



Universidad
Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza



Departamento de
Química Inorgánica
Universidad Zaragoza



TRABAJO FIN DE GRADO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES CATALÍTICOS QUIRALES DE RODIO (III) E IRIDIO (III)

M. TERESA GARCÍA GARCÉS

Directores:

Dra. Joaquina Ferrer

Dr. Daniel Carmona

Departamento de Química Inorgánica

Universidad de Zaragoza, Junio 2018

TÍTULO: “PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES CATALÍTICOS QUIRALES DE RODIO (III) E IRIDIO (III)”

AUTOR: M. Teresa García Garcés

DIRECTORES: Dra. Joaquina Ferrer y Dr. Daniel Carmona

DEPARTAMENTO: Química inorgánica

LUGAR DE REALIZACIÓN: Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza. Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH).

CURSO ACADÉMICO: 2017-2018

RESUMEN

En el presente Trabajo Fin de Grado se preparan nuevos complejos semisandwich quirales de iridio(III), con quiralidad exclusivamente en el metal, de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{A}$ (**2**, **4**). En ellos el ligando H_2L , de tipo fosfanoguanidina, se coordina de modo quelato al metal, a través de los átomos de fósforo y nitrógeno imínico, formando un metalaciclo de cinco miembros. Los compuestos se obtienen como sólidos racémicos. El complejo de iridio **4** cristaliza en la muy poco frecuente forma de conglomerado, obteniéndose también monocristales de la fase racémica. Se han determinado las estructuras moleculares de todas las especies a través de difracción de rayos-X. A partir de los derivados $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})][\text{SbF}_6]$ $[\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}]$, por reacción en medio básico, se preparan los complejos de rodio ó iridio $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-}\mathbf{HL})][\text{SbF}_6]$ (**5**, **6**), con el ligando coordinado de forma tridentada al metal. En el caso de iridio se forma, también, el hidruro $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})][\text{SbF}_6]$ (**7**), empleando metanol como disolvente. Todos los compuestos se han caracterizado por técnicas analíticas y espectroscópicas. Con los nuevos complejos preparados se han llevado a cabo ensayos catalíticos preliminares en la reacción de transferencia de hidrógeno de 2-propanol a acetofenona y de Friedel-Crafts entre 1,2-dimetilindol y *trans*- β -nitroestireno .

ABSTRACT

In this investigation, new chiral-at-metal semisandwich complexes of iridium (III) of stoichiometry $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{A}$ (**2**, **4**) have been prepared. The phosphanoguanidine ligand $\mathbf{H}_2\mathbf{L}$ is coordinated in a chelate manner to the metal through the phosphorus and iminic nitrogen atoms, building a five-membered metalacycle. The compounds are obtained as racemic solids. The iridium complex **4** crystallizes in the very rare form of conglomerate and monocrystals of the racemic phase are also obtained. The molecular structures of all species have been determined through X-ray diffraction.

The complexes of rhodium or iridium $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-}\mathbf{HL})][\text{SbF}_6]$ (**5**, **6**) are obtained from the reaction of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})][\text{SbF}_6]$ [$\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$] with bases, containing the ligand coordinated in a tridentate manner to the metal. In the case of iridium, the hydride $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})][\text{SbF}_6]$ (**7**) is also formed using methanol as solvent. All the compounds have been characterized by analytical and spectroscopic techniques. With the new complexes, preliminary catalytic tests have been carried out in the hydrogen transfer of 2-propanol to acetophenone and Friedel-Crafts between 1,2-dimethylindole and *trans*- β -nitrostyrene reactions.

Abreviaturas, acrónimos y símbolos utilizados

Ar	aromático
cat	catalizador
Cp *	C ₅ Me ₅
DC	dicroísmo circular
FC	reacción de Friedel-Craft
H ₂ L	<i>N,N'</i> -di- <i>p</i> -Tolil- <i>N''</i> -difenilfosfan-2-iletil
HRMS	dspectrometría de masas de alta resolución
Me	metilo
MeOH	metanol
Ph	fenilo
<i>p</i> -Tol	para-tolilo
Rto	Rendimiento
RT	temperatura ambiente
t	tiempo
T	temperatura
THF	tetrahidrofurano

Resonancia magnética nuclear (RMN)

b	señal ancha
d	doblete
dd	doblete de dobletes
ddd	doblete de doblete de dobletes
<i>J</i>	<i>constante de acoplamiento</i>
m	multiplete
s	singulete
t	triplete
td	triplete de dobetes
tt	triplete de tripletes
δ	desplazamiento químico
APT ¹³ C	test de ¹³ C sujeto a protón
COSY	espectroscopia de correlación
HMBC	correlación heteronuclear a múltiples enlaces
HSQC	coherencia heteronuclear de cuanto simple
NOE	efecto nuclear Overhauser
NOESY	espectroscopia por efecto nuclear Overhauser

Infrarrojo (IR)

a	ancha
d	débil
f	Fuerte
m	media

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1. Introducción	1
1.2. Antecedentes.....	5
2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO	6
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	7
3.1. Preparación y propiedades de nuevos complejos semi-sandwich de rodio (III) e iridio (III) de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})]\text{A}$	7
3.1.1. Síntesis y caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})]\text{A}$ [A=Cl; M=Rh(1), Ir(2). A=SbF ₆ ; M = Rh(3); Ir(4)].....	7
3.1.2. Cristalización y determinación de la estructura molecular. de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ [M=Rh(3), Ir(4)].....	13
3.1.3. Medidas de Dicroísmo Circular (DC) de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh(3), Ir(4)]	16
3.2. Estudio de la reactividad y propiedades catalíticas de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$	17
3.2.1. Reacciones de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ con bases	17
3.2.2. Propiedades catalíticas de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$	19
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	20
4.1. Instrumentación	20
4.2. Información general	20
4.3. Síntesis y caracterización de nuevos complejos semi-sandwich de Rh (III) e Ir(III).....	20
4.3.1. Síntesis del ligando H₂L	20
4.3.2. Síntesis y caracterización de complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})]\text{Cl}$ [M=Rh(1), Ir(2)] ...	21
4.3.3. Síntesis y caracterización de complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ [M=Rh(3), Ir(4)]	22
4.3.4. Cristalización de los compuestos 3 y 4	23
4.3.5. Síntesis y caracterización de complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{P-HL})][\text{SbF}_6]$ [M=Rh(5), Ir(6)]	23
4.3.6. Caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ (7).....	24
5. CONCLUSIONES	25

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1. INTRODUCCIÓN

Quiralidad

Se dice que una molécula es quiral cuando no es superponible con su imagen especular y existe en dos formas posibles, denominadas enantiómeros. La quiralidad se presenta frecuentemente en moléculas orgánicas, ya que el ejemplo más representativo lo constituye un átomo de carbono unido a cuatro sustituyentes distintos, convirtiéndose en un centro estereogénico. Un compuesto formado por un único enantiómero se dice que es homoquiral o enantioméricamente puro, mientras que si contiene los dos enantiómeros, en la misma proporción, se denomina mezcla racémica o racemato.

La quiralidad juega un papel de gran importancia en la vida. En los seres vivos, las biomoléculas presentan quiralidad, por lo que los procesos vitales se llevan a cabo en entornos asimétricos. La habilidad de distinguir entre estereoisómeros, es una propiedad de las enzimas y otras proteínas y constituye un rasgo característico del funcionamiento de las células vivas.¹ Si el sitio de unión de una proteína es complementario a un enantiómero de una molécula quiral, no lo será al otro, por la misma razón que un guante derecho no encaja en una mano izquierda. En resumen, los receptores de un organismo interactúan de manera distinta con dos enantiómeros, pese a que ambos tienen las mismas propiedades fisicoquímicas. En la Figura 1 se muestra la interacción de los dos enantiómeros de un compuesto quiral con un sustrato, observándose que sólo uno de ellos posee la disposición espacial adecuada para dar una respuesta o enlace fuerte con el receptor.

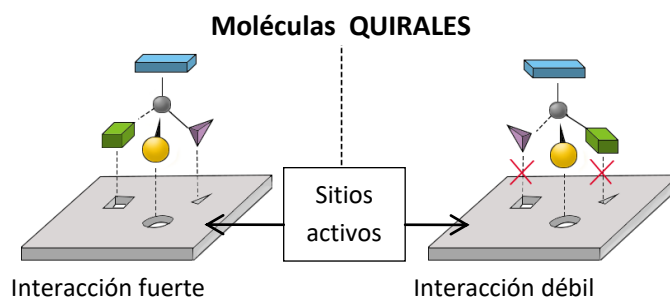


Figura 1. Interacción 3D de dos enantiómeros con un receptor.

La mayor parte de los medicamentos son quirales y, el par de enantiómeros, interactúa con nuestros receptores, pudiendo ocurrir que uno de ellos produzca los efectos deseados, mientras que el otro sea inactivo e incluso tóxico.² Por este motivo, en la actualidad los organismos reguladores como la *Food and Drug Administration* (FDA) y la *European Medicines Agency* (EMA) obligan a las industrias farmacéuticas a verificar la pureza enantiomérica de los fármacos quirales y a evaluar sus propiedades y toxicidad, independientemente para ambos enantiómeros. La importancia de los compuestos enantiopuros no se limita, sin embargo, a la industria farmacéutica, sino que se extiende a otros sectores como el de productos agroquímicos, cosméticos, insecticidas, fragancias, edulcorantes, materiales especiales, etc. En las últimas tres décadas, en dichas áreas, ha aumentado notablemente la demanda de estos productos, muchos con alto valor añadido.³

¹Nelson, D.L; Cox, M. M. *Lehninger Principles of Biochemistry*, 5th ed.; W. H. Freeman: New York, 2008; 15-19.

²Recuérdese la tragedia ocurrida en Europa en la década de 1950 con la talidomida. a) De Camp, W.H. The FDA Perspective on the Development of Stereoisomers. *Chirality*. **1989**, *1* (1), 2-9. b) Stephens, T.; Brynner, R. *Dark Remedy: The Impact of Thalidomide and Its Revival as a Vital Medicine*, Perseus Publishing, 2001.

³a) *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale: Challenges, Approaches and Solutions*, 2nd ed.; Blaser, H. U., Federsel, H. J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.

Existen distintos métodos para obtener compuestos enantioméricamente puros,⁴ tales como la resolución de racematos, transformaciones a partir de un material de partida del “pool quiral” enantioméricamente puro y la síntesis asimétrica. Dentro de la síntesis asimétrica, se encuentra la catálisis asimétrica, que permite controlar la estereoquímica de la reacción tan solo con pequeñas cantidades de catalizador. En procesos industriales, la resolución de racematos sigue siendo un método muy importante, sin embargo, las tecnologías catalíticas van ganando importancia con los años³, conforme aumenta el interés en desarrollar procesos más sostenibles.

Catálisis asimétrica

Pese a que a partir del año 2000 la organocatálisis ha experimentado un notable auge, la catálisis enantioselectiva basada en complejos de metales de transición, permite llevar a cabo transformaciones químicas con alta selectividad y eficiencia, convirtiéndose en una de las áreas más relevantes de la química actualmente.⁵ La concesión del premio Nobel de Química en 2001, conjuntamente a Knowles, Noyori y Sharpless, a los dos primeros por sus contribuciones al área de hidrogenación asimétrica catalítica, y al tercero, por la investigación de procesos enantioselectivos de oxidación, da cuenta del impacto actual de la catálisis asimétrica organometálica.

Los catalizadores homogéneos organometálicos más clásicos y ampliamente desarrollados están formados por un ión metálico al que se enlaza un ligando orgánico quiral enantiopuro (L^*)⁶. La quiralidad del ligando puede estar asociada al propio átomo de coordinación o, lo que es más habitual, a sustituyentes algo más alejados del metal. En estos casos, es frecuente que la catálisis transcurra a través de un mecanismo de esfera interna, actuando el complejo metálico como un ácido de Lewis,⁷ tal como se esquematiza en la Figura 2. En primer lugar, un sustrato proquiral X se coordina al metal en alguna de las vacantes de coordinación presentes. Ello provoca su activación y favorece su reactividad. En el entorno quiral presente, responsable de la enantiodiferenciación, el sustrato activado reacciona con otra molécula Y para dar el producto X-Y, que es eliminado de la esfera de coordinación del metal, regenerando así el catalizador que puede comenzar un nuevo ciclo catalítico.

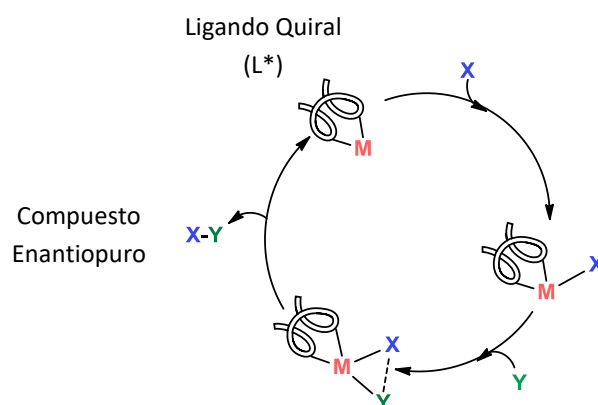


Figura 2. Funcionamiento de un catalizador organometálico quiral (ácido de Lewis).

⁴Beck, G. Synthesis of Chiral Drug Substances. *Synlett*. **2002**, 6.

⁵a) *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III*; Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H., Eds.; Springer: New York, 1999. b) *New Frontiers in Asymmetric Catalysis*, Mikami, K.; Lautens, M. Eds.; John Wiley and Sons: Hoboken, 2007.

⁶*Privileged Chiral Ligands and Catalysts*; Zhou, Q-L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2011.

⁷Fontecave, M.; Stéphane, H. Chiral-at-Metal Complexes as Asymmetric Catalysts. *Top. Organomet. Chem.* **2005**, 15, 271–288.

Sin embargo, cabría esperar una mayor inducción de asimetría y, por tanto, alcanzar enantioselectividades más altas, si el propio metal del catalizador es un centro estereogénico en un complejo enantiopuro (M^*). Dado que se producirá un contacto más estrecho entre el inductor metálico quiral y los sustratos coordinados, la transferencia de quiralidad podría ser más efectiva. En la práctica existen numerosos ejemplos de catalizadores enantioselectivos que contienen, a la vez, un átomo metálico quiral (M^*) y un ligando quiral (L^*). En la mayor parte de estos casos no es posible identificar, no obstante, cómo y en qué extensión contribuye cada centro estereogénico a la enantioselectividad de la reacción.

Catalizadores con quiralidad exclusivamente en el metal

Hasta comienzos del siglo XXI, el potencial como catalizadores de complejos quirales en los que la quiralidad reside exclusivamente en el metal, apenas se había explorado, y hasta la fecha son escasos los representantes de este tipo.⁸ Esto se debe a las dificultades de preparación de un único compuesto metálico enantiopuro (M^*), ya sea a través de síntesis asimétrica o bien por resolución quiral. Hay que señalar que la presencia de enlaces lábiles, requeridos en los complejos para aportar vacantes de coordinación, puede provocar a su vez la pérdida de estabilidad configuracional del centro metálico por procesos de epimerización, y por lo tanto, ausencia de inducción asimétrica.

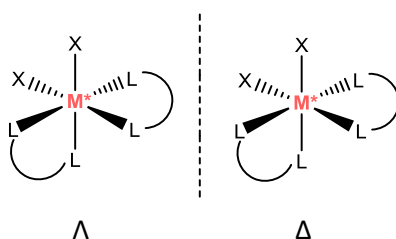


Figura 3. Complejos quirales con quiralidad exclusivamente en el metal.

Un tipo de complejos quirales en el metal son derivados octaédricos con al menos dos ligandos bidentados aquirales (N,N o C,N dadores) coordinados al ión metálico. En este caso se origina una quiralidad helicoidal asociada a la disposición espacial alrededor del centro metálico, dando lugar a dos formas enantioméricas, Λ y Δ . Las especies de este tipo con capacidad catalítica suelen tener estequiometría $[MX_2(LL)_2]^{n+}$, donde X es una molécula de disolvente, fácilmente dissociable (Figura 3). Aunque los primeros ensayos catalíticos asimétricos llevados a cabo con catalizadores de este tipo de los metales Ru⁹ y Co,¹⁰ condujeron a enantioselectividades modestas, desde 2013, Meggers y Gong han sintetizado una serie de complejos octaédricos de Rh(III) e Ir(III) que catalizan, de forma efectiva y con muy altos valores de enantioselectividad, una amplia variedad de transformaciones orgánicas, tales como reacciones de transferencia de hidrógeno¹¹ o de Friedel-Crafts (FC).¹²

⁸Zhang, L.; Meggers, E. Steering Asymmetric Lewis Acid Catalysis Exclusively with Octahedral Metal-Centered Chirality. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50* (2), 320-330.

⁹Chavarot, M.; Ménage, S.; Hamelin, O.; Charnay, F.; Pécaut, J.; Fontecave, M. "Chiral-at-Metal" Octahedral Ruthenium(II) Complexes with Achiral Ligands: A New Type of Enantioselective Catalyst. *Inorg. Chem.*, **2003**, *42* (16), pp 4810–4816.

¹⁰Ganzmann, C.; Gladysz, J. A. Phase Transfer of Enantiopure Werner Cations into Organic Solvents: An Overlooked Family of Chiral Hydrogen Bond Donors for Enantioselective Catalysis. *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 5397-5400.

¹¹Zhou, Z.; Li, Y.; Gong, L.; Meggers, E. Enantioselective 2-Alkylation of 3-Substituted Indoles with Dual Chiral Lewis Acid/Hydrogen-Bond-Mediated Catalyst. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 222-225 .

Resolución de racematos

La resolución de los racematos, puede realizarse por dos vías principales: **(a)** Diasteromerización. **(b)** Cristalización. La mayoría de los métodos pertenecen al primer grupo (a) y consisten en la conversión de los compuestos en diastereoisómeros, cuya separación se realiza de acuerdo a sus diferentes propiedades físico-químicas y puede lograrse por cristalización selectiva, cromatografía, extracción asimétrica selectiva, etc.

En ocasiones, las mezclas racémicas, cristalizan como **conglomerados**. Esto significa que durante la cristalización del racemato ambos enantiómeros se depositan en cantidades iguales como cristales enantiomorfos. La cristalización de un racemato en forma de conglomerado es bastante rara, presentándose únicamente entre el 5 y 10 % de la totalidad de los casos.¹³ Para que una resolución espontánea de estas características tenga utilidad práctica, los cristales deben poderse clasificar y separar mecánicamente. Una vez separados, hay que resolver la cuestión de cómo identificar el signo de la quiralidad de cada uno de ellos. Cuando el cristal está bien formado, su morfología externa puede permitir una diferenciación visual, tal como le sucedió a Pasteur, el primero en describir este fenómeno.¹⁴ Sin embargo, esto no constituye un método general de clasificación, dado que no siempre es fácil reconocer las caras cristalinas.

Habitualmente se diferencian mediante medidas de polarimetría o dicroísmo circular de disoluciones de monocristales. En todo caso, la asignación inequívoca de la quiralidad o configuración absoluta a cada tipo, se puede lograr, si los cristales tienen calidad adecuada, por estudios de difracción de rayos-X.

Metalorganocatalizadores ácidos de Brönsted

La mayor parte de los catalizadores metálicos se comportan como ácidos de Lewis, de modo que la activación tiene lugar cuando al menos uno de los sustratos se coordina al fragmento metálico. Otra forma de activación de sustratos orgánicos es a través de complejos metálicos que actúan como ácidos de Brönsted. Se conocen como metalorganocatalizadores o también catalizadores de tipo ácido de Brönsted, puesto que la activación catalítica tiene lugar a través de mecanismos de esfera externa, mediante enlaces de hidrógeno en los que intervienen grupos X-H (X = O, N, S), presentes en ligandos coordinados al metal.

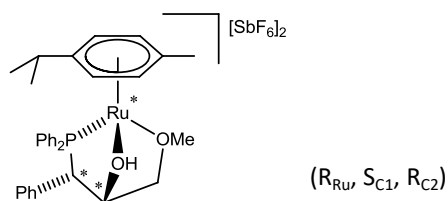


Figura 4. Catalizador de tipo ácido de Brönsted de rutenio (II).

Cálculos teóricos y trabajos experimentales, indican que estos catalizadores pueden ser altamente selectivos. De hecho, la coordinación del ligando al metal provoca un aumento de la acidez de los hidrógenos X-H y la catálisis tiene lugar sin que el sustrato catalítico interaccione

¹²Huo, H.-H.; Fu, C.; Harms, K.; Meggers, E. Asymmetric Catalysis with Substitutionally Labile yet Stereochemically Stable Chiral-at-Metal Iridium(III) Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2990-2993).

¹³Jaques, J.; Collet, A.; Wilen, S.H. *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*; Wiley & Sons: Toronto, 1981.

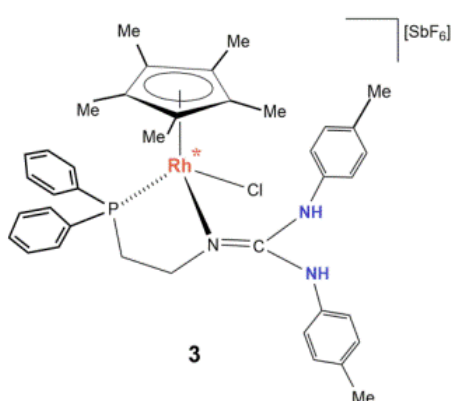
¹⁴Pasteur, L. Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le sens de la polarisation rotatoire. *Annales de chimie et de physique.* **1848**, *3*, 442-459.

directamente con el metal. Bajo este supuesto, al no requerirse vacantes de coordinación para albergar a los sustratos, se reducen los potenciales procesos indeseables de racemización. Hasta la fecha, el empleo de este tipo de catalizadores es, sin embargo, bastante escaso.¹⁵

En particular, en el grupo “Catálisis Homogénea Enantioselectiva” de la UZ, se está desarrollando una línea de investigación centrada en metalorganocatalizadores y, en los últimos años, se ha llevado a cabo la reacción de Friedel-Crafts de hidroxialquilación de indoles por medio de los protones ácidos de una molécula de agua coordinada a un fragmento semisandwich quiral de Ir(III).¹⁶ Igualmente, el complejo de Ru(II) (R_{Ru}, S_{Cl}, R_{C2})- $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\kappa^3\text{P}, \text{O}, \text{O}^{\prime}\text{-POH})][\text{SbF}_6]_2$ (**POH** = $(S_{Cl}, R_{C2})\text{-Ph}_2\text{PC}(\text{Ph})\text{HC}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{OMe}$) mostrado en la Figura 4 activa dobles enlaces C=C y C=O en reacciones de Diels-Alder (DA) y Friedel-Crafts (FC),¹⁷ así como también enlaces C=N de aldiminas en procesos aza-DA y aza-FC.¹⁸ En todos los casos se ha demostrado el comportamiento como ácido de Brønsted del catalizador metálico de rutenio, a través de la función OH del ligando empleado.

1.2. ANTECEDENTES

En la actualidad, uno de los objetivos de este grupo de investigación se centra en la síntesis de nuevos ligandos orgánicos que contengan enlaces **NH** capaces de formar **metalorganocatalizadores** con metales del grupo del platino. Se diseñan ligandos aquirales de tipo amidinas, tioureas, guanidinas, etc., que puedan coordinarse al metal formando un quelato. Por otro lado, con los ligandos anteriores se sintetizan complejos quirales donde **la quiralidad reside exclusivamente en el metal**. Siguiendo estas líneas, se preparó el complejo semisandwich de rodio (III) de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N}, \text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$, siendo H₂L el ligando bidentado de tipo guanidina representado al margen. Dicho ligando contiene dos grupos NH, por lo que el complejo anterior es un potencial metalorganocatalizador y además, presenta quiralidad exclusivamente en el átomo de rodio. Por lo tanto, tendrá las ventajas en la inducción quiral que le otorga la quiralidad en el propio metal, así como la predisposición a una activación catalítica por el propio ligando. En las condiciones de preparación, el complejo se obtiene como un sólido racémico, en el que existen moléculas de los dos enantiómeros, epímeros en el metal, en cantidades iguales. Por cristalización se obtuvieron monocristales adecuados para estudios difractométricos que indicaron una resolución espontánea en la muy poco frecuente forma de conglomerado.¹⁹



¹⁵ Yamamoto, H.; Futatsugi, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1924-1942.

¹⁶ Carmona, D.; Lamata, M. P.; Sánchez, A.; Viguri, F.; Rodríguez, R.; Oro, L. A.; Liu, C.; Díez-González, S.; Maseras, F. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (29), 11260–11268.

¹⁷ Carmona, D.; Lamata, M.P.; Pardo, P.; Rodríguez, R.; Lahoz, F.J.; García-Orduña, P.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Oro, L. *Arene-Ruthenium Chemistry and Brønsted Acid Catalysis of a Chiral Phosphane-Hydroxyl Ligand.* *Organometallics.* **2014**, *33* (3), 616–619.

¹⁸ Pardo, P.; Carmona, D.; Lamata, P.; Rodríguez, R.; Lahoz, F. J.; García-Orduña, P.; Oro, L. *Reactivity of the Chiral Metallic Brønsted Acid $[(\eta^6\text{-}p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{iPr})\text{Ru}(\kappa^3\text{P}, \text{O}, \text{O}^{\prime}\text{-POH})][\text{SbF}_6]_2$ (POH = $(S_{Cl}, R_{C2})\text{-Ph}_2\text{PC}(\text{Ph})\text{HC}(\text{OH})\text{HCH}_2\text{OMe}$) toward Aldimines.* *Organometallics.* **2014**, *33*, 6927–6936.

¹⁹ Lahoz, F.J.; García-Orduña, P.; Carmona, M.; Rodríguez, R.; Carmona, D. *Structural differences in enantiopure and racemate organometallic complexes. Application to $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\text{PN})]^{+n}$ complexes.* *Acta Cryst.* **2016**, *A72*, S122.

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

De acuerdo con las competencias recogidas en la guía docente del Trabajo Fin de Grado en Química en la UZ, cuando dicho Trabajo se lleve a cabo en un laboratorio de investigación, se marcan los siguientes **OBJETIVOS ACADÉMICOS** de carácter general:

- Conocer y emplear los métodos de trabajo usuales en un laboratorio de investigación, siguiendo las normas básicas de seguridad: uso de línea de vacío/argón; trabajo a temperatura variable, empleo de disolventes anhidros, etc.
- Caracterizar los compuestos preparados a través de diferentes técnicas adecuadas, interpretando y relacionando los resultados obtenidos. En los casos en que sea posible, utilizar la instrumentación permitida.
- Desarrollar capacidad crítica e iniciativa para resolver problemas científicos. Adaptarse al trabajo cooperativo, interaccionar con los compañeros y participar en las tareas comunes de un laboratorio químico de investigación.
- Elaborar una Memoria científica que recoja los resultados de investigación concretos y la discusión de los mismos de forma concisa y rigurosa, así como la bibliografía que enmarque el trabajo realizado en su área, adquiriendo conocimiento del estado actual de la misma.

Para lograr estos objetivos, considerando los precedentes comentados en la Introducción, se planteó el siguiente **PLAN DE TRABAJO**.

- I. Completar la caracterización del complejo de Rh (III) con **quiralidad exclusivamente en el metal** $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{RhCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ por métodos analíticos y espectroscópicos. Establecer las condiciones óptimas de resolución del racemato por cristalización. Estudiar la estabilidad configuracional del metal en disolución.
- II. Sintetizar otros complejos semisandwich quirales en el metal relacionados, de **rodio (III)** e **iridio (III)**. Caracterizar completamente los derivados a través de IR, RMN, DC y en los casos que sea posible, difracción de Rayos-X.
- III. Llevar a cabo estudios catalíticos preliminares empleando como catalizadores los nuevos complejos sintetizados.

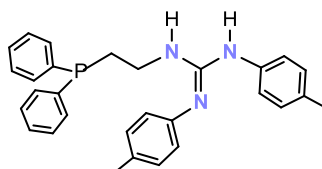
3. DICUSIÓN DE RESULTADOS

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. Preparación y propiedades de nuevos complejos semi-sandwich de rodio (III) e iridio (III) de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-H}_2\text{L})]\text{A}$

3.1.1. Síntesis y caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-H}_2\text{L})]\text{A}$ [A=Cl; M=Rh(1), Ir(2). A=SbF₆; M = Rh(3), Ir(4)].

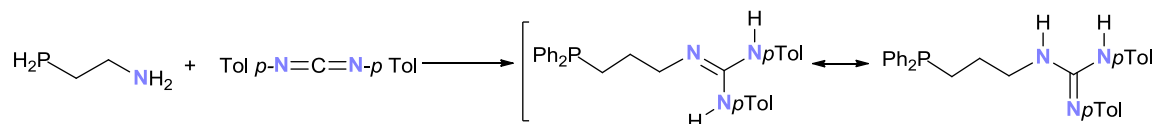
Síntesis del ligando H₂L



H₂L = N,N'-di-p-Tolil-N''-difenilfosfan-2-ietil

Figura 5. Ligando H₂L.

El ligando H₂L (Figura 5), se ha sintetizado por tratamiento de 2-(difenilfosfanil)etilamina con 1,3-di-p-Tolilcarbodiimida, en THF seco a temperatura ambiente (Esquema 1, véase Parte Experimental).²⁰ El ligando libre presenta un equilibrio tautomérico imina-amina característico de estos sistemas en disolución.



Tautomería 1,3 prototrópica imina-amina

Esquema 1

Síntesis de los complejos metálicos

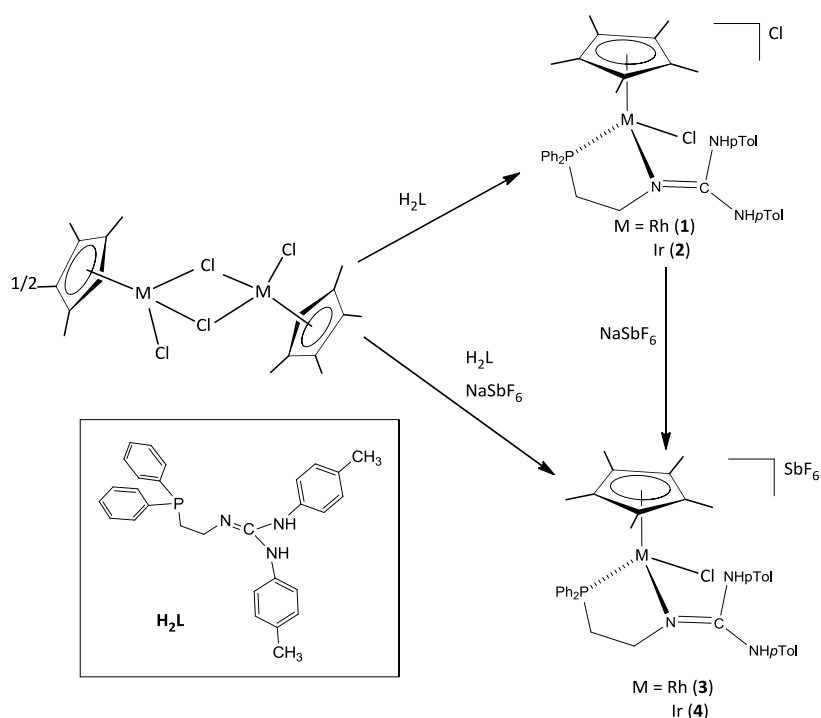
La preparación de los nuevos complejos semi-sandwich se ha llevado a cabo empleando como productos de partida los dímeros con puentes cloruro $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2\}$ (M = Rh, Ir), con el metal en estado de oxidación III y el ligando pentametilciclopentadienilo coordinado de forma pentahapto. La síntesis de estos dímeros se realiza por tratamiento de los correspondientes tricloruros hidratados MCl₃·nH₂O con 1,2,3,4,5-pentametilciclopentadieno en metanol a reflujo, de acuerdo al método descrito por Maitlis y col. en la década de los años 60 del pasado siglo.²¹

Los dímeros de rodio e iridio reaccionan en metanol, a temperatura ambiente con el ligando guanidina (H₂L), en relación molar dímero/ligando de 1:2, dando lugar a la precipitación de un sólido anaranjado (Rh) o amarillo (Ir), cuyos datos analíticos y espectroscópicos son consistentes con la estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-H}_2\text{L})]\text{Cl}$ (M = Rh (1), Ir (2)). Por otro lado, la agitación de suspensiones de 1 o 2 en metanol, en presencia de exceso de NaSbF₆, conduce a los correspondientes derivados $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ (M = Rh (3), Ir (4)), en los que el anión

²⁰a)Alonso-Moreno C.; Antiñolo A.; Carrillo-Hermosilla F.; Otero A. Guanidines; from classical approaches to efficient catalytic syntheses. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 3406-3425. b)Wen-Xiong, Z.; Ling, X.; Zhenfeng, X. Recent development of synthetic preparation methods for guanidines via transition metal catalysis. *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 254-265.

²¹Kang J.W.; Moseley K.; Maitlis P.M. Pentamethylcyclopentadienylrhodium and -iridium halides. I. Synthesis and properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 5970.

cloruro se ha sustituido por el hexafluoroantimoniato. Como cabe esperar, **3** y **4** pueden sintetizarse en un único paso, con rendimientos del orden 94% (**3**), 78% (**4**), a partir de disoluciones en metanol del dímero correspondiente, H_2L y NaSbF_6 , en relación molar 1:2:2, respectivamente (Esquema 2).



Esquema 2. Preparación de los complejos **1-4**.

Aunque el ligando H_2L empleado es aquiral, los complejos **1-4** formados contienen un átomo de rodio o iridio en un entorno de coordinación pseudotetraédrico con cuatro sustituyentes diferentes, es decir, son quirales, y el átomo metálico es un centro estereogénico. El método de preparación empleado conduce, no obstante, a sólidos racémicos, estables al aire, solubles en diclorometano, acetona y cloroformo, parcialmente solubles en metanol, isopropanol y éter dietílico; e insolubles en *n*-pentano y hexano.

Los nuevos compuestos se han caracterizado por microanálisis de C, H y N, espectrometría de masas, espectroscopias de IR, RMN de ^1H , ^{31}P y ^{13}C , dicroísmo circular y, para el derivado de iridio **4**, se ha llevado a cabo la determinación de su estructura molecular por difracción de rayos-X.

Los espectros de infrarrojo de **1-4** muestran bandas débiles y anchas en la región de $2900\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ asignables a las vibraciones de tensión $\nu(\text{NH})$ del ligando H_2L , junto con una absorción de intensidad media o fuerte sobre 1610 cm^{-1} , correspondiente al modo de vibración de tensión $\nu(\text{C}=\text{N})$ de dicho ligando. Para los derivados **3** y **4** se observa, además, una banda fina e intensa en torno a 655 cm^{-1} , característica del anión hexafluoroantimoniato bajo simetría octaédrica, indicativa de que este grupo se encuentra fuera de la esfera de coordinación del metal.²²

En los espectros de masas aparece, en el caso de **3** y **4**, un pico con una relación m/z correspondiente al ión molecular $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\text{H}_2\text{L})]^+$, para el que se ha obtenido su masa

²²Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Part A, Theory and applications in inorganic chemistry. Part B, Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*, 6th ed.; John Wiley and Sons: Hoboken, 2009.

exacta, junto con una señal con una relación $m/z = 688.23$ (Rh), 778.30 (Ir), asignable al correspondiente fragmento $[M - Cl]^+$.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de 1H y $^{13}C\{^1H\}$ de **1-4** dan cuenta de la existencia de un ligando H_2L por cada grupo pentametilciclopentadienilo en las moléculas. Experimentos bidimensionales, homo($^1H-^1H$) y hetero($^1H-^{31}P$, $^1H-^{13}C$)-nucleares, hacen posible la asignación de todas las señales observadas.

Por otra parte, dado que el núcleo ^{103}Rh presenta espín $\frac{1}{2}$, los espectros de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN de los complejos de rodio **1** y **3** muestran una señal doblete sobre 51 ppm, con una constante de acoplamiento fósforo-rodio, J_{RhP} , de alrededor de 142 Hz, mientras que los derivados de iridio **2** y **4** dan un singulete en las proximidades de 26 ppm (Tabla 1). Teniendo en cuenta que el átomo de fósforo del ligando libre H_2L resuena sobre -21 ppm, la coordinación al metal provoca, como cabe esperar, un notable desapantallamiento de este núcleo, del orden de 72 (Rh) ó 47 (Ir) ppm.

Tabla 1. Desplazamientos químicos de $^{31}P\{^1H\}$ -RMN^[a] del ligando H_2L y complejos **1-4**.

	H_2L	1	2	3	4
δP	-21.12 s	51.10 d, $J_{RhP} = 142.1$	25.73 s	δ 51.37 d, $J_{RhP} = 142.4$	26.61 s

^[a] Medidas en $CDCl_3$, RT. δ , ppm ; J_{RhP} , Hz.

En la siguiente figura se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de protón y $^{31}P\{^1H\}$ -RMN del compuesto de iridio **4**.

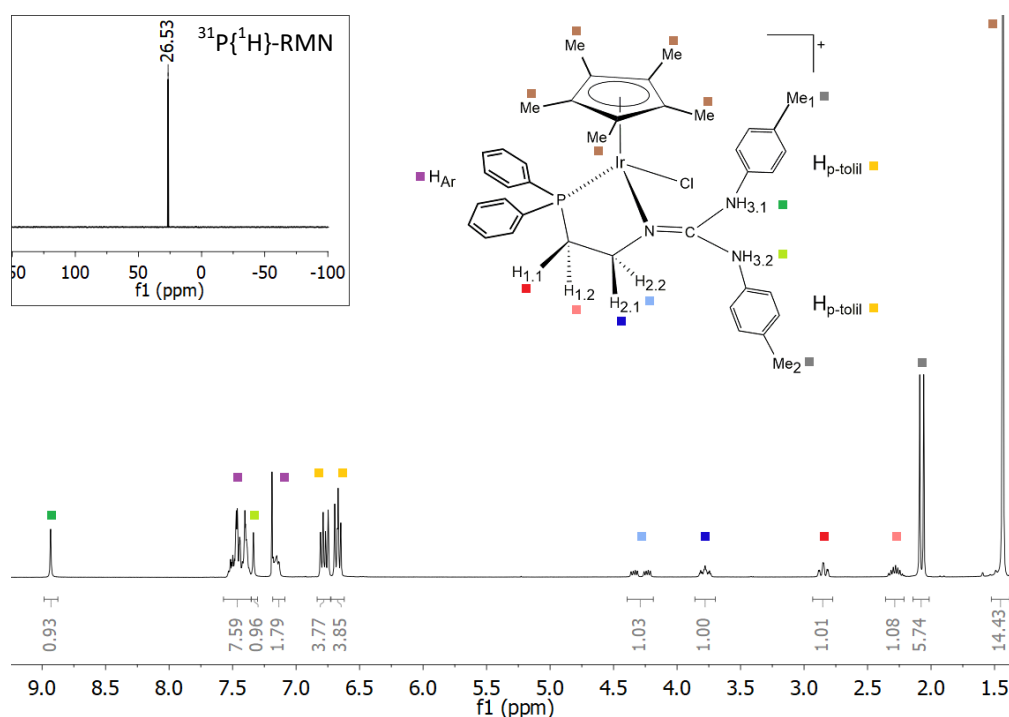


Figura 6. Espectros de 1H y $^{31}P\{^1H\}$ -RMN ($CDCl_3$, RT) de **4**.

Como puede apreciarse en la figura 6, los cuatro protones de la cadena alifática del ligando fosfanoguanidina ($H_{1.1}$, $H_{1.2}$ y $H_{2.1}$, $H_{2.2}$) dan lugar a cuatro resonancias diferentes (ligeramente desapantalladas respecto al ligando libre), consecuencia de que la coordinación al metal los convierte

en diastereotópicos. Las señales son complejas, correspondientes a un sistema de espín AXYZM, que incluye los cuatro protones inequivalentes y un núcleo de fósforo. Las medidas de ^1H -RMN desacoplando ^{31}P permiten distinguir, en algunos casos, las constantes de acoplamiento fósforo-protón (J_{PH}) (Figura 7). En el ligando libre, las señales correspondientes son un triplete ancho sobre 2.4 ppm (protones PCH_2) y un doblete de dobletes en 3.4 ppm (protones CH_2N). Para asignar inequívocamente estas señales se emplean espectros COSY (^1H - ^1H), NOESY y HSQC (^1H - ^{13}C), como comentamos más adelante.

TRAZA A $^1\text{H} \{^{31}\text{P}\}$ - RMN

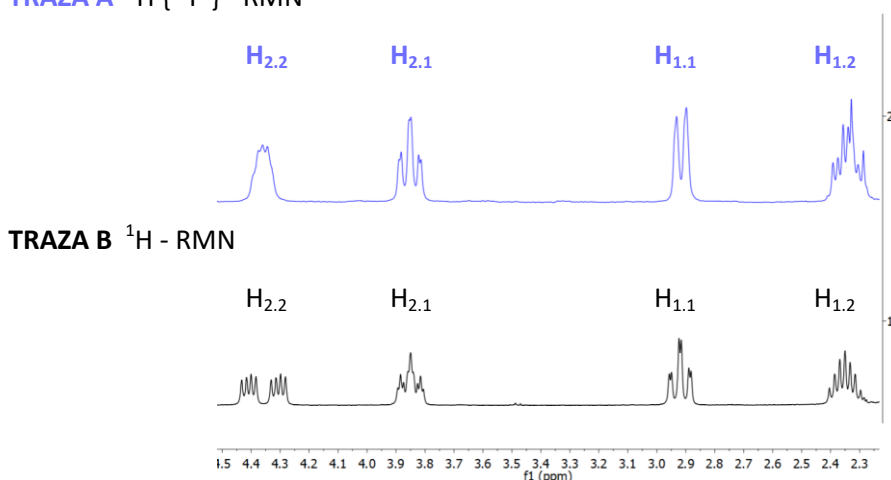


Figura 7. Fragmento de $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -RMN (Traza A) y ^1H -RMN (Traza B) de **4**.

Los dos grupos metilo y los cuatro protones aromáticos de los anillos *p*-Tol originan dos singletes y dos sistemas AA'BB', respectivamente. La Tabla 2 muestra los desplazamientos químicos de los protones alifáticos y de anillos *p*-Tol en el ligando libre y coordinado.

Tabla 2. Desplazamientos químicos de ^1H -RMN^[a] en el ligando libre y coordinado.

	$\delta_{\text{H}_{2,1}}$	$\delta_{\text{H}_{2,2}}$	$\delta_{\text{H}_{1,1}}$	$\delta_{\text{H}_{1,2}}$	$\delta_{\text{Me}_1/\text{Me}_2}$	$\delta_{\text{H-ptol}}$
H₂L	3.41 dd, $J = 16.5, 7.7$		2.38 bt, $J = 7.3$		2.30 s	7.09, 6.92, sist. AB $J = 8.2$
1	4.23 m	4.60 ddd $J_{\text{PH}} = 46.9$ $J = 13.5, 6.4$	2.84 td, $J = 13.9, 3.5$	2.35 tt $J = 14.1, 7.0$	2.13 s 2.09 s	6.92, 6.76 sist. AB, $J_{\text{AB}} = 8.5$ 6.83 m
2	4.22 m	4.60 ddd $J_{\text{PH}} = 42.8$ $J = 13.7, 6.7$	2.90 td, $J = 13.4, 2.8$	2.34 ddd $J = 21.8,$ $J = 14.6, 7.2$	2.14 s 2.10 s	6.92, 6.77 sist. AB, $J_{\text{AB}} = 8.3$ 6.82, 6.80 sist. AB, $J_{\text{AB}} = 8.7$
3	3.89 bt $J = 13.9$	4.35 ddd $J_{\text{PH}} = 44.2$ $J = 12.9, 6.6$	2.83 td $J = 14.1, 2.5$	2.36 m	2.16 s 2.13 s	6.88, 6.80 sist. AB, $J_{\text{AB}} = 8.3$ 6.84, 6.74 sist. AB, $J_{\text{AB}} = 8.3$
4	3.85 tt $J = 13.2, 3.4$	4.36 ddd $J_{\text{PH}} = 40.7$ $J = 12.8, 6.7$	2.92 td $J = 13.5, 2.9$	2.34 m	2.16 s 2.13 s	6.87, 6.75 sist. AB, $J_{\text{AB}} = 8.3$ 6.83, 6.73 sist. AB, $J_{\text{AB}} = 8.3$

[a] Medidas en CDCl_3 , RT. δ , ppm; J , Hz.

En disolventes no próticos, como CDCl_3 , se observan dos singletes asignables a dos grupos NH químicamente inequivalentes. Sin embargo, para el ligando libre no aparecen estas señales, debido, probablemente a procesos de intercambio rápido asociados al equilibrio tautomérico amino-imina.

La Tabla 3 presenta los valores de estos desplazamientos químicos y la asignación realizada, utilizando la información de medidas de NOESY. En la figura 8 se muestran fragmentos del NOESY del derivado de rodio **3**. Se observa interacción NOE del NH *trans*ide al metal con los protones alifáticos, H_{2,1} y H_{2,2} (en particular muy intensa con H_{2,2}), mientras que el NH *trans*ide a CH₂ no da interacción alguna con dichos protones (Figura 10 a). Respecto a los protones de la cadena alifática, el espectro NOESY confirma la asignación efectuada (Figura 10.b). Para el resto de compuestos los resultados son similares. En el esquema molecular presentado, los contactos NOE observados se indican con flechas (Figura 9).

Tabla 3. Desplazamientos químicos de ¹H-RMN^[a] en el ligando libre y coordinado de los NH en los derivados **1-4**.

	δ NH <i>trans</i> CH ₂	δ NH <i>trans</i> M
H ₂ L	-	-
1	9.36 s	10.74 s
2	9.18 s	10.92 s
3	9.24 s	7.37 s
4	9.00 s	7.47 s

[a] Medidas en CDCl₃, RT. δ , ppm; *J*, Hz.

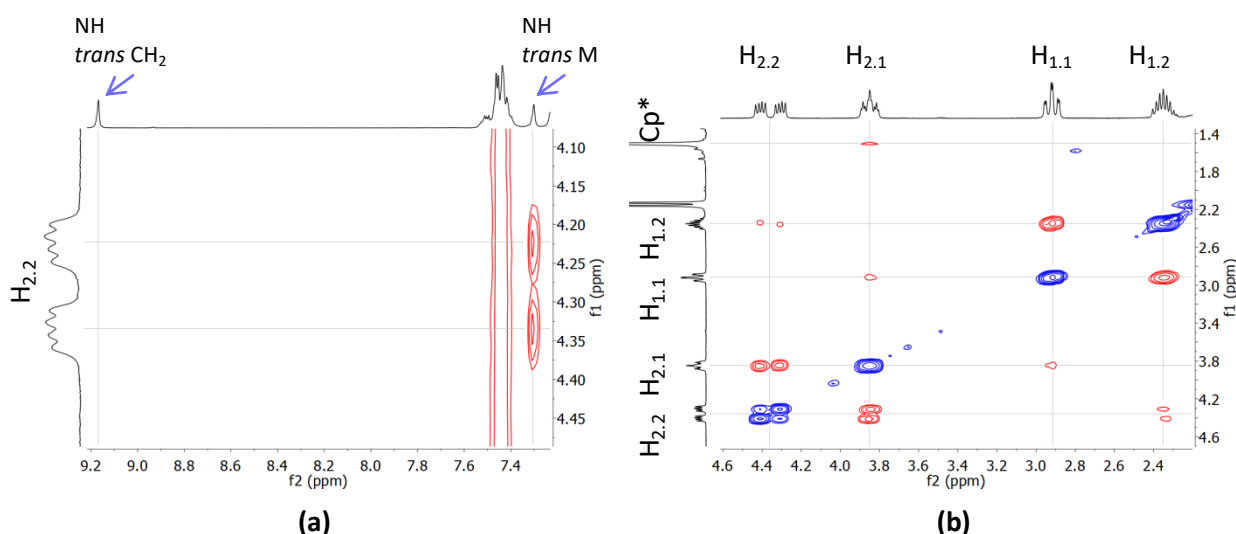


Figura 8. Fragmentos de NOESY de **1**, que permite la asignación de los NH (a) y de **4**, que permite asignar los protones alifáticos (b).

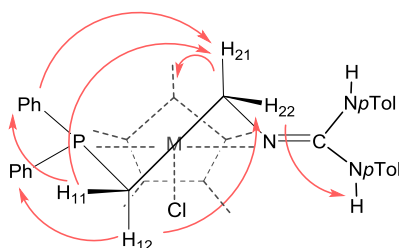


Figura 9. Esquema de contactos NOE.

Por otra parte, los espectros de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN permiten asignar los átomos de carbono alifáticos C_1 y C_2 del ligando guanidina, al resonar el primero, enlazado a fósforo, como doblete, alrededor de 35 ppm, con una constante de acoplamiento $^1J_{\text{PC}}$ del orden de 30 (Rh) ó 35 (Ir) Hz, mientras el segundo, unido a nitrógeno, da un singulete a campos notablemente más bajos (entre 53-59 ppm) (Ver Tabla 4).

Esta característica hace posible confirmar, a su vez, por medidas de HSQC ^1H - ^{13}C , los pares de hidrógenos enlazados a cada carbono, tal como se observa en la Figura 10. Considerando que los carbonos C_1 y C_2 en el ligando libre H_2L resuenan alrededor de 29 y 40 ppm, respectivamente, se aprecia de nuevo el efecto desapantallante que provoca la coordinación al metal, especialmente acusado para el átomo de carbono C_2 ($\Delta\delta \sim 14$ -19 ppm).

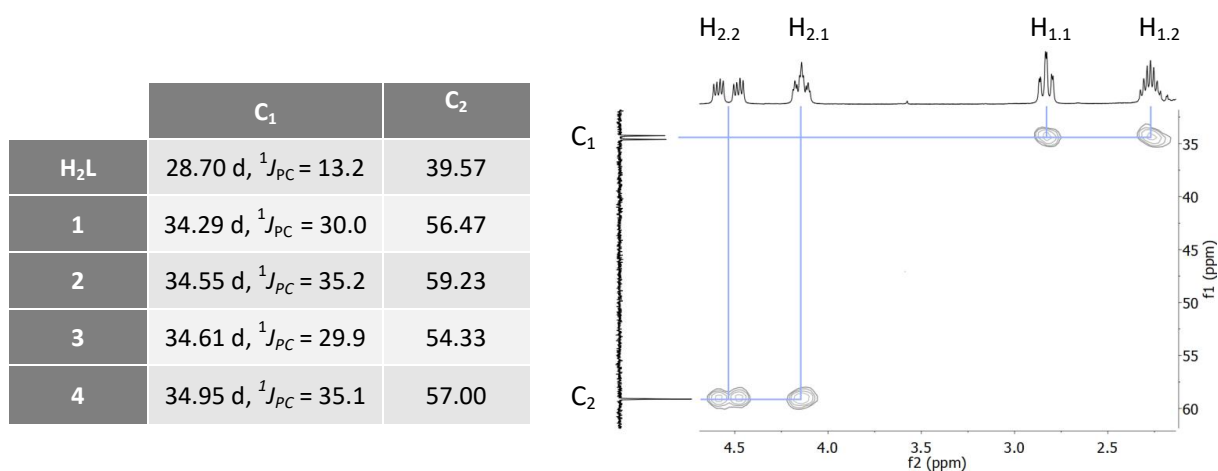


Tabla 4. Desplazamientos químicos de los carbonos C_1 y C_2 (CDCl_3 , RT) en el ligando libre y coordinado. **Figura 10.** Fragmento de HSQC ^1H - ^{13}C de **2** que permite la asignación de los protones de la cadena alifática del ligando.

La asignación completa de todos los carbonos cuaternarios se logra con experimentos de heterocorrelación múltiple a varios enlaces, HMBC- ^1H - ^{13}C . En la Figura 11 se recoge un fragmento mostrando las correlaciones más significativas y las asignaciones realizadas. Se constata que los 5 átomos de carbono aromáticos cuaternarios del anillo C_5Me_5 , químicamente equivalentes, presentan distinta multiplicidad en los complejos de rodio o iridio. En los primeros (**1** y **3**) resuenan como doblete de dobletes, por acoplamiento a los núcleos de fósforo-31 y rodio-103, mientras que en los segundos (**2** y **4**) dan un doblete, por acoplamiento únicamente a fósforo (Tabla 5).

Tabla 5. Desplazamientos químicos de C_5Me_5 (CDCl_3 , RT) en **1-4**.

	1	2	3	4
$\delta \text{C}_5\text{Me}_5$	100.70 dd $J_{\text{RhC}} = 6.6$, $J_{\text{PC}} = 2.6$	94.33 d $J_{\text{PC}} = 2.6$	100.90 dd $J_{\text{RhC}} = 6.6$, $J_{\text{PC}} = 2.5$	94.43 d $J_{\text{PC}} = 2.6$

Como se ha demostrado en los ejemplos previos, el uso de técnicas de correlación bidimensional como HSQC y HMBC son muy útiles para la asignación de cada carbono. El espectro completo de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN asignado para el derivado **1** se muestra en la Figura 12.

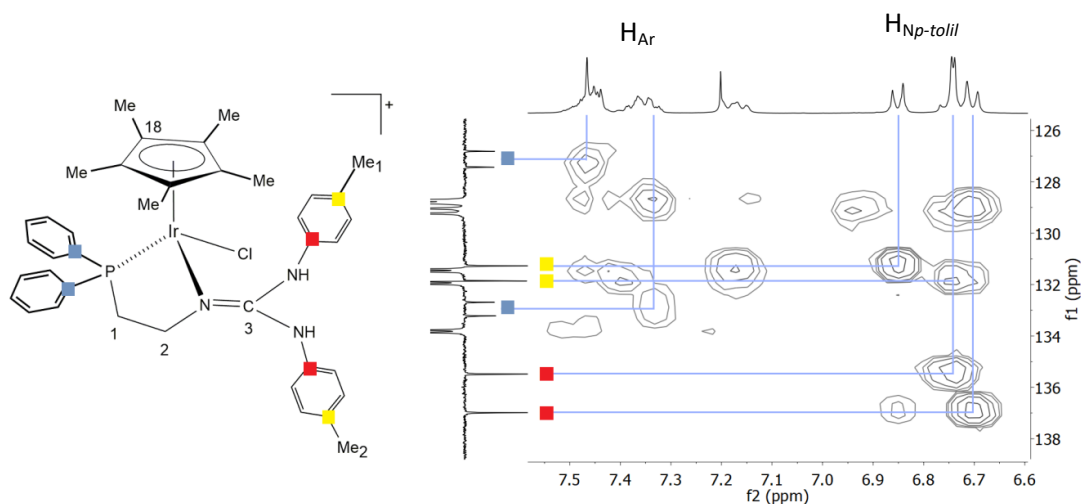


Figura 11. Fragmento de HMBC- ^1H - ^{13}C de **2** que demuestra la asignación de los carbonos cuaternarios

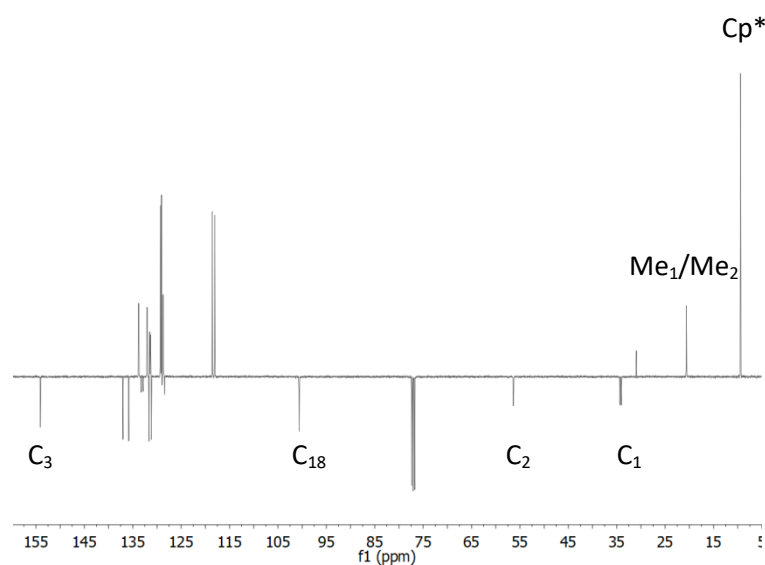


Figura 12. Espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (CDCl_3 , RT) de **1**

3.1.2. Cristalización y determinación de la estructura molecular. de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ M=Rh(**3**), Ir(**4**)

A partir de disoluciones saturadas de **3** y **4** en mezclas de diclorometano/éter dietílico/*n*-pentano, en distintas proporciones, a temperatura ambiente (véase Parte Experimental), se obtienen cristales de color rojo (Rh) o amarillo intenso (Ir)(Figura 13). En ambos casos, los cristales, presentan dos tipos de morfología, prismática regular y fusiforme. Par los monocristales prismáticos, tras varios días de crecimiento, se alcanzaron tamaños de varias décimas de mm por arista, y pesos comprendidos entre 0.5 y varios.miligramos, tal como puede apreciarse en las fotografías de la Figura 14.

El estudio difractométrico previo de los cristales del complejo **3** constató su comportamiento como conglomerado. En el caso del complejo de iridio **4**, la adecuada calidad de los cristales, tanto los prismáticos como los fusiformes, ha permitido igualmente su análisis por difracción de rayos-X.

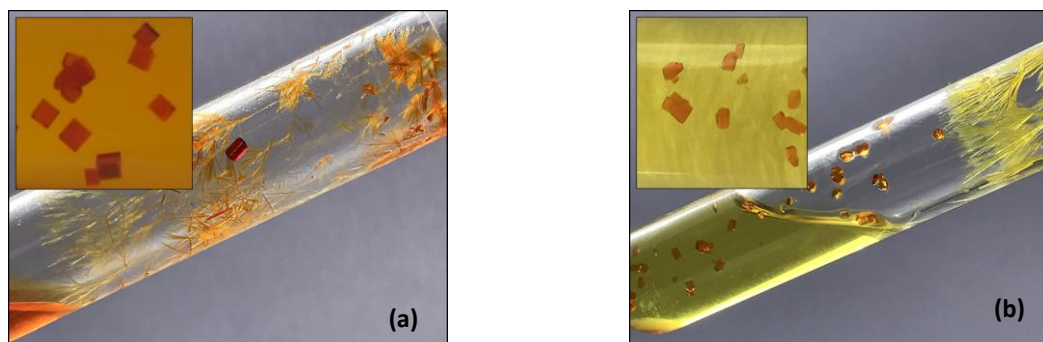


Figura 13. Tubos de cristalización con monocristales prismáticos (conglomerado) y fusiformes (fase rac) de **a)** complejo de rodio **3** y **b)** complejo de iridio **4**.

Al determinar la estructura molecular de uno de los prismas amarillos, la celdilla unidad mostró la existencia de moléculas exclusivamente de configuración absoluta *S* en el metal, **S_{Ir-4}**, de acuerdo con la secuencia de prioridad²³ $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5 > \text{Cl} > \text{P} > \text{N}$. Este resultado corroboró, para el derivado de iridio **4**, una cristalización de tipo conglomerado, al igual que su homólogo de rodio **3**. Un segundo monocristal de **4**, de morfología y color similar al primero, contenía, sin embargo, moléculas únicamente del enantiómero **R_{Ir-4}** en la celda unidad. Finalmente, en la celdilla unidad de un monocristal fusiforme, se encontraron moléculas de los dos enantiómeros, **S_{Ir-4}** y **R_{Ir-4}**, es decir se trataba de la fase racémica, **rac-4**.

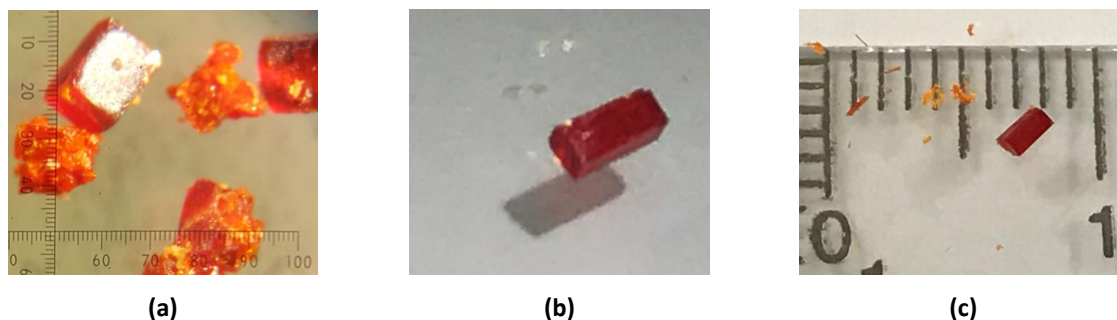


Figura 14.1. Selección de cristales enantiopuros (**R_{Ir-3}** o **S_{Ir-3}**). a) Vista a través del microscopio, b) Cristal prismático, c) vista del tamaño.

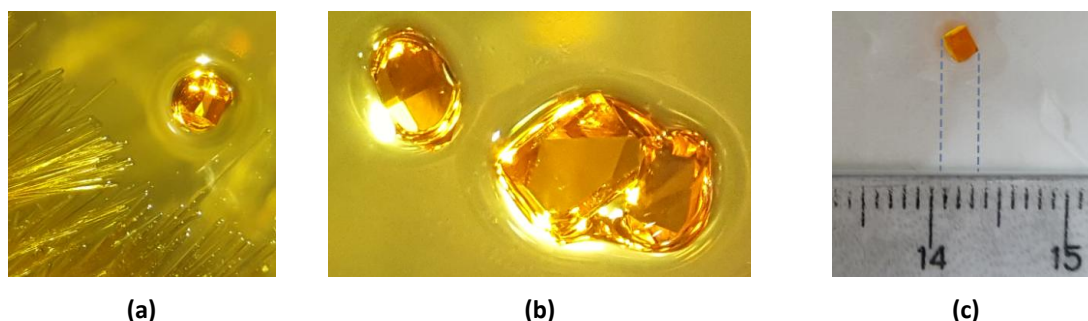


Figura 14.2 Selección de cristales enantiopuros (**R_{Ir-4}** o **S_{Ir-4}**) a) y b) Vista a través del microscopio del tubo de cristalización, c) vista del tamaño.

²³ (a) Cahn, R. S.; Ingold, C.; Prelog, V. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *5*, 385. (b) Prelog, V.; Helmchen, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 567. (c) Sloan, T. E. *Top. Stereochem.* **1981**, *12*, 1. (d) Stanley, K.; Baird, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6598. (e) Lecomte, C.; Dusausoy, Y.; Protas, J.; Tirouflet, J.; Dormond, A. J. *Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67.

La Figura 15 muestra las estructuras moleculares obtenidas para el catión complejo del derivado **4**. La Tabla 6 contiene una selección de las distancias y ángulos de enlace más relevantes para su estructura. Los datos experimentales restantes se presentan en la Parte Experimental y en el Anexo que acompaña a la Memoria.

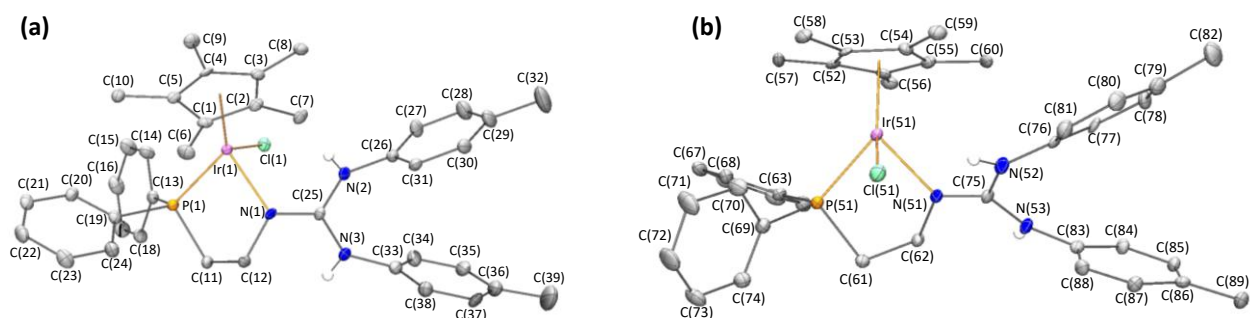


Figura 15. Estructuras moleculares del catión en los enantiómeros. Los átomos de H se han omitido por claridad (excepto los de los grupos NH). a) S_{Ir-4} y b) R_{Ir-4}

Tabla 6. Distancias de enlace (Å) y ángulos representativos ($^{\circ}$) del complejo de iridio **4**

	S_{Ir-4}	R_{Ir-4}	$rac-4 (S_{Ir-4} / R_{Ir-4})^b$
<i>Distancia de enlace</i>			
Ir-Cl(1)	2.4243(10)	2.4239(9)	2.4254(18) / 2.428(2)
Ir-P	2.2919(12)	2.2921(10)	2.2848(18) / 2.2831(19)
Ir-N(1)	2.115(4)	2.115(3)	2.124(5) / 2.132(6)
Ir-Ct ^a	1.830(5)	1.8285(18)	1.836(3) / 1.838(3)
<i>Ángulos de enlace</i>			
Cl(1)-Ir-P	87.84(4)	87.84(3)	89.64(6) / 88.70(7)
Cl(1)-Ir-N(1)	82.64(11)	86.70(9)	86.41(18) / 85.69(18)
Cl(1)-Ir-Ct ^a	122.67(16)	122.67(6)	122.09(13) / 123.16(13)
P-Ir-N(1)	82.31(10)	82.41(10)	82.27(17) / 82.52(17)
P-Ir-Ct ^a	133.79(17)	133.75(6)	132.87(12) / 132.94(13)
N(1)-Ir-Ct ^a	128.43(19)	128.36(11)	128.86(18) / 128.66(18)

^a Ct representa el centroide del anillo Cp*. ^b Los primeros valores corresponden a la molécula con Ir (1) y los segundos a la molécula con Ir (51) (ver figura 15).

En todos los casos, los cationes presentan geometría pseudotetraédrica, con el iridio coordinado al fragmento pentametilciclopentadienilo, a los átomos de fósforo y nitrógeno imínico del ligando guanidina y a un átomo de cloro. La coordinación de tipo quelato del ligando en estos complejos conduce a la formación de un anillo de cinco miembros Ir-P-C-C-N con un ángulo de mordedura P-Ir-N del orden de 82° . Las distancias de enlace Ir-Cl e Ir-anillo son similares a las publicadas para complejos relacionados del tipo $[(\eta^5-C_5Me_5)IrCl(difosfano)]$.²⁴ En particular, en todos los casos se observa una interacción intramolecular entre el grupo N(2)-H (NH trans a CH₂) y el átomo de cloro coordinado. La tabla 7 recoge los parámetros geométricos característicos para R_{Ir-4}

Tabla 7. Parámetros geométricos (Å, $^{\circ}$) de la interacción N-H...Cl en R_{Ir-4} .

	N-H	H...Cl	N...Cl	N-H...Cl
N(2)-H(2N)...Cl(1)	0.880(3)	2.321(1)	3.135(3)	153.8(2)

²⁴ C. R. Groom; I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst.*, 2016, B72, 171-179.

3.1.3. Medidas de Dicroísmo Circular (DC) de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ [M = Rh(3), Ir(4)].

En el caso de formación de un conglomerado, los cristales se pueden separar manualmente en fracciones que dan disoluciones dextrorrotatorias o levorrotatorias por polarimetría, o espectros de dicroísmo circular con trazado pseudoenantiomorfo. Las disoluciones de diferentes cristales con el mismo signo de quiralidad pueden entonces combinarse para recuperar las piezas de cristal. En nuestro caso, se han llevado a cabo medidas de DC de disoluciones de los monocristales enantiopuros obtenidos para los complejos de rodio **3** e iridio **4**. En primer lugar se midió, en ambos casos, el espectro de DC de un monocristal del que previamente se conocía la configuración absoluta del metal por medidas de difracción de rayos-X. Ello nos permitió, por tanto, obtener el patrón de espectros de DC del par de enantiómeros, R_M y S_M , de cada compuesto. Este resultado es de gran utilidad, ya que posibilita el conocer de forma rápida y segura la configuración absoluta en el metal de cualquier monocristal, a través de la medida de su espectro de DC.

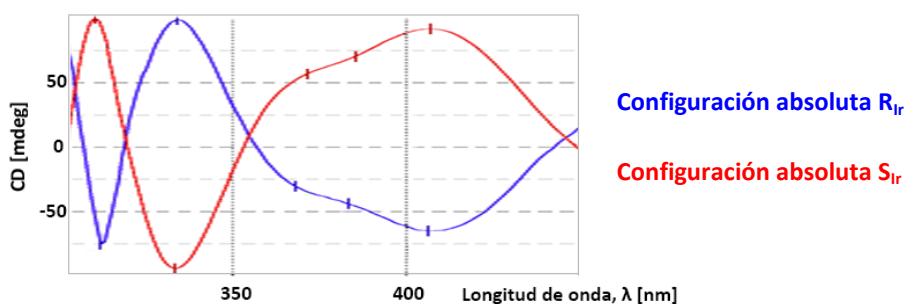


Figura 16. Patrón de DC del par de enantiómeros R_{Ir} y S_{Ir} de (**4**). En CH_2Cl_2 , RT.

En la Figura 16 se muestran el par de espectros de DC de disoluciones en CH_2Cl_2 del par de enantiómeros del complejo de iridio **4**. Se observan efectos Cotton a longitudes de onda comprendidas entre 300 y 410 nm, característicos de grupos cromóforos asociados al metal. La Tabla 8 recoge los valores concretos de las longitudes de onda (λ) y de las absorancias ($\Delta\epsilon$) más significativas. Los espectros de DC del par de enantiómeros de rodio R_{Rh} -**3** y S_{Rh} -**3** muestran patrones similares a sus homólogos de iridio.

El dicroísmo circular ha servido también para conocer la estabilidad frente a la epimerización de muestras enantiopuras de los compuestos **3** y **4**, llevando a cabo medidas de las disoluciones a distintos tiempos y temperaturas. En concreto, se han hecho ensayos en dos disolventes de distinta polaridad, diclorometano y acetona, a temperatura ambiente (RT) y a temperatura de reflujo de dichos disolventes. Así, para el complejo de rodio **3**, en CH_2Cl_2 y RT, los perfiles de los espectros de DC de muestras enantiopuras se mantienen sin cambios significativos durante, al menos, 6 días de disolución. Sin embargo, disoluciones del complejo de iridio **4** en el mismo disolvente, parecen ser menos estables, al apreciarse disminución de las absorancias a los 2 días a RT. En un disolvente más polar como acetona, disoluciones de ambos complejos, mostraron racemización importante a cabo de 2 días a RT. De otro lado, calentando a las temperaturas de reflujo, se observa que en CH_2Cl_2 (40 °C), en ambos complejos, las disoluciones permanecen esencialmente sin cambios hasta 2 días, mientras que en acetona (56 °C), al cabo de 3 horas, la racemización es completa.

Tabla 8 ^a En CH₂Cl₂, a RT. ^b 4.76 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. ^c 4.95 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

Compuesto	λ , nm ($\Delta\epsilon$, mol L ⁻¹ cm ⁻¹) ^a
R _{Ir} -4 ^b	406 (-2.93), 383 (-2.39), 368 (-2.05), 334 (+1.25), 312 (-3.19)
S _{Ir} -4 ^c	408 (6.91), 386 (+5.79), 372 (+5.09), 334 (-2.78), 311 (+7.34)

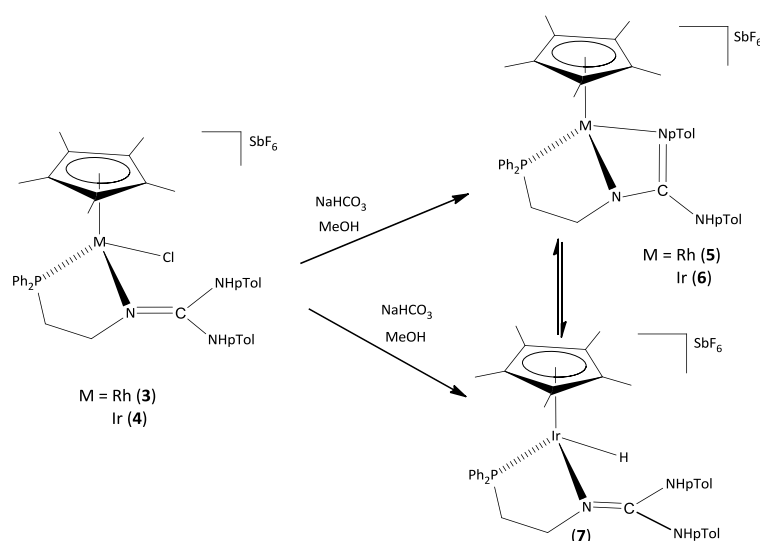
3.2. Estudio de la reactividad y propiedades catalíticas de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$.

3.2.1. Reacciones de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ con bases.

Los cloruro-complejos de rodio **3** o iridio **4** poseen dos átomos de hidrógeno ácidos, pertenecientes a sendos grupos NH del ligando, por lo que se ha estudiado su comportamiento en medio básico.

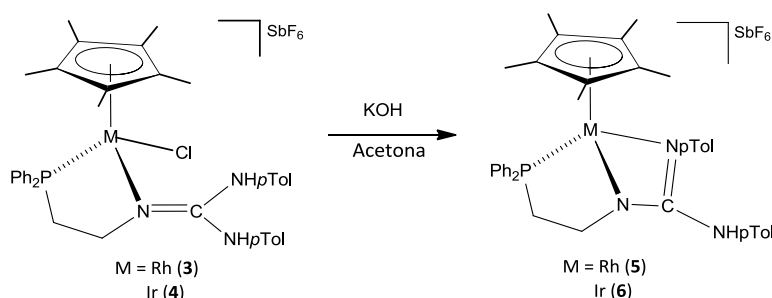
En primer lugar se ha ensayado la reacción con una base débil, NaHCO₃, en metanol como disolvente, a RT, empleando una relación molar complejo/base de 1:1. Se sigue el transcurso de la reacción a través de medidas de RMN sobre alícuotas tomadas a distintos tiempos. Después de 3 días, los datos espectroscópicos revelan la existencia de mezclas de dos compuestos. Para rodio se trata del producto de partida **3** sin reaccionar y una nueva especie de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{P-HL})][\text{SbF}_6]$ (**5**), resultado de la desprotonación de uno de los hidrógenos NH del precursor **3**. La relación molar **3**:**5** es del orden 38:62. Cuando el metal es iridio, la mezcla está formada por el complejo desprotonado $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{P-HL})][\text{SbF}_6]$ (**6**) y un nuevo derivado, cuyos datos son compatibles con el hidruro-complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$ (**7**) (relación molar **6**:**7**, 62:38), sin apreciarse producto de partida sin reaccionar (Esquema 3).

Tiempos mayores de reacción (6 días), junto con un aumento de base (relación **3** o **4**/NaHCO₃ de 1:2), conducen a mezclas del mismo tipo, con una mayor proporción de los derivados desprotonado **5** (Rh) ó hidruro **7** (Ir). Así, para rodio la relación molar **3**:**5** pasa a ser 13:87, mientras que en el caso de iridio, la relación **6**:**7** es 28:72. En este último caso se aprecia, también, la formación de una pequeña cantidad (< 5%) de otro complejo de tipo hidruro (señal doblete con $\delta = -14.45$ ppm y $J_{\text{PH}} = 33.5$ Hz). El Esquema 2 recoge las reacciones comentadas.

**Esquema 3.** Reacción de los complejos **3** y **4** con NaHCO₃ en metanol a RT.

Cabe señalar que para el complejo de rodio no se observan derivados de tipo hidruro en las condiciones indicadas (metanol, RT). Por otro lado, en el caso de Ir, la velocidad de formación del compuesto desprotonado **6** debe ser del mismo orden que la formación del hidruro **7**, de ahí que se obtengan mezclas de ambos compuestos. Respecto a la formación de **7** transcurrirá, muy probablemente por β -eliminación de un intermedio metóxido no detectado, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{OMe})(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$, cuya formación estará favorecida en el medio alcohólico basificado, y que podría formarse tanto a partir del cloruro **4**, como del derivado desprotonado **6** (Ec. 3). Por RMN se observó que el calentamiento de disoluciones del complejo **6** en metanol a reflujo daba lugar a la formación del hidruro **7**.

Con el fin de disponer de un método de preparación de los complejos **5** y **6** se ha ensayado la reacción de los precursores cloruro con la base fuerte KOH. La reacción se lleva a cabo en acetona, para evitar o minimizar la formación de compuestos de tipo hidruro, observados para el complejo de iridio en metanol. Así, el tratamiento en acetona de los complejos **3** o **4** con KOH (en relación molar 1:1), durante 48 (Rh) o 24 (Ir) horas a RT, conduce a la obtención de los correspondientes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{P}\text{-HL})][\text{SbF}_6]$ (M = Rh (**5**), Ir (**6**)), con rendimientos del orden del 55 (Rh), 63 (Ir) % (Esquema 4).



Esquema 4. Obtención de los complejos mono desprotonados **5** y **6**.

Los complejos **5** y **6** se han caracterizado por los métodos espectroscópicos habituales (véase la Parte Experimental). La base fuerte añadida abstrae el protón de uno de los grupos NH-p-Tol en los cloruros de partida, favoreciendo la salida del anión cloruro de la esfera de coordinación. La vacante generada es ocupada por el átomo de nitrógeno desprotonado del ligando resultante, coordinándose al metal de forma tridentada ($\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{P}$).

Los espectros de ^1H -RMN de **5** y **6**, en CDCl_3 , muestran una señal ancha asignable a un único grupo NH. Sin embargo, en este disolvente se observa la aparición progresiva de señales correspondientes a los cloruros de partida **3** o **4**. El comportamiento mostrado por los complejos desprotonados **5** y **6** apuntan a una especial reactividad, consecuencia, probablemente, de su geometría tensionada (formación de un metalaciclo de cuatro miembros) y las propiedades básicas asociadas a los átomos de nitrógeno imínico/amínico del ligando. En estos momentos su química está siendo estudiada en el laboratorio.

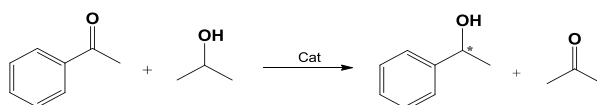
Respecto al hidruro complejo de iridio **7**. La señal más significativa de su ^1H -RMN es un doblete a campos altos, $\delta = -14.02$ ppm, con una constante de acoplamiento fósforo-protón de 31.9 Hz. Adicionalmente, la señal de mayor intensidad, asignada a los 15 protones del anillo C_5Me_5 , es un doblete de dobletes, a 1.72 ppm, como consecuencia de los acoplamientos a fósforo ($J_{\text{PH}} = 2.1$ Hz) y al hidruro ($J_{\text{HH}} = 0.7$ Hz). Finalmente, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -RMN de **7** consiste en un singulete a -27.43 ppm.

3.2.2. Propiedades catalíticas de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})][\text{SbF}_6]$.

Se han elegido dos ejemplos de reacciones representativas, transferencia de hidrógeno y alquilación de Friedel-Crafts²⁵. En el presente Trabajo se emplean los racematos de **3** y **4** como precursores de catalizador de dichos procesos. Una vez optimizadas las condiciones de trabajo con los catalizadores anteriores, se podrán emplear los derivados enantiopuros, comprobando así la enantioselectividad alcanzada.

Reacción de transferencia de hidrógeno

De entre los reactivos usados como agentes dadores de hidrógeno, el isopropanol es el más utilizado, siendo la reacción con acetofenona una de las más estudiadas. En la Tabla 1AX, incluida en el anexo se indican las condiciones concretas y se presentan los resultados obtenidos.

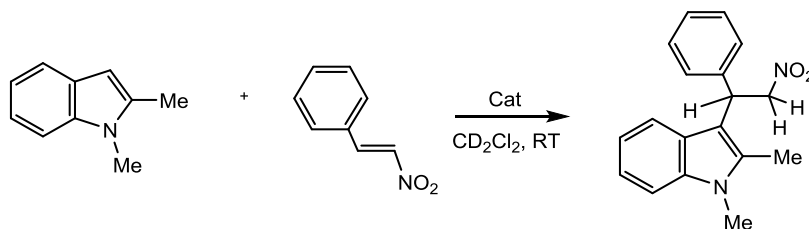


Esquema 5

Se puede concluir que los cloruro-complejos de rodio **3** e iridio **4** catalizan la reacción de transferencia de hidrógeno anterior, con conversiones moderadas, del orden del 70% en 20 horas, empleando un 5% de catalizador. Con el complejo de rodio los resultados son similares en ausencia de base o empleando formiato de sodio, mientras que con el complejo de iridio es necesaria la presencia de base, conduciendo a mejores conversiones el hidróxido de potasio.

Reacción de Friedel- Crafts

Se eligen como sustratos el areno 1,2-dimetilindol (nucleófilo) y el electrófilo *trans*- β -nitroestireno



Esquema 6

La Tabla 2AX del anexo muestra los resultados preliminares. Las conversiones son bajas, de sólo el 22 (Rh) o 33 (Ir) % en 3 días de reacción a temperatura ambiente, utilizando un 5% de carga de catalizador.

²⁵ Bandini, M. and Umani-Ronchi, A. *Catalytic Friedel-Crafts Alkylations*. Wiley-VCH: Germany, 2009.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentación

Resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, se han realizado en los espectrofotómetros Bruker AV-500 (500.13 MHz), AV-400 (400.16 MHz), AV-300 (300.13 MHz). Los desplazamientos químicos (δ) están expresados en ppm referenciados respecto a SiMe_4 (^1H , ^{13}C) o a una disolución acuosa del 85 % de H_3PO_4 (^{31}P) en D_2O . Los experimentos COSY, NOESY y de heterocorrelación ^1H - ^{13}C (HSQC y HMBC) se han realizado utilizando programas estándar de Bruker.

Análisis elemental. Los análisis elementales de carbono, hidrógeno y nitrógeno se realizaron en un microanalizador Perkin-Elmer 2400 CHNS/O.

Espectroscopia de infrarrojo (IR). Los espectros infrarrojos se han registrado en un espectrofotómetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum-100 (modelo ATR, reflectancia total atenuada).

Espectrometría de masas (MS). Los espectros de masas llevados a cabo para la determinación de la masa exacta se han realizado en un espectrómetro μ -TOF-Q Bruker Daltonics.

Dicroísmo Circular (DC). Las medidas de DC se han realizado sobre disoluciones ca. 5×10^{-4} mol L^{-1} , en una celda de 1 cm, con un espectropolarímetro JASCO J-810.

Difracción de Rayos X. Las medidas de difracción de rayos X en monocristal se han llevado a cabo con un difractómetro Bruker SMART APEX CCD, equipado de un monocromador de grafito. La radiación utilizada corresponde a la $K\alpha$ del molibdeno ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Las muestras cristalinas fueron enfriadas a 100(2) K mediante una corriente de nitrógeno gas a temperatura controlada con un dispositivo experimental Oxford Cryosystems.

Microscopio. Para discriminar visualmente monocristales de distintas morfologías se utilizó un estéreo microscopio Nikon, modelo SMZ 1500.

4.2. Información general

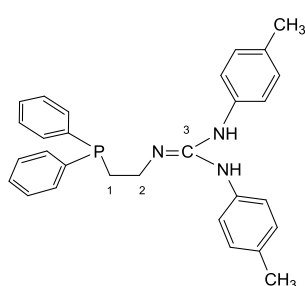
Todas las preparaciones se han llevado a cabo bajo atmósfera inerte de argón, utilizando técnicas de Schlenk. Los disolventes anhidros han sido recogidos directamente secos y, bajo atmósfera de argón, del sistema purificador de disolventes (SPS), modelo PS-400-6 de Innovative Technology, Inc.

Los dímeros de rodio e iridio(III) $[\{\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5\}\text{MCl}\}_2(\mu\text{-Cl})_2]$, se han preparado de acuerdo a la bibliografía.²¹ El ligando guanidina H_2L empleado no es comercial y se sintetiza mediante una reacción de hidroaminación directa de carbodiimidas para ser utilizado *in situ*.

4.3. Síntesis y caracterización de nuevos complejos semi-sandwich de rodio (III) e iridio (III).

4.3.1. Síntesis del ligando H_2L

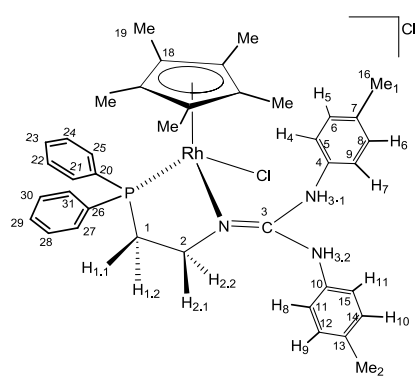
Bajo atmósfera de argón, a una disolución de 2-(difenilfosfanil)etilamina (318.4 mg; 1.39 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (15 mL), se añade 1,3-di-*p*-Tolilcarbodiimida (321.7 mg; 1.39 mmol). La suspensión se deja en agitación durante 18 horas a temperatura ambiente, tras las cuales se concentra a sequedad por evaporación del disolvente a presión reducida. Se obtiene un residuo blanco aceitoso, no disgregable, que se lava con *n*-hexano (3 x 2 mL). Se decanta el precipitante y residuo se seca a vacío por succión.



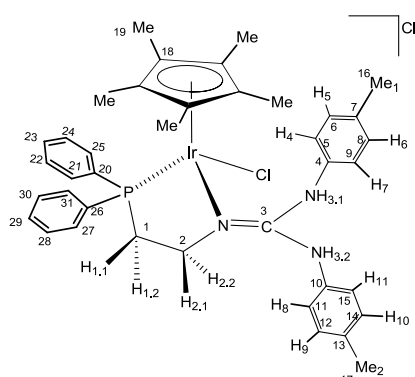
^1H RMN (300.10 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 7.45–7.38, 7.35–7.28 (m, 10H, H_{Ar} PPh_2), 7.09, 6.92 (sist. AB, J_{AB} = 8.2 Hz, 8H, H_{Ar} p -Tol), 3.41 (dd, J = 16.5, 7.7 Hz, 2H, NCH_2), 2.38 (bt, J = 7.3 Hz, 2H, PCH_2), 2.30 (s, 6H, Me). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN** (100.62 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 149.70 (C_3), 138.03 (p -Tol), 132.86 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 18.8 Hz, PPh_2), 130.27 (p -Tol), 128.87 (PPh_2), 128.67 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.8 Hz, PPh_2), 123.76 (p -Tol), 39.57 (C_2), 28.70 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 13.2 Hz, C_1), 20.88 (Me). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN** (121.0 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = -21.12 (s).

4.3.2. Síntesis y caracterización de los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}\{(\kappa^2\text{P,N})(\text{H}_2\text{PN})\}]\text{Cl}$, [M = Rh(1), Ir(2)].

Bajo argón, a una disolución del dímero de rodio $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2$, (798.0 mg, 1.29 mmol, M=Rh) en 15 mL de metanol, se le añade el ligando H_2PN (2.58 mmol) disuelto en 5 mL de MeOH. La disolución resultante se deja agitando 24 horas a temperatura ambiente, durante las cuales se produce la precipitación de un sólido anaranjado intenso. Se deja reposar la suspensión y la disolución sobrenadante se decanta a través de cánula. Se lava el sólido con metanol frío (2 x 2 mL) y a continuación con dietiléter (3 x 3 mL). Se decantan las aguas de lavado y se seca el sólido a vacío por succión. Se obtienen 1.040 g (Rto. 53%) (M=Rh(1)). El complejo homólogo de iridio $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}\{(\kappa^2\text{P,N})(\text{H}_2\text{PN})\}]\text{Cl}$ (2), de color amarillo intenso, se obtiene de modo similar. Se obtienen 1.106 g (Rto. 65%) (M=Ir(2)).



1. Análisis Elemental Calculado % para $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{PRh}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 58.8; H, 6.2; N, 5.3. Encontrado %: C, 58.7; H, 6.3; N, 5.1. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3224 (a), 3046 (d), 2908 (a); $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1612 (f); 276 (f). **^1H RMN** (300.10 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 10.74 (s, 1H, $\text{H}_{3.2}$); 9.36 (s, 1H, $\text{H}_{3.1}$); 7.60–7.30 (m, 10H, H_{Ar}); 6.92, 6.76 (sist. AB, J_{AB} = 8.5, 8.1 Hz, 4H, $\text{H}_4, \text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_7$); 6.83 (m, 4H, $\text{H}_8, \text{H}_9, \text{H}_{10}, \text{H}_{11}$); 4.60 (ddd, J_{PH} = 46.9, J = 13.5, 6.4 Hz, 1H, $\text{H}_{2.2}$); 4.23 (m, 1H, $\text{H}_{2.1}$); 2.84 (td, J = 13.9, 3.5 Hz, 1H, $\text{H}_{1.1}$); 2.35 (tt, J = 14.1, 7.0 Hz, 1H, $\text{H}_{1.2}$); 2.13, 2.09 (2xs, 6H, Me_1, Me_2); 1.51 (d, J_{PH} = 3.5 Hz, 15 H, Me). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN** (100.62 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 154.20 (C_3); 137.13, 135.92 ($\text{C}_4, \text{C}_{10}$); 133.89, 132.12 (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 9.5, 8.9 Hz, $\text{C}_{22}, \text{C}_{24}, \text{C}_{28}, \text{C}_{30}$); 133.15, 128.80 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 41.9, 53.3 Hz, $\text{C}_{20}, \text{C}_{26}$); 131.76, 131.28 ($\text{C}_7, \text{C}_{13}$); 131.60, 131.45 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.6, 2.9 Hz, $\text{C}_{23}, \text{C}_{29}$); 129.37, 129.16 ($\text{C}_6, \text{C}_8, \text{C}_{12}, \text{C}_{14}$); 129.07, 128.83 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 10.2, 10.7 Hz, $\text{C}_{21}, \text{C}_{25}, \text{C}_{27}, \text{C}_{31}$); 118.67, 118.16 ($\text{C}_5, \text{C}_9, \text{C}_{11}, \text{C}_{15}$); 100.70 (dd, J_{RhC} = 6.6 Hz, J_{PC} = 2.6 Hz, C_{18}); 56.47 (C_2); 34.29 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 30.0 Hz, C_1); 20.72, 20.69 (Me $_1, \text{Me}_2$); 9.51 (Me). **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN** (162.0 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 51.10 (d, J_{RhP} = 142.1 Hz).



2. Análisis elemental Calculado % para $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{IrN}_3\text{P}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: C, 52.9; H, 5.6; N, 4.7. Encontrado %: C, 52.3; H, 5.7; N, 4.8. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3225 (a), 3047 (d), 2915 (a); $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1612 (f); 274 (f). **^1H RMN** (400.16 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 10.92 (s, 1H, $\text{H}_{3.2}$); 9.18 (s, 1H, $\text{H}_{3.1}$); 7.58–7.38 (m, 8H, H_{Ar}); 7.26–7.14 (m, 2H, H_{Ar}); 6.92, 6.77 (sist. AB, J_{AB} = 8.3 Hz, 4H, $\text{H}_5, \text{H}_6, \text{H}_9, \text{H}_{10}$); 6.82, 6.80 (sist. AB, J_{AB} = 8.7 Hz, 4H, $\text{H}_4, \text{H}_7, \text{H}_8, \text{H}_{11}$); 4.60 (ddd, J_{PH} = 42.8 Hz, J = 13.7, 6.7 Hz, 1H, $\text{H}_{2.2}$); 4.22 (m, 1H, $\text{H}_{2.1}$); 2.90 (td, J = 13.4, 2.8 Hz, 1H, $\text{H}_{1.1}$); 2.34 (ddd, J_{PH} = 21.8, J = 14.6, 7.2 Hz, 1H, $\text{H}_{1.2}$); 2.14, 2.10 (2xs, 6H, Me_1, Me_2); 1.55 (d, J_{PH} =

2.2 Hz, 15 H, Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.62 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 154.50 (C_3); 137.11, 135.61 (C_4 , C_{10}); 133.94, 132.06, (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 9.7, 9.2 Hz, C_{22} , C_{24} , C_{28} , C_{30}); 133.08, 127.25 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 53.6, 62.1 Hz, C_{20} , C_{26}); 131.98, 131.40 (C_7 , C_{13}); 131.62, 131.53 (d, $^4J_{\text{PC}}$ = 2.6, 2.8 Hz, C_{23} , C_{29}); 129.36, 129.17 (C_6 , C_8 , C_{12} , C_{14}); 128.95, 128.84 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 4.4, 4.8 Hz, C_{21} , C_{25} , C_{27} , C_{31}); 118.84, 118.22 (C_5 , C_9 , C_{11} , C_{15}); 94.33 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, C_{18}); 59.23 (C_2); 34.55 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 35.2 Hz, C_1); 20.74, 20.73 (Me_1 , Me_2); 9.18 (Me). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMMN (162.0 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 25.73 (s).

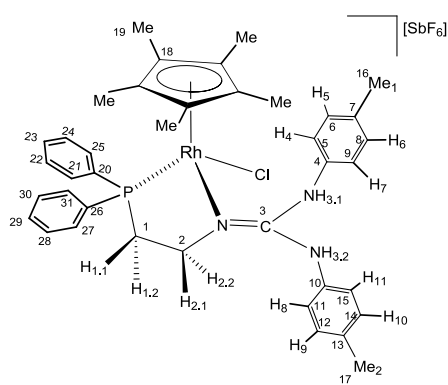
4.3.3. Síntesis y caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})]\text{SbF}_6$ (M = Rh(3), Ir(4))

Método 1.

Bajo argón, a una suspensión de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P-H}_2\text{L})]\text{Cl}$ (M = Rh(1), Ir(2)) (800.0 mg, 1.05 mmol, M = Rh(1); 700.0 mg, 0.82 mmol, M = Ir(2)) en 30 mL de MeOH, se le añade SbF_6 (300.0 mg; 1.05 mmol, M = Rh(1); 255.7 mg, 0.82 mmol, M = Ir(2)). La disolución resultante se deja agitando 24 horas a temperatura ambiente, lo que provoca la precipitación de un sólido. Tras dejar reposar la suspensión, la disolución sobrenadante se decanta a través de cánula y el residuo obtenido se extrae en diclorometano (3 x 10 mL) para eliminar el NaCl. Se evapora la disolución a presión reducida hasta un volumen de ca. 0.5 mL y se añade *n*-pentano (10 mL), lo que provoca la precipitación de un sólido anaranjado (M = Rh) o amarillo (M = Ir), que se disgrega por agitación. El sólido se lava tres veces con el precipitante (3 x 4 mL) (que se separa por decantación) y se seca a vacío por succión. Se obtienen 844.3 mg (Rto., 84 %) (M=Rh (3)); 737.6 mg (Rto., 85 %)(M=Ir (4)).

Método 2.

Bajo argón, se añade el dímero correspondiente $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}]_2(\mu\text{-Cl})_2\}$ (801.3 mg, 1.30 mmol (M = Rh); 800.2 mg, 1.00 mmol (M = Ir)) a una disolución del ligando H_2L (2.59 mmol (M = Rh); 2.10 mmol (M = Ir)) en metanol (30 mL) y a continuación se adiciona NaSbF_6 (2.59 mmol, (M = Rh); 2.01 mmol (M = Ir)). La disolución resultante se deja agitando 8 horas a temperatura ambiente, durante las cuales se produce la precipitación de un sólido. Tras dejar reposar la suspensión, la disolución sobrenadante se decanta a través de cánula y el residuo obtenido se extrae en diclorometano (3 x 10 mL) para eliminar el NaCl. Se evapora la disolución a presión reducida hasta un volumen de ca. 0.5 mL y se añade *n*-pentano (10 mL), lo que provoca la precipitación de un sólido anaranjado (M = Rh) o amarillo (M = Ir), que se disgrega por agitación. El sólido se lava tres veces con el precipitante (3 x 4 mL) (que se separa por decantación) y se seca a vacío por succión. Se obtienen 2.425 g (Rto., 94 %)(M=Rh (3)) ; 1.639 g (Rto., 78 %) (M=Ir (4)) .



3. Análisis elemental Calculado % para $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{ClF}_6\text{N}_3\text{PrH}_3\text{Sb}$: C, 48.7; H, 4.7; N, 4.4. Encontrado %: C, 48.2; H, 4.5; N, 4.4.

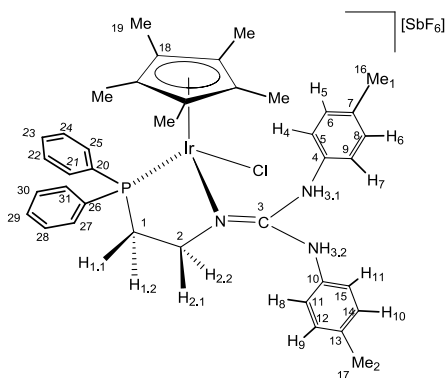
HRMS ($\mu\text{-TOF}$): $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{PrH}_3$ $[\text{M}]^+$: calculado 724.2089; encontrado 724.2089; $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{PrH}_3$ $[\text{M} - \text{Cl}]^+$: calculado:

689.6768; encontrado 688.2309. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3374 (d), 3200-3250 (a); $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1609 (m); $\nu(\text{SbF}_6)$ 657 (f); 280 (f).

^1H RMN (400.16 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 9.24 (s, 1H, $\text{H}_{3,1}$); 7.37 (s, 1H, $\text{H}_{3,2}$); 7.60 – 7.45 (m, 8H, H_{Ar}); 7.32 – 7.20 (m, 2H, H_{Ar}); 6.88, 6.80 (sist. AB, J_{AB} = 8.3 Hz, 4H, H_4 , H_5 , H_6 , H_7); 6.84, 6.74 (sist. AB, J_{AB} = 8.3 Hz, 4H, H_8 , H_9 , H_{10} , H_{11}); 4.35 (ddd, J_{PH} =

44.2, J = 12.9, 6.6 Hz, 1H, $\text{H}_{2,2}$); 3.89 (bt, J = 13.9 Hz, 1H, $\text{H}_{2,1}$); 2.83 (td, J = 14.1, 2.5 Hz, 1H, $\text{H}_{1,1}$); 2.36 (m, 1H, $\text{H}_{1,2}$); 2.16, 2.13 (2xs, 6H, Me_1 , Me_2); 1.47 (d, J_{PH} = 3.5 Hz, 15 H, Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (100.62 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 153.84 (C_3); 135.93, 135.55 (C_4 , C_{10}); 133.94, 132.12, (d, $^3J_{\text{PC}}$ = 9.7, 9.1 Hz,

C_{22} , C_{24} , C_{28} , C_{30}); 132.62, 128.28 (d, $^1J_{PC}$ = 41.4, 54.2 Hz, C_{20} , C_{26}); 132.79, 132.65 (C_7 , C_{13}); 131.89, 131.78 (d, $^4J_{PC}$ = 2.6, 2.9 Hz, C_{23} , C_{29}); 129.75, 129.64 (C_6 , C_8 , C_{12} , C_{14}); 129.31, 129.02 (d, $^2J_{PC}$ = 10.2, 10.8 Hz, C_{21} , C_{25} , C_{27} , C_{31}); 119.03, 118.80 (C_5 , C_9 , C_{11} , C_{15}); 100.90 (dd, J_{RhC} = 6.6 Hz, J_{PC} = 2.5 Hz, C_{18}); 54.33 (C_2); 34.61 (d, $^1J_{PC}$ = 29.9 Hz, C_1); 20.80, 20.75 (Me₁, Me₂); 9.30 (Me). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.0 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 51.37 (d, J_{RhP} = 142.4 Hz). **DC:** R_{Rh} -3 (CH_2Cl_2 , 4.39×10^{-4} M, RT): λ ($\Delta\epsilon$) = 309 (-6.75), 351 (+8.49), 396 (-4.72), 459 (+5.15).



4. Análisis elemental Calculado % para $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{ClIrN}_3\text{PSb}$: C, 44.6; H, 4.3; N, 4.0. Encontrado %: C, 44.0; H, 4.0; N, 4.1. **HRMS** (μ -TOF): $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{ClIrN}_3\text{P}$ [M]⁺: calculado 814.2657; encontrado 814.2654; $\text{C}_{39}\text{H}_{45}\text{IrN}_3\text{P}$ [$\text{M} - \text{Cl}$]⁺: calculado 778.9913; encontrado 778.2996. **IR** (cm^{-1}): $\nu(\text{NH})$ 3370-3050 (a); $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1609 (m); $\nu(\text{SbF}_6)$ 657 (f); 282 (f). ^1H -RMN (400.16 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 9.00 (s, 1H, H_{3,1}); 7.47 (bs, 1H, H_{3,2}); 7.60 – 7.45 (m, 8H, H_{Ar}); 7.32 – 7.16 (m, 2H, H_{Ar}); 6.87, 6.75 (sist. AB, J_{AB} = 8.3 Hz, 4H, H₅, H₆, H₉, H₁₀); 6.83, 6.73 (sist. AB, J_{AB} = 8.3 Hz, 4H, H₄, H₇, H₈, H₁₁); 4.36 (ddd, J_{PH} =

40.7 Hz, J = 12.8, 6.7 Hz, 1H, H_{2,2}); 3.85 (tt, J = 13.2, 3.4 Hz, 1H, H_{2,1}); 2.92 (td, J = 13.5, 2.9 Hz, 1H, H_{1,1}); 2.34 (m, 1H, H_{1,2}); 2.16, 2.13 (2xs, 6H, Me₁, Me₂); 1.50 (d, J = 2.0 Hz, 15 H, Me). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (100.62 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 154.05 (C_3); 135.78, 135.17 (C_4 , C_{10}); 133.96, 132.04, (d, $^3J_{PC}$ = 9.9, 9.4 Hz, C_{22} , C_{24} , C_{28} , C_{30}); 132.77, 126.65 (d, $^1J_{PC}$ = 24.0, 63.2 Hz, C_{20} , C_{26}); 132.89, 132.82 (C_7 , C_{13}); 131.88, 131.82 (d, $^4J_{PC}$ = 2.5, 2.7 Hz, C_{23} , C_{29}); 129.68, 129.58 (C_6 , C_8 , C_{12} , C_{14}); 129.15, 129.03 (d, $^2J_{PC}$ = 11.4 Hz, C_{21} , C_{25} , C_{27} , C_{31}); 119.316, 118.86 (C_5 , C_9 , C_{11} , C_{15}); 94.43 (d, J_{PC} = 2.6 Hz, C_{18}); 57.00 (C_2); 34.95 (d, $^1J_{PC}$ = 35.1 Hz, C_1); 20.79, 20.76 (Me₁, Me₂); 8.88 (Me). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (162.0 MHz, CDCl_3 , RT, ppm): δ = 26.61 (s). **DC:** R_{Ir} -4 (CH_2Cl_2 , 4.76×10^{-4} M, RT): λ ($\Delta\epsilon$) = 406 (-2.93), 383 (-2.39), 368 (-2.05), 334 (+1.25), 312 (-3.19); S_{Ir} -4 (CH_2Cl_2 , 4.95×10^{-4} M, RT): λ ($\Delta\epsilon$) = 408 (+6.91), 386 (+5.79), 372 (+5.09), 334 (-2.78), 311 (+7.34).

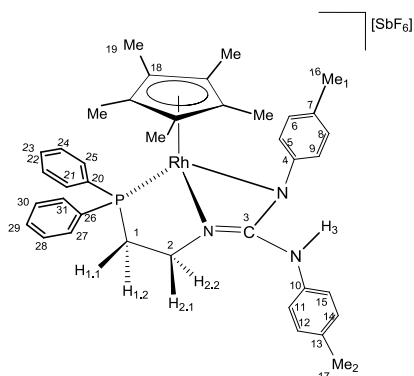
4.3.4. Cristalización de los compuestos 3 y 4.

Se disuelven alrededor de 40 mg de los complejos de rodio (3) o iridio (4) en ca. 1,5 mL de diclorometano. Se filtra la mezcla para eliminar turbidez o impurezas y se introduce la disolución obtenida en un tubo de vidrio. A continuación, se añade lentamente 1 mL de éter dietílico y 0,5 mL de *n*-pentano y se mezclan los disolventes girando el tubo cuidadosamente, para obtener una única fase. El tubo de cristalización se tapa y se deja el sistema en reposo a temperatura ambiente. A las pocas horas se obtienen monocristales de color rojo anaranjado (rodio), o amarillo (iridio), que muestran, en ambos casos, dos morfologías diferentes, prismática y fusiforme (véase el apartado 3.1.2 de la discusión) El crecimiento de los cristales se consigue mediante reposo de varios días, añadiendo un volumen mayor de pentano o por siembra con cristales obtenidos previamente.

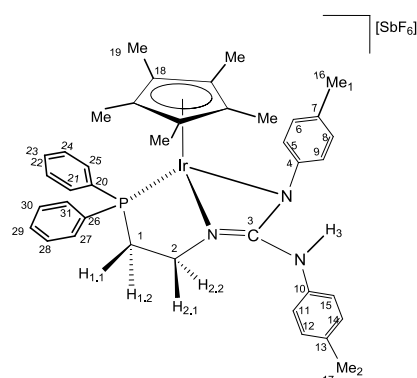
4.3.5. Síntesis y caracterización de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N,N',P-HL})]\text{SbF}_6$ (M = Rh (5), Ir(6)).

Bajo argón, se añaden 1.3 mL de una disolución de KOH en metanol 0.203 M (0.26 mmol) a una disolución del correspondiente complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}\{\{\kappa^2\text{N,P-H}_2\text{L}\}\}\text{SbF}_6$ (0.24 mmol; 231.0 mg (M=Rh(3)), 251.0 mg (M=Ir(4))) en acetona (15 mL). La disolución resultante se deja agitando durante 2 días a temperatura ambiente, tras los cuales toma, en ambos casos, color amarillo oscuro. El disolvente se evapora hasta sequedad y el residuo se extrae en THF (3 x 4 mL). Se concentra la disolución hasta ca. 0.5 mL y la adición de *n*-pentano (8 mL) da lugar a la precipitación de un sólido

amarillo. Se decanta el líquido sobrenadante con ayuda de una cánula y el sólido se lava varias veces con el precipitante y se seca a vacío por succión. Se obtienen 160.5 mg, Rto: 72 % (M=Rh (**5**)) ; 126.1mg, Rto: 52 % (M=Ir (**6**)).

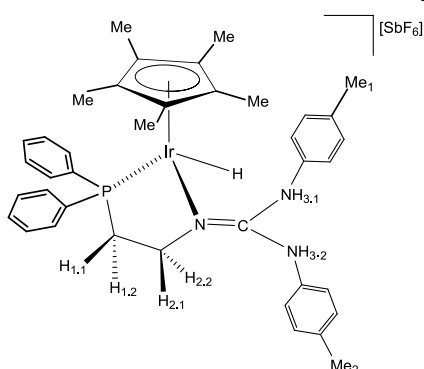


5. Análisis elemental Calculado para $C_{39}H_{44}F_6N_3PRhSb$: C, 50.67; H, 4.80; N, 4.55. Encontrado: C, 51.50; H, 5.23; N, 4.42. **HRMS** (μ -TOF): $C_{39}H_{44}N_3PRh$ $[M]^+$: calculado 688.2322; encontrado 688.2327. **IR** (cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3377 (d), 3000-2800 (a), $\nu(C=N)$ 1611 (m), $\nu(SbF_6)$ 655 (f), 280 (f). **1H RMN** (300.10 MHz, CD_3OD , RT, ppm): δ = 7.97-7.90, 7.72-7.48, 7.40-7.35 (3 x m, 10H, H_{Ar}); 6.91, 6.59 (sist. AB, J_{AB} = 8.2 Hz, 4H, $pTol$); 6.79, 6.57 (sist. AB, J_{AB} = 8.8 Hz, 4H, $pTol$); 3.68, 3.26 (2 x m, 2H, $H_{2,1}$, $H_{2,2}$), 2.86, 2.70 (2 x m, 2H, $H_{1,1}$, $H_{1,2}$); 2.17, 2.15 (2 x s, 6H, Me_1 , Me_2); 1.48 (d, J_{PH} = 3.0 Hz, 15 H, Me). **$^{13}C\{^1H\}$ -RMN** (101.0 MHz, CD_3OD , RT, ppm): δ = 165.13 (C_3), 140.04 (C_4), 137.26 (C_{10}), 135.42, 132.21 (d, $^3J_{PC}$ = 11.7, 9.6 Hz, C_{22} , C_{24} , C_{28} , C_{30}), 134.43, 133.38 (C_7 , C_{13}), 134.54, 131.57 (d, $^1J_{PC}$ = 54.8, 52.5 Hz, C_{20} , C_{26}), 133.15, 132.10 (d, $^4J_{PC}$ = 2.1, 3.0 Hz, C_{23} , C_{29}), 130.36 (b, C_6 , C_8 , C_{12} , C_{14}), 130.41, 130.24, (d, $^2J_{PC}$ = 9.3, 10.1 Hz, C_{21} , C_{25} , C_{27} , C_{31}), 124.12 (C_5 , C_9), 119.81 (C_{11} , C_{15}), 99.59 (b, C_{18}), 53.58 (C_2), 35.17 (d, $^1J_{PC}$ = 32.7 Hz, C_1), 20.81, 20.67 (C_{16} , C_{17}), 9.00 (C_{19}). **$^{31}P\{^1H\}$ RMN** (121.0 MHz, CD_3OD , RT, ppm): δ = 50.58 (d, J_{RhP} = 157.4 Hz).



6. Análisis elemental Calculado para $C_{39}H_{44}F_6IrN_3Psb$: C, 46.21; H, 4.38; N, 4.15. Encontrado: C, 47.46; H, 4.90; N, 4.03. **HRMS** (μ -TOF): $C_{39}H_{44}IrN_3P$ $[M]^+$: calcd 777.9806, encont . **IR** (cm^{-1}): $\nu(NH)$ 3237 (d), 3000-2800 (a), $\nu(C=N)$ 1602 (m), $\nu(SbF_6)$ 653 (f), 280 (f). **1H RMN** (400.10 MHz, CD_3OD , RT, ppm): δ = 8.01-7.95, 7.70, 7.50, 7.35-7.25 (4 x m, 10H, H_{Ar}); 6.89, 6.62 (sist. AB, J_{AB} = 8.2 Hz, 4H, $pTol$); 6.80, 6.58 (sist. AB, J_{AB} = 8.1 Hz, 4H, $pTol$); 3.41 (dd, J = 13.2, 6.3 Hz, 1H, $H_{2,1}$, $H_{2,2}$); 3.11 (tt, J = 13.3, 4.9 Hz, 1H, $H_{1,1}$, $H_{1,2}$); 2.67 (m, 2H, $H_{1,1}$, $H_{1,2}$); 2.17, 2.15 (2 x s, 6H, Me_1 , Me_2); 1.51 (d, J_{PH} = 2.0 Hz, 15 H, Me). **$^{13}C\{^1H\}$ -RMN** (75.0 MHz, CD_3OD , RT, ppm): δ = 169.71 (C_3), 139.55 (C_4), 136.51 (C_{10}), 135.63, 132.27 (d, $^3J_{PC}$ = 11.3, 9.8 Hz, C_{22} , C_{24} , C_{28} , C_{30}), 134.91, 133.67 (C_7 , C_{13}), 134.54, 131.57 (d, $^1J_{PC}$ = 54.8, 52.5 Hz, C_{20} , C_{26}), 133.20 (C_{23} , C_{29}), 130.40, 130.26 (C_6 , C_8 , C_{12} , C_{14}), 130.33, 130.03, (d, $^2J_{PC}$ = 10.9, 10.6 Hz, C_{21} , C_{25} , C_{27} , C_{31}), 124.09 (C_5 , C_9), 119.77 (C_{11} , C_{15}), 93.68 (d, J_{PC} = 3.1 Hz, C_{18}), 54.88 (C_2), 35.18 (d, $^1J_{PC}$ = 38.1 Hz, C_1), 20.80, 20.63 (C_{16} , C_{17}), 8.99 (C_{19}). **$^{31}P\{^1H\}$ RMN** (121.0 MHz, CD_3OD , RT, ppm): δ = 27.94 (s).

4.3.6. Caracterización de $[(\eta^5-C_5Me_5)Ir(\kappa^3N,N',P-HL)]$ (**7**)

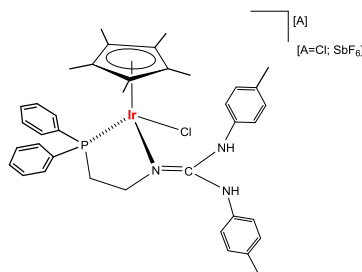


1H -NMR (400.16 MHz, CD_3OD , RT, ppm): δ = 7.76-7.48; 7.29-7.23 (2 x m, 10H, H_{Ar}), 7.05, 6.95 (sist. AB, J_{AB} = 8.4 Hz, 4H, $pTol$), 7.04, 6.81 (sist. AB, J_{AB} = 8.4 Hz, 4H, $pTol$), 4.14 (ddd, J = 40.4, 12.5, 6.5 Hz, 1H,), 3.22 (m, 1H), 2.97 (m, 1H), 2.23 (s, 6H, Me_1 , Me_2), 1.93 (m, 1H) 1.72 (dd, J_{PH} = 2.1, J_{HH} = 0.7 Hz, 15H, Me); -14.02 (d, J = 31.9 Hz). **$^{31}P\{^1H\}$ -RMN** (162.0 MHz, CD_3OD , RT, ppm): δ = -27.43 (s).

5.CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

1. Se han preparado nuevos complejos semisandwich quirales de iridio (III) con quiralidad exclusivamente en el metal de estequiometría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{A}$. En ellos el ligando $\mathbf{H}_2\mathbf{L}$, de tipo guanidina, se coordina de forma quelato al metal a través de los átomos de fósforo y nitrógeno imínico.



2. El complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})[\text{SbF}_6]]$ (**4**) cristaliza en la muy poco frecuente forma de conglomerado, obteniéndose monocristales de exclusivamente los enantiómeros $\mathbf{R}_{\text{Ir-4}}$ o $\mathbf{S}_{\text{Ir-4}}$. En el proceso de cristalización, se obtiene, también, la fase racémica **rac-4**.
3. Conocida, por medidas de difracción de rayos-X, la configuración absoluta de los metales rodio o iridio en los monocristales de los conglomerados **3** y **4** correspondientes, se ha obtenido el patrón de espectros de DC del par de enantiómeros, R_M y S_M , de cada compuesto.
4. Los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{MCl}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})[\text{SbF}_6]]$ (**3**, **4**) reaccionan con NaHCO_3 en metanol, a RT, dando mezclas de dos compuestos. En el caso del Rh se trata del producto de partida y el complejo monodesprotonado $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{P}\text{-}\mathbf{HL})]\text{SbF}_6$ (**5**). Para el metal Ir se obtiene el derivado $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{P}\text{-}\mathbf{HL})]\text{SbF}_6$ (**6**).y el hidruro complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{IrH}(\kappa^2\text{N},\text{P}\text{-}\mathbf{H}_2\mathbf{L})]\text{SbF}_6$ (**7**).
5. Los complejos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\kappa^3\text{N},\text{N}',\text{P}\text{-}\mathbf{HL})]\text{SbF}_6$ (**5**, **6**) se preparan con buenos rendimientos por reacción de los correspondientes cloruro complejos **3** o **4** con KOH a RT.
6. El complejo de rodio **3** cataliza la transferencia de hidrógeno de 2-propanol a acetofenona, con una conversión del 70% en 20 horas empleando 5% de carga de catalizador. En la reacción de FC de 1,2-dimetilindol y *trans*- β -nitroestireno las conversiones son modestas, 22% con el complejo de rodio **3** y 33% con el de iridio **4**, después de tres días a RT y un 5% de carga de catalizador.