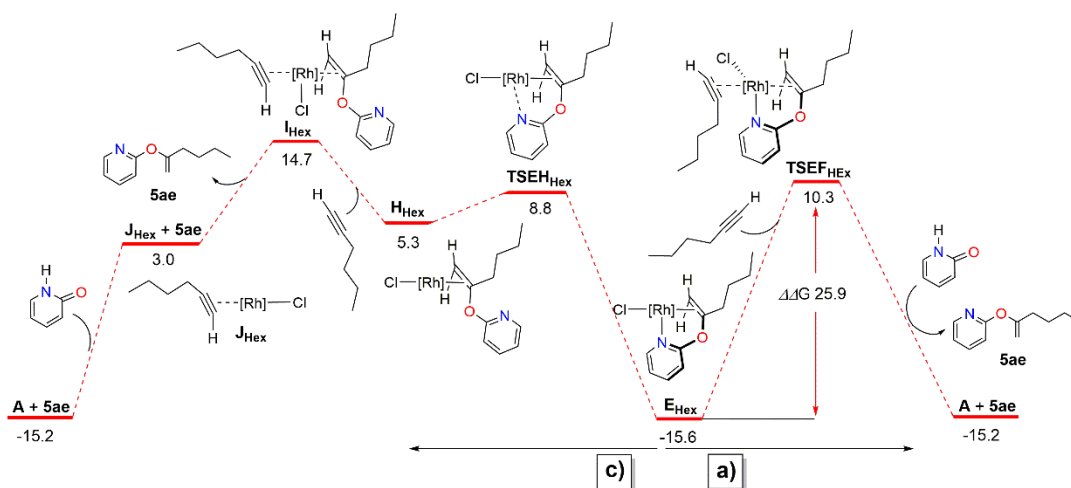
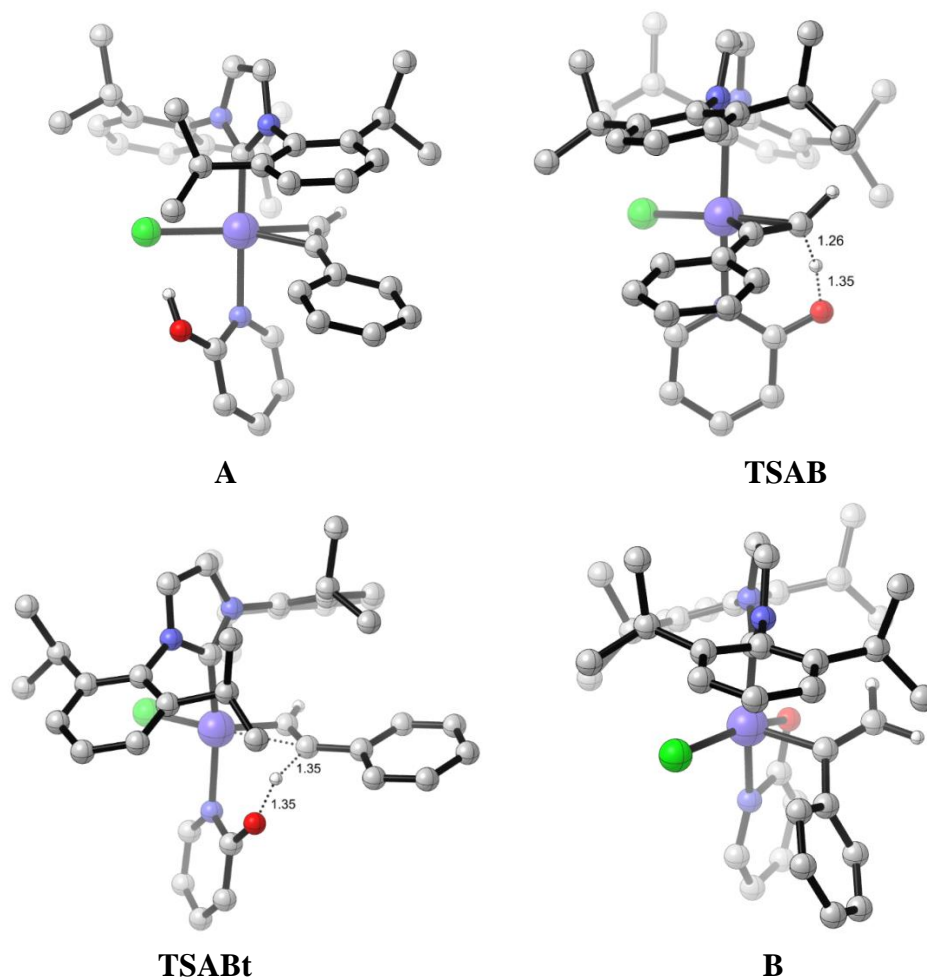
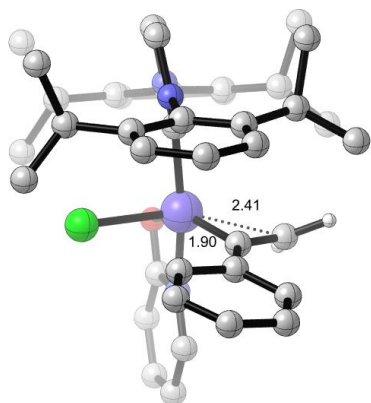


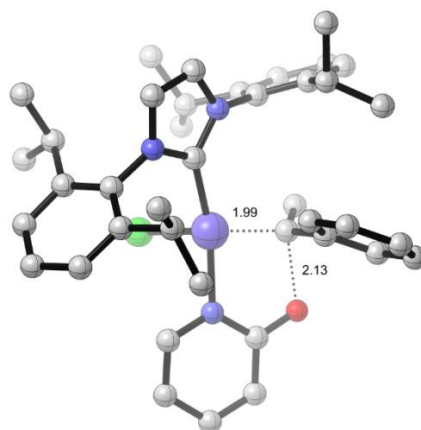
Figura S509. Cálculos DFT (ΔG en $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, relativos a **A** y moléculas aisladas) de las vías alternativas de la etapa de eliminación del producto desde \mathbf{E}_{Hex} en la hidropiridonación de 1-hexino con 2-piridona: a) primero asociativa para la olefina y después *N*-disociativa (derecha) y c) primero *N*-disociativa y después asociativa para la olefina (izquierda).

Figura S510. Representación geométrica de las estructuras optimizadas por DFT en la hidropiridonación de fenilacetileno.

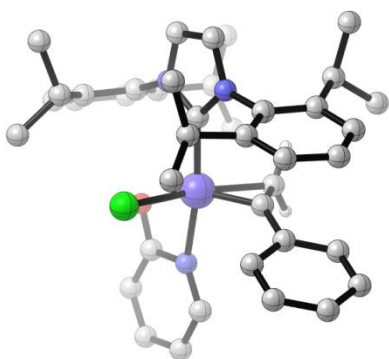




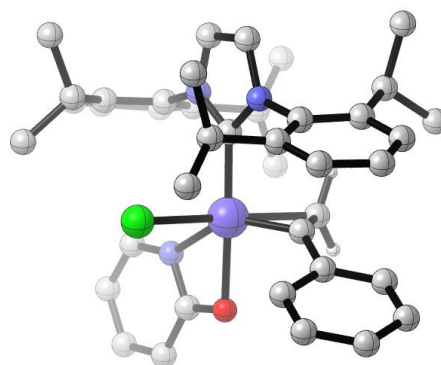
TSBC



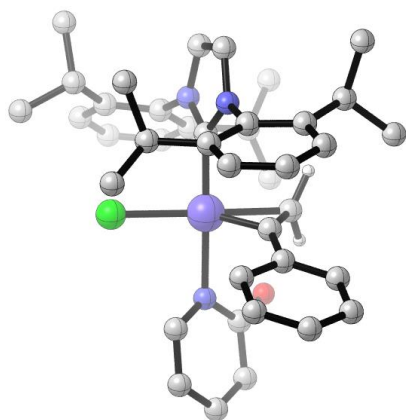
TSRE



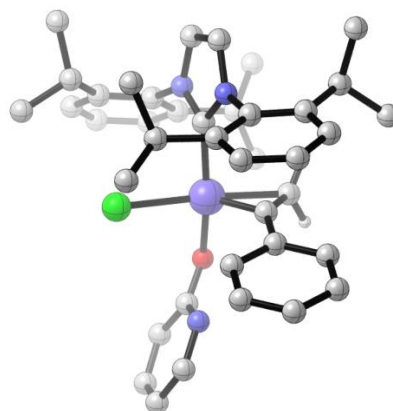
C



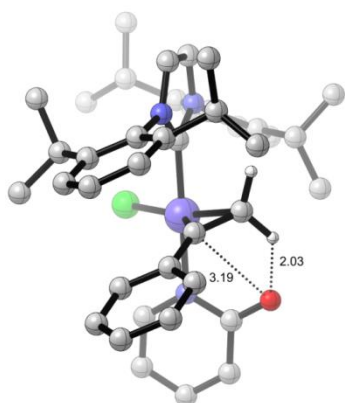
C'



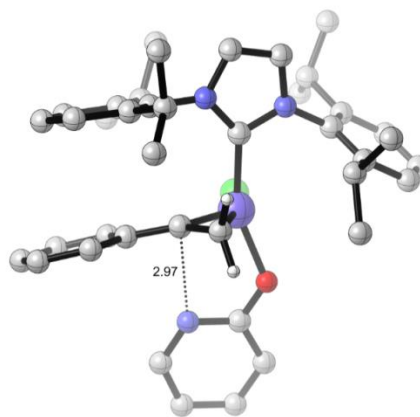
D



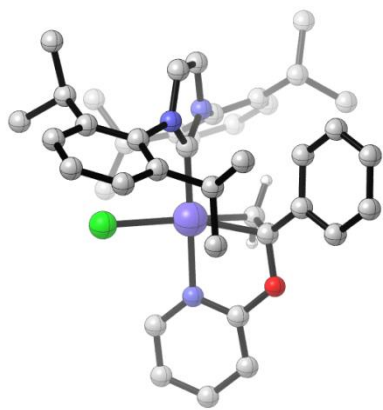
D'



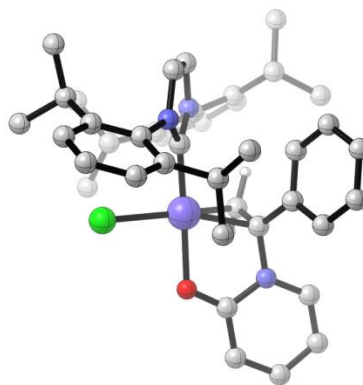
TSDE



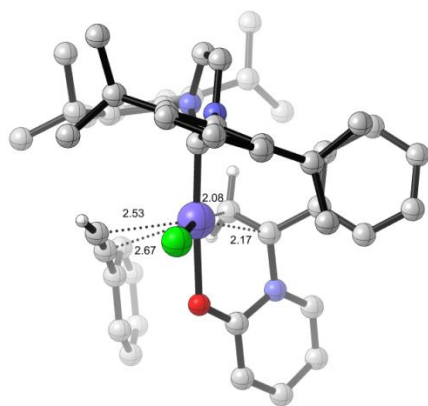
TSDE'



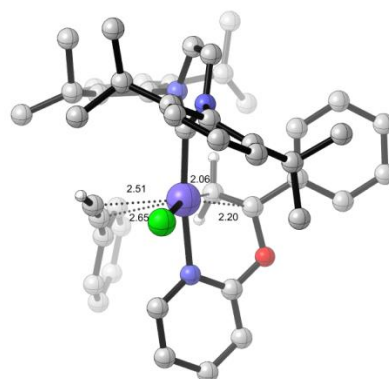
E



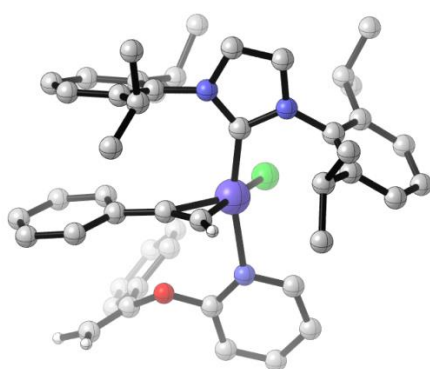
E'



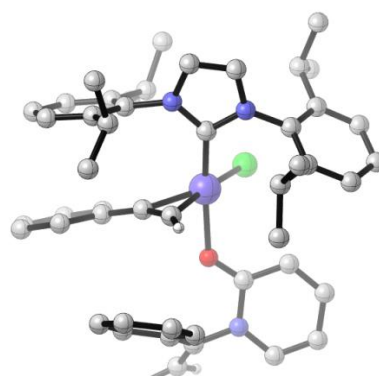
TSEF



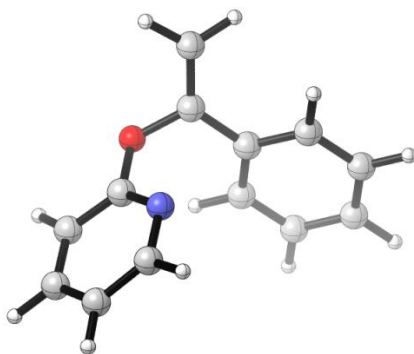
TSEF'



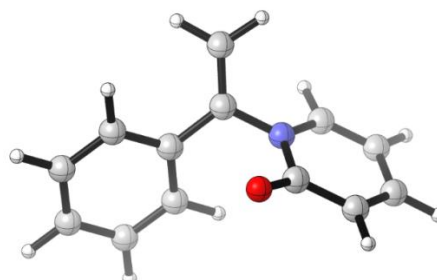
F



F'



59aa



60aa

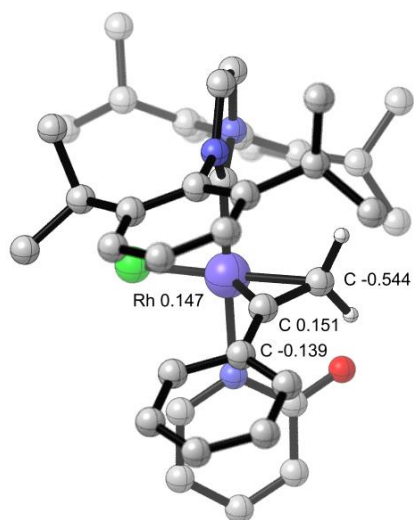


Figura S511. Cargas atómicas NBO de los átomos involucrados en la estructura del metalaciclopropeno **D**.