

Trabajo de fin de grado

"Desarrollo de sistemas catalíticos de rodio y/o manganeso basados en ligandos pinza híbridos"

Autora: Nuria Fernández Campos

Director: Miguel Ángel Casado

Septiembre de 2020

Realizado en el Departamento de Química Inorgánica- Instituto de Síntesis Química y
Catálisis Homogénea.

Facultad de Ciencias de Zaragoza

RESUMEN

En este trabajo se han sintetizado complejos organometálicos de rodio estabilizados mediante un tipo de ligando pinza basado en un anillo piridínico con carácter no inocente, que puede cooperar con el metal en distintas reacciones orgánicas. Las reacciones de este ligando py-2,6-[NH(P(*i*Pr₂))₂] (**PN₃P**) con distintos precursores de rodio han permitido la formación de diferentes complejos catiónicos y neutros. Los compuestos catiónicos [(PN₃P)Rh(η²-cod)]⁺ (**1**), [(PN₃P)Rh(PMe₂Ph)]⁺ (**3**) y [(PN₃P)Rh(coe)]⁺ (**5**) se han preparado por tratamiento del ligando **PN₃P** con compuestos dinucleares de rodio con puentes cloro con diferentes ligandos auxiliares (cod, nbd), en donde en los tres casos el anión es un cloruro. También se obtuvieron los compuestos neutros [(PN₃P)^{*}Rh(η²-cod)] (**2**) y [(PN₃P)^{*}Rh(η²-nbd)] (**4**) mediante la utilización de precursores acetilacetonato del tipo [Rh(acac)(diolefina)], que se protona por uno de los grupos fragmentos NH del ligando **PN₃P**, proceso que conduce a la desaromatización del núcleo piridínico. Todos estos complejos han sido caracterizados en disolución por espectroscopía de RMN, donde llama la atención el hecho de que en los complejos diolefina, estas están coordinadas únicamente a través de un doble enlace.

Abstract

In this work, we have synthesized rhodium organometallic complexes stabilized by a type of pincer ligand based on a pyridine ring with non-innocent character that may cooperate with the metal in different organic reactions. Reactions of py-2,6-[NH(P(*i*Pr₂))₂] ligand (**PN₃P**) with different rhodium precursors has allowed the formation of different cationic and neutral complexes. Cationic complexes [(η²-PN₃P)Rh(η²-cod)]⁺ (**1**), [(PN₃P)Rh(PMe₂Ph)]⁺ (**3**) and [(PN₃P)Rh(coe)]⁺ (**5**) were prepared by treatment of ligand **PN₃P** with dinuclear chloro-bridged rhodium compounds which incorporate different auxiliary ligands (cod, nbd), where a chloride anion is present in the three cases. We could obtain neutral derivatives [(PN₃P)^{*}Rh(η²-cod)] (**2**) y [(PN₃P)^{*}Rh(η²-nbd)] (**4**) through the use of acetylacetonate precursors of the type [Rh(acac)(diolefin)], which is protonated by one of the NH fragments, a process that leads to a dearomatization of the pyridinic central core. All these new complexes have been characterized in solution by NMR spectroscopy, where it is important to notice that in the diolefin complexes, the dienes are mono-coordinated.

ÍNDICE

RESUMEN / ABSTRACT

INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	4
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	5
1. Síntesis del compuesto pinza PN_3P	5
2. Complejos de rodio estabilizados mediante el ligando pinza PN_3P	5
3. Complejos de rodio con nbd.	8
4. Complejo de rodio con coe.	11
CONCLUSIONES.....	13
SECCIÓN EXPERIMENTAL	14
ANEXO: Espectros de los compuestos	19

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se están buscando métodos sintéticos que sean sostenibles con el medioambiente, lo que incluye procesos catalíticos *verdes* que tiendan a disminuir la producción de productos secundarios, considerados residuos y que en muchas ocasiones pueden ser sustancias tóxicas. Este tipo de reacciones suelen estar catalizadas por complejos de metales de transición constituidos por un centro metálico y ligandos no inocentes, de los que existen multitud de distintos ejemplos.¹ Si se modifican las estructuras de estos ligandos, es posible controlar sus propiedades estéricas y electrónicas, pudiendo incrementar la estabilidad, reactividad catalítica y selectividad deseada.² Estas reacciones se pueden facilitar con el uso de ligandos no inocentes que cooperan con el metal a través de cambios químicos y estructurales reversibles.³

Debido a la influencia de un ligando dado en el metal en un complejo metálico, su diseño es un aspecto muy importante en la química organometálica, ya que solo ciertos ligandos cumplen estos requisitos.⁴ Un ejemplo de estos son los ligandos “pinza”, moléculas tridentadas con tres átomos con capacidad de coordinación meridional al centro metálico⁵. Dentro de este tipo de ligandos están teniendo gran atención los compuestos que incorporan átomos dadores duros y blandos, como nitrógeno y fósforo, además de poseer carácter híbrido.⁶ Entre estos, se pueden encontrar varios tipos de ligandos **PNP**, **PNN** o **PN₃P** (Figura 1), todos basados en un núcleo central piridínico rígido.

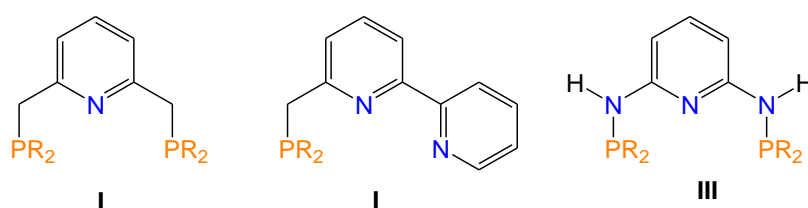


Figura 1. Distintos tipos de ligandos tridentados basados en piridina.

¹ H. Le, M. B. Hall, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1895–1913.

² H. Li, B. Zheng, K.-W. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293–294, 116–138.

³ H. Le, M. B. Hall, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1895–1913.

⁴ D. Morales-Morales, C.M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, **2007**.

⁵ S. Schneider, J. Meiners, B. Akevold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 2012, 412–429.

⁶ D. Morales-Morales, C.M. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, **2007**.

En nuestro estudio utilizamos un ligando del tipo **PN₃P** (Figura 1, **III**), basado en una molécula de lutidina. Este tipo de ligando se ha desarrollado a partir de ligandos de tipo PNP (Figura 1, **I**), diseñados por el grupo de Milstein.⁷ en el cual se han cambiado los espaciadores metileno por fragmentos –NH– consiguiendo de este modo modificar sus propiedades electrónicas. El cambio de los espaciadores se realizó para poder desarrollar un método de acoplamiento catalítico eficiente de aminas para generar iminas, ya que con el catalizador de PNP-Ru de Milstein se observó una baja reactividad mientras que los complejos PN₃P*-Ru eran muy activos y selectivos en estos procesos (Figura 2).⁸

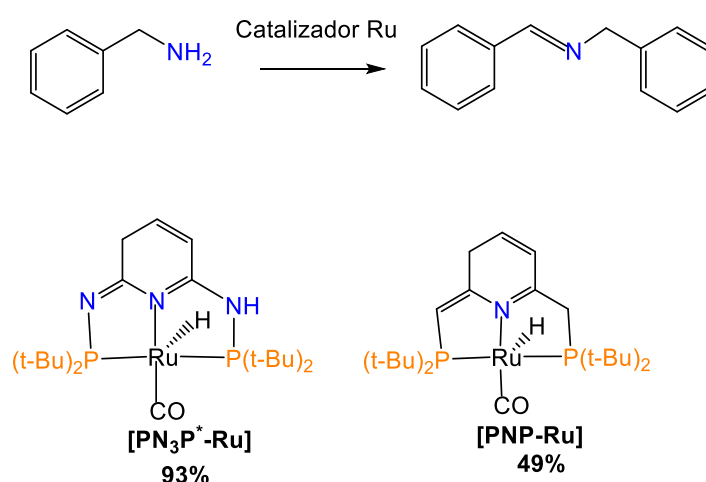


Figura 2. Acoplamiento de aminas catalizado por complejos Ru-PNP.

En estos sistemas organometálicos basados en **PN₃P** la desprotonación de uno de los grupos amino de los espaciadores induce un fenómeno de desaromatización del anillo piridínico que provoca un cambio en las propiedades electrónicas del ligando. Gracias a la naturaleza desaromatizada del ligando, se produce un nuevo modo de coordinación metal-ligando, que cambia de M-amino a M-amido, que influye mucho en las propiedades catalíticas del complejo.⁹

⁷ J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem Int. Ed.* **2015**, 54, 12236–12273.

⁸ H. Li, B. Zheng, K.-W. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 293–294, 116–138.

⁹ H. Li, T.P. Gonçalves, D. Lupp, K. -W. Huang, *ACS Catal.* **2019**, 9, 1619–1629.

Se observa que este grupo de ligandos basados en piridina tienen un carácter no inocente que favorece una cooperación metal–ligando, y que provocan reacciones de activación no demasiado comunes de enlaces H–X (X = H, C, O, N y B). Este escenario se ilustra con el estudio computacional del mecanismo de reacción de un complejo [(PNP)IrPh] en la activación de H₂ en el que se genera complejo *trans*-dihidruro de iridio mediante cooperación metal-ligando (Figura 3).

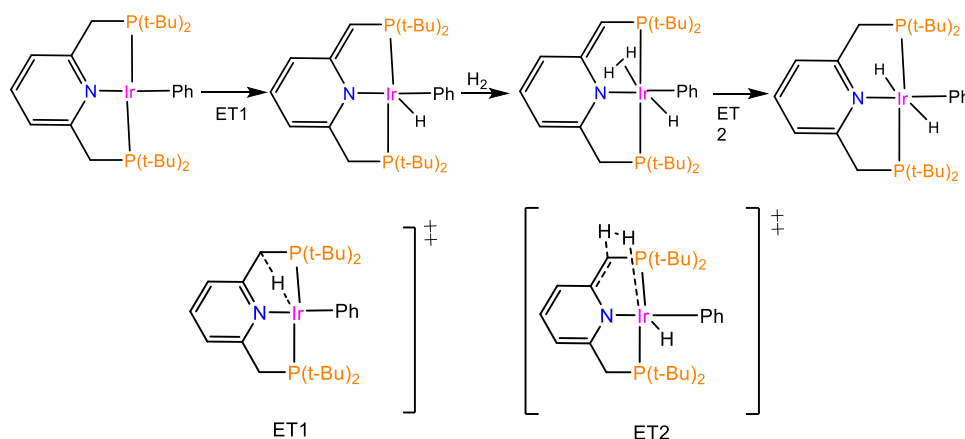


Figura 3. Mecanismo de la activación de H₂ mediante el complejo [(PNP)IrPh].

Estudios computacionales B₃LYP sobre el mecanismo de este proceso indican claramente que la formación del hidruro de Ir(I) (**ET1** en figura 3) mediante cooperación ML es la etapa limitante de este proceso, en donde en el metal y uno de los protones NH cooperan para transferir ese átomo de hidrógeno al metal (Ir). Finalmente, se obtiene el producto con el anillo de piridina aromatizado, una estructura más estable que en su forma desaromatizada. Estos procesos de aromatización-desaromatización en ligandos de este tipo están siendo explotados en reacciones catalíticas diferentes.¹⁰

Otro ejemplo que describe bien este tipo de cooperación ML se muestra en la figura 4, que se centra en la reactividad del ligando. La acción de oxígeno molecular sobre el complejo carbonilo de Rh-PN₃P, logra la oxidación de uno de los enlaces C–H del anillo piridínico a temperatura ambiente, dando lugar a un grupo carbonilo α,β-insaturado (Figura 4).¹¹

¹⁰ H. Le, M. B. Hall, *ACS Catal.* **2015**, 5, 1895–1913.

¹¹ C. Zhou, K Munkerup, Y. Wang, P. K. Das, P. Chakraborty, J. Hu, C. Yao, M.-H. Huang, K. - W. Huang, *Inorg. Chem. Front.* **2020**, 7, 2017–2020.

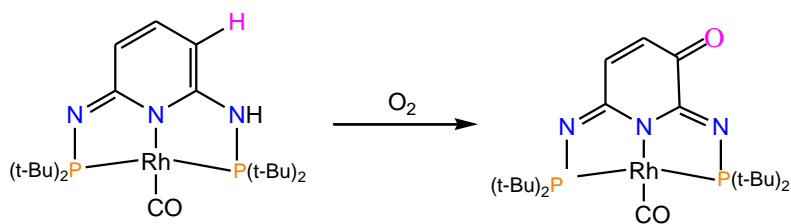


Figura 4. Oxidación del compuesto $\text{PN}_3\text{P-Rh}$.

Una de las aplicaciones de este producto es que actúa como un aceptor de Michael, y actualmente se está investigando sobre sus aplicaciones bio-sintéticas.¹²

La temática de este TFG está centrada en un ligando de tipo PN_3P –en donde los fragmentos fosfano son $-\text{P}(\text{t-Bu})_2-$, y se pretende estudiar la química de coordinación con rodio a través de la utilización de diversos precursores organometálicos.

OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es desarrollar catalizadores de rodio estabilizados con un ligando pinza P,N,P -dador basado en la molécula de lutidina. Se desarrollará la síntesis de este ligando y posteriormente se prepararán y se caracterizarán diversos complejos de rodio con este ligando.

Respecto a los objetivos pedagógicos se pueden encontrar:

- Afianzar y reforzar los conocimientos relacionados con la química inorgánica adquiridos en el grado.
- Aprender las técnicas de síntesis en el ámbito de la química inorgánica.
- Aprender el uso e interpretación de técnicas de caracterización de compuestos, en particular, de la espectroscopía de RMN.
- Conocer y aplicar las medidas de seguridad en el laboratorio químico.
- Buscar y analizar bibliografía, así como plasmar aquellos aspectos relacionados con el trabajo experimental.

¹² C. Zhou, K. Munkerup, Y. Wang, P. K. Das, P. Chakraborty, J. Hu, C. Yao, M.-H. Huang, K.-W. Huang, *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7, 2017-2020.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

1. Síntesis del compuesto pinza PN_3P .

El compuesto PN_3P (py-2,6-[$\text{NH}(\text{P}(\text{iPr})_2)_2$]) es un ligando pinza que contiene una molécula central de piridina unida a dos fragmentos fosfano $-\text{P}(\text{iPr})_2$ a través de dos fragmentos $-\text{NH}$. Este ligando se coordina a centros metálicos a través del átomo de nitrógeno de la piridina y de los dos átomos de fósforo de un modo $\kappa\text{N}, \kappa\text{P}, \kappa\text{P}$. Una vez coordinado a un metal sus propiedades electrónicas pueden modificarse mediante la desprotonación de los grupos $-\text{NH}$, lo que lo convierte en un ligando muy apropiado para utilizar en el contexto de catálisis homogénea.¹³

La síntesis de este ligando PN_3P se llevó a cabo siguiendo un procedimiento descrito en la literatura.¹⁴ Tiene que realizarse bajo atmósfera inerte y se aisló como un sólido blanco que se almacena en el interior de una caja seca. La síntesis de PN_3P parte de 2,6-diaminopiridina, que en presencia de NEt_3 como base reacciona con $\text{ClP}(\text{iPr})_2$ para generar el ligando, liberándose $\text{HNEt}_3^+\text{Cl}^-$ que se elimina por filtración (Figura 5).

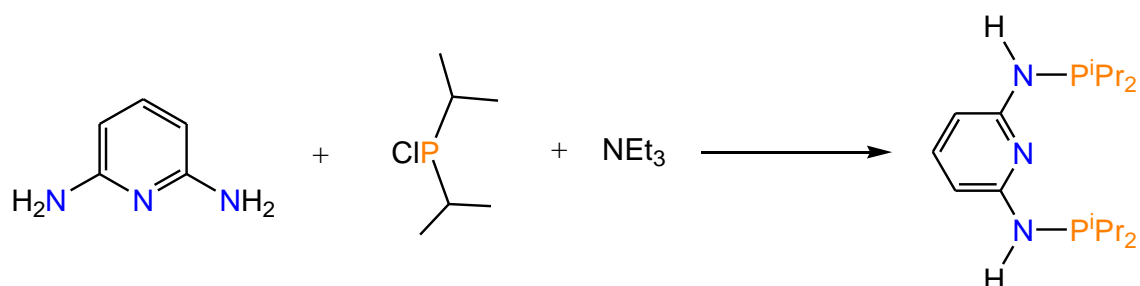


Figura 5. Síntesis del ligando PN_3P .

2. Complejos de rodio estabilizados mediante el ligando pinza PN_3P .

El ligando trípode PN_3P , puede coordinarse de forma meridional a metales de transición a través de los dos átomos de fósforo y del átomo de nitrógeno del anillo central de piridina, que le confiere cierta rigidez. Con el objetivo de estudiar la coordinación de este ligando a metales de transición elegimos rodio como el metal candidato.

¹³ X. Wang, L. Yao, Y. Pan, K. -W. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 845, 25–29.

¹⁴ W. Schirmer, U. Floerke, H.J. Haupt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, 545, 83–97.

Uno de los productos de partida más utilizados en la química del rodio es el complejo dinuclear $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ (cod = 1,5-ciclooctadieno). La reacción de $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})\}_2]$ con el ligando **PN₃P** en relación molar 1:2 en THF permitió obtener un sólido amarillo mostaza (60%), que se ha caracterizado como el complejo mononuclear $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\text{cod})]\text{Cl}$ (**1**, Figura 6).

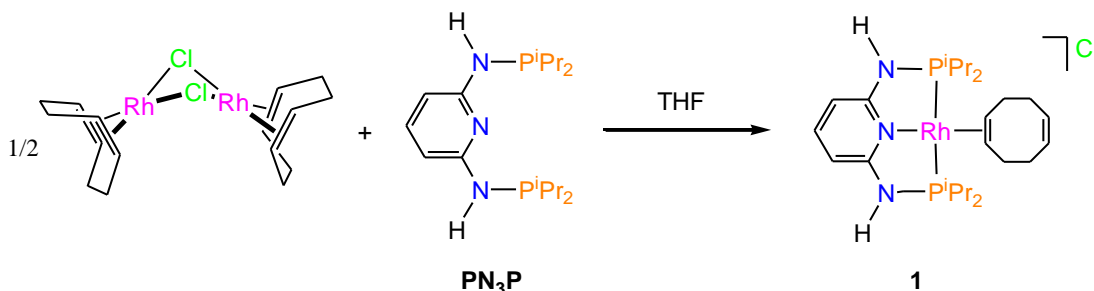


Figura 6. Síntesis del compuesto **1**.

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **1** en diclorometano deuterado muestra un único doblete ($\delta(^{31}\text{P})$ 104.2 ppm; $^1J_{\text{P-Rh}} = 137$ Hz), lo que indica que existe un plano de simetría que hace a los dos átomos de fósforo químicamente equivalentes.

El espectro de ^1H RMN de **1** en CD_2Cl_2 muestra las señales correspondientes a los protones piridínicos de **PN₃P** como triplete (H^p) y doblete (H^m) localizados a δ 7.10 y 6.51 ppm, respectivamente, lo que confirma la existencia del plano de simetría observado en el espectro de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ de **1**, ya que los protones en posición *meta* del núcleo piridínico son químicamente equivalentes. Esta situación también se evidencia en el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **1** en diclorometano deuterado, ya que solo aparecen dos señales asociadas a los carbonos *orto* y *meta* del anillo de piridina ($\delta(^{13}\text{C})$ 161.8, 97.5 ppm), lo que confirma su equivalencia química. En el espectro de ^1H RMN de **1** en CD_2Cl_2 se observan las señales del ligando auxiliar cod como cuatro grupos de resonancias distintas ($\delta(=\text{CH libre})$ 5.65 ppm; $\delta(=\text{CH coord})$ 4.53 ppm; $\delta(\text{CH}_2)$ 2.47, 2.15 ppm), por 2 protones las correspondientes a los olefínicos y por 4 protones las correspondientes a los fragmentos CH_2 . Esta situación también se observa en las señales de los carbonos olefínicos, debido a que solo aparecen dos señales para los cuatro carbonos de los dos dobles enlaces ($\delta(^{13}\text{C})$ 129.3 ppm ($\text{C}=\text{C libre}$), 72.4 ppm ($\text{C}=\text{C coord}$)). Además, por estas dos señales se puede observar que solo hay un doble enlace coordinado al rodio (δ 72.4 ppm; $^1J_{\text{C-Rh}} = 10$ Hz) que se observa como un doblete. El

desplazamiento químico de los carbonos coordinados a rodio es más bajo que el que posee el doble enlace libre. Esto es consecuencia de que existe una retrodonación por parte de los orbitales *d* llenos del rodio a los orbitales anti-enlazantes de la olefina coordinada, lo que hace que disminuya el orden de enlace a un valor entre enlace doble y enlace sencillo. Adicionalmente, también se observan trazas de cod libre a $\delta(^1\text{H})$ 5.59, 2.39 ppm; $\delta(^{13}\text{C})$ 128.5, 27.7 ppm.

El protón de los grupos amino del ligando **PN₃P** tienen propiedades ácidas y pueden ser desprotonados con una base. Este proceso puede dar lugar a un fenómeno de desaromatización del núcleo piridínico, que es posible debido a efectos de resonancia. Esta posibilidad se ha estudiado con el complejo mononuclear [Rh(acac)(cod)] (acac = acetilacetato), que debido a la naturaleza básica del ligando acetilacetato puede ser capaz de desprotonar uno de los dos protones de los fragmentos -NH del ligando **PN₃P**. La reacción de [Rh(acac)(cod)] con **PN₃P** en relación molar 1:1 en THF da lugar a la formación de un nuevo complejo, [(PN₃P)^{*}Rh(η^2 -cod)] (**2**), y a la liberación de acetilacetona. (Figura 7).

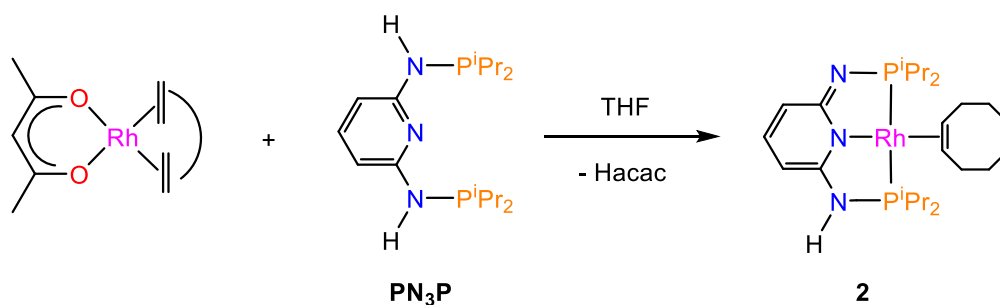


Figura 7. Síntesis del complejo **2**.

El espectro de ^1H RMN de **2** a temperatura ambiente en CD_2Cl_2 muestra una especie aparentemente simétrica. De hecho, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **2** en diclorometano deuterado muestra únicamente un doblete ($\delta(^{31}\text{P})$ 102.7 ppm, $^1J_{\text{P-Rh}} = 137$ Hz) lo que indica que los dos átomos de fósforo son químicamente equivalentes, situación que sugiere la existencia de un plano de simetría. Estos resultados también se pueden observar en el espectro de ^1H RMN del compuesto **2** en CD_2Cl_2 , que muestra las señales correspondientes a los protones del núcleo piridínico a δ 7.10 ppm como un triplete que integra por 1H que corresponde al H^p, y a δ 6.37 ppm como un doblete que integra por 2H que corresponde a los H^m. Esta situación indica que los protones *meta* son

químicamente equivalentes y que existe un plano de simetría que los relaciona. Según la estructura de **2** propuesta en la figura 7, se deberían observar tres señales para los protones piridínicos, la correspondiente al *para* daría un triplete y las correspondientes a los *meta* darían un doblete para cada protón.

Esto también se evidencia en las señales del ligando cod, ya que se observan 2 señales de los protones olefínicos a δ 5.65 ppm (=CH libre, 2H) y a δ 4.49 ppm (=CH coord, 2H) que sugiere su equivalencia química.

Como se ha comentado con anterioridad, los espectros se han realizado a temperatura ambiente, y realmente el patrón observado sugiere que a esa temperatura existan procesos fluxionales que genera una simetría C_s . Obviamente, se hacen necesarias medidas de RMN a bajas temperaturas con la finalidad de detener esos procesos dinámicos para poder determinar su estructura real. Desafortunadamente, no ha sido posible la realización de dichos experimentos.

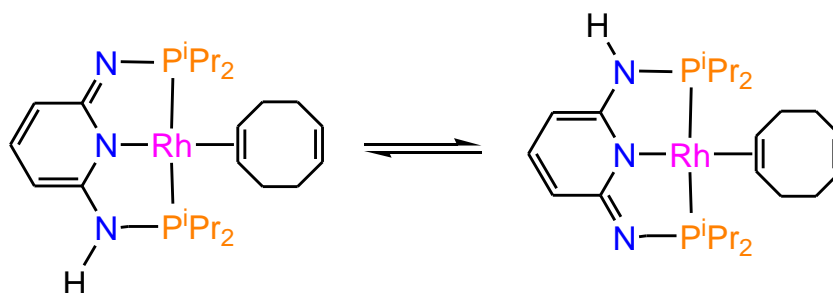


Figura 8. Propuesta del proceso fluxional que experimenta el complejo $[(PN_3P)^*Rh(cod)]$ (**2**) en disolución a T^a ambiente.

3. Complejos de rodio con nbd.

Dada la facilidad en la preparación de compuestos de rodio con el ligando cod estabilizados con el compuesto **PN₃P**, decidimos estudiar la química de complejos de rodio con el ligando auxiliar nbd (2,5-norbornadieno). Uno de los compuestos de partida es el complejo dinuclear con puentes cloro $[\{ Rh(\mu-Cl)(nbd) \}_2]$. La reacción de este complejo con el ligando **PN₃P** en acetonitrilo deuterado en un tubo de RMN en relación molar 1:2, dio lugar a la formación de un sólido amarillo insoluble imposible de analizar mediante espectroscopía de RMN en CD_2Cl_2 ; también se observó que era insoluble en otros disolventes deuterados. Con la finalidad de obtener un derivado

soluble, se añadió dimetilfenilfosfano mediante una microjeringa, dando lugar a la solubilidad total del sólido, que se ha caracterizado como $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})]\text{Cl}$ (**3**). El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **3** muestra un doblete de dobletes (δ 112.6 ppm) y un triplete de dobletes (δ 4.65 ppm), lo que implica la presencia de tres átomos de fósforo en la molécula, en donde los dos correspondientes al ligando **PN₃P**, son equivalentes por lo que la molécula adopta una disposición simétrica. Las constantes de acoplamiento $J_{\text{P-P}}$ indican que los átomos de fósforo del ligando están en posición *cis* respecto al ligando PMe_2Ph ($^2J_{\text{P-P}} = 40$ Hz). Estos resultados apuntan a que este nuevo compuesto **3** es el complejo $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})]\text{Cl}$ (**3**, Figura 9).

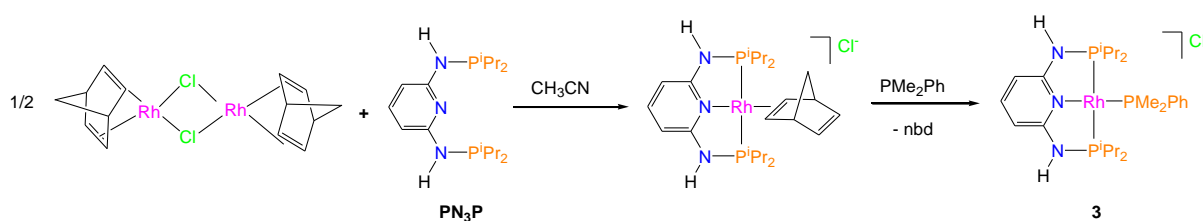


Figura 9. Síntesis del complejo **3**.

El espectro de ^1H RMN de **3** en CD_2Cl_2 presenta dos señales correspondientes a los protones del anillo central de piridina (δ (^1H): 7.02 ppm y 6.75 ppm), lo que respalda la existencia de un plano de simetría que hace que los protones en posición *meta* sean equivalentes. Además, a campo más alto (δ (^1H) 1.79 ppm) se observa un doblete debido a los dos grupos metilo de PMe_2Ph que integra por 6H, por lo que estos grupos metilo son químicamente equivalentes. La información obtenida de la reacción de **PN₃P** con $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{nbd})\}_2]$ no permite especular que en la primera etapa se forme el complejo análogo al complejo $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]\text{Cl}$ (**1**), es decir, $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-nbd})]\text{Cl}$ (Figura 9). Probablemente, la insolubilidad de este último viene determinada por la naturaleza del dieno nbd. La posterior adición del fosfano PMe_2Ph provoca la sustitución de nbd por PMe_2Ph , induciendo su solubilidad y por tanto permitiendo la medida del complejo **3** mediante RMN.

Otro de los compuestos de partida con este ligando auxiliar es el compuesto $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{nbd})]$. Esta reacción es similar a la que ocurre para el complejo **2**, en la que el ligando acac desprotona al fragmento NH del ligando **PN₃P** y da como resultado un complejo nuevo $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-nbd})]$ (**4**, Figura 10).

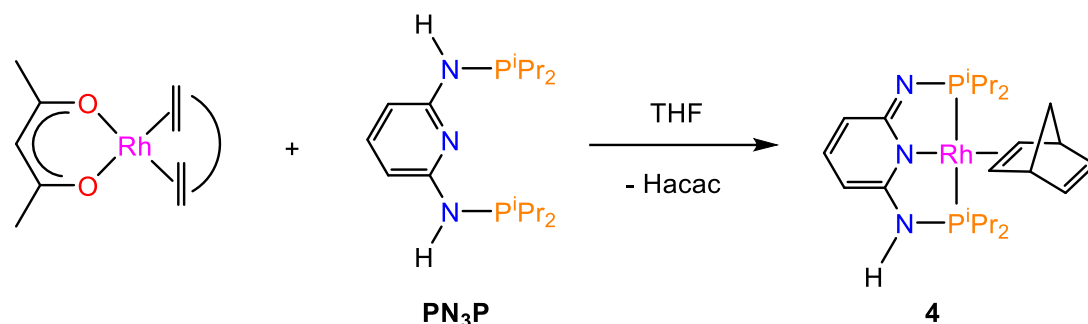


Figura 10. Síntesis del compuesto **4**.

Este complejo se ha caracterizado por técnicas de espectroscopía de RMN a temperatura ambiente. Aunque el complejo **4** no es muy soluble en disolventes deuterados habituales, sí que es soluble en metanol deuterado, por lo que pudimos llevar a cabo su caracterización mediante espectroscopía de ^1H , ^{31}P y ^{13}C RMN. Se ha observado que ocurre algo similar a lo que se observó en el complejo **2**. Teóricamente, la especie **4** no es simétrica, tal y como se muestra en la figura 10. Sin embargo, el espectro de ^1H RMN de **4** a temperatura ambiente en CD_3OD muestra lo contrario. Además, el espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN de **4** en metanol deuterado muestra únicamente un doblete ($\delta(^{31}\text{P})$: 116.8 ppm, $^1J_{\text{P-Rh}} = 125$ Hz) lo que indica que los dos átomos de fósforo son químicamente equivalentes. Este hecho sugiere la existencia de un plano de simetría. Estos resultados también son observables en el espectro de ^1H RMN del compuesto **4** en CD_3OD , que muestra las señales correspondientes a los protones del núcleo piridínico a δ 7.44 ppm como un triplete que integra por 1H correspondiente al H^p , y a δ 6.37 ppm como un doblete que integra por 2H correspondiente a los H^m . Esto indica que los protones *meta* son químicamente equivalentes y que existe un plano de simetría que los relaciona. Mientras que, según la estructura de **4** propuesta en la figura 10, se deberían observar tres señales para los protones piridínicos; las mismas que se han comentado anteriormente para el compuesto **2**.

La existencia de un plano de simetría también se refleja en las señales del ligando nbd, ya que se observan solo dos señales para los protones olefínicos ($\delta(^1\text{H})$ 6.63 ppm, =CH libre, 2H; 3.54 ppm, =CH coord, 2H), lo que sugiere su equivalencia química. Estos espectros se han realizado a temperatura ambiente, por lo que los procesos fluxionales que ocurren en el complejo **2** comentados anteriormente, ocurren de la misma manera en el complejo **4**.

4. Complejo de rodio con coe.

Hasta ahora hemos venido utilizando precursores de rodio con ligandos auxiliares dieno, y se ha comprobado que en todos los casos la diolefina se coordina de un modo monodentado. Por esta razón pareció necesaria la utilización de un complejo de partida con un ligando auxiliar mono-olefina como coe (coe = cicloocteno), por lo que elegimos el complejo dinuclear $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$. La reacción de este complejo con el ligando **PN₃P** en relación molar 1:2 en tolueno permitió aislar el nuevo complejo caracterizado como $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\text{coe})]\text{Cl}$ (**5**; Figura 11).

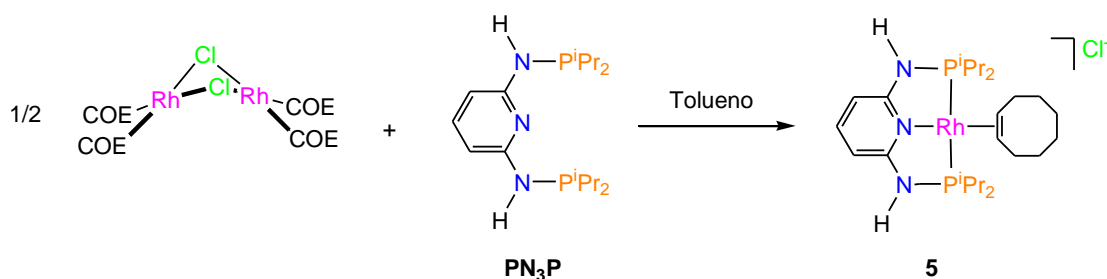


Figura 11. Síntesis del complejo **5**.

El espectro de ^1H RMN de **5** en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente muestra una molécula simétrica, ya que los protones *meta* del anillo piridínico se observan como un doblete (δ (^1H): 6.72 ppm) y el protón *para* como un triplete a δ (^1H): 6.89 ppm. De acuerdo con esta situación, los dos protones NH aparecen como una única resonancia intensa a δ (^1H): 8.91 ppm, lo que sugiere que el complejo **5** tiene una simetría C_s en disolución. Adicionalmente, la olefina coordinada se observa como un multiplete a 4.26 ppm, lo que refleja la simetría C_s .

El espectro de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN del complejo **5** en CD_2Cl_2 a temperatura ambiente muestra un único doblete (δ 104.25 ppm, $^1J_{\text{P-Rh}} = 138$ Hz), lo que afirma que existe un plano de simetría. Al observar el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN de **5**, se pueden ver tres señales correspondientes a los $-\text{CH}_2-$ de coe. El plano de simetría provoca que los hidrógenos unidos a estos carbonos también sean equivalentes. En el espectro de ^1H - ^{13}C HSQC RMN los H axiales y ecuatoriales de los fragmentos metilo de coe tienen señales distintas, ya que el desplazamiento químico es diferente para cada uno. Por ejemplo, la señal de un carbono a δ 31.62 ppm se correlaciona con dos señales de hidrógeno a δ

1.75, 1.44 ppm. Con esto se confirma que el plano de simetría pasa por la mitad del coe atravesando el doble enlace, haciendo que el H axial de un carbono sea equivalente al H axial (o ecuatorial) del otro carbono. Además, en este espectro también se puede observar la equivalencia de los carbonos olefínicos ya que solo aparece una señal para ellos a δ 72.7 ppm que está asociada a una única señal para sus hidrógenos a δ 4.26 ppm. Esto ocurre de la misma manera para los carbonos *meta* de la piridina, lo que confirma que el plano de simetría atraviesa al ligando desde el nitrógeno de la piridina hasta el carbono *para* de ésta. (Figura 12).

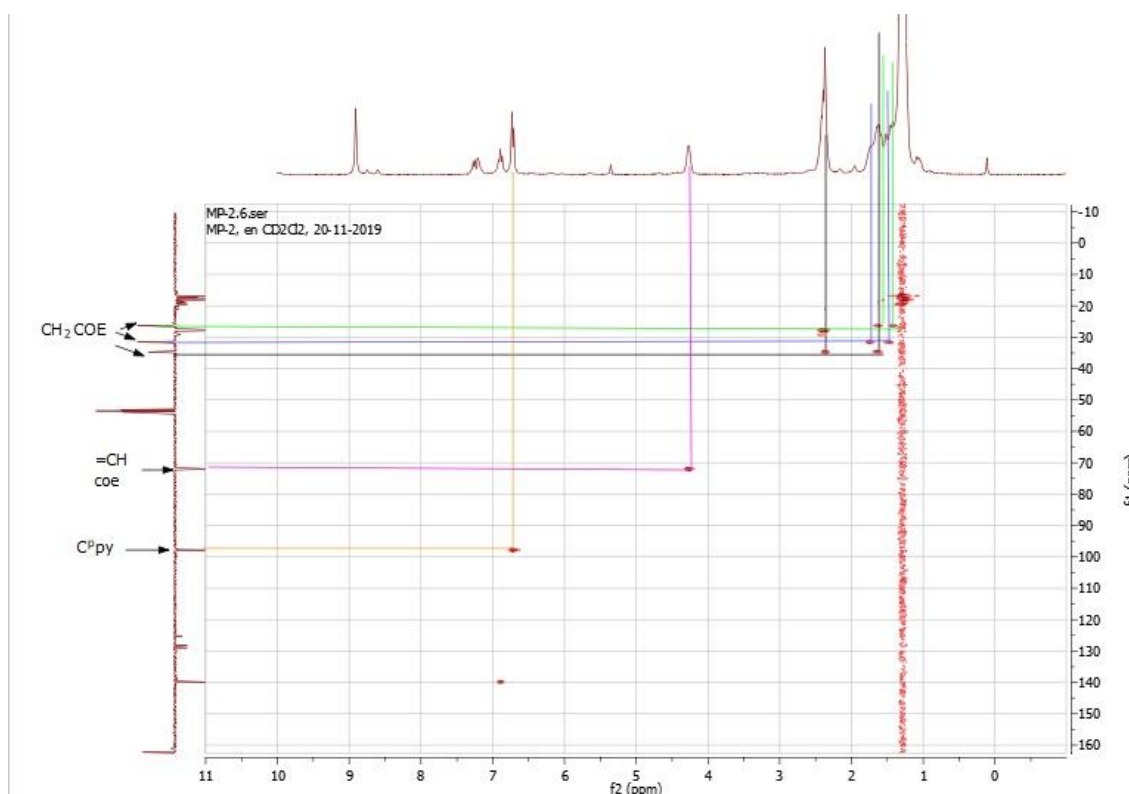


Figura 12. Espectro de ^1H - ^{13}C HSQC de **5** en CD_2Cl_2 donde resaltan las tres resonancias de los CH_2 del coe (líneas verde, azul y negro), la resonancia de los $=\text{CH}$ coe (línea rosa) y la resonancia del H^p del núcleo piridínico (línea naranja).

CONCLUSIONES

1. En este trabajo experimental se ha llevado a cabo la síntesis del ligando pinza **PN₃P**. Este ligando consiste en un anillo piridínico central en las posiciones *orto* están sustituidas por fragmentos NH unidos a un fragmento isopropilfosfano.
2. El ligando **PN₃P** se coordina de forma efectiva a fragmentos de "Rh(cod)" dando lugar a compuestos catiónicos como [(PN₃P)Rh(η^2 -cod)]Cl al reaccionar con complejos dinucleares de rodio con puentes cloro, y a compuestos neutros análogos como [(PN₃P)*Rh(η^2 -cod)] a partir del complejo mononuclear con el ligando acetilacetato, que es protonado por uno de los grupos amino del ligando **PN₃P**. Ambas especies muestran una estructura con simetría C_s, sin embargo, la especie neutra experimenta procesos fluxionales a temperatura ambiente que hacen que aparentemente tenga una estructura simétrica en disolución.
3. La reacción de **PN₃P** con el complejo [{Rh(μ -Cl)(nbd)}₂] da lugar a un sólido amarillo insoluble, y por tanto imposible caracterizar en disolución; la adición de PMe₂Ph produjo un nuevo compuesto soluble, caracterizado como el complejo catiónico [(PN₃P)Rh(PMe₂Ph)]Cl, como consecuencia de la sustitución de la diolefina por el fosfano.
4. La reacción de **PN₃P** con [Rh(acac)(nbd)] dio lugar a un complejo neutro análogo al obtenido con el ligando cod, [(PN₃P)*Rh(η^2 -nbd)]. Del mismo modo que ocurre con éste, también presenta procesos fluxionales que hacen que aparentemente tenga simetría C_s, pero tampoco se conoce su estructura real.
5. Se ha podido observar que tanto el cod como el nbd se coordinan al rodio de forma monodentada, a diferencia de su coordinación quelato natural.
6. La reacción del complejo [{Rh(μ -Cl)(coe)₂}₂], que presenta un ligando auxiliar mono-olefina coe, con el ligando **PN₃P** originó un compuesto catiónico con simetría C_s, en el cual el plano de simetría atraviesa el ligando **PN₃P** desde el C' hasta el N de la piridina y además atraviesa el doble enlace de ligando auxiliar coe.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

En cuanto a la metodología empleada en el desarrollo de este TFG cabe destacar que todas las **reacciones** se han llevado a cabo bajo rigurosa exclusión de aire utilizando técnicas de Schlenk, caja seca o directamente en tubo de RMN bajo atmósfera de argón.

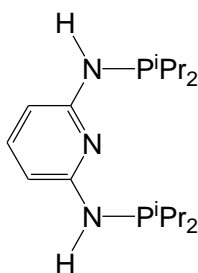
Los **disolventes** utilizados se han secado mediante procedimientos de destilación bajo argón o mediante sistemas de purificación con columnas de secado (SPS) modelo PS-400-6 de Innovative Technology. Los reactivos utilizados se han obtenido de fuentes comerciales. Los gases utilizados han sido suministrados por Air Liquide.

Los **productos de partida** de rodio se han sintetizado siguiendo los métodos descritos en la literatura, como puede verse en la parte experimental de los artículos científicos que aquí se presentan.

Los **espectros de resonancia magnética nuclear** se han registrado o bien en un espectrómetro Bruker ARX 300 MHz, un Bruker Avance 300 MHz, o en un instrumento Bruker Avance 400 MHz. Los desplazamientos químicos (expresados en partes por millón) se referencian a los picos de los disolventes deuterados (^1H , ^{13}C) o a una referencia externa, H_3PO_4 (^{31}P). Las constantes de acoplamiento, J , se expresan en hertzios (Hz). La asignación espectral se ha logrado por combinación de experimentos ^1H - ^1H COSY, ^1H - ^1H NOESY, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT y ^1H - ^{13}C HSQC/HMBC.

Síntesis de PN_3P .

En un matraz bajo atmósfera inerte se disolvió piridina-2,6-diamina (1.09 g, 9.99 mmol) en THF (125 mL) y se añadió NEt_3 (2.8 mL, 20.1 mmol). La disolución resultante se enfrió a 0 °C. Después se añadió cloro(diisopropil)fosfina (3.2 mL, 19.9 mmol) mediante una jeringa. La disolución se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó toda la noche a 50 °C. La suspensión se filtró bajo argón y se lavó con THF (25 mL). El disolvente se concentró a vacío, y se recrystalizó en tolueno dando un aceite incoloro.



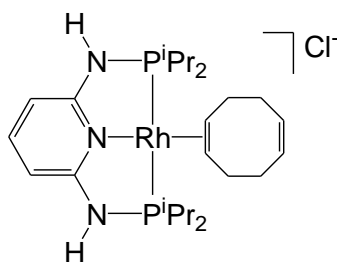
^1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ 7.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 1H; H^p py), 6.39 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2.1 Hz, 2H; H^m py), 4.34 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 11.1$ Hz, 2H; NH), 1.69–1.82 (m, 4H; CH i Pr), 0.98–1.11 (m, 24H; CH_3 i Pr).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, THF- d_8 , 298 K): δ 48.23.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , 296 K): δ 159.5 (C^o py), 140.0 (C^p py), 98.5 (C^m py), 26.9 (CH i Pr), 19.0, 17.4 (CH_3 i Pr).

Síntesis de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]\text{Cl}$ (1).

A una disolución de **PN₃P** (0.20 g, 0.59 mmol) en THF (10 mL) se añadió $[\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{cod})]_2$ sólido (0.14 g, 0.29 mmol) obteniéndose una disolución naranja. La reacción se agitó durante 30 minutos. Se evaporó el disolvente a vacío y se obtuvo un sólido amarillo mostaza. El sólido se lavó con hexano y se secó a vacío. Rdto: 0.21 g (60%). $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{ClN}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (PM = 587.95 g/mol).



^1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.95 (br s, 2H; N–H), 7.10 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 1H; H^p py), 6.51 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H; H^m py), 5.65 (m, $^2J_{\text{H-H}} = 4.2$ Hz, 2H; =CH Rh-cod libre), 4.53 (m, 2H; =CH Rh-cod coord), 2.58–2.41 (m, 4H; CH_2 cod), 2.41–2.37 (m, 2H; CH_2 cod), 2.35 (m, 4H; CH i Pr), 2.21–2.05 (m, 2H; CH_2 cod), 1.27 (m, 24H; CH_3 i Pr).

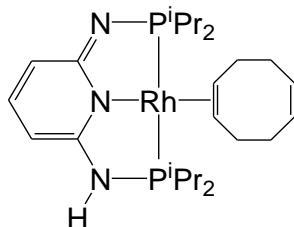
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 104.2 (d, $^1J_{\text{P-Rh}} = 137\text{Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 161.8 (C^o py), 140.5 (C^p py), 129.3 (=CH Rh-cod libre), 97.5 (C^m py), 72.4 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 10$ Hz; =CH Rh-cod coord), 35.0, 30.8 (CH_2 cod), 27.2 (CH i Pr), 17.8, 16.5 (CH_3 i Pr).

Síntesis de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]$ (2).

A una disolución de **PN₃P** (0.10 g, 0.30 mmol) en THF (8 mL) se añadió $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{cod})]$ sólido (0.09 g, 0.30 mmol), dando lugar a una disolución naranja. La

reacción se agitó durante 20 minutos. Se evaporó el disolvente a vacío, dando un sólido amarillo que se lavó con hexano y se secó a vacío. Rdto: 0.12 g (71%). $C_{25}H_{44}N_3P_2Rh$ (PM = 551.49 g/mol).



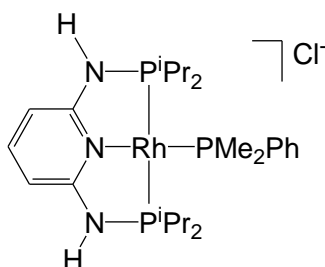
1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 7.75(s, 1H; NH), 7.10 (t, $^3J_{H-H} = 8.0$ Hz, 1H; H^p py), 6.37 (d, $^3J_{H-H} = 8.0$ Hz, 2H; H^m py), 5.65 (m, 2H ; =CH cod libre), 4.49 (s, 2H; =CH cod coord), 2.53-2.42 (m, 4H, CH_2 cod), 2.31 (m, 4H; CH i Pr), 2.20 (m, 2H, CH_2 cod), 2.00 (m, 2H, CH_2 cod), 1.28 (m, 24H; CH_3 i Pr).

$^{31}P\{^1H\}$ RMN (121 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 102.7 (d, $^1J_{P-Rh} = 137$ Hz).

$^{13}C\{^1H\}$ -APT RMN (75.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 162.3 (C^o py), 140.0 (C^p py), 129.6 (=CH cod libre), 97.8 (C^m py), 72.1 (=CH cod coord), 35.6, 31.0 (CH_2 cod), 27.6 (dd, $^1J_{C-P} = 12$ Hz, $^2J_{C-Rh} = 12$ Hz; CH i Pr), 16.8, 17.3 (CH_3 i Pr).

Síntesis de $[(PN_3P)Rh(PMe_2Ph)]$ (3).

A una disolución de PN_3P (0.10 g, 0.29 mmol) en CH_3CN (8 mL) se añadió [$\{Rh(\mu-Cl)(nbd)\}_2$] sólido (0.07 g, 0.15 mmol). La reacción se agitó durante 25 minutos, obteniéndose una disolución amarilla con un precipitado amarillo anaranjado. El sólido se aisló filtrándolo con una cánula, se lavó con hexano y se secó a vacío. A continuación, se preparó este sólido para su estudio por espectroscopía de RMN y al añadir CD_2Cl_2 se observó que no era soluble, por lo que se añadió PMe_2Ph (en un ligero exceso) hasta que todo el sólido se disolvió. La disolución amarilla resultante fue analizada por 1H RMN y $^{31}P\{^1H\}$ RMN. $C_{24}H_{44}ClN_3P_3Rh$ (PM = 605.91 g/mol).

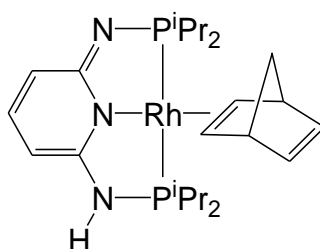


^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.53 (s, 2H; NH), 7.88-7.80 (m, 2H; H^o Ph), 7.51-7.31 (m, 3H; H^m , H^p Ph), 7.02 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 1H; H^p py), 6.75 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H; H^m py), 2.18 (sept, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 4H; CH ^iPr), 1.79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 6H; CH_3 PMe_2Ph), 1.27 (c, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 12 H; CH_3 ^iPr), 1.10 (c, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 12 H; CH_3 ^iPr).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 113 (dd, $^1J_{\text{P-Rh}} = 136$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 40$ Hz; PN_3P), 4.65 (dt, $^1J_{\text{P-Rh}} = 155$ Hz, $^2J_{\text{P-P}} = 40$ Hz; PMe_2Ph).

Síntesis de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-nbd})]$ (4).

A una disolución de PN_3P (0.10 g, 0.31 mmol) en THF (10 mL) se añadió $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{nbd})]$ sólido (0.09 g, 0.31 mmol). Se agitó durante 20 minutos y se observó una disolución amarilla con un precipitado amarillo. El sólido se separó de la disolución mediante una cánula. Después de esto, se evaporó el disolvente a vacío dando un sólido amarillo. Rdto: 0.11 g (67%). $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (PM = 535.45 g/mol).



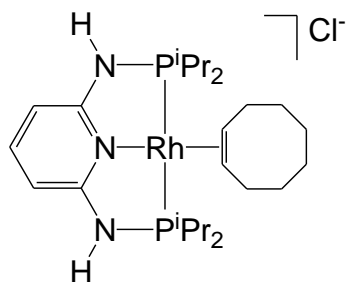
^1H RMN (400 MHz, CD_3OD , 298 K): δ 7.44 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 1H; H^p py), 6.63 (s, 2H; =CH nbd libre), 6.37 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H; H^m py), 4.29 – 4.15 (m, 2H; CH nbd), 3.54 (s, 2H; =CH coord), 2.80 – 2.67 (m, 4H; CH ^iPr), 1.60 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 1H; CH_2 nbd), 1.35 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.8$ Hz, 12 H; CH_3 ^iPr), 1.30 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.9$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 4.9$ Hz, 12 H; CH_3 ^iPr), 1.26 (s, 1H; CH_2 nbd).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (100.6 MHz, CD_3OD , 298 K) δ : 162.6 (C^o py), 144.4 (=C libre nbd), 140.3(C^p py), 97.7 (C^m py), 70.4 (CH nbd), 62.4 (CH_2 nbd), 52.0 (=C nbd coord), 29.9 (CH ^iPr), 18.7, 17.4 (CH_3 ^iPr)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (202.5 MHz, CD_3OD , 298 K): δ 116.8 (d, $^1J_{\text{P-Rh}} = 125$ Hz).

Síntesis de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-coe})]\text{Cl}$ (5).

A una disolución de PN_3P (0.10 g, 0.31 mmol) en THF (10 mL) se añadió $[\{\text{Rh}(\mu\text{-Cl})(\text{coe})_2\}_2]$ sólido (0.11 g, 0.16 mmol) dando lugar a una disolución roja que se agitó durante una hora. Tras concentrar el disolvente hasta 2 mL, la adición de hexano dio lugar a la precipitación de un sólido rojo, que se aisló por filtración, se lavó con hexano y se secó a vacío. Rdto: 0.16 g (86%). $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{ClN}_3\text{P}_2\text{Rh}$ (PM = 589.97 g/mol).



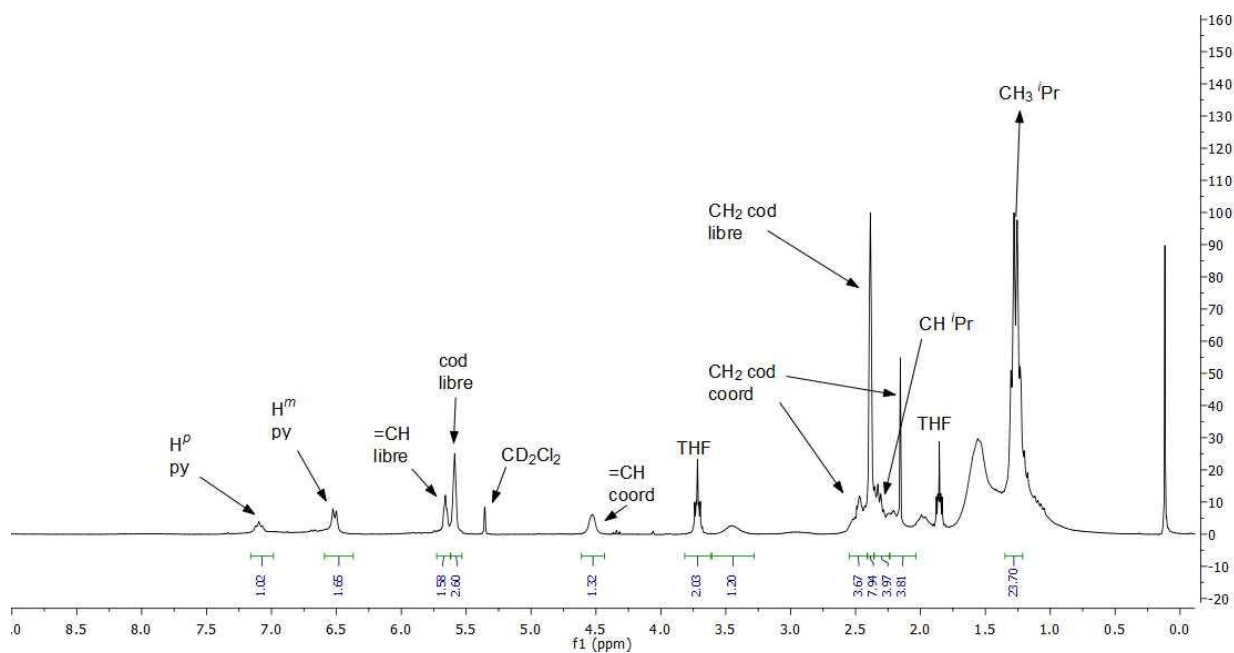
^1H RMN (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 8.91 (s, 2H; N-H), 6.89 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 1H; H^p py), 6.72 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H; H^m py), 4.26 (s, 2H; $=\text{CH}$ coe), 2.41 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, 4H; CH^iPr), 1.77-1.38 (m, 12H; CH_2 coe), 1.40-1.14 (m, 24H; CH_3^iPr).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ RMN (121 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 104.1 (d; $^1J_{\text{P-Rh}} = 138$ Hz).

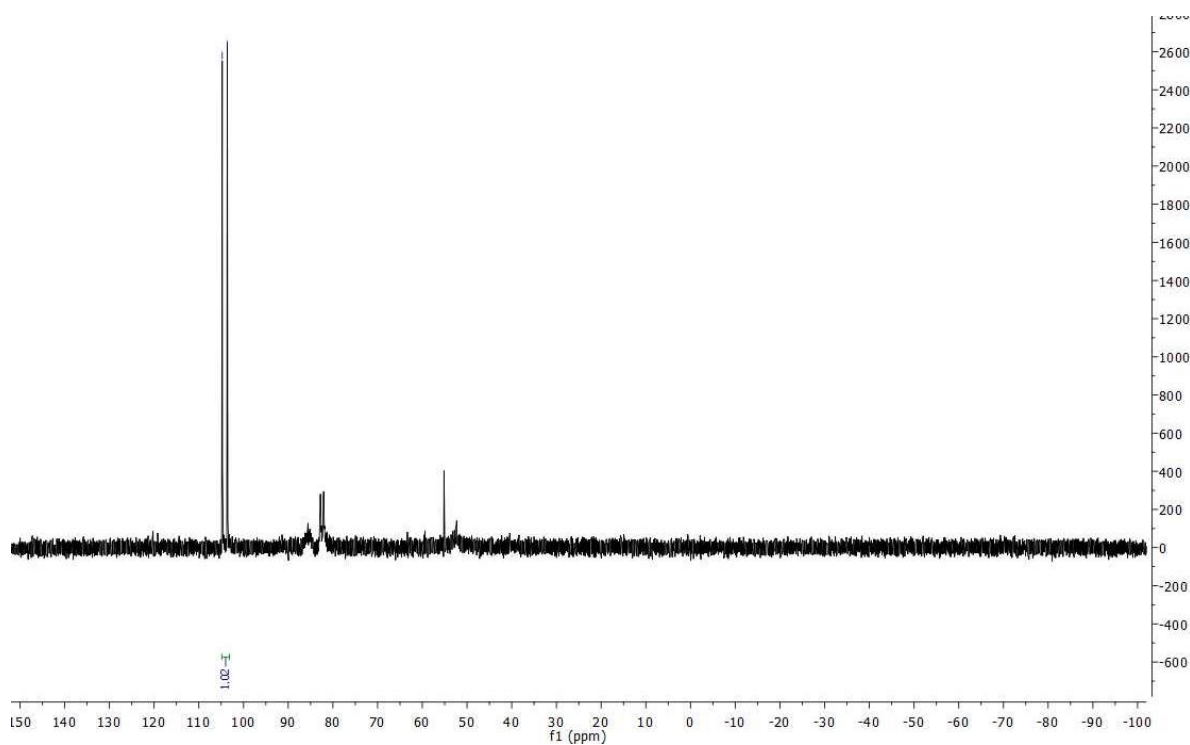
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT RMN (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ 163.0 (t, $^2J_{\text{C-Rh}} = 7$ Hz, $^2J_{\text{C-P}} = 7$ Hz; C^o py), 140.6 (C^p py), 98.6 (C^m py), 72.7 (d, $^1J_{\text{C-Rh}} = 12$ Hz, $=\text{CH}$ coe), 35.5, 32.3 (CH_2 coe), 28.3 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 12$ Hz; CH^iPr), 27.1 (CH_2 coe), 18.5, 17.3 (CH_3^iPr).

ANEXO: Espectros de los compuestos

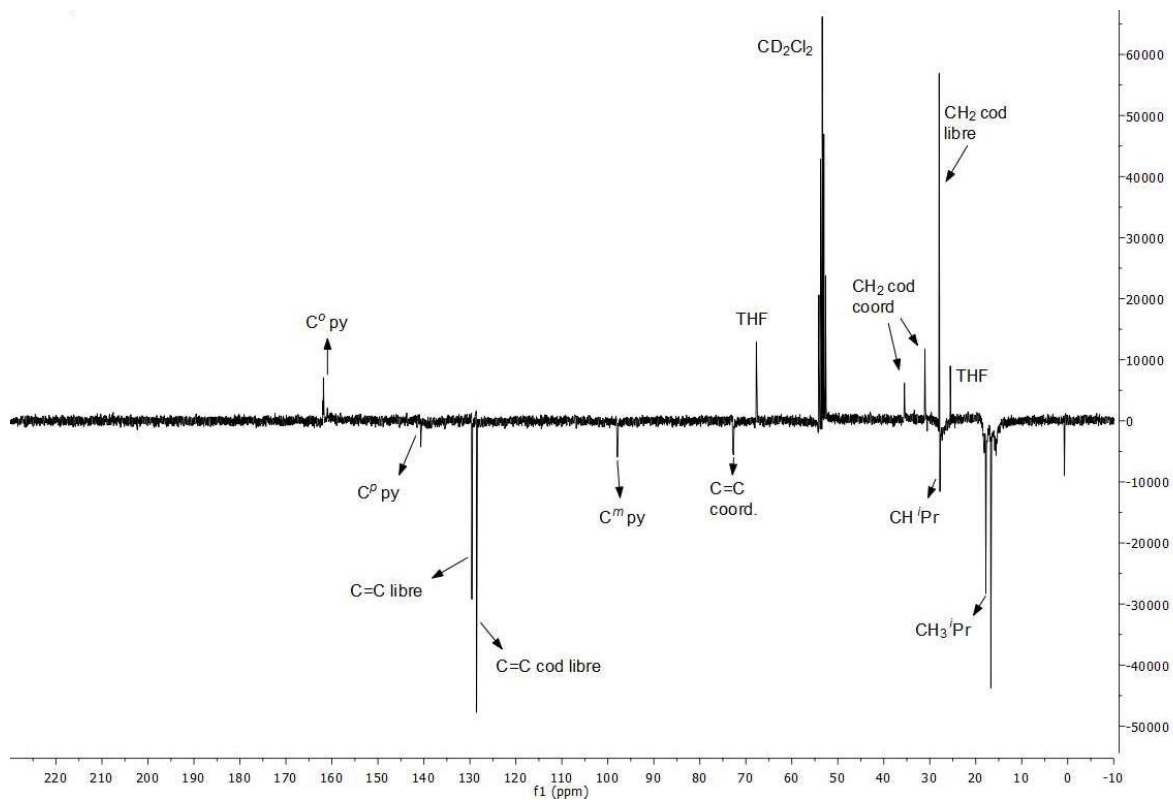
Espectros de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]\text{Cl}$ (**1**).



Espectro RMN de ^1H de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]\text{Cl}$ (**1**) en CD_2Cl_2 .

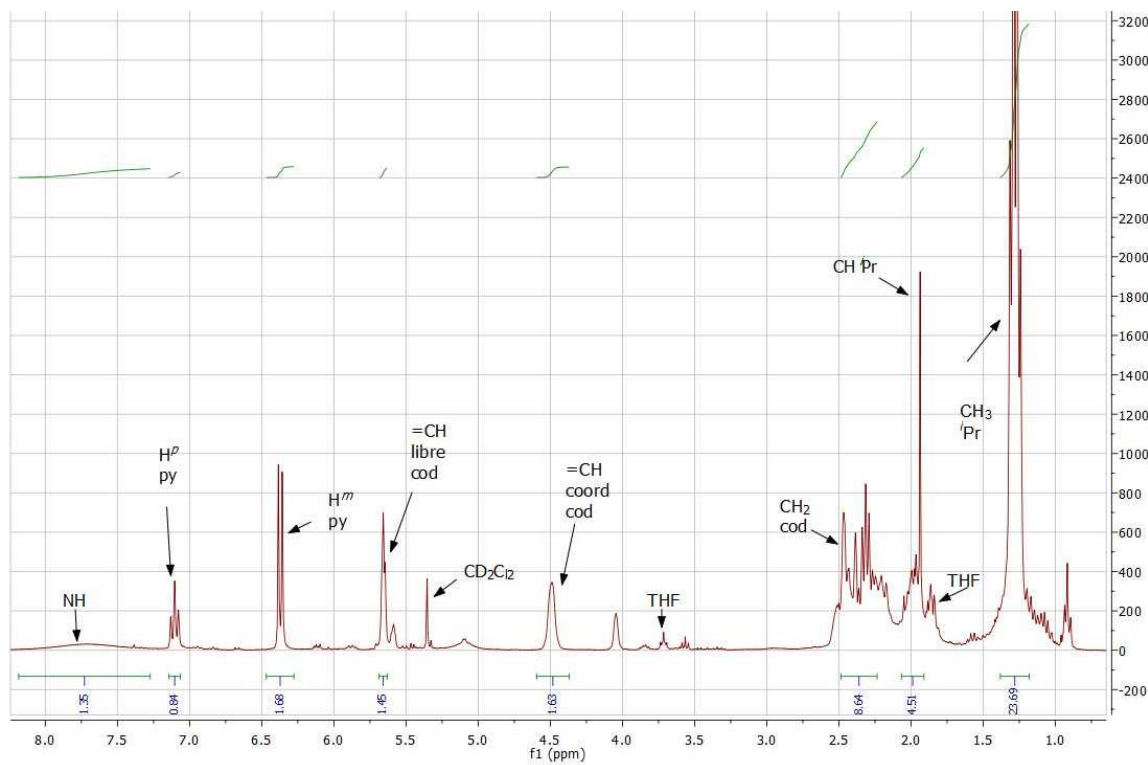


Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]\text{Cl}$ (**1**) en CD_2Cl_2 .

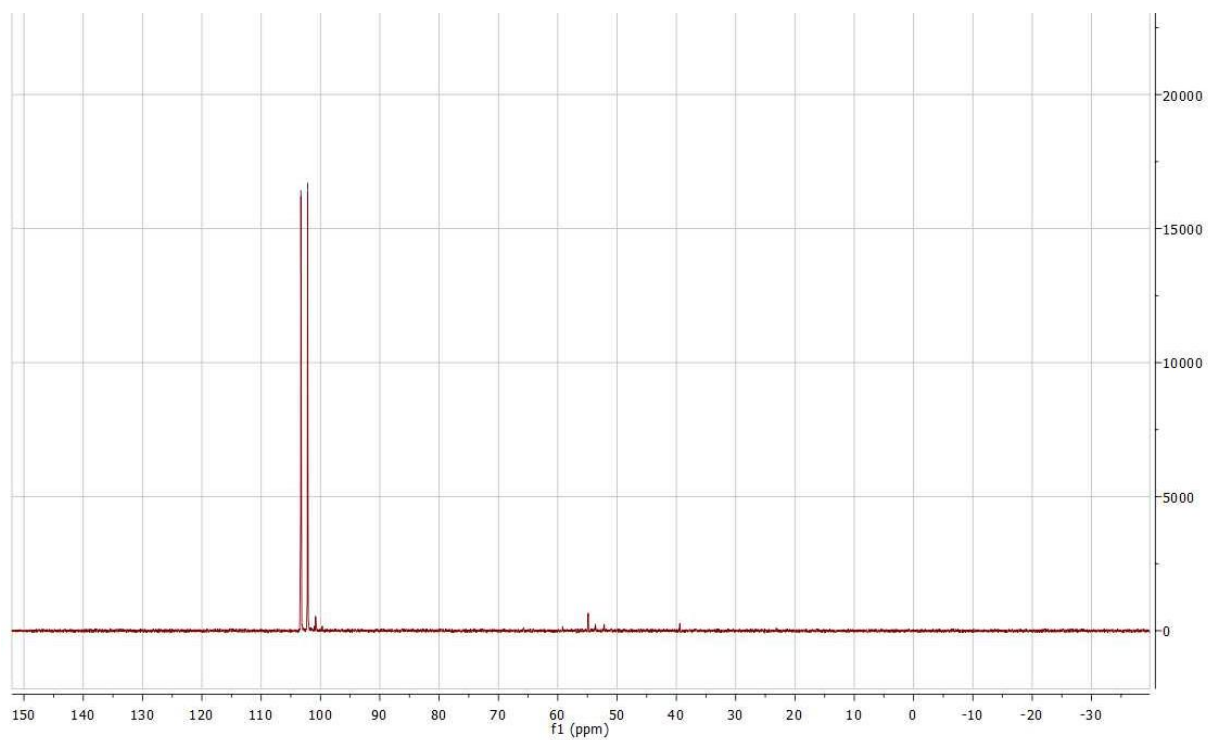


Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]\text{Cl}$ (**1**) en CD_2Cl_2 .

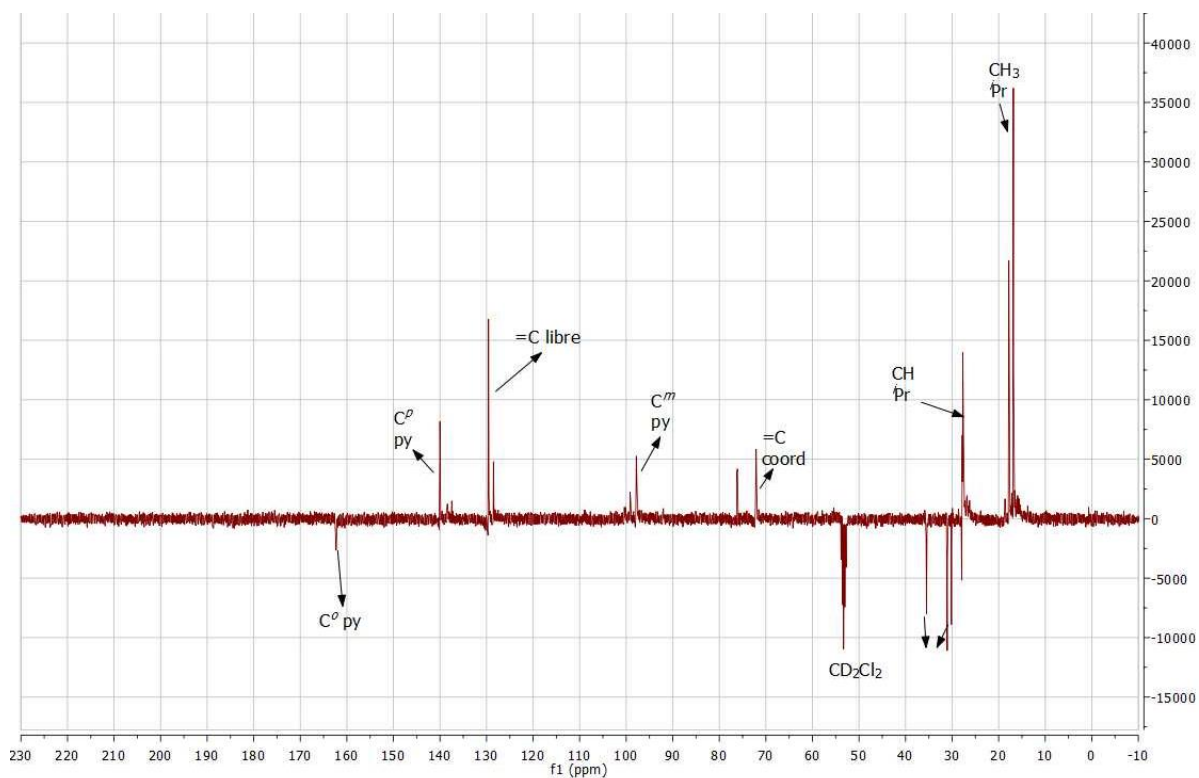
Espectros de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]$ (**2**).



Espectro RMN de ^1H de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]$ (**2**) en CD_2Cl_2 .

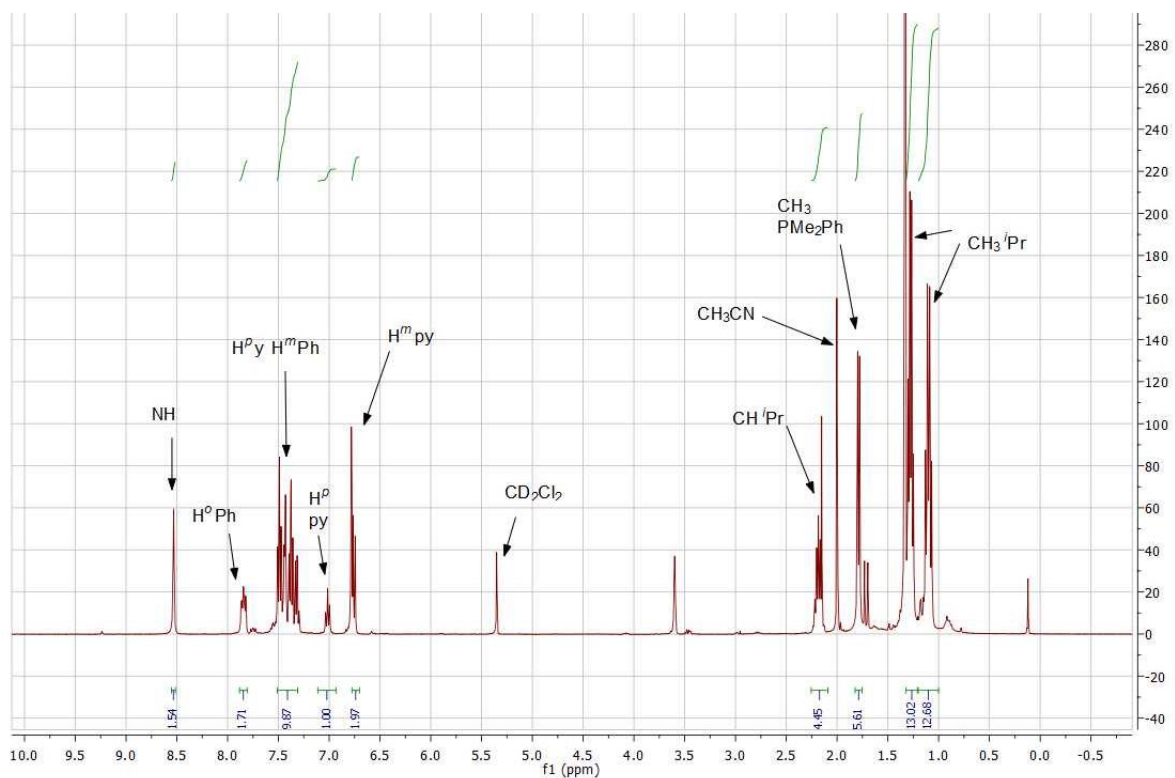


Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]$ (2) en CD_2Cl_2 .

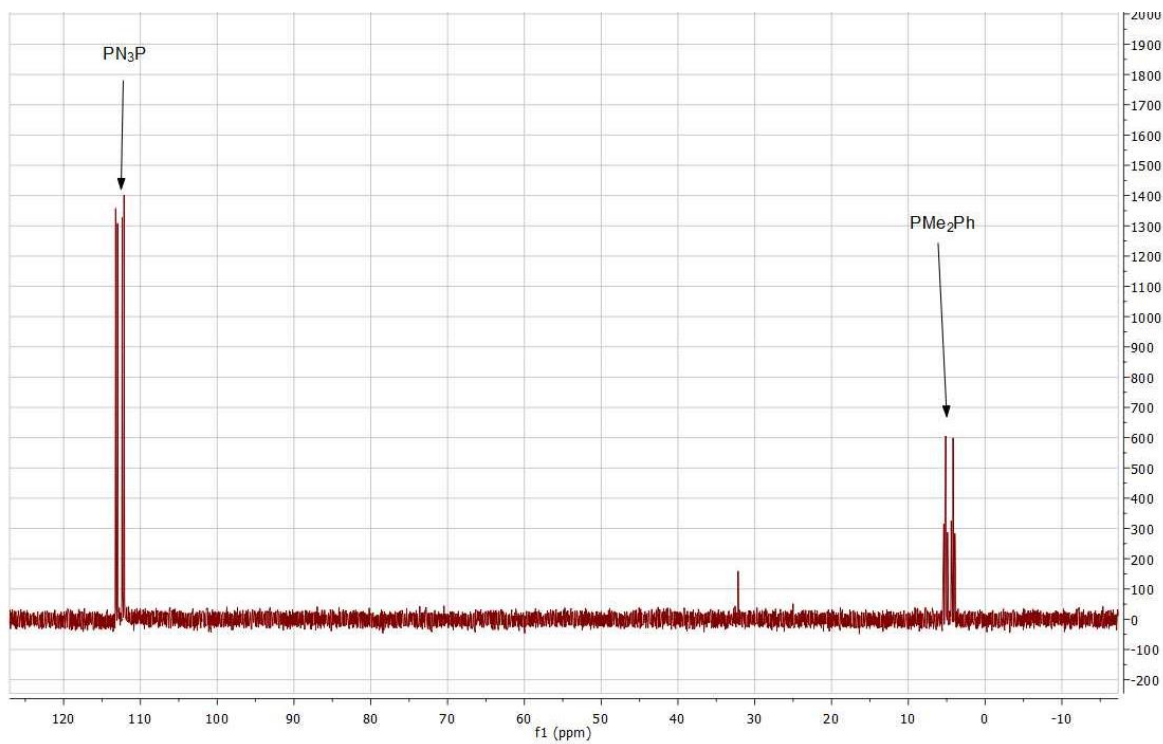


Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-cod})]$ (2) en CD_2Cl_2 .

Espectros de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**3**).

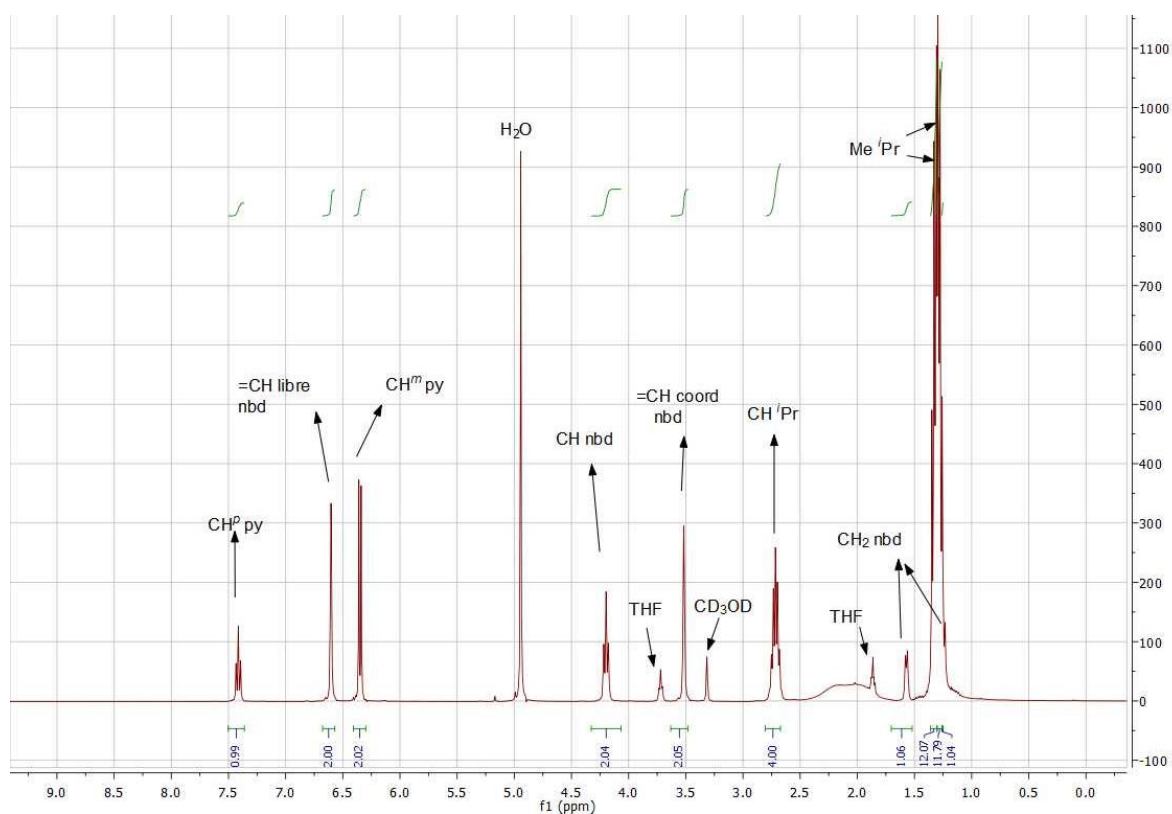


Espectro RMN de ^1H de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**3**) en CH_3CN .

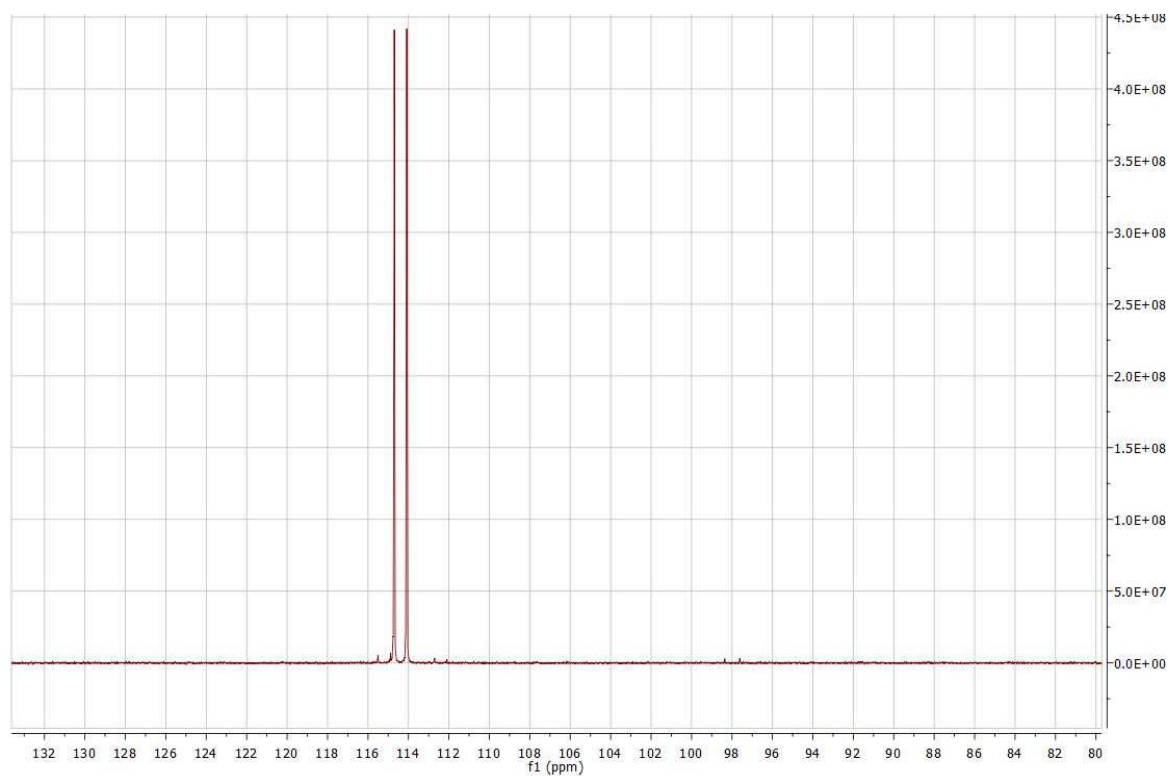


Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})]$ (**3**) en CH_3CN .

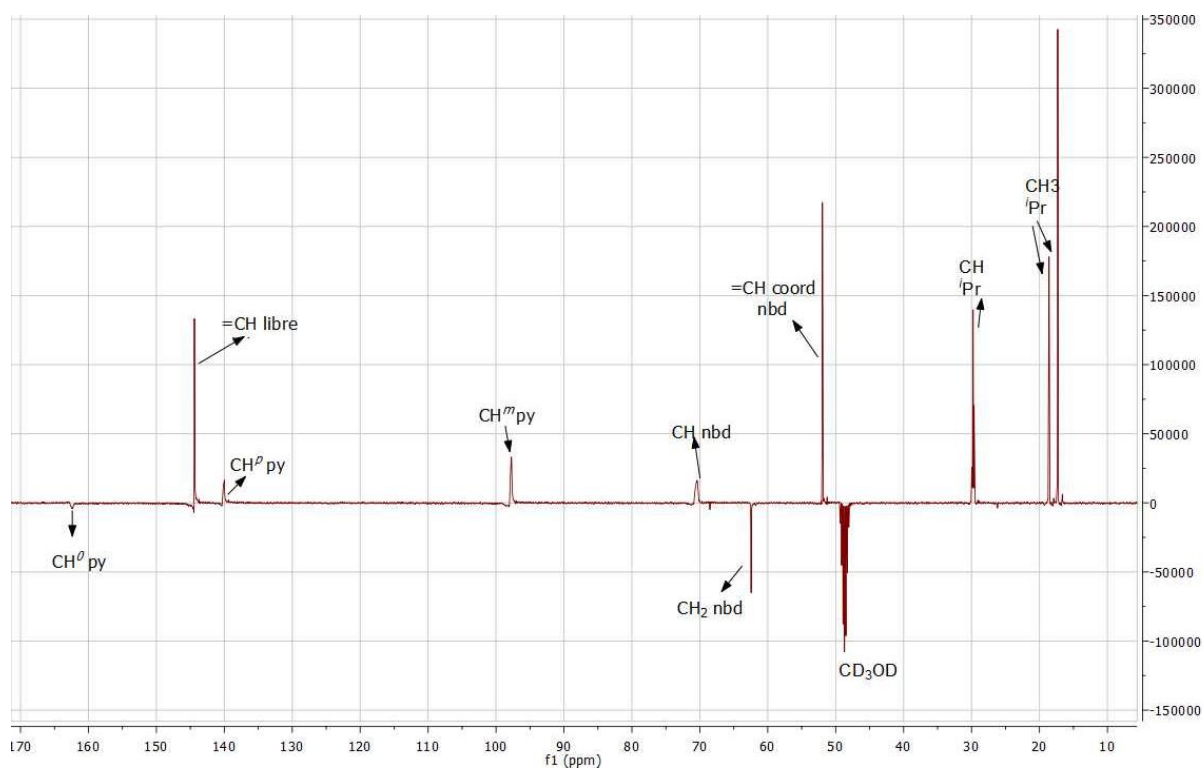
Espectros de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-nbd})]$ (4).



Espectro RMN de ^1H de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-nbd})]$ (4) en CD_3OD .

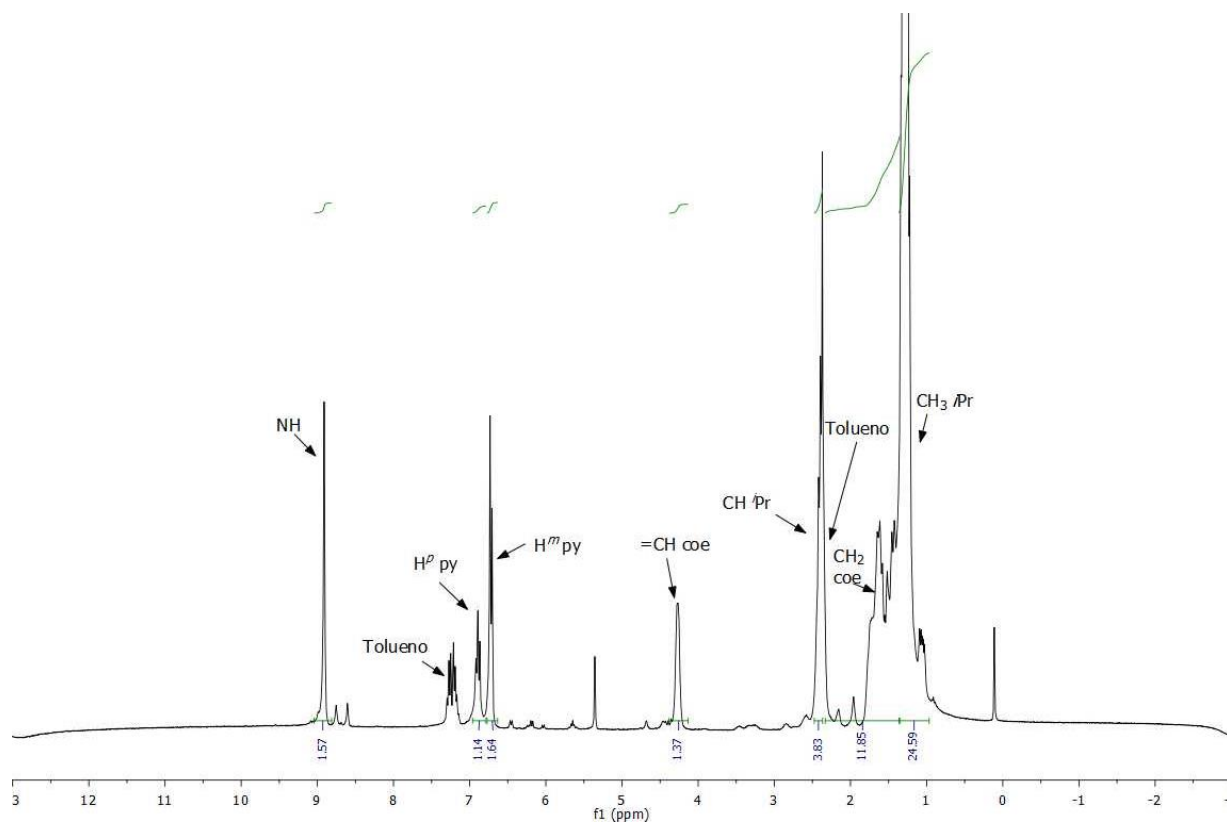


Espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-nbd})]$ (4) en CD_3OD .

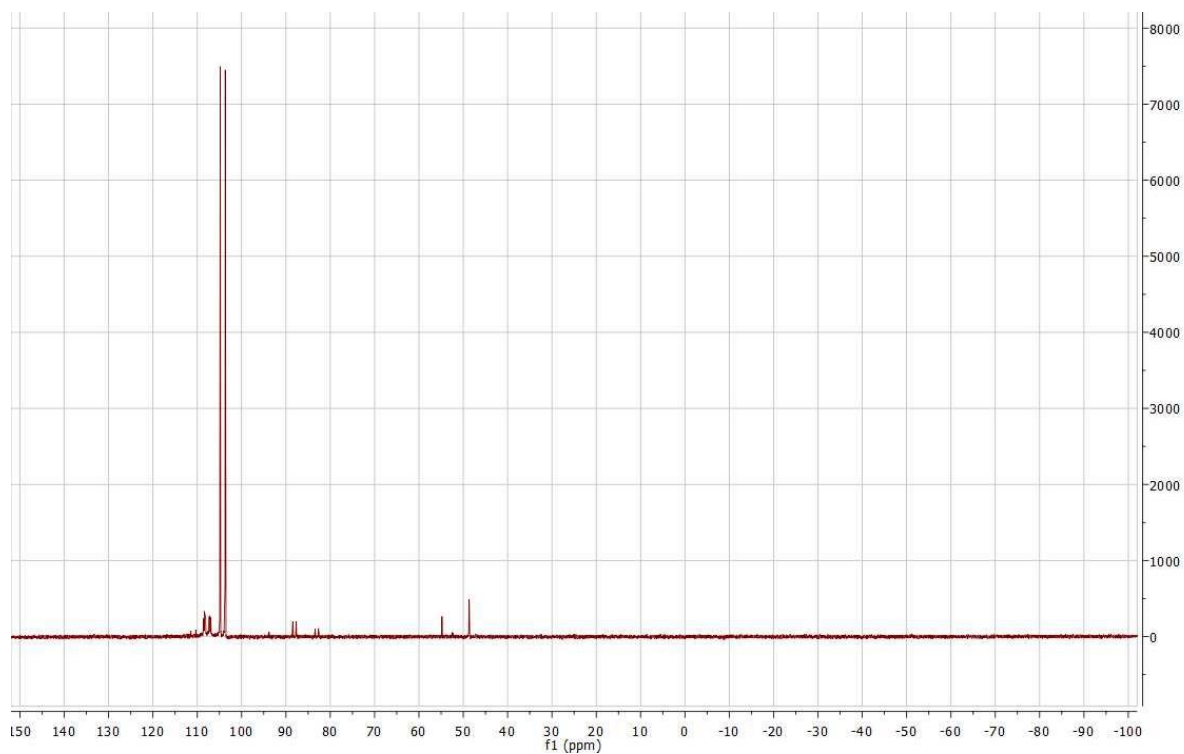


Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de $[(\text{PN}_3\text{P})^*\text{Rh}(\eta^2\text{-nbd})]$ (**4**) en CD_3OD .

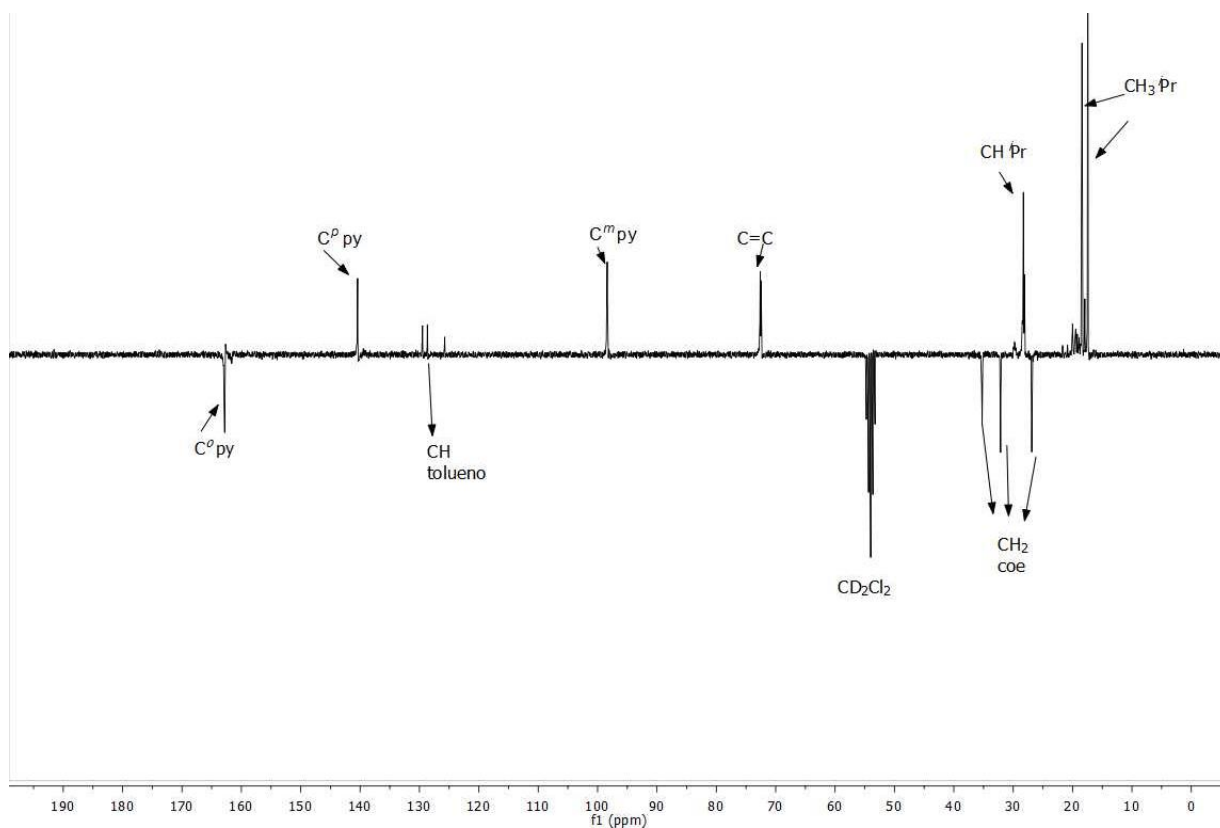
Espectros de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-coe})]\text{Cl}$ (**5**).



Espectro RMN de ^1H de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-coe})]\text{Cl}$ (**5**) en $d^8\text{-toluene}$.



Espectro RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-coe})]\text{Cl}$ (**5**) en $\text{d}^8\text{-tolueno}$.



Espectro RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -APT de $[(\text{PN}_3\text{P})\text{Rh}(\eta^2\text{-coe})]\text{Cl}$ (**5**) en $\text{d}^8\text{-tolueno}$.